HAL
open science

Modélisation de l'interaction de l'ion uranyle à l'interface eau/gibbsite par la dynamique moléculaire quantique et classique

Sébastien Lectez

To cite this version:

Sébastien Lectez. Modélisation de l'interaction de l'ion uranyle à l'interface eau/gibbsite par la dynamique moléculaire quantique et classique. Autre. Université Paris Sud - Paris XI, 2012. Français. NNT : 2012PA112120 . tel-00727757

HAL Id: tel-00727757

https://theses.hal.science/tel-00727757v1

Submitted on 4 Sep 2012

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

UNIVERSITÉ PARIS SUD

Comprendre le monde, construire l'avenir®

THÈSE DE DOCTORAT

Soutenue publiquement le 03/07/2012 à Institut de physique nucléaire d'Orsay

par

Sébastien LECTEZ

Pour obtenir le grade de Docteur en sciences de l'Université de PARIS-SUD 11
***DISCIPLINE** : CHIMIE*

Modélisation de l'interaction de l'ion uranyle à l'interface eau/$Al(OH)_3$ par la dynamique moléculaire quantique et classique

ÉCOLE DOCTORALE : 534 MIPEGE

Directeur de thèse :	Eric SIMONI	Professeur, Laboratoire de Radiochimie de l'institut de Physique Nucléaire, Université Paris Sud 11
Composition du jury :		
Président du jury :	Robert TETOT	Professeur, Institut de chimie moléculaire et des Matériaux d'Orsay, Université Paris Sud 11
Rapporteurs :	Corine DUFAURE-LACAZE	Maître de conférence, ENSIACET, Université de Toulouse
	Bernard HUMBERT	Professeur, IMN Jean Rouxel, Université de Nantes
Examinateurs :	Rodolphe VUILLEUMIER	Professeur, Département de Chimie, équipe de Physico-chimie Théorique, ENS Paris
	Mathieu SALANNE	Maître de conférence, Laboratoire PECSA, UPMC Univ. Paris 06
	Jérôme ROQUES	Maître de conférence, Laboratoire de Radiochimie de l'institut de Physique Nucléaire, Université Paris Sud 11

Remerciements

Je tiens tout d'abord à remercier les membres du jury afin d'avoir accepté de consacrer une grande partie de leurs temps à la lecture de mon manuscrit et à l'évaluation de mon travail, ainsi que pour leurs nombreux commentaires et appréciations. Je remercie tout particulièrement Robert Tétôt qui a eu l'aimable gentillesse d'accepter de présider ce jury, Bernard Humbert et Corinne Dufaure-Lacaze pour avoir accepté la tâche de rapporteur et dont leurs observations m'ont permis d'améliorer ce travail et Rodolphe Vuilleumier qui m'a fait l'honneur de participer à ce jury. Je le remercie également pour la plaisante discussion scientifique que nous avons pu partager.

Je remercie également Eric Simoni pour avoir accepté de diriger cette thèse et pour sa grande implication dans ce travail.

Je remercie grandement Jérôme Roques et Mathieu Salanne, examinateurs de ce travail, pour leurs disponibilités, leurs grandes patiences et leurs accompagnements tout au long de ce travail. Je remercie plus particulièrement Jérôme Roques pour ses nombreux conseils relatifs à la DFT. Je le remercie aussi de m'avoir fait découvrir une méthodologie qui permet de correctement modéliser les interactions d'un ion à une interface liquide/solide.

J'adresse par ailleurs un grand « merci » supplémentaire à Mathieu Salanne pour sa participation active à ce travail et ses nombreux conseils orientés sur la dynamique moléculaire. Je le remercie également pour m'avoir formé aux codes de calculs cpmd et cp2k et à l'utilisation des fonctions de Wanniers.

Je souhaite remercier Benjamin Rotenberg pour sa précieuse aide dans les calculs du profil d'énergie libre, Christophe Diarra pour les nombreuses heures passées à m'expliquer les divers problèmes de la grille de calcul et pour m'avoir fourni toute l'aide technique à la compilation de programmes scientifiques et Romuald Drot pour les explications des modèles empiriques MUSIC.

Je remercie également l'IDRIS, le CINES et le GRIF qui m'ont permis d'utiliser leurs supercalculateurs sans quoi ce travail n'aurait pas été possible.

Je remercie aussi Sarah Baghdadi pour sa grande participation dans la partie dynamique moléculaire classique de ce travail et Edouard Veilly pour ses travaux antérieurs.

Je remercie ma camarade de bureau, Olivia Felix pour sa gentillesse et pour toutes nos discussions partagées au bureau, Sami Tazi et Magalie Duvail avec qui j'ai longuement

discuté lors de mes séjours à Jussieu et qui m'ont fait découvrir les champs de forces polarisables.

Je tiens ensuite à remercier l'ensemble des personnes que j'ai pu rencontrer dans le groupe de radiochimie de l'IPNO notamment Nicole Tourne pour son aide dans les démarches administratives, Karim Sebbari pour nos discussions lors de tes séjours à l'IPNO et les thésards, Mickael Mendes, Yujia Zhao, Marie-Olga Sornein, Sébastien Jaskierowitz, Sébastien Leguay, Marie Lucas et non thésards, Samir Safi, Florence Mercier-Bion, Séna Hamadi, Aurélie Jeanson et Gaëlle Creff pour toutes leurs aides et sympathies.

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…

Sommaire

INTRODUCTION GENERALE **1**

Chapitre 1 : Méthode de Calcul

I. INTRODUCTION AUX CALCULS AB-INITIO **6**

1.I.1 INTRODUCTION 6
1.I.2 L'EQUATION DE SCHRÖDINGER 6
1.I.3 L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER 8
1.I.4 L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK (HF) 9
1.I.5 LA THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE 12
1.I.5.1 Le premier théorème de Hohenberg-Kohn (HK) *13*
1.I.5.2 Le second théorème de Hohenberg-Kohn (HK) *13*
1.I.5.3 L'ansatz de Kohn et Sham *14*
1.I.5.4 L'Approximation de la densité locale (LDA) *16*
1.I.5.5 L'Approximation du gradient généralisé *17*
1.I.6 LES FONCTIONS DE BASE 19
1.I.6.1 Le Théorème de Bloch et base d'ondes planes *20*
1.I.6.2 Intégration de la zone de Brillouin et point k *21*
1.I.7 APPROXIMATION DES PSEUDOPOTENTIELS 22

II LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE **24**

1.II.1 GRANDEURS MOYENNES ET HYPOTHESE ERGODIQUE 24
1.II.2 L'ENSEMBLE MICRO-CANONIQUE 24
1.II.4 L'ENSEMBLE CANONIQUE 26
1.II.5 LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE AB-INITIO 28
1.II.5.1 La dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (BO) *29*
1.II.5.2 La dynamique moléculaire Car-Parrinello (CP) *29*
1.II.5.3 Le code de calcul CPMD *31*
1.II.6 LA DYNAMIQUE MOLECULAIRE CLASSIQUE 31
1.II.6.1 Champ de force *31*
1.II.2.2 Les conditions limites périodiques *32*
1.II.2.3 Sommation d'Ewald *34*

BIBLIOGRAPHIE : **36**

Chapitre 2 : L'ion Uranyle en solution

2.1 INTRODUCTION 39
2.2 SIMULATIONS EFFECTUEES 42
2.2.1 Construction des boites de simulation 42
2.2.2 Code et paramètres de Calculs 44
2.3 STRUCTURE : PREMIERE ET SECONDE SPHERES DE SOLVATATION 45
2.3.1 Fonction de distribution radiale 45
2.3.2 Nombre de coordination 47
2.4 MECANISME D'ECHANGE DES MOLECULES D'EAU 50
2.5 PROPRIETES ELECTRONIQUES DE L'ION URANYLE ET DES MOLECULES D'EAU 52
2.5.1 Fonctions de Wannier 52
2.5.2 Moment dipolaire 55
2.5.3 Polarisabilité. 59

BIBLIOGRAPHIE : **61**

Chapitre 3 : L'hydratation de la face (001) de la gibbsite

3.1 INTRODUCTION 63
3.2 LE CRISTAL DE GIBBSITE 64
3.2.1 *Paramètres de calculs* 64
3.2.2 *Paramètres cristallographiques et distances interatomiques* 65
3.3 CHOIX, ETUDE ET CONSTRUCTION DU MODELE DE SURFACE 67
3.3.1 *Les faces de la gibbsite* 67
3.3.2 *Etat de protonation de la face (001) de gibbsite* 68
3.3.3 *Construction de la face (001) de gibbsite* 69
3.4 HYDRATATION DE LA FACE (001) DE GIBBSITE 69
3.4.1 *Simulations effectuées* 69
3.4.2 *Structure des molécules d'eau sur la face (001) de gibbsite* 70
3.4.3 *Profil d'Energie libre des molécules d'eau* 81

BIBLIOGRAPHIE : **86**

Chapitre 4 : Adsorption de l'ion uranyle sur la face basale de la gibbsite (001)

4.1 INTRODUCTION 88
4.2 SIMULATIONS EFFECTUEES 90
4.2.1 Construction des différents modèles de la face (001) de gibbsite 90
4.2.2 Construction des boites de simulation 91
4.2.3 Les paramètres de calcul 93
4.3 ETUDE DU CAS OU LA FACE DE GIBBSITE EST TOTALEMENT PROTONEE (MODELE 1) 93
4.3.1 Le complexe de sphère externe (modèle 1.a) 93
4.3.2 Le complexe de sphère interne (modèle 1.c). 96
4.3.3 Profil d'énergie libre 99
4.4 CAS OU LA FACE DE GIBBSITE POSSEDE UN SITE LOCALEMENT NON PROTONE (MODELE 2) 104
4.4.1 Le complexe de sphère externe. 104
4.4.2 Le complexe de sphère interne. 107
4.5 COMPARAISONS AVEC L'EXPERIMENTALE 109
4.6 CONCLUSION DU CHAPITRE 4 111

BIBLIOGRAPHIE : **112**

Chapitre 5 : L'ion uranyle à l'interface eau/face (001) de la gibbsite : une approche de DM classique

5.1 INTRODUCTION 113
5.2 L'ION URANYLE EN SOLUTION 114
5.2.1 Simulations effectués 115
5.2.2 Comparaisons des potentiels 116
5.3 HYDRATATION DE LA FACE (001) DE LA GIBBSITE 121
5.3.1 Optimisation du cristal de gibbsite 121
5.3.2 Simulations effectuées 122
5.3.3 Comparaison des potentiels et des tailles de boites. 124
5.4 ADSORPTION DE L'ION URANYLE LIBRE SUR LA FACE (001) DE LA GIBBSITE 127
5.4.1 Le complexe de sphère externe 127
5.4.2 Le complexe de sphère interne 130
5.4.3 Le profil d'énergie libre 132
5.5 CONCLUSION DU CHAPITRE 5 134

BIBLIOGRAPHIE : **135**

CONCLUSION GENERALE **136**

ANNEXE 1 ..... **140**

ANNEXE 2 ..... **144**

Introduction générale

La sûreté des dispositifs agrées à la gestion des déchets nucléaires constitue une priorité pour les industries du nucléaire et les pouvoirs publics. Bien qu'elle constitue un problème majeur et inquiétant pour l'opinion publique, la gestion des déchets radioactifs sera certainement solutionnée par le stockage géologique profond. Ce stockage basé sur le principe de barrières multiples, consiste à isoler les déchets nucléaires de la biosphère par 3 barrières (le colis de déchet, la barrière ouvragée et la barrière géologique) sur un temps suffisamment long pour bénéficier de la décroissance radioactive. Les études et recherches correspondantes sont conduites suite à la loi du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs en vue de choisir un site et de concevoir un centre de stockage.

Afin d'évaluer le risque posé par le stockage géologique profond des déchets nucléaires à haute activité et vie longue sur le long terme, il est impératif de comprendre les propriétés de transport des radionucléides à travers l'environnement (barrière géologique). En cas de dispersion accidentelle des radionucléides (via l'eau), les composés minéraux présents dans les sols autour du site de stockage devront avoir la plus forte action de rétention possible envers les radionucléides libérés[1]. Ainsi dans ce cas hypothétique, la propagation des ions radioactifs sera influencée par la mobilité de ceux-ci et par leurs comportements chimiques vis-à-vis des surfaces minérales de proximité[2].

A l'interface solution/solide, un des paramètres à prendre en compte dans la migration des ions est la sorption[2,3]. Ainsi il paraît primordial de définir avec précision les mécanismes impliqués dans la sorption des divers radioéléments sur différentes surfaces minérales.

Différents modèles théoriques plus ou moins empiriques permettent de décrire ces mécanismes par échanges d'ions[4] ou par complexation de surface[5,6]. Ces méthodes qui reposent sur un certain nombre d'approximations, ont la capacité d'estimer des grandeurs intrinsèques telles les constantes d'acidités, lesquelles peuvent ensuite être injectées dans des bases de données et servir de paramètres d'entrée à des calculs thermodynamiques de transport. Ces approches théoriques fournissent seulement des grandeurs macroscopiques. Ainsi, la caractérisation précise de la structure de l'interface et des énergies nécessaires à la sorption (données indispensables pour obtenir une description fine du système) représentent les limites de ces procédés et nécessitent l'utilisation de démarches plus fines.

Dans ce sens, l'utilisation conjointe de méthodes spectroscopiques (EXAFS, TRLFS) permet de fournir des informations sur la structure des complexes d'adsorption qui se forment à l'interface. Ainsi, des complexes d'adsorption de sphère interne bidendate ont été

caractérisés pour les différents systèmes : U(VI)/kaolinite[7] ; U(VI)/mélange de phases d'hydroxyde d'aluminium[8] ; U(VI)/TiO_2[2,9], U(VI)/montmorillonite[10]. La plupart des expériences de sorption sont cependant portées sur des particules polycristallines à causes des difficultés rencontrées pour synthétiser un monocristal (qui croît préférientiellement dans une seule direction) et de favoriser l'une des faces du cristal. Dans ce cas, les résultats obtenus sont moyennés sur l'ensemble des faces présentes. De plus, sur une même face, les interprétations des méthodes EXAFS sont souvent compliquées, notamment lorsque plusieurs complexes coexistent à l'interface, puisque celles-ci permettent de caractériser une structure moyenne relative à l'ensemble des complexes qui se forment à l'interface[8].

Dans le cas où les interprétations expérimentales sont compliquées à obtenir, les calculs ab-initio et de dynamique moléculaire (DM) classique peuvent être utilisés pour apporter des interprétations complémentaires. L'ensemble des résultats produit ainsi une compréhension plus accrue des processus qui se déroulent aux interfaces. Les calculs ab-initio et de DM peuvent également être utilisées dans un but prédictif.

De nombreuses études ab-initio ont été conduites avec succès pour étudier les structures des complexes aux interfaces UO_2^{2+}/face (001) de gibbsite[3], UO_2^{2+}/gibbsite[11], UO_2^{2+}/face (001) de Kaolinite[12]. Dans ces précédentes études tout comme dans une majorité des études ab-initio réalisées à ce jour, les calculs ont été effectués dans le vide et ne prennent en compte de manière explicite qu'un petit nombre de molécules d'eau. Cependant, puisque l'eau est le vecteur de propagation des radionucléides, il paraît nécessaire de parfaitement connaître la structure des molécules d'eau à l'interface et de tenir compte des effets de solvatation et d'hydratation[3,5,13]. De plus, les caractérisations des structures des complexes ont été effectuées dans chacun des cas, à une température de 0 Kelvin, alors que la température peut également être un facteur décisif dans les réactions de sorption. Ces simulations ne prennent également pas en compte la dynamique des ions.

Ce travail a pour but d'étudier la sorption de l'ion uranyle à l'interface eau/ face (001) de gibbsite dans le but de prédire les propriétés de rétention de l'ion uranyle à cette interface. Nous avons choisi d'utiliser des méthodes de dynamique moléculaire afin d'améliorer les précédentes études théoriques et en intégrant explicitement les effets du solvant, de la température et les aspetcs dynamiques dans nos calculs. Dans un premier temps, une méthode de dynamique moléculaire Car-Parrinello sera utilisée afin de caractériser finement les différents complexes de surface, de déterminer leurs énergies relatives et les énergies d'activations impliquées dans le processus de sorption, puis en seconde partie, nous utiliserons une méthode de dynamique moléculaire classique afin de modéliser des systèmes de plus grandes tailles, donc plus réalistes, sur des échelles de temps plus longues. Cette dernière partie permettra d'observer différents phénomènes comme la diffusion des ions sur la surface, ou des phénomènes d'adsorption/désorption qui peuvent se produire sur une échelle de temps plus longue que celle que l'on peut simuler en dynamique ab-initio.

Dans le premier chapitre, les fondements des différentes méthodes de calculs utilisées seront présentés. Il sera plus particulièrement montré comment la dynamique moléculaire de type Car-Parrinello et classique génère des trajectoires.

Afin de modéliser les interactions entre l'ion uranyle et la face (001) de gibbsite, nous avons suivi une méthodologie en trois étapes. Ainsi, dans le second chapitre, nous étudions les paramètres structuraux et les propriétés électroniques de l'ion uranyle en solution par dynamique Car-Parrinello. Les résultats seront comparés avec les différents résultats de la littérature dans le but de valider nos paramètres de calculs. Le troisième chapitre sera une étude Car-Parrinello de l'hydratation de la face (001) de la gibbsite, plus particulièrement des interactions présentes entre l'eau et la face (001) de gibbsite. Les structures des différents modes d'adsorption des molécules d'eau sur la face (001) de gibbsite seront déterminées ainsi que les effets dynamiques d'échange de molécules d'eau entre les différentes couches d'hydratation. Le quatrième chapitre sera consacré à l'étude Car-Parrinello des interactions entre l'ion uranyle et la face (001) de gibbsite en présence de solvant. Les structures des différents complexes de surface seront finement décrites, puis le profil d'énergie libre entre ces différents complexes sera calculé et discuté.

La DM Car-Parrinello utilisée lors de ces trois précédents chapitres qui décrit de manière précise les différents systèmes d'étude est une méthode très couteuse en temps de calculs. Ainsi, les systèmes sont décrits par quelques centaines d'atomes maximum et sur des temps de simulations de l'ordre de la dizaine de picosecondes. Lors du dernier chapitre, nous avons complété cette étude en utilisant une deuxième méthode, la DM classique, afin d'étudier le comportement dynamique de l'ion uranyle en interaction avec la gibbsite et ceci en fonction de la température. Cette méthode nous permet de décrire des systèmes de plus grandes tailles (des milliers d'atomes) et de plus longs temps de simulation (une dizaine de nanosecondes).

Bibliographie :

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

2 J. Vandenborre, R. Drot, and E. Simoni, Inorg. Chem. **46**, 1291 (2007).

3 E. Veilly, J. Roques, M.-C. Jodin-Caumon, B. Humbert, R. Drot, and E. Simoni, J. Chem. Phys. **129**, 244704 (2008).

4 P. Fletcher and G. Sposito, Clay. Miner. **24**, 375 (1989).

5 K. Sebbari, Thèse de l'université Paris 11 (2011).

6 T. Hiemstra, H. Yong, and W. H. Van Riemsdijk, Langmuir **15**, 5945 (1999); M.-C. Jodin, F. Gaboriaud, and B. Humbert, J. Coll. Interf. Sci. **287**, 581 (2005); A. Kowal-Fouchard, R. Drot, E. Simoni, and J. J. Ehrhardt, Environ. Sci. Technol. **38**, 1399 (2004).

7 A. Krepelova, T. Reich, S. Sachs, J. Drebert, and G. Bernhard, J. Colloid Interface Sci. **319**, 40 (2008); T. Reich, G. Bernhard, G. Geipel, H. Funke, C. Hennig, A. Rossberg, W. Matz, N. Schell, and H. Nitsche, Radiochim. Acta **88**, 633 (2000).

8 A. Froideval, M. Del Nero, C. Gaillard, R. Barillon, I. Rossini, and J. L. Hazemann, Geochim. Cosmochim. Acta **70**, 5270 (2006).

9 C. Den Auwer, R. Drot, S. D. Consadson, M. Gailhanou, and J. Mustre de Leon, New. J. Chem. **27**, 648 (2003).

10 C. Hennig, T. Reich, R. Dähn, and A. M. Scheidegger, Radiochim. Acta **90**, 653 (2002).

11 T. Hattori, T. Saito, K. Ishida, A. C. Scheinost, T. Tsuneda, S. Nagasaki, and S. Tanaka, Geochim. Cosmochim. Acta **73**, 5975 (2009).

12 A. Kremleva, S. Krüger, and N. Rösch, Langmuir **24**, 9515 (2008); B. Martorell, A. Kremleva, S. Krüger, and N. Rösch, J. Phys. Chem. C **114**, 13287 (2010).

13 J. Wang, A. G. Kalinichev, and R. J. Kirkpatrick, Geochim. Cosmochim. Acta **70**, 562 (2006); V. Marry, B. Rotenberg, and P. Turq, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4802 (2008).

Chapitre 1

Méthode de calcul

Sommaire

I. INTRODUCTION AUX CALCULS AB-INITIO **6**

1.I.1 INTRODUCTION 6
1.I.2 L'ÉQUATION DE SCHRÖDINGER 6
1.I.3 L'APPROXIMATION DE BORN-OPPENHEIMER 8
1.I.4 L'APPROXIMATION DE HARTREE-FOCK (HF) 9
1.I.5 LA THÉORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITÉ 12
1.I.5.1 Le premier théorème de Hohenberg-Kohn (HK) *13*
1.I.5.2 Le second théorème de Hohenberg-Kohn (HK) *13*
1.I.5.3 L'ansatz de Kohn et Sham *14*
1.I.5.4 L'Approximation de la densité locale (LDA) *16*
1.I.5.5 L'Approximation du gradient généralisé *17*
1.I.6 LES FONCTIONS DE BASE 19
1.I.6.1 Le Théorème de Bloch et base d'ondes planes *20*
1.I.6.2 Intégration de la zone de Brillouin et point k *21*
1.I.7 APPROXIMATION DES PSEUDOPOTENTIELS 22

II LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE **24**

1.II.1 GRANDEURS MOYENNES ET HYPOTHÈSE ERGODIQUE 24
1.II.2 L'ENSEMBLE MICRO-CANONIQUE 24
1.II.3 L'ENSEMBLE CANONIQUE 26
1.II.4 LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE AB-INITIO 28
1.II.4.1 La dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (BO) *29*
1.II.4.2 La dynamique moléculaire Car-Parrinello (CP) *29*
1.II.4.3 Le code de calcul CPMD *31*
1.II.5 LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE CLASSIQUE 31
1.II.5.1 Champ de force *31*
1.II.5.2 Les conditions limites périodiques *32*
1.II.5.3 Sommation d'Ewald *34*

BIBLIOGRAPHIE : **37**

Ce premier chapitre est une courte présentation des méthodes de calculs. La première partie de ce chapitre sera constituée de rappels de chimie quantique : de l'équation de Schrödinger à sa résolution en passant par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). La seconde partie est une présentation du principe de la dynamique moléculaire : les dynamiques moléculaires ab-initio et classique y seront introduits.

I. Introduction aux calculs ab-initio

1.I.1 Introduction

La mécanique quantique est née durant le XIXème siècle suite à une série d'observations expérimentales impossibles à interpréter avec les théories existantes de l'époque (la mécanique classique). La plus importante de ces expériences fût historiquement l'étude de la radiation du corps noir. Sous l'action de la température (énergie thermique), un tel corps émet des radiations électromagnétiques, lesquelles possèdent des propriétés spécifiques. Les résultats de cette expérience, anticonformistes pour l'époque, ont été interprétés durant la fin du XIXème siècle et ont donnés naissances à plusieurs lois en physiques.

En 1879, Jožef Stephan et Ludwig Boltzmann relient sous le nom de « loi de Stefan-Boltzmann », la puissance totale rayonnée par unité de surface à la quatrième puissance de la température[1]. En 1896, Wilhelm Wein, inspirée par un modèle classique, fût l'un des novateurs dans l'étude de la distribution spectrale de la radiation du corps noir. Sa loi inspirée par un modèle classique, « la loi de distribution de Wein », n'est cependant valable qu'aux faibles longueurs d'ondes. Egalement basée sur la mécanique classique, Rayleigh et James Jeans ont conçu une loi complémentaire qui ne s'applique qu'aux fortes longueurs d'ondes. Celle-ci suggère l'existence d'une densité d'énergie infinie à des courtes longueurs d'onde quelle que soit la température. Ce résultat absurde fut nommé par Ehrenfest « catastrophe ultraviolet ». Il fallut attendre l'an 1900 pour qu'une loi de répartition spectrale du rayonnement thermique puisse coïncider avec l'expérimentale sur l'ensemble des longueurs d'ondes. Max Planck soumit l'idée que l'oscillation du champ électromagnétique de fréquence ν peut exister seulement dans les pas d'énergie de magnitude $h\nu$[2]. Ainsi sans en maîtriser l'interprétation physique, Planck prédit une quantification de l'énergie émise par le rayonnement thermique du corps noir là où la mécanique classique annonce un continuum d'énergie et créa la notion de « quanta » d'énergie. En 1905, Einstein formule ses théories sur la capacité calorifique d'un corps simple et sur la nature corpusculaire de la lumière suite à l'étude de l'effet photoélectrique qui consiste à étudier l'émission d'électrons provenant de métaux lorsque ceux-ci sont exposés à des radiations ultra-violets[3]. Il reprend les travaux de Planck et montre que la lumière se comporte à la fois comme une onde et un flux de particules. Les études portées par Einstein appuient ainsi l'hypothèse des quantas d'énergie prédite par Planck. En 1913, Niels Bohr utilise la quantification de Planck pour construire un modèle atomique. La dualité onde-corpuscule fût par la suite étendue aux particules par de Brooglie en 1924 qui associe une quantité de mouvement à une longueur d'onde[4]. Cette approche fût ensuite généralisée par Schrödinger en 1925 qui introduit son équation : « l'équation de Schrödinger »[5].

1.I.2 L'équation de Schrödinger

La dualité onde-corpuscule, permet de décrire un système atomique par des fonctions d'onde $\Psi_i(\vec{r},\vec{R},t)$ dépendantes des coordonnées nucléaires ($\vec{R}$), des coordonnées électroniques ($\vec{r}$) et du temps t. Chacune de ces fonctions d'onde symbolisent un état du système. L'état fondamental sera symbolisé par $\Psi_0(\vec{r},\vec{R},t)$ (soit i=0). L'évolution d'un système quantique au cours du temps est régi par l'opérateur Hamiltonien $\hat{H}$. Ainsi l'équation de Schrödinger dépendante du temps[6] s'écrit:

$$\hat{H}\left|\psi_i(r,R,t)\right\rangle = i\hbar\frac{\partial\left|\psi_i(r,R,t)\right\rangle}{\partial t} = -\frac{\hbar^2}{2m}\hat{\nabla}^2\left|\psi_i(r,R,t)\right\rangle + \hat{V}(\vec{r},\vec{R},t)\left|\psi_i(r,R,t)\right\rangle \qquad (1.1)$$

Dans cette équation l'opérateur $\hat{V}(\vec{r},\vec{R},t)$ représente le potentiel auquel sont soumises les fonctions d'onde. Dans de nombreux cas, l'hamiltonien ne dépend pas du temps et peut se réécrire sous la forme suivante :

$$\hat{H}\psi_i(\vec{r},\vec{R}) = E_i(\vec{r},\vec{R})\psi_i(\vec{r},\vec{R}) \qquad (1.2)$$

où E_i est l'énergie propre d'un état stationnaire i du système. L'opérateur Hamiltonien d'un système composé de n électrons et N noyaux est défini en unité atomique ($\hbar = 1$, $m_e = 1$, $e^2 = 1$) par :

$$\hat{H} = \underbrace{-\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2}_{\hat{T}_e} \underbrace{-\sum_{A=1}^{N}\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2}_{\hat{T}_N} \underbrace{-\sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{N}\frac{Z_A}{r_{iA}}}_{\hat{V}_{Ne}} \underbrace{+\sum_{i=1}^{n}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{1}{r_{ij}}}_{\hat{V}_{ee}} \underbrace{+\sum_{A=1}^{N}\sum_{B=A+1}^{N}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\hat{V}_{NN}} \qquad (1.3)$$

Où :

- i, j, A et B sont des indices qui représentent les particules du système. i et j représentent les électrons tandis que A et B représentent les noyaux. Les termes Z_A et Z_B représentent respectivement la charge portée par les noyaux A et B.

- $r_{iA} = \left\|\vec{r}_i - \vec{R}_A\right\|$ est la distance entre un électron et un noyau du système.

- $r_{ij} = \left\|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right\|$ est la distance entre 2 électrons du système.

- $R_{AB} = \left\|\vec{R}_A - \vec{R}_B\right\|$ est la distance entre 2 noyaux du système.

- les opérateurs $\hat{T}_e$ et $\hat{T}_N$ sont respectivement les opérateurs énergie cinétique des électrons et des noyaux.

- les opérateurs $\hat{V}_{Ne}$, $\hat{V}_{ee}$ et $\hat{V}_{NN}$ sont les opérateurs d'énergies d'interactions noyaux/électrons, électrons/électrons et noyaux/noyaux.

La résolution de l'équation de Schrödinger ne peut être effectuée de manière exacte que sur des petits systèmes (hydrogène ou hydrogénoïde). Pour de plus gros systèmes, des

approximations sont donc nécessaires. La première de ces approximations, appelée « approximation de Born Oppenheimer » ou «approximation adiabatique » consiste à découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux.

1.I.3 L'approximation de Born-Oppenheimer

La clé de cette approximation est basée sur le fait que les noyaux ont une masse nettement supérieure à celle des électrons ($m_{électron}/m_{noyau} \approx 1/1836$ dans le cas de l'atome d'hydrogène). De ce fait, le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux. Born et Oppenheimer ont alors supposé que l'énergie cinétique des noyaux est négligeable devant celle des électrons, ce qui revient à dire que le nuage électronique s'adapte instantanément à la position des noyaux[7].
Ainsi la fonction d'onde et l'opérateur hamiltonien peuvent se décomposer de la façon suivante:

$$\psi(\vec{r},\vec{R}) \approx \psi_{BO}(\vec{r},\vec{R}) = \psi_{él}(\vec{r},\vec{R})\psi_{nucl}(\vec{R}) \tag{1. 4}$$

Et

$$\hat{H} = \hat{H}_{él} + \hat{H}_{nucl} \tag{1. 5}$$

où les indices « él » et « nucl » symbolisent respectivement les parties électronique et nucléaire. Les hamiltoniens électronique et nucléaire peuvent être décrits selon l'approximation de Born-Oppenheimer par les équations suivantes :

$$\hat{H}_{él} = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\nabla_i^2 - \sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{N}\frac{Z_A}{r_{iA}} + \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{1}{r_{ij}} \tag{1. 6}$$

$$\hat{H}_{nucl} = \underbrace{-\frac{1}{2M_A}\nabla_A^2}_{\approx 0} + \sum_{A=1}^{N}\sum_{B=A+1}^{N}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \approx \sum_{A=1}^{N}\sum_{B=A+1}^{N}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}} \tag{1. 7}$$

La détermination de l'énergie totale E_{tot} du système (nucléaire + électronique) s'effectue selon l'équation suivante :

$$E_{tot}(\vec{R}) = E_{él}(\vec{R}) + \underbrace{\sum_{A=1}^{N}\sum_{B=A+1}^{N}\frac{Z_A Z_B}{R_{AB}}}_{\text{Constante}} \tag{1. 8}$$

L'énergie totale $E_{tot}(\vec{R})$, pour une position des noyaux, est ainsi obtenue en effectuant la somme du terme d'interaction électrostatique noyaux-noyaux et de la valeur propre $E_{él}(\vec{R})$ obtenue par la résolution de l'équation de Schrödinger $\hat{H}_{él}\psi_{él}(\vec{r},\vec{R}) = E_{él}(\vec{R})\psi_{él}(\vec{r},\vec{R})$.

Il existe cependant des cas où l'approximation de Born-Oppenheimer ne peut être utilisée :

- Lorsque le mouvement des électrons n'est pas assez rapide (généralement des systèmes à forte corrélation électronique). Les électrons manquent de temps pour revenir dans leurs états fondamentaux entre chaque mouvement nucléaire.
- Lorsque l'énergie du premier niveau excité est proche de l'énergie de l'état fondamental (faible gap). Une partie des électrons peuvent rester excités.

Dans ces deux cas, les termes de couplage qui interviennent dans le calcul de $\hat{H}_{él}$ ne peuvent être négligés.

Cependant, pour une grande partie des systèmes, l'approximation de Born-Oppenheimer est valide, et permet de faciliter la résolution de l'équation de Schrödinger pour une position donnée des noyaux. Cependant, dû au terme de répulsion bi-électronique ($\hat{V}_{ee}$), la résolution de cette équation sans approximation supplémentaire reste ardue voire actuellement non réalisable pour des systèmes contenant plus d'un électron.

1.I.4 L'approximation de Hartree-Fock (HF)

Afin de contourner le problème du terme bi-électronique, la première étape de la méthode HF consiste à considérer les électrons comme des particules indépendantes (modèle des électrons indépendants) soumises à un champ moyen créé par tous les noyaux et tous les n-1 autres électrons, ce qui contourne le problème du couplage électronique. La fonction d'onde polyélectronique décrivant les n électrons ($\psi_{él}(\vec{r},\vec{R})$) peut ainsi être approximée par un produit antisymétrique de n fonctions d'onde monoélectroniques $\chi_i(\vec{x}_i)$ exprimé par un déterminant de Slater :

$$\Psi_0 \approx \frac{1}{\sqrt{n!}} \begin{vmatrix} \chi_1(\vec{x}_1) & \chi_2(\vec{x}_1) & \cdots & \chi_n(\vec{x}_1) \\ \chi_1(\vec{x}_2) & \chi_2(\vec{x}_2) & & \chi_n(\vec{x}_2) \\ \vdots & \vdots & & \vdots \\ \chi_1(\vec{x}_n) & \chi_2(\vec{x}_n) & \cdots & \chi_n(\vec{x}_n) \end{vmatrix} \qquad (1.9)$$

Dans ce modèle, les électrons sont placés dans des orbitales ϕ_i, lesquelles sont choisies orthonormées. En accord avec le principe de Pauli, celles-ci ne peuvent contenir chacune que 2 électrons (de spins α et β). Ainsi une fonction monoélectronique $\chi(\vec{x})$ appelée spin-orbitale est composée d'une fonction d'espace $\phi(\vec{r})$ et d'une fonction de spin (α(s) ou β(s)).

L'hamiltonien $\hat{H}_{él}$ peut se fragmenter en une somme d'hamiltoniens d'ions hydrogénoides $\hat{h}_i$ (qui dépendent seulement de l'électron i) et en un terme d'interaction (qui dépend des paires électroniques) :

$$\hat{H}_{él} = \sum_{i=1}^{n} \hat{h}_i + \sum_{i=1}^{n} \sum_{j=i+1}^{n} \frac{1}{r_{ij}} \tag{1. 10}$$

Le plus couramment, la détermination de l'énergie du système s'effectue par l'utilisation du principe variationnel, lequel peut s'écrire de la manière suivante :

$$E_0 = \frac{\left\langle \Psi_0 \middle| \hat{H}_{él} \middle| \Psi_0 \right\rangle}{\left\langle \Psi_0 \middle| \Psi_0 \right\rangle} \geq E_0^{exacte} \tag{1. 11}$$

Dans l'équation (1.11), Ψ_0 et E_0 représentent respectivement la fonction d'onde et l'énergie approchée du système. La meilleure fonction Ψ_0 est celle qui rend minimale l'expression de l'énergie électronique.

Dans le cas d'une configuration à couches complètes, les n/2 orbitales de plus basses énergies (n représente le nombre d'électrons du système) sont chacune peuplée par 2 électrons de spin opposé. Ce modèle appelé « Restricted Hartree-Fock » (RHF), délivre une énergie du système (dans lequel les n orbitales sont occupées) dont la forme est la suivante :

$$E = \sum_{i=1}^{n/2} 2h_i + \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{1. 12}$$

dans laquelle les indices h_i, J_{ij} et K_{ij} représentent chacun une intégrale définie telle que :

$$h_i = \left\langle \phi_i(\nu) \middle| \hat{h}(\nu) \middle| \phi_i(\nu) \right\rangle \tag{1. 13}$$

$$J_{ij} = \left\langle \phi_i(\mu)\phi_j(\nu) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \phi_i(\mu)\phi_j(\nu) \right\rangle = \left\langle \phi_j(\nu) \middle| \hat{J}_i(\nu) \middle| \phi_j(\nu) \right\rangle = \left\langle \phi_i(\mu) \middle| \hat{J}_j(\mu) \middle| \phi_i(\mu) \right\rangle \tag{1. 14}$$

$$K_{ij} = \left\langle \phi_i(\mu)\phi_j(\nu) \middle| \frac{1}{r_{12}} \middle| \phi_j(\mu)\phi_i(\nu) \right\rangle = \left\langle \phi_j(\nu) \middle| \hat{K}_i(\nu) \middle| \phi_j(\nu) \right\rangle = \left\langle \phi_i(\mu) \middle| \hat{K}_j(\mu) \middle| \phi_i(\mu) \right\rangle \tag{1. 15}$$

l'intégrale monoélectronique h_i représente l'énergie moyenne d'un électron (décrit par une orbitale $\phi_i(\vec{r})$) dans un champs moyen, lequel est créé par les autres électrons.

L'intégrale coulombienne J_{ij} représente l'énergie moyenne classique de répulsion électrostatique entre les électrons i et j occupant les orbitales ϕ_i et ϕ_j.

L'intégrale d'échange K_{ij} permet une correction quantique suite au principe de Pauli : deux électrons à spin parallèle ne seront jamais proches dans l'espace. Elle mesure l'énergie due à l'échange de deux électrons entre les orbitales $\phi_i(\vec{r})$ et $\phi_j(\vec{r})$.

Les expressions (1.14) et (1.15) définissent de manière intégrale les opérateurs de Coulomb $\hat{J}_i$ et d'échange $\hat{K}_i$, lesquel sont définis par les expressions suivantes :

$$\hat{J}_i(\nu)\phi_j(\nu) = \left\langle \phi_i(\mu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi_i(\mu) \right\rangle \phi_j(\nu) \tag{1. 16}$$

$$\hat{K}_i(\nu)\phi_j(\nu) = \left\langle \phi_i(\mu) \left| \frac{1}{r_{\mu\nu}} \right| \phi_j(\mu) \right\rangle \phi_i(\nu) \tag{1. 17}$$

La seconde étape de la méthode Hartree-Fock consiste à déterminer les meilleures fonctions d'ondes ϕ_i suivant deux principes : l'énergie E doit être minimale et les fonctions d'ondes doivent rester orthonormées lorsque celles-ci varient pour minimiser l'énergie. Cette minimisation contrainte est effectuée à l'aide de multiplicateurs de Lagrange ε_i qui permettent le maintien des conditions $\int \phi_i^* \phi_j dV = \delta_{ij}$ pendant toute l'étape de minimisation.

En utilisant la méthode des variations, on peut montrer que ces fonctions d'ondes optimisées ϕ_i sont fonctions propres de l'opérateur de Fock F :

$$\hat{F}\phi_k = \varepsilon_k \phi_k \tag{1. 18}$$

avec :

$$\hat{F} = \hat{h} + \sum_{j=1}^{n/2} 2\hat{J}_i - \hat{K}_i \tag{1. 19}$$

Ces équations sont appelées équations de Fock. Les valeurs propres ε_k sont les énergies associées aux orbitales ϕ_k. L'opérateur de Fock décrit le mouvement d'un électron, plongé dans un champ produit par le noyau et le champ moyen des autres électrons. Ce champ moyen des n-1 électrons est représenté par les intégrales de Coulomb et d'échange et joue le rôle d'écran à l'attraction électron-noyaux contenue dans $\hat{h}$.

La résolution des équations de Fock nécessite un procédé itératif décrit par les étapes suivantes :

(1) On part d'un jeu d'orbitales d'essai $\phi_i^{(0)}$ puis on calcule l'énergie totale $E^{(0)}$.
(2) On construit l'opérateur $\hat{F}^{(1)}$.
(3) On résout les équations de Hartree-Fock pour obtenir un nouveau jeu d'orbitales $\phi_i^{(1)}$.
(4) On calcule la nouvelle énergie totale $E^{(1)}$ à partir des orbitales $\phi_i^{(1)}$.
(5) On calcule la différence d'énergie $\Delta E = E^{(1)} - E^{(0)}$.
(6) Si $\Delta E \leq$ critère de convergence, le calcul se stoppe et $E^{(1)}$ est prise comme l'énergie du système.
(6')Si $\Delta E >$ critère de convergence, un nouvel opérateur de Fock $\hat{F}^{(2)}$ est calculé puis on recommence le cycle à partir de (3).

Le calcul se termine lorsqu'une convergente jugée suffisante (sur l'énergie, la fonction d'onde, etc.) est atteinte. Cette méthode itérative est appelée méthode du champ auto-cohérent (SCF).
L'énergie de l'orbitale $\phi_i(\nu)$ est donnée par l'expression suivante :

$$\varepsilon_i = \left\langle \phi_i(\nu) \middle| \hat{F}(\nu) \middle| \phi_i(\nu) \right\rangle \tag{1. 20}$$

En remplaçant l'opérateur de Fock par son expression dans l'équation (1.20) et en tenant compte des conditions de normalisation des orbitales $\phi_i(\nu)$, on retrouve l'équation suivante :

$$\varepsilon_i = h_i + \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{1. 21}$$

La quantité ε_i peut donc être assimilée à l'énergie moyenne de l'électron i au sein du nuage électronique. L'énergie électronique totale n'est pas égale à la somme des énergies orbitalaires, mais à la quantité suivante :

$$E = \sum_{i=1}^{n/2} 2\varepsilon_i - \sum_{i=1}^{n/2} \sum_{j=1}^{n/2} (2J_{ij} - K_{ij}) \tag{1. 22}$$

Nous avons vu que dans la méthode HF, les corrélations instantanées entre électrons sont négligées et remplacées par l'action d'un champ moyen. L'énergie obtenue est donc supérieure à l'énergie exacte. La différence entre ces deux énergies est appelée énergie de corrélation.

Pour palier à ce problème, des méthodes post Hartree Fock ont été développées. Ces méthodes traitent la corrélation électronique comme une perturbation de l'hamiltonien (MP2, MP3, CASSCF, etc.). Cependant, leurs performances nécessitent un temps de calcul extrêmement long, ce qui contraint leurs utilisations à des systèmes contenant un petit nombre d'atomes.

1.I.5 La théorie de la fonctionnelle de la densité

La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) est une méthode largement utilisée dans les calculs de la structure électronique de la matière condensée.

Cette théorie basée sur les théorèmes de Hohenberg-Kohn a valu le prix Nobel de Chimie de 1998 à Walter Kohn[8].

Avant de citer ces deux théorèmes, l'Hamiltonien électronique est défini sous la forme :

$$\hat{H}_{él} = \hat{T} + \hat{U}_{eN} + \hat{V}_{ee} \tag{1. 23}$$

Où

$$\hat{T} = \sum_{i=1}^{n} -\frac{1}{2}\hat{\nabla}_i^2 \tag{1. 24}$$

$$\hat{U}_{eN} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{A=1}^{N}\frac{-Z_A}{\left|\vec{r}_i - \vec{R}_A\right|} = \sum_{i=1}^{n}\hat{V}_{ext}(\vec{r}_i) \tag{1. 25}$$

$$\hat{V}_{ee} = \sum_{i=1}^{n}\sum_{j=i+1}^{n}\frac{1}{\left|\vec{r}_i - \vec{r}_j\right|} \tag{1. 26}$$

1.I.5.1 Le premier théorème de Hohenberg-Kohn (HK)

Le premier théorème de Hohenberg-Kohn énoncé en 1964, justifie l'utilisation de la densité électronique dans la résolution de l'équation de Schrödinger. Celui-ci démontre que **le potentiel externe V_{ext} est à une constante près déterminé par une unique fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$**.

$$\hat{V}(r) \xrightarrow{\text{détermine}} \hat{H} \xrightarrow{\text{détermine}} \Psi \xrightarrow{\text{obtient}} \begin{cases} E_0 \\ \rho_0 \end{cases}$$

Lors de la résolution de l'équation de Schrödinger, la connaissance du potentiel externe permet de construire un hamiltonien et de déterminer les différents états électroniques (fonctions d'ondes) qui permettront de calculer l'énergie de l'état fondamental ainsi que la densité électronique associée $\rho_0(\vec{r})$. La relation entre le potentiel externe et la fonctionnelle de la densité est induite du 1er théorème HK et implique la conséquence suivante : toutes les propriétés électroniques du système peuvent être complètement déterminées par l'unique connaissance de la densité électronique de l'état fondamental, ou autrement dit, le niveau fondamental de toutes les particules se retrouve être une unique fonctionnelle de la densité $\rho(\vec{r})$.

1.I.5.2 Le second théorème de Hohenberg-Kohn (HK)

Hohenberg et Kohn démontrent dans leur deuxième théorème **qu'il existe une fonctionnelle $E[\rho(\vec{r})]$, exprimant l'énergie en fonction de la densité électronique $\rho(\vec{r})$, valide pour tout potentiel externe V_{ext}**. Ainsi, l'énergie de l'état fondamental du système E_0 est déterminée selon l'expression suivante :

$$E_0 = \min_{\rho} E\left[\rho(\vec{r})\right] \tag{1. 27}$$

dans laquelle, la fonctionnelle E[ρ($\vec{r}$)] représentant l'énergie d'un système à plusieurs électrons dans un potentiel externe et est définie telle que :

$$E[\rho(\vec{r})] = T[\rho(\vec{r})] + E_{ee}[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\,dr \quad (1.28)$$

$$= F[\rho(\vec{r})] + \int V_{ext}(\vec{r})\rho(\vec{r})\,dr \quad (1.29)$$

La fonctionnelle F[ρ($\vec{r}$)] est appelée fonctionnelle universelle car elle ne dépend pas du potentiel extérieur et contient l'énergie cinétique et l'énergie potentielle d'interaction électron/électron.

L'énergie E_0 décrite dans l'équation (1.27), laquelle est fonction de $\rho_0(\vec{r})$, est déterminée en minimisant la densité électronique ρ($\vec{r}$) en $\rho_0(\vec{r})$.

Ce deuxième théorème nous enseigne que si la forme de la fonctionnelle universelle F[ρ($\vec{r}$)] est connue, il est relativement aisé, pour un potentiel externe donné, de déterminer l'énergie de l'état fondamental. Le problème qui se pose est alors la formulation de la fonctionnelle universelle F[ρ($\vec{r}$)] et en particulier l'expression de l'énergie cinétique T[ρ($\vec{r}$)]. En effet, il n'est pas possible pour un système de N électrons en interaction, de trouver une expression analytique pour la fonctionnelle de l'énergie cinétique. Pour remédier à ce problème, Kohn et Sham ont proposé un ansatz en 1965.

1.I.5.3 L'ansatz de Kohn et Sham

Puisqu'il n'est pas possible de déterminer exactement le terme d'énergie cinétique à travers une fonctionnelle explicite, l'idée de Kohn et Sham est de calculer la plus grande partie possible de cette énergie cinétique exacte, à travers un système de référence sans interaction (système auxiliaire), pour lequel cette énergie T_s est exprimée par l'équation suivante :

$$T_s[\rho(\vec{r})] = -\frac{1}{2}\sum_{i=1}^{n}\left\langle \chi_i \middle| \hat{\nabla}^2 \middle| \chi_i \right\rangle \quad (1.30)$$

Il est évident que cette énergie n'est pas égale à l'énergie cinétique exacte. Pour palier à ce problème, Kohn et Sham introduisent la séparation de la fonctionnelle exacte d'énergie cinétique :

$$T[\rho(\vec{r})] = T_s[\rho(\vec{r})] + \left(T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]\right) \quad (1.31)$$

et celle de la fonctionnelle exacte d'énergie d'interaction coulombienne :

$$E_{ee}[\rho(\vec{r})] = J[\rho(\vec{r})] + \left(E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]\right) \quad (1.32)$$

Ainsi ils définissent la fonctionnelle universelle F(ρ ($\vec{r}$)] selon la forme suivante:

$$F\left[\rho(\vec{r})\right] = T_s\left[\rho(\vec{r})\right] + J\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] \quad (1.33)$$

où $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ est la fonctionnelle de l'énergie d'échange et de corrélation :

$$E_{xc}[\rho(\vec{r})] = \left\{E_{ee}[\rho(\vec{r})] - J[\rho(\vec{r})]\right\} + \left\{T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]\right\} \quad (1.34)$$

Le terme « $E_{ee}[\rho(\vec{r})]$ - $J[\rho(\vec{r})]$ » illustre la contribution non classique de l'interaction coulombienne (terme non connu) et le terme « $T[\rho(\vec{r})] - T_s[\rho(\vec{r})]$ » représente la différence d'énergie cinétique entre le système et un système de référence gazeux sans interaction (terme également non connu). Ainsi cette fonctionnelle d'échange corrélation regroupe tous les termes inconnus.

Une fois exprimée de manière explicite dans l'équation (1.33), la fonctionnelle universelle peut être injectée dans l'équation (1.29), laquelle définit la fonctionnelle d'énergie. Cette fonctionnelle d'énergie peut ainsi être re-exprimée sous les formes suivantes :

$$E\left[\rho(\vec{r})\right] = T_S\left[\rho(\vec{r})\right] + J\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{xc}\left[\rho(\vec{r})\right] + E_{ext}\left[\rho(\vec{r})\right] \quad (1.35)$$

$$= T_S\left[\rho(r)\right] + \frac{1}{2}\int\int\frac{\rho(\vec{r}_\nu)\rho(\vec{r}_\mu)}{r_{\nu\mu}}dr_\nu dr_\mu + E_{xc} + \int V_{ext}\rho(\vec{r})dr \quad (1.36)$$

dans lesquelles, seul le terme $E_{xc}[\rho(\vec{r})]$ reste inconnu. Cependant cette contribution E_{xc} dans l'énergie $E[\rho(\vec{r})]$ totale du système est faible. L'avantage de cette méthode est donc de minimiser le poids de l'inconnue dans la détermination des propriétés électroniques du système.

L'approche de Kohn et Sham permet ainsi de remplacer n'importe quel problème polyélectronique en un problème auxiliaire de particules indépendantes sans interaction soumis à un potentiel effectif. Cette approche suppose cependant de pouvoir correctement reproduire la densité électronique du système polyélectronique dans un système auxiliaire de particules sans interaction contenu dans un potentiel effectif. Ce dernier est nommé sous le terme de système référent (« non interacting reference system »)[9]. L'Hamiltonien d'un tel système contient seulement un opérateur d'énergie cinétique et un potentiel effectif local tel que :

$$\hat{H}_{KS} = -\frac{1}{2}\sum_i^n \hat{\nabla}_i^2 + \sum_i^n V_{eff}(\vec{r}_i) \quad (1.37)$$

dans lequel, n représente le nombre d'électrons total du système. Le potentiel V_{eff} introduit dans l'équation (1.37) est défini tel que:

$$\hat{V}_{eff}(\vec{r}) = \int \frac{\rho(\vec{r}_\mu)}{r_{\nu\mu}} dr_\mu + \hat{V}_{xc}(\vec{r}_\nu) - \sum_A^N \frac{Z_A}{r_{iA}} \tag{1. 38}$$

où $\hat{V}_{XC} = \dfrac{\partial E_{XC}[\rho(\vec{r})]}{\partial \rho(\vec{r})}$.

La fonction d'onde associée à l'hamiltonien $\hat{H}_{KS}$ est décrite par un déterminant de Slater (voir équation (1.9)), lequel correspond à la fonction d'onde exacte d'un ensemble de fermions sans interaction. Les spin-orbitales contenues dans ce déterminant de Slater sont déterminées à partir d'un principe variationnel dont les équations solutions sont (pour les détails de la dérivation, cf. Parr et Yang[10]) :

$$\left(-\frac{1}{2}\hat{\nabla}^2 + \hat{V}_{eff}(\vec{r})\right)\chi_i = \hat{h}_{KS}\chi_i = \varepsilon_i \chi_i \tag{1. 39}$$

La densité électronique associée est donc de la forme suivante :

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{n} \sum_s |\chi_i(\vec{r}, s)|^2 \tag{1. 40}$$

Les fonctions d'onde obtenues (orbitales de Kohn Sham) étant basées sur un système auxiliaire n'ont aucune signification physique. Cependant l'insertion du potentiel V_{KS} dans l'équation de Kohn-Sham monoélectronique permet de déterminer la densité électronique de l'état fondamental du système réel. L'énergie de cet état est quant à elle déterminée à l'aide de l'équation 1.36. Il faut noter que V_{eff} dépend de la densité électronique (donc des orbitales de Kohn Sham) à travers le terme de Coulomb. Ainsi les équations de Kohn Sham monoélectroniques doivent donc être résolues itérativement. Le problème revient donc à la résolution de n équations de ce type.

Afin d'utiliser les équations de Kohn et Sham, il reste à formuler E_{xc}.

1.I.5.4 L'Approximation de la densité locale (LDA)

Cette approximation fortement utilisée en physique pour simuler les métaux simples tel que le sodium, est basée sur un modèle hypothétique dans lequel un gaz uniforme d'électrons est situé autour d'une distribution de charges positives ; l'ensemble est électriquement neutre. Le nombre d'électrons (n) aussi bien que le volume de ce gaz (V) sont considérés comme infini tandis que la densité d'électrons définie par ρ = n/V est quant à elle une valeur dénombrable, constante et homogène. Ce modèle repose sur l'hypothèse que l'énergie d'échange corrélation E_{xc} peut s'écrire sous la forme suivante :

$$E_{XC}^{LDA}[\vec{\rho}] = \int \rho(\vec{r}) \varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) d\vec{r} \tag{1. 41}$$

où le terme ε_{xc} représente l'énergie d'échange-corrélation par particule d'un gaz uniforme d'électron à une densité $\rho(\vec{r})$. Ce dernier peut être séparé en deux contributions, une contribution d'échange et une contribution de corrélation tel que :

$$\varepsilon_{xc}(\rho(\vec{r})) = \varepsilon_x(\rho(\vec{r})) + \varepsilon_c(\rho(\vec{r})) \tag{1. 42}$$

où le terme d'échange ε_x représente l'énergie d'échange d'un électron dans un gaz uniforme d'électron, lequel est à un pré-facteur près, égal au terme d'échange développé par Slater dans l'approximation de l'échange Hartree-Fock. Ce terme a été dérivé par Bloch et Dirac dans les années 1920 tel que :

$$\varepsilon_x = -\frac{3}{4}\sqrt[3]{\frac{3\rho(\vec{r})}{\pi}} \tag{1. 43}$$

Les simulations numériques de Monte-Carlo quantique effectuées en 1980 par Ceperley et Alder[11] ont permis d'obtenir des valeurs précises de l'énergie de corrélation, ε_c. Sur la base de ces résultats, plusieurs auteurs ont développé des expressions analytiques basées sur des schémas d'interpolation sophistiqués. Les plus connus sont exposés par Vosko, Wilk et Nusair (VWN)[12] en 1980 et plus récemment en 1992 par Perdew et Wang[13].

La fonctionnelle d'échange-corrélation est également parfois exprimée comme une version non restreinte de la LDA, dans laquelle la densité électronique est remplacée par deux densités qui sont fonctions du spin α, $\rho_\alpha(\vec{r})$ et β, $\rho_\beta(\vec{r})$ tel que $\rho(\vec{r}) = \rho_\alpha(\vec{r}) + \rho_\beta(\vec{r})$. L'extension de la LDA avec contrainte de spin conduit à l'approximation de la densité locale de spin (LSDA). Formellement, ces deux approximations diffèrent seulement pour la forme de l'équation de E_{xc}. L'échange-corrélation dans l'approximation LSD s'écrit donc :

$$E_{XC}^{LSD}\left[\rho_\alpha,\rho_\beta\right] = \int \rho(\vec{r})\varepsilon_{xc}\left(\rho_\alpha(\vec{r}),\rho_\beta(\vec{r})\right)dr \tag{1. 44}$$

La plus grande source d'erreur en L(S)DA provient du calcul de l'énergie d'échange. L'énergie de corrélation est certes surestimée, mais n'intervient que faiblement dans le calcul de l'énergie totale. Ainsi sa contribution à l'erreur globale reste minime. Cette approximation utilisant une densité localement uniforme est inadaptée pour des systèmes où la densité électronique varie brusquement.

1.I.5.5 L'Approximation du gradient généralisé

Pour pallier les défauts des méthodes L(S)DA, l'approximation du gradient conjugué considère des fonctions d'échange-corrélation dépendant non seulement de la densité en chaque point, mais aussi de son gradient. Ceci permet de prendre en compte la non

homogénéité de la densité électronique réelle. Ainsi l'expression de l'énergie d'échange-corrélation s'exprime de la forme suivante :

$$E_{XC}^{GGA}\left[\rho_\alpha,\rho_\beta\right]=\int f\left(\rho_\alpha,\rho_\beta,\hat{\nabla}\rho_\alpha,\hat{\nabla}\rho_\beta\right)dr \tag{1. 45}$$

où la fonctionnelle E_{XC}^{GGA} peut être séparée en un terme d'échange et un terme de corrélation.

$$E_{XC}^{GGA} = E_X^{GGA} + E_C^{GGA} \tag{1. 46}$$

Ces deux fonctionnelles n'ont souvent aucune correspondance physique. La plupart du temps, elles sont construites suivant un modèle mathématique complexe, qui tente de décrire des résultats qui pour leur part, ont une signification physique.

Dans cette approximation, la fonctionnelle d'échange E_X^{GGA} est définie comme une correction de la fonctionnelle d'échange utilisée dans la méthode LDA (équation 1.43) tel que :

$$E_X^{GGA} = E_X^{LDA} - \sum_\sigma \int F(s_\sigma)\rho_\sigma^{4/3}(\vec{r})dr \tag{1. 47}$$

où l'argument de la fonction F est le gradient de la densité réduite de spin σ

$$s_\sigma(\vec{r}) = \frac{\left|\hat{\nabla}\rho_\sigma(\vec{r})\right|}{\rho_\sigma^{4/3}(\vec{r})} \tag{1. 48}$$

et s_σ peut être compris comme un paramètre locale non homogène. Deux différentes classes de fonction F ont été mises en avant :

- La première classe de fonctionnelle d'échange est basée sur la fonctionnelle d'échange développé par Becke en 1988 dont l'abréviation est B88[14]. On trouve également les fonctionnelles suivantes : FT97[15], PW91[16], CAM(A) et CAM(B)[17].
- La seconde classe de fonctionnelle d'échange utilise une fonction rationnelle F du gradient de la densité réduite. Les premières importantes représentations furent les fonctionnelles de Becke (B86) et Perdew (P) en 1986, les fonctionnelles de Lacks et Gordon (LG) en 1993 et les implémentations récentes de Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE) en 1996.

- Les fonctionnelles de corrélation correspondantes possèdent des formes analytiques beaucoup plus compliquées dont la physique est difficile à extraire. Les plus connues furent développées chronologiquement par Perdew (P)[18] en 1986, par Lee, Yang et Parr (LYP)[19] en 1988, par Perdew et Wang (PW91)[20] en 1991 et par Perdew, Burke et Ernzerhof (PBE)[21] en 1996.

En principe, il est possible de combiner à volonté les fonctionnelles d'échange et de corrélation, mais en pratique, seules quelques combinaisons sont utilisées. Les plus connues sont les fonctionnelles d'échange-correlation BLYP (combinaison entre la fonctionnelle d'échange de Becke et la fonctionnelle de corrélation LYP), et PBE (combinaison entre la fonctionnelle d'échange et de corrélation de Perdew, Burke et Ernzerhof).

D'autres fonctionnelles d'échange-corrélation plus précises existent, cependant nous ne les détaillerons pas dans ce manuscrit.

Nous utiliserons dans nos simulations des fonctionnelle d'échange corrélation de type PBE, puisqu'elles représentent pour nos études, un assez bon compromis entre précision et temps de calcul ce qui sera détaillé dans la suite de ce manusrit.

Contrairement à la méthode HF, la méthode DFT tient compte de la corrélation électronique. Ainsi les résultats calculés par cette méthode sont généralement plus juste que ceux obtenus par la méthode Hartree-Fock. Les temps de calculs sont également plus court dans le cas de la méthode DFT. Nous justifions ainsi l'utilisation de la DFT dans nos simulations. Il est cependant important de prendre conscience que les parties d'échange et de corrélation utilisées en DFT résultent d'expressions purement mathématiques. Ainsi il est important d'utiliser une expression pour l'échange et la corrélation adaptée pour son système d'étude. Dans notre cas, nous avons choisit d'utiliser des fonctionnelles d'échange corrélation de type PBE.

Afin de déterminer une observable, la DFT nécessite d'exprimer la fonction d'onde réelle par un jeu de fonctions de base.

1.I.6 Les fonctions de base

Cette partie est une courte introduction aux fonctions de base. Pour obtenir plus de détails, vous pouvez vous référer aux discutions de Feller et Davidson[22], 1990 et de Helgaker et Taylor[23], 1995.

Les fonctions de bases $\{\eta\}$ permettent de construire une fonction d'onde approchée en approximant les orbitales ϕ_i contenues dans le déterminant de Slater (cf équation 1.9).

Historiquement, les fonctions de Slater (Slater type orbitals (STO)) fûrent les premières fonctions de base utilisées dans les calculs de chimie quantique. Ceci est du à leurs similarités avec les orbitales atomiques de l'atome d'hydrogène. Une fonction STO peut être exprimée de la manière suivante :

$$\eta^{STO} = Nr^{n-1}\exp[-\zeta r]\mathrm{Y}_{lm}(\theta,\varphi) \qquad (1.49)$$

où n correspond au nombre quantique principal, N est le coefficient de normalisation, r,θ et φ sont les coordonnées sphériques et Y_{lm} est une harmonique sphérique qui décrit la partie angulaire de la fonction. Ce type de fonction représente une bonne approximation de l'orbitale ϕ_i. Cependant, l'intégration de cette fonction est difficile à effectuer, ce qui la rend peu utilisable dans l'exécution des calculs numériques. Afin de diminuer les temps de calcul, les fonctions de type Gaussiennes (Gaussian type orbitals (GTO)) ont été introduites sous la forme générale suivante :

$$\eta^{GTO} = Nx^l y^m z^n \exp\left[-\alpha r^2\right] \quad (1.50)$$

où N est le coefficient de normalisation qui assure l'orthonormalité mais pas l'orthogonalité de la fonction et α représente l'exposant qui détermine si la fonction résultante est plutôt localisée (grand α) ou diffuse (petit α). La somme L=l+m+n est utilisée pour classifier les GTO tel que les fonctions s sont celles dont L=0, les fonctions p (L=1), les fonctions d (L=2), etc. En moyenne, pour obtenir un résultat similaire, trois fois plus de fonctions GTO que de fonctions STO sont nécessaires. Malgré cela, l'utilisation des fonctions de type GTO reste moins couteux en temps de calculs. Le regroupement de ce type de fonction (entre 3 et 6 GTO) forme une fonction de gaussiennes contractées («contracted Gaussian function » (CGF)). L'une de ces fonctions (STO, GTO ou CGF) représente le jeu de base minimal pour approximer une orbitale atomique. Des bases plus évoluées mais plus coûteuses en temps de calcul consistent à former un jeu de base propre à une orbitale en effectuant des combinaisons de fonctions de bases de types STO, GTO et CGF. Celles-ci ne seront pas détaillées dans ce manuscrit.
Jusqu'à présent, nous avons décrit des fonctions de base dites locales. Celles-ci sont centrées sur les noyaux des orbitales qu'elles décrivent et ont la propriété de parfaitement localiser la densité électronique.

Des fonctions de base dites délocalisées ont également été développées par F. Bloch[24] afin d'étudier tout système utilisant les conditions périodiques (cas du solide).

1.I.6.1 Le Théorème de Bloch et base d'ondes planes

Le théorème de Bloch introduit la fonction d'onde d'un électron dans un potentiel périodique comme le produit d'une onde plane de vecteur d'onde k (vecteur de la première zone de Brillouin) et d'une fonction radiale périodique F, de même périodicité que le potentiel cristallin tel que :

$$\phi_{i,k}(\vec{r}) = F_i(\vec{r})\exp(i\vec{k}\vec{r}) \quad (1.51)$$

La fonction F_i peut être décomposée par une transformée de Fourrier sur une base d'ondes planes de vecteurs d'ondes $\vec{G}$, telle que :

$$F_i(r) = \sum_{\vec{G}} c_i \exp(i\vec{G}\vec{r}) \quad (1.52)$$

où les vecteurs $\vec{G}$ sont les vecteurs du réseau réciproque tels que $\vec{G}.\vec{r} = 2\pi m$ avec $\vec{r}$ un vecteur du réseau direct et m un nombre entier quelconque.
En remplaçant F_i dans l'équation (1.51) on obtient la fonction d'onde monoélectronique écrite comme une somme d'ondes planes :

$$\phi_i(\vec{r}) = \sum_{\vec{G}} c_i \exp(i(\vec{k} + \vec{G})\vec{r}) \quad (1.53)$$

Afin de décrire une fonction d'onde monoélectronique, il faudrait théoriquement un nombre infini d'ondes planes. En pratique, la base des vecteurs $\vec{G}$ est coupée au delà d'un certain vecteur de coupure $\vec{G}_c$. Ainsi cette équation peut s'exprimer sous forme matricielle. Au vecteur $\vec{G}_c$ est associé une énergie E_c de coupure définie telle que :

$$\frac{\hbar^2}{2}\left|\vec{k} + \vec{G}_c\right| \leq E_c \quad (1.54)$$

Plus cette énergie est grande, plus la base utilisée est grande, ce qui augmente la précision mais aussi les temps de calcul. Il convient cependant de vérifier la convergence en énergie de coupure en testant l'évolution de l'énergie avec l'augmentation de E_c, lequel est finalement choisi pour obtenir un bon compromis entre précision du calcul et temps de calcul.

1.I.6.2 Intégration de la zone de Brillouin et point k

La diagonalisation donne les solutions des équations de Kohn-Sham pour un vecteur k donné de la zone de Brillouin. Cette zone est caractérisée comme le plus petit espace (maille primitive dans l'espace réciproque) dans lequel toutes les solutions de l'équation de Kohn-Sham peuvent être complètement caractérisées. Ainsi, pour calculer l'énergie totale du système, il faut intégrer sur toute la zone de Brillouin. La dimension de cette zone est inversement proportionnelle à la taille de la cellule de calcul (supercellule). Ainsi plus la supercellule est grande, plus la zone de Brillouin est petite, donc plus la discrétisation pourra être limitée (voire réduite à un seul point dans certain cas). Cet échantillonnage de la zone de Brillouin nécessite l'utilisation d'un maillage, lequel peut être effectué par plusieurs méthodes. La plus connu de ces méthodes est celle proposée par Monkhorst et Pack [25] présentée dans leur article de 1976.

A ce stade, le calcul des fonctions d'ondes de Kohn Sham tel qu'il vient d'être exposé est numériquement difficile, voir non réalisable pour des systèmes contenant un grand nombre d'électrons. Pour de tels systèmes une dernière approximation doit être considérée.

1.I.7 Approximation des pseudopotentiels

L'idée de cette approximation consiste à modifier le potentiel au voisinage des noyaux de façon à exclure explicitement les électrons de cœur du calcul, tout en conservant leurs interactions avec les électrons de valence. Physiquement, cette exclusion peut être justifiée par le fait que les électrons de cœur ne participent pas aux liaisons chimiques puisque ceux ci sont fortement liés au noyau de l'atome. La description explicite de ces électrons est donc inutile. En première approximation on pourra considérer qu'ils restent dans leur état fondamental, comme dans l'atome isolé. Ces électrons proches du noyau, sont décrits par des fonctions d'onde de variation d'amplitude trop rapide pour être représentés par une taille de base d'ondes planes raisonnable. Pour correctement représenter ces oscillations, un nombre très important d'ondes planes est nécessaire, ce qui est la source de très longs calculs. Pour palier à ce problème, les électrons de cœur sont regroupés avec les noyaux pour former des ions rigides : c'est ce que l'on appelle l'approximation du cœur gelé[26]. Afin de prendre en compte les interactions qui ont perdu leurs formes explicites, le potentiel effectif dans les équations de Kohn-Sham (V_{KS}) doit être remplacé, pour chaque espèce, par un pseudopotentiel, lequel inclut :

(1) L'interaction entre le noyau et les électrons de cœur ;
(2) L'interaction de coulomb provenant des électrons de cœur ;
(3) L'échange-corrélation due à l'interaction entre électrons de cœur et de valence ;
(4) Les effets relativistes (si besoin)

Pour que le pseudopotentiel soit intéressant à utiliser, il doit pouvoir être transférable d'un système à un autre.

Les fonctions d'ondes ϕ_i^v (nommées ψ_v dans la Fig. 1) représentant les électrons de valence sont remplacées par des pseudo-fonctions d'ondes ϕ_i^{ps} (nommée ψ_{pseudo} dans la Fig. 1.1). A l'extérieur de la sphère de rayon r_c autour de l'atome ($r > r_c$), les fonctions d'ondes représentant les électrons de valences et les pseudo-fonctions sont imposées identiques. A l'intérieur de cette sphère ($r < r_c$) la forme des fonctions d'ondes ϕ_i^{ps} est choisi de manière à supprimer les nœuds et les oscillations dus à l'orthogonalisation des fonctions d'onde[27]. Ainsi les pseudo-fonctions peuvent être obtenues avec une quantité beaucoup moins importante d'ondes planes.

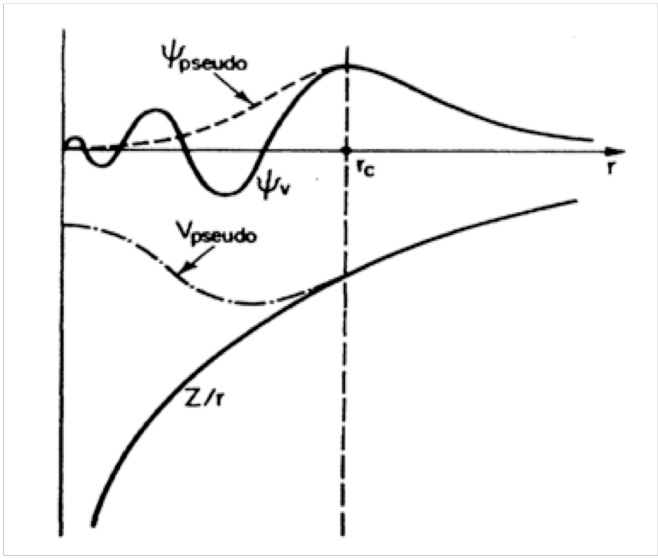


Figure 1.1 *: Pseudisation des fonctions d'ondes de valence et du potentiel correspondant. Source : Référence 27. Dans cette illustration ψ_v représente la fonction d'onde de tous les électrons (déterminé par un calcul ab-initio qui prend en compte la totalité des électrons), ψpseudo est la pseudo-fonction et r_c, le rayon de coupure.*

Le potentiel subit un traitement identique. Le terme en -1/r autour de l'atome est éliminé et la forme du pseudopotentiel est choisie afin que les pseudo-fonctions d'ondes et les fonctions d'ondes de valence aient les mêmes énergies propres[26].

Il existe plusieurs formes de pseudopotentiels qui différent selon la conservation ou non de la charge dans la région de cœur (norme).

Un pseudopotentiel à norme conservée respecte la propriété de conversation de la charge, laquelle est décrite de la manière suivante : L'intégrale entre 0 et r_c de la densité électronique réelle et celle obtenue avec le pseudopotentiel doivent être identiques pour chaque orbitale de valence. Dans ce contexte, Hamman, Schluter et Chiang[28], puis Bachelet, Hamman et Schluter[29] ou Troullier et Martins[30] ont mis au point des méthodes qui garantissent une description de la densité de charge au sein de la région de cœur. Une autre classe de pseudopotentiel a été proposé par Vanderbilt[31] pour contourner cette contrainte de conservation de la norme, ce sont les pseudopotentiels à norme non conservée ou relaxée. Ces pseudopotentiels ont de plus grands rayons de coupure (pseudopotentiel lisse) que ceux à norme conservée. Ainsi en comparaison avec les pseudopotentiels à norme conservée, ces pseudopotentiels nécessitant un nombre plus petit de fonction d'onde plane pour décrire un système, permettent de réduire les temps de calcul mais perdent parfois en exactitude.

Dans la première partie de ce chapitre nous avons détaillé l'ensemble de la méthode DFT ainsi que les approximations nécessaires à la réalisation d'un calcul statique. Nous avons présenté quelques fonctions d'onde de base, tel que les fonctions d'ondes planes utilisées par des codes périodiques ainsi que l'approximation des pseudopotentiels, qui permettent de réduire les temps de simulation. L'ensemble de ses paramètres doivent être choisis en respectant un bon compromis entre la précision du calcul et le temps de calcul.

La prochaine partie de ce chapitre, présente une méthode de calcul dynamique : la dynamique moléculaire. Cette approche sera présentée à deux échelles différentes : l'échelle ab-initio et l'échelle classique.

II La dynamique moléculaire

1.II.1 Grandeurs moyennes et hypothèse ergodique

L'idée de base de la dynamique moléculaire (DM) est qu'il est possible d'étudier les propriétés physico-chimiques d'un matériau en calculant numériquement l'évolution naturelle d'un système de N particules au cours d'un temps suffisamment long. La connaissance des positions et des quantités de mouvement de toutes les particules permet la détermination de l'évolution de l'observable A au cours du temps : A(t). La moyenne de A ($\overline{A}$) d'un système est quant à elle définie par l'expression suivante :

$$\overline{A} = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int_0^t dt' A(t') \tag{1. 55}$$

Pour un temps de simulation suffisamment long, la moyenne temporelle de A ne dépend pas des conditions initiales (positions et quantités de mouvement de départ). Ainsi calculer la moyenne temporelle de l'observable A sur un long temps de simulation revient à calculer la moyenne de cette même observable sur un grand nombre de conditions initiales différentes. Ces deux différentes méthodes de calculs (la première utilisée en dynamique moléculaire, la deuxième en simulation Monte Carlo) fournissent un résultat final similaire de $\overline{A}$. L'égalité entre ces deux approches est ce que l'on appelle l'hypothèse ergodique.

1.II.2 L'ensemble micro-canonique

L'ensemble micro-canonique est un ensemble de systèmes dans lesquels le nombre de particules N, le volume V et l'énergie E sont constants. Il est appelé couramment ensemble NVE. Cet ensemble sert de base à la construction des autres ensembles thermodynamiques.

Dans cet ensemble, l'hamiltonien total d'un système constitué de N particules et dont la valeur est conservée le long de la dynamique s'exprime:

$$H = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{m_i} + V(\{r_i\}) \tag{1. 56}$$

où p_i, r_i et m_i sont respectivement la quantité de mouvement, la position et la masse de la particule i. Les deux termes de l'équation (1.56) représentent respectivement l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système.

Simuler la dynamique d'un tel système consiste à résoudre numériquement les équations du mouvement de chaque particule. Ainsi, pour répondre à ce problème, de nombreuses méthodes numériques (algorithmes) ont été développées.

Il reste cependant difficile de déterminer lequel de ces algorithmes est le plus efficace et judicieux à utiliser. Certains algorithmes traitent les équations de mouvements comme des équations différentielles (ce qui est le cas de l'algorithme de Gear[32]), pendant que d'autres intègrent directement l'équation de Newton (cas de l'algorithme de Verlet[33]).

Tous ces algorithmes doivent prendre en compte la conservation de l'énergie[34] qui représente le critère le plus important lorsqu'on génère une trajectoire dans un ensemble NVE. La conservation de l'énergie peut être vérifiée selon deux critères : Un pour les temps courts et un pour les temps longs. Un parfait algorithme devrait ainsi correctement décrire la conservation de l'énergie dans les deux cas. Cependant, un tel algorithme n'existe pas actuellement. Les algorithmes actuels ont les caractéristiques de : soit conserver correctement l'énergie pour un temps court mais de la conserver plus difficilement pour un temps long, soit conserver l'énergie convenablement à un temps long mais plus modérément à un temps court (cas de l'algorithme de Verlet).

En plus de cette difficulté, il faut prendre également conscience qu'aucun de ces algorithmes ne permet de fournir des trajectoires exactes sur un grand temps de simulation. L'erreur commise sur la trajectoire calculée par rapport à la « vraie » trajectoire est principalement du à la résolution approximée des équations de Newton fournie par l'algorithme de résolution. Cette erreur est donc plus ou moins importante selon l'algorithme considéré. Afin de produire les trajectoires les plus correctes possibles, un algorithme doit contrôler la propagation des erreurs numériques.

Parmi tous ces algorithmes, Nous avons fait le choix de décrire l'algorithme de Verlet-vitesse (qui s'inspire de l'algorithme de Verlet[33]) puisque celui ci est utilisé par défaut dans de nombreux code de calcul, dont CPMD et CP2K.

Pour un tel algorithme, la force agissant sur chaque particule est déterminée à partir de l'équation de Newton :

$$m_i a_i = F_i, i = 1,3 \tag{1. 57}$$

où la somme i=1,3 représente les 3 coordonnées cartésiennes x,y,z pour les N atomes du système, a_i l'accélération de la particule selon ses coordonnées cartésiennes et F_i la force appliquée sur chaque particule selon x, y et z. Cette force F_i est calculée à partir de l'équation suivante :

$$F_i = -\frac{\partial V}{\partial r_i} \tag{1. 58}$$

Ainsi le calcul de la force détermine la valeur de l'accélération.

Dans le simple algorithme de Verlet, les vitesses n'apparaissent pas dans le calcul des positions des particules à un temps t+δt. Elles sont simplement déterminées pour calculer l'énergie cinétique. Les points positifs de cet algorithme sont la simplicité (simple à développer), la compacité (stocke peu de variables pour la détermination du pas t+δt), et la justesse des résultats (il garantit la conservation du moment linéaire, et a la propriété de très bien conserver l'énergie). Malgré toutes ses qualités, il possède cependant un gros défaut qui est la mauvaise manipulation de la vitesse. De plus cette forme de l'algorithme peut introduire quelques imprécisions numériques[35]. Des modifications de l'algorithme de Verlet ont été proposées pour s'attaquer à ces déficiences. L'un de ces schémas est le schéma de Leap-Frog[36]. Dans cette méthode, la moitié de la vitesse n'est pas encore prise en compte de manière complètement satisfaisante. Un algorithme équivalent à l'algorithme de Verlet a été proposé par Swope et *al.*[37] en 1982 afin de palier définitivement à ce problème. Celui ci porte le nom de Verlet-Vitesse et se trouve être celui couramment utilisé dans les codes de dynamique moléculaire. Ce dernier peut être décrit de la manière suivante :

1) On connaît $r_i(t)$, $v_i(t)$ et $a_i(t)$
2) On calcule

$$r_i(t+\delta t) = r_i(t) + \delta t \times v_i(t) + \frac{1}{2} a_i(t)\delta t^2 \quad (1.59)$$

3) On calcule

$$v_i(t+\frac{\delta t}{2}) = v_i(t) + a_i(t)\frac{\delta t}{2} \quad (1.60)$$

4) à partir du potentiel d'interaction on calcule $a_i(t+\delta t)$
5) et finalement on calcule

$$v_i(t+\delta t) = v(t+\frac{\delta t}{2}) + \frac{a(t+\delta t)}{2}\delta t \quad (1.61)$$

Où δt symbolise le pas de temps. Ce dernier est un paramètre crucial. Afin de conserver au mieux l'énergie, celui-ci doit être le plus petit possible, puisque la conservation de l'énergie est dégradée lorsqu'il augmente. A l'inverse un grand pas de temps permet de diminuer la consommation en temps de calcul. Toutes les simulations doivent impliquer un bon compromis entre économie de temps de calcul et précision des résultats. Un bon algorithme est donc un algorithme qui permet un grand pas de temps et qui préserve une conservation de l'énergie acceptable.

1.II.3 L'ensemble canonique

L'ensemble canonique est un ensemble dans lequel le nombre de particule N, le volume V et la température T sont constants. Il est appelé couramment ensemble NVT. Le système canonique est en équilibre avec un réservoir externe d'énergie. Cela signifie que le système peut échanger de l'énergie avec ce réservoir, autrement dit, l'énergie est alors amenée à

fluctuer d'un système à un autre. Ce réservoir d'énergie est appelé thermostat. Dans ce type d'ensemble, chaque point de l'espace des phases est alors échantillonné avec une probabilité égale au facteur de Boltzmann exp(-βH). Pour un grand nombre de particules, tendant ainsi vers la limite thermodynamique, les moyennes dans les ensembles micro-canonique et canonique doivent être identiques.[38] Plusieurs thermostats ont été créés pour tenter d'assurer au système couplé une température constante. Les plus connus sont les thermostats d'Andersen[39], de Berendsen[40] de Nosé-Hoover[41]. Dans ce manuscrit, une courte introduction du fonctionnement du thermostat de Nosé-Hoover est présentée.

L'approche initiale de Nosé est basée sur l'utilisation astucieuse du Lagrangien étendu. Ce Lagrangien contient des coordonnées de positions et de vitesses additionnelles, correspondant à des particules « fictives ». Dans sa méthode, Nosé introduit un terme additionnel à l'énergie cinétique du système dans le but de contrôler la température du système. Sa méthode a l'avantage de fournir des dynamiques déterministes (c'est à dire facilement reproductibles). De nos jours, il est plus commun d'utiliser pour des simulations moléculaires à température constante, un schéma de Nosé dans la formulation de Hoover, ainsi appelé thermostat de Nosé-Hoover. La formulation de Hoover introduit un coefficient thermodynamique de friction ξ dans les équations du mouvement, ce qui simplifie les équations de Nosé. Ainsi, passer du formalisme de Nosé au formalisme de Nosé-Hoover permet de réduire le nombre de variables injectées dans le lagrangien pour décrire le thermostat (passage de 3 variables à une). Les équations du mouvement deviennent ainsi :

$$\dot{r}_i = p_i / m_i \tag{1. 62}$$

$$\dot{p}_i = -\frac{\partial V(\{r_i\})}{\partial r_i} - \xi p_i \tag{1. 63}$$

$$\dot{\xi} = \left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{m_i} - \frac{L}{\beta} \right) / Q \tag{1. 64}$$

$$\dot{s}/s = \frac{d \ln s}{dt} = \xi \tag{1. 65}$$

où ξ est le degré de liberté supplémentaire qui apparaît dans les équations du mouvement, L est une valeur égale à 3N, $\beta=1/k_BT$, Q est la masse fictive associée au degré de liberté ξ, et s est une coordonnée additionnelle ajouté dans le Lagrangien par Nosé. Le terme de friction assure que l'énergie cinétique moyenne du système tend vers $\frac{3}{2} N k_B T$.

La quantité conservée par la dynamique est maintenant :

$$H_{NOSE} = \sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\{r_i\}) + \frac{\xi^2 Q}{2} + L \frac{\ln s}{\beta} \tag{1. 66}$$

Une importante implication des équations de Nosé est l'apparition du terme logarithmique (ln s) dans le Lagrangien, ce qui est nécessaire pour obtenir un découplage correct du temps. Les autres schémas qui ne possèdent pas ce terme ne permettent pas de correctement décrire l'ensemble canonique. Malgré cette grande avancée, Martyna *et al.*[42] ont démontré qu'une dynamique utilisant un simple thermostat de Nosé-Hoover n'est pas ergodique dans le cas de systèmes de basse dimensionnalité. La distribution de probabilité ainsi obtenue n'est pas celle attendue (distribution canonique). Pour de tels systèmes, l'obtention d'une distribution canonique nécessite l'utilisation d'une chaîne de thermostats successifs de Nosé-Hoover.
Les équations du mouvement pour un système de N particules couplées avec une chaîne de M thermostats de Nosé-Hoover sont données par les expressions suivantes :

$$\dot{r}_i = p_i / m_i \tag{1. 67}$$

$$\dot{p}_i = F_i - \frac{p_{\xi_1}}{Q_1} p_i \tag{1. 68}$$

$$\dot{\xi}_k = \frac{p_{\xi_k}}{Q_k}, k = 1,..,M \tag{1. 69}$$

$$\dot{p}_{\xi_1} = \left(\sum_{i=1}^{3N} \frac{p_i^2}{m_i} - Lk_B T \right) - \frac{p_{\xi_2}}{Q_2} p_{\xi_1} \tag{1. 70}$$

$$\dot{p}_{\xi_k} = \left[\frac{p_{\xi_{k-1}}^2}{Q_{k-1}} - k_B T \right] - \frac{p_{\xi_{k+1}}}{Q_{k+1}} p_{\xi_k} \tag{1. 71}$$

$$\dot{p}_{\xi_M} = \left[\frac{p_{\xi_{M-1}}^2}{Q_{M-1}} - k_B T \right] \tag{1. 72}$$

où les Q_k, k=1,...,M sont les masses des différents thermostats. Ces équations sont couplées entre elles, ainsi le premier thermostat est en équilibre avec le système étudié, le second thermostat est en équilibre avec le premier, etc…
Pour ces équations de mouvements la quantité conservée devient :

$$H_{NHC} = H(r,p) + \sum_{k=1}^{M} \frac{p_{\xi_k}^2}{2Q_k} + Lk_B T \xi_1 + \sum_{k=2}^{M} k_B T \xi_k \tag{1. 73}$$

Cette grandeur peut être par la suite utilisée pour vérifier le schéma d'intégration.

1.II.4 La dynamique moléculaire ab-initio

La dynamique moléculaire ab-initio est une dynamique moléculaire dans laquelle l'énergie potentielle V(r) est déterminée à partir de la mécanique quantique (la plupart du temps : la DFT). Ce type de dynamique moléculaire permet de prendre en compte les interactions physiques et les interactions chimiques présentes entre chaque atome du système d'étude. L'inclusion explicite des électrons et des noyaux dans ce type de dynamique rend le

traitement numérique lourd. Ces dynamiques sont ainsi restreintes à des petits systèmes (dizaines à centaines d'atomes) pour des temps totaux de simulation de l'ordre de la dizaine de picosecondes. Dans ce manuscrit, nous détaillerons les deux types de DM *ab-initio* les plus connues : la DM Born-Oppenheimer et la DM Car-Parrinello.

1.II.4.1 La dynamique moléculaire Born-Oppenheimer (BO)

Dans cette dynamique, le terme d'interaction $V(r_i)$ de l'équation (1.56) a le même sens physique que l'énergie de Kohn Sham calculée à partir de l'approximation de Born-Oppenheimer. Pour un système contenant N noyaux et n électrons, le Lagrangien d'une telle dynamique est décrit de la forme suivante :

$$L_{BO}(r^N,\dot{r}^N) = \sum_{A=1}^{N}\frac{1}{2}m_A\dot{r}_A^2 - \min_{\{\phi_i\}} E^{KS}\left[\{\phi_i;r^N\}\right] \tag{1. 74}$$

où r^N représente l'ensemble des positions des N noyaux. On rappelle que la détermination de l'énergie KS est effectuée pour des positions fixes des noyaux. La position des noyaux n'intervient plus dans l'Hamiltonien comme une variable mais comme un paramètre.

La dynamique moléculaire Born-Oppenheimer consiste donc à utiliser un propagateur classique (algorithme de Verlet) pour permettre le déplacement des atomes d'une position t à une position t+δt. A chaque pas de temps, l'énergie potentielle est calculée par DFT. Les équations du mouvement sont les suivantes (A=1,…,N):

$$F_A = m_A a_A = -\nabla_A\left[\min_{\{\phi_i\}} E^{KS}\left[\{\phi_i\};r^N\right]\right] \tag{1. 75}$$

L'équation (2.80), nous permet de calculer la force et l'accélération s'appliquant sur chaque atome. Ces données vont permettre de déterminer un nouveau jeu de positions et de vitesses pour chaque noyau au temps t+δt.

1.II.4.2 La dynamique moléculaire Car-Parrinello (CP)

L'idée de l'approche Car-Parrinello est de transformer la séparation en échelle de temps (due à la mécanique quantique adiabatique) des mouvements électroniques rapides et des longs mouvements nucléaires en une séparation suivant une échelle d'énergie (de la mécanique classique adiabatique). Ainsi, le problème des deux composantes quantique/classique est réduit en un problème de deux composantes purement classiques à deux échelles d'énergies différentes[43].

Car et Parrinello ont déterminé une classe de Lagrangiens qui décrit l'énergie d'un système selon l'équation suivante[44] :

$$L_{CP} = \sum_{A=1}^{N} \frac{1}{2} m_A \dot{r}_A^2 + \sum_{i=1}^{n} \frac{1}{2} \mu_i \left\langle \dot{\phi}_i \middle| \dot{\phi}_i \right\rangle - \left\langle \phi_0 \middle| \hat{H}_{él} \middle| \phi_0 \right\rangle + \underbrace{\sum_{i=1}^{n} \sum_{j=1}^{n} \Lambda_{ij} \left(\left\langle \phi_i \middle| \phi_j \right\rangle - \delta_{ij} \right)}_{\text{Contraintes}} \quad (1.76)$$

L'énergie cinétique est représentée par les deux premiers termes de l'équation (1.76) et l'énergie potentielle par le troisième terme. Une énergie de contrainte due à la conservation d'orthonormalité des orbitales ϕ_i est également présente dans l'équation du Lagrangien. Les équations du mouvement correspondantes sont obtenues à partir des équations d'Euler-Lagrange (équations utilisées en physique classique), aussi bien pour les positions nucléaires que pour les orbitales.

$$m_A \ddot{r}_A(t) = -\frac{\partial}{\partial r_A} \left\langle \phi_0 \middle| \hat{H}_{él} \middle| \phi_0 \right\rangle + \frac{\partial}{\partial r_A} \{contraintes\} \quad (1.77)$$

$$\mu_i \ddot{\phi}_i(t) = -\frac{\partial}{\partial \phi_i^*} \left\langle \phi_0 \middle| \hat{H}_{él} \middle| \phi_0 \right\rangle + \frac{\partial}{\partial \phi_i^*} \{contraintes\} \quad (1.78)$$

Le terme μ_i (= μ) est appelé « masse fictive ». Il représente le paramètre d'inertie associé aux degrés de liberté des orbitales.

Selon les équations du mouvement Car-Parrinello, les noyaux évoluent dans le temps à une température instantanée, physique et proportionnelle à $\sum_A m_A \dot{r}_A^2$, tandis que la température fictive proportionnelle à $\sum_i \mu_i \left\langle \dot{\phi}_i \middle| \dot{\phi}_i \right\rangle$ est associée aux degrés de liberté électroniques. Une faible température électronique conduit à un système électronique proche de son minimum instantané en énergie $\min_{\{\phi_i\}} \left\langle \phi_0 \middle| \hat{H}_{él} \middle| \phi_0 \right\rangle$, c'est à dire proche de la surface exacte de Born-Oppenheimer. La fonction d'onde de l'état fondamental optimisé pour une configuration initiale doit rester proche de son état fondamental durant l'évolution du temps en conservant une température fictive suffisamment basse.

Les mouvements nucléaires et électroniques sont séparés de manière telle que le sous-système électronique reste froid même pour des longs temps de simulation mais dispose d'une température suffisante pour pouvoir suivre instantanément le mouvement nucléaire. Cette séparation peut être accomplie en dynamique classique non linéaire en découplant les deux sous-systèmes et l'évolution du temps adiabatique. Ceci n'est réalisable que si les spectres de puissance découlant ne se recouvrent pas dans le domaine des fréquences, pour que les transferts d'énergie entre les noyaux chauds et les électrons froids deviennent pratiquement

impossibles dans une échelle de temps pertinente. La fiabilité de cette dynamique dépend donc du choix de cette constante μ, laquelle à une influence directe sur le pas de temps δt. Plus cette constante μ est petite, plus le pas de temps choisi est petit. Ainsi comme dans toute dynamique, il faut choisir le δt le plus grand possible tout en gardant une constante μ petite, pour assurer la pertinence des résultats obtenus.

La méthode Car-Parrinello permet donc un traitement classique du mouvement des électrons. A chaque pas de dynamique, les électrons et les noyaux sont propagés par des forces calculées via l'équation de Newton. Le traitement numérique se contente d'opérations basiques contrairement à la méthode BO où un calcul auto-cohérent de la fonction d'onde est nécessaire à chaque pas de temps. Le temps de calcul nécessaire pour chaque pas de temps est ainsi plus faible en dynamique CP qu'en dynamique BO. En revanche, le pas de temps est quand à lui sensiblement supérieur en dynamique BO qu'en dynamique CP.

1.II.4.3 Le code de calcul CPMD

Le code CPMD[45] est un code de dynamique moléculaire basé sur l'approche Car-Parrinello utilisant des ondes planes comme fonctions de bases (il permet aussi de faire du BO si nécessaire). La méthode DFT et l'approximation des pseudopotentiels sont utilisées pour calculer l'énergie électronique du système. Les calculs peuvent être effectués dans différents ensembles thermodynamiques (NVE, NVT, etc..). Dans l'ensemble NVT, le thermostat par défaut est une chaine de deux thermostats de Nosé-Hoover, ce qui permet d'effectuer une dynamique ergodique.

1.II.5 La dynamique moléculaire classique

La dynamique moléculaire classique est une dynamique moléculaire dans laquelle le potentiel V(r) est déterminé à partir d'un champ de force classique. Contrairement à la dynamique *ab-initio*, ce type de dynamique moléculaire ne permet pas de correctement modéliser la réactivité chimique puisque qu'aucune description explicite des électrons n'est prise en compte. La modélisation des interactions physiques dépend quand à elle du champ de forces choisi. Ces dynamiques étant peu coûteuses en temps de calcul, elles permettent d'effectuer des simulations sur de gros systèmes (plusieurs milliers d'atomes) avec un temps de dynamique total pouvant aller de la nanoseconde à la microseconde.

1.II.5.1 Champ de force

Un champ de forces découle d'un modèle qui permet de décrire la structure de l'énergie potentielle d'un système de particules. La forme fonctionnelle de base d'un champ de force

comprend des termes intra-moléculaires (liaisons entre atomes) lorsque le système est composé de molécules et des termes inter-atomiques (termes non-covalents) qui décrivent les interactions physiques (électrostatique, Van der Waals (vdw)). L'énergie totale dans un champ de force est additive et peut s'exprimer sous la forme suivante : $E_{totale} = E_{intra\text{-}moléculaire} + E_{inter\text{-}atomique}$

où $E_{intra\text{-}moléculaire} = E_{liaison} + E_{angle} + E_{angle\text{-}dihédral}$ et $E_{inter\text{-}atomique} = E_{électrostatique} + E_{vdw}$.

Les termes de liaison et d'angle sont modélisés par des oscillateurs harmoniques (le plus souvent) ou des potentiels de Morse. Le terme d'angle dihedral n'est pas toujours incorporé dans la simulation et est très variable. Les termes inter-atomiques sont les plus coûteux en temps de calcul puisqu'ils sont nombreux. L'un des choix les plus courant est de limiter les interactions aux énergies de paires. Le terme électrostatique est défini par une interaction Coulombienne. Le terme d'énergie de Van der Waals (vdw) peut être exprimé de nombreuses façons, dont la plus générale est le potentiel de Lennard-Jones décrit tel que :

$$E_{LJ} = \sum_{i<j} 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \quad (1.79)$$

où ε et σ sont les paramètres du potentiel de Lennard Jones. La partie en puissance 12 est la partie répulsive à courte distance et la partie en puissance 6 est la partie attractive à longue portée du potentiel. Des améliorations des champs de forces sont possibles (notamment en milieu condensé) par l'introduction de termes de polarisation. L'inclusion de ces termes implique par conséquence une augmentation des temps de calculs, ce qui rend leurs usages moins courants.

1.II.5.2 Les conditions limites périodiques

Les conditions limites périodiques illustrées sur la figure 1.2 sont principalement utilisées en phase condensée. Ces conditions permettent d'éviter des effets de bords qui affectent les résultats en répliquant la cellule de simulation dans les 3 coordonnées de l'espace. Ainsi un atome quittant la cellule de simulation est directement remplacé par un autre qui entre de l'autre côté de la boite.

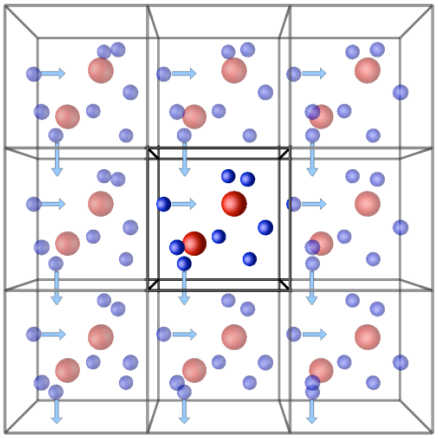


Figure 1.2 *: conditions périodiques. La cellule centrale est répliquée dans les trois dimensions de l'espace. Une particule i possède donc une infinité d'images.*

Dans ce type de calcul, les interactions de courtes et longues portées peuvent être distinguées. Une interaction est dite de courte portée si sa portée spatiale diminue plus vite que r^{-4} (cas de la répulsion, des interactions de Van der Waals, etc.). Afin de réduire le nombre de paires d'atomes pris en compte dans le calcul (ce qui permet ainsi de réduire les temps de calculs), les interactions de courte portée sont tronquées par un rayon de coupure, lequel est souvent pris comme étant égal au plus petit vecteur de la cellule de simulation divisé par deux.

Les interactions de longues portées sont définies cette fois ci par une portée spatiale qui ne diminue pas plus vite que r^{-4} (cas des interactions charge-charge en r^{-1} et dipôle-dipole en r^{-3}). Leurs portées sont alors plus grandes.

L'interaction charge-charge peut être décrite par un potentiel périodique dont la forme est la suivante :

$$V^{zz} = \frac{1}{2}\sum_n{}' \left(\sum_{i=1}^{N}\sum_{j=1}^{N} z_i z_j \left| r_{ij} + n \right|^{-1} \right) \qquad (1.80)$$

dans laquelle, les termes z_i et z_j représentent les charges des particules i et j. Ainsi, on retrouve l'expression de l'énergie coulombienne si n=0. Pour simplifier l'écriture de cette équation, le facteur $4\pi\varepsilon_0$ a été omis. Ainsi les valeurs des charges répertoriées sont en unités atomiques. L'utilisation des conditions périodiques implique qu'une particule i située à une position r_i dans la boîte de référence (n=0) correspond à une infinité d'images situées dans des boites images et repérées par les coordonnées r_i+n où n = (n_xL_x, n_yL_y, n_ZL_Z) et n_x, n_y et n_z sont des entiers. La somme à travers n effectuée dans l'équation (1.80) permet ainsi de tenir compte des particules images en sommant sur toutes les cellules images. Le premier terme de cette somme, n=0 correspond à la cellule unitaire centrale, le second terme, n=L (dans le cas d'une cellule unitaire cubique) correspond au six boites images les plus proches de la boite centrale n=(±L,0,0), n=(0,±L,0), n=(0,0,±L), etc. Le vecteur n reflète la forme de la cellule de

simulation. Le prime indexé à cette somme indique que i ne peut pas être égal à j lorsque n vaut 0.

L'augmentation de la valeur de n dans cette somme (ce qui est représenté sur la figure 1.3) permet ainsi de construire un système quasiment infini, lequel est inclus dans une couche sphérique.

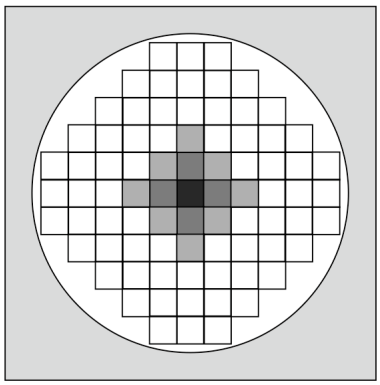


Figure 1.3 *: Construction d'un système de cellules périodiques. Chaque carré représente une cellule. La cellule noircie illustre la cellule centrale du système.*

Lorsque cette approche de couche sphérique est adoptée, la nature du milieu entourant cette sphère doit être spécifiée, en particulier sa permittivité relative (constante diélectrique) ε_S. Les valeurs des interactions charge-charge dans le cas où cette sphère est entourée par un bon conducteur tel qu'un métal ($\varepsilon_S = \infty$) et dans le cas où cette même sphère est entourée par du vide ($\varepsilon_S = 0$) sont différentes mais liée par l'équation suivante (dans le cas d'une cellule unitaire cubique de coté L) :

$$V^{zz}(\varepsilon_S = \infty) = V^{zz}(\varepsilon_S = 1) - \frac{2\pi}{3L^3}\left|\sum_{i=1}^{N} z_i r_i\right|^2 \qquad (1.81)$$

Ainsi, le calcul de l'interaction charge-charge peut si il est nécessaire être effectué dans le vide.

Le calcul d'interaction charge-charge proposé par la sommation (1.10) pose cependant de sérieux problèmes. Sa convergence est relativement lente et dans certains cas incertaine. L'une des solutions à ce problème consiste à utiliser une autre technique de sommation, comme celle proposé par P. P. Ewald [46].

1.II.5.3 Sommation d'Ewald

Cette méthode permet de sommer les interactions entre une particule et toutes ses images périodiques. Le principe de cette méthode est de séparer le terme 1/r du potentiel électrostatique en un terme à courte portée calculé dans l'espace réel et un terme de longue portée qui pour sa part est calculé dans l'espace réciproque (espace de Fourier). Cette

démarche permet de substituer une série qui converge lentement en une somme de deux séries, qui convergent plus rapidement.

La partie à courte portée, représentée dans la figure 1.4.a, est établie en ajoutant au potentiel électrostatique une distribution de charge diffuse entourant chaque particule i de charge z_i. Cette distribution de charge est représentée par une distribution gaussienne de même intensité et de signe opposé à celle de la particule i, laquelle permet ainsi d'écranter chaque charge z_i présente sur chaque particule i. Dans ce cas, le potentiel électrostatique dû à la particule i est exclusivement dû à la fraction de z_i qui n'a pas été écrantée. A longue distance cette fraction tend rapidement vers 0. La distribution de charge entourant la particule i est une gaussienne de largeur $\sqrt{2/\alpha}$ définie par l'expression suivante :

$$\rho(r) = z_i\left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{3/2}\exp(-\alpha r^2) \qquad (1.82)$$

où α est un paramètre qui contrôle la distribution gaussienne, α^{-1} est égal à la largeur à mi-hauteur. L'énergie électrostatique découlant de la partie à courte portée s'écrit sous la forme suivante :

$$V_{short} = \frac{1}{2}\sum_{i\neq j}^{N} z_i z_j erfc\left(\sqrt{\alpha} r_{ij}\right)/r_{ij} \qquad (1.83)$$

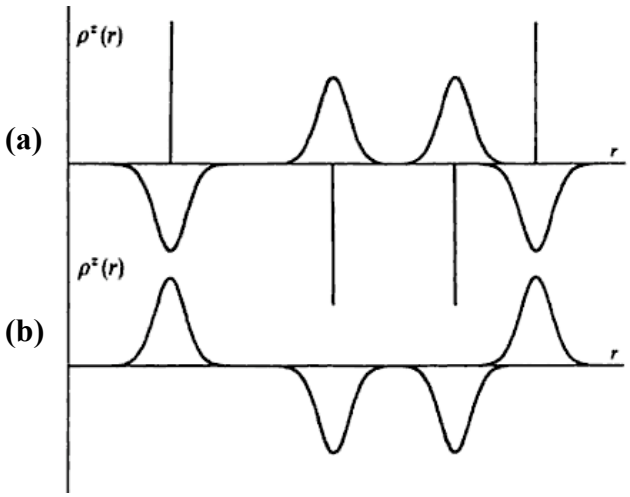


***Figure 1.4** : Distribution des charges dans la sommation d'Ewald. (a) : point de charge original plus la distribution d'écrantage. (b) distribution de compensation.*

La partie à longue portée est quant à elle obtenue en introduisant une distribution de charge gaussienne de compensation, opposée à la précédente et donc la contribution est calculée dans l'espace réciproque du réseau cubique (cf. figure 1.4.b). Son énergie électrostatique est donné par :

$$V_{long} = \frac{1}{2V}\sum_{k\neq 0}\frac{4\pi}{k^2}\left|\rho(\vec{k})\right|^2 \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) \tag{1. 84}$$

avec :

$$\rho(\vec{k}) = \sum_{i=1}^{N} z_i \exp(i\vec{k}\,\vec{r}_i) \tag{1. 85}$$

Comme nous l'avons vu précédemment, dans un système coulombien périodique, la forme de l'énergie dépend de la nature des conditions aux limites à l'infini. Dans l'équation (1.84), la contribution à l'énergie pour k=0 n'est pas calculée, ce qui revient à considérer que le système est plongé dans un milieu de constante diélectrique infinie (c'est à dire un conducteur parfait).

Il reste cependant à corriger l'énergie de la partie à longue portée en retirant de celle ci un terme dit « d'auto-interaction ». Ce terme dû à l'interaction entre la charge localisée au centre de la gaussienne et la distribution de charge gaussienne de compensation est exprimé de la façon suivante :

$$V_{self} = \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{1/2}\sum_{i=1}^{N} z_i^2 \tag{1. 86}$$

La contribution électrostatique totale dans le cas d'un système électriquement neutre peut maintenant s'écrire comme la somme des équations (1.83), (1.84) et (1.86) :

$$V^{zz} = V_{short} + V_{long} + V_{self} \tag{1. 87}$$

Pour un système chargé, ce qui est le cas dans certaines de nos études, un terme de charge U_c est à introduire[47]:

$$U_c = \frac{1}{8\varepsilon_0 V\alpha^2}\left|\sum_{i}^{N} z_i\right|^2 \tag{1. 88}$$

Ce chapitre est une courte description des méthodes de calcul que nous utilisons dans nos simulations. Lors de la première section, nous avons introduit la méthode DFT. Celle-ci nous permet dans le cas de nos simulations de dynamique *ab-initio* de type Car-Parrinello, de calculer l'énergie minimale de nos systèmes pour le premier pas de temps.

En seconde partie, nous présentons les dynamiques moléculaires classiques et *ab-initio* dont la dynamique Car-Parrinello. Dans toutes nos simulations, une chaîne de thermostat de Nosé Hoover ainsi qu'un propagateur classique décrit par l'algorithme Verlet Vitesse ont été utilisés, lesquels ont été décrits dans la seconde partie de ce chapitre.

Bibliographie :

1 Stefan, Sitzungsberichte der mathematisch-naturwissenschaftlichen classe der kaiserlichen Akademie der Wissenschaften **79**, 391 (1879); L. Boltzmann, Annalen der Physik und Chemie **22**, 291 (1884).

2 M. Planck, Ann. Physik **309**, 553 (1901).

3 A. Einstein, Ann. Physik **17**, 132 (1905).

4 L. de Broglie, Thèse de la faculté des Sciences de Paris (1924).

5 E. Schrödinger, Ann. Physik **79**, 361 (1926).

6 E. Schrödinger, Mémoires sur la mécanique ondulatoire, Paris (1933).

7 M. Born and J. R. Oppenheimer, Ann. Physik **84**, 457 (1927).

8 W. Kohn, Reviews of Modern Physics **71** (1999).

9 W. Kohn and L. J. Sham, Phys. Rev. **140**, A1133 (1965).

10 R. G. Parr and W. Yang, Annu. Rev. Phys. Chem. **46**, 701 (1995).

11 D. M. Ceperley and B. J. Ader, Phys. Rev. Lett. **45**, 566 (1980).

12 S. H. Vosko, L. Wilk, and M. Nusair, Can. J. Phys. **58**, 1200 (1980).

13 J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **45**, 13244 (1992).

14 A. D. Becke, Phys. Rev. A **38**, 3098 (1988).

15 M. Filatov and W. Thiel, Mol. Phys. **91**, 847 (1997).

16 J. P. Perdew, Electronic Structure of Solids, P. Ziesche, H. Eschrig (eds.) Akademie Verlag, Berlin (1991).

17 N. C. Handy, D. L. Tozer, G. J. Laming, C. W. Murray, and R. D. Amos, Isr. J. Chem. **33**, 331 (1993).

18 J. P. Perdew and Y. Wang, Phys. Rev. B **33**, 8822 (1986).

19 C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr, Phys. Rev. B **37**, 785 (1992).

20 J. P. Perdew, J. A. Chevary, S. H. Vosko, K. A. Jackson, M. R. Pederson, D. J. Singh, and C. Fiolhais, Phys. Rev. B **46**, 6671 (1992).

21 J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, Phys. Rev. Lett. **77**, 3865 (1996).

22 D. Feller and E. R. Davidson, Rev. Comput. Chem. **1**, 1 (1990).

23 T. Helgaker and P. R. Taylor, Modern Electronic structure Theory, Part II, Yarkony, D. R., (ed), World Scientific, Singapore (1995).

24 F. Bloch, Z. Physik **52**, 555 (1928).

25 H. J. Monkhort and J. D. Pack, Phys. Rev. B **13**, 5188 (1976).

26 U. Von Barth and C. D. Gellat, Phys. Rev. B **21**, 2222 (1980).

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

28 D. R. Hamann, M. Schluter, and C. Chiang, Phys. Rev. Lett. **43**, 1494 (1979).

29 G. B. Bachelet, D. R. Hamann, and M. Schluter, Phys. Rev. B **26**, 4199 (1982).

30 N. Troullier and J. L. Martins, Phys. Rev. B **43**, 8861 (1991).

31 D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **41**, 7892 (1990).

32 C. W. Gear, Report ANL, 7126, Argonne National Laboratory (1966); C. W. Gear, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1971).

[33] L. Verlet, Phys. Rev. **159**, 98 (1967); L. Verlet, Phys. Rev. **165**, 201 (1968).
[34] M. P. Allen and D. J. Tildesley, Oxford University Press Inc., New York (1987).
[35] G. Dahlquist and A. Björk, Prentice-Hall, Englewood Cliffs, NJ (1974).
[36] R. W. Hockney, Methods comput. Phys. **9**, 136 (1970).
[37] W. C. Swope, H. C. Andersen, P. H. Berens, and K. R. Wilson, J. chem. Phys. **76**, 637 (1982).
[38] M. Salanne, Thèse de doctorat de l'université Paris VI, Paris ((2006)).
[39] H. C. Andersen, J. chem. Phys. **72**, 2383 (1980).
[40] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. Van Gunsteren, A. Dinola, and J. R. Haak, J. Chem. Phys. **81**, 3684 (1984).
[41] S. Nosé, J. chem. Phys. **81**, 511 (1984); S. Nosé, Mol. Phys. **52**, 255 (1984); W. G. Hoover, Phys. Rev. A **31**, 1695 (1985); D. Frenkel and B. Smit, Academic Press (1996).
[42] G. J. Martyna, M. L. Klein, and M. Tuckerman, J. chem. Phys. **97**, 2635 (1992).
[43] D. Marx and J. Hutter, John von Neumann Institute for Computing, Jülich, NIC Series **1**, 301 (2000).
[44] R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).
[45] J. Rosenqvist, P. Persson, and S. Sjöberg, Langmuir **18**, 4598 (2002).
[46] P. Ewald, Ann. Physik **64**, 253 (1921).
[47] T. Matthey, Plain Ewald and PME (2005).

Chapitre 2

L'ion Uranyle en solution

Sommaire

2.1 INTRODUCTION 39
2.2 SIMULATIONS EFFECTUEES 42
2.2.1 Construction des boites de simulation 42
2.2.2 Code et paramètres de Calculs 44
2.3 STRUCTURE : PREMIERE ET SECONDE SPHERES DE SOLVATATION 45
2.3.1 Fonction de distribution radiale 45
2.3.2 Nombre de coordination 47
2.4 MECANISME D'ECHANGE DES MOLECULES D'EAU 50
2.5 PROPRIETES ELECTRONIQUES DE L'ION URANYLE ET DES MOLECULES D'EAU 52
2.5.1 Fonctions de Wannier 52
2.5.2 Moment dipolaire. 55
2.5.3 Polarisabilité 59
BIBLIOGRAPHIE : 61

2.1 Introduction

L'ion uranyle (U^{VI}) à la propriété d'être très mobile en solution contrairement à son espèce réduite (uranium IV), ce qui en fait un polluant important. Pour tenter de limiter une possible pollution causée par cet ion, il est important d'étudier ses propriétés physico-chimiques.

Le diagramme de spéciation de l'uranium illustré sur la figure 2.1 montre que l'ion uranyle libre (UO_2^{2+}) est la forme largement majoritaire en solution jusqu'à pH=4.

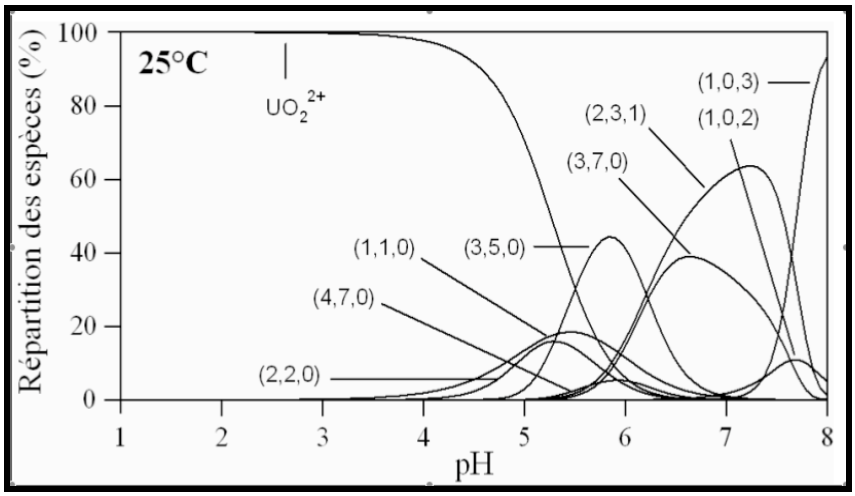


***Figure 2.1** : Diagramme de spéciation de l'uranium. Les espèces notées (a,b,c) sont de formule brute $[(UO_2)_a(OH)_b(CO_3)_c]^{2(a-c)-b+}$. [U] = 6.10-5 mol/L, force ionique 0,5 mol/L ($NaClO_4$), pression atmosphérique, précipitation exclue.*

De nombreuses études ont été menées sur les propriétés structurales de cet ion en solution aqueuse (dont le pH est inférieur à 4) utilisant aussi bien des techniques expérimentales[1-8] que théoriques[3,9-12]. A ma connaissance, toutes les études expérimentales présentes actuellement dans la littérature ont été effectuées au moyen de quatre techniques : la diffraction des rayons X[5], la diffusion de rayons X (RX) à hautes énergies[1,2], la spectroscopie EXAFS[3,4,6,8] et la résonance magnétique nucléaire (RMN)[2]. Toutes ces techniques hormis la RMN, apportent des informations sur les distances moyennes entre l'ion uranyle et les molécules d'eau ou ions avoisinants ainsi que sur le nombre de coordination de l'atome d'uranium. La RMN quant à elle permet d'obtenir une information sur le nombre de coordination. Dans l'étude de 1983 d'Aberg *et al.*[5], la diffraction des RX permet de déterminer les distances moyennes U-O et la RMN, le nombre de coordination de l'ion uranyle. Dans cette étude, l'ion uranyle ainsi que ses deux premières couches de solvatation ont été caractérisées. L'ion uranyle est décrit comme un ion linéaire O_{yl}=U=O_{yl} dont la distance U-O_{yl} est de 1,70(2) Å. Son nombre de solvatation est déterminé à 4,9. Sa première sphère de solvatation est décrite comme comportant en moyenne 5 molécules d'eau situées à une distance U-O_I de 2,42(1) Å de l'atome d'uranium. Sa seconde sphère de solvatation contient 14 molécules d'eau à une distance moyenne U-O_{II} de 4,37 Å. Dans cette étude, les distances moyennes U-O_{yl} et U-O_{II} obtenues ont été sous-estimées. De plus, des récentes études basées sur la diffusion des RX (Soderholm *et al.*[2] ; Neuefeind *et al.*[1]) ou la spectroscopie EXAFS (Allen *et al.*[6] ; Den Auwer *et al.*[3,8] ; Hennig *et al.*[4]) apportent des résultats plus précis pour les longueurs de liaisons impliquées dans le complexe d'uranium. La distance de l'ion uranyle a ainsi été déterminée expérimentalement à 1,76 Å par Allen *et al.*[6] en 1997 et Hennig *et al.*[4] en 2005, à 1,77±0.02 Å par Den Auwer *et al.*[3,8] en 2003 et à 1,76(6) Å par Neuefeind *et al.*[1] en 2004 et Soderholm *et al.*[2] en 2005.

En solution aqueuse, la composition des sphères de solvatation de l'ion uranyle dépend de la force ionique, de la nature des ions présents en solution et du pH.

Expérimentalement, l'obtention du complexe d'uranyle libre $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ s'effectue en dissolvant un sel d'uranium en solution aqueuse. Toutes les études précédemment citées sont en accord sur la structure de la première sphère de solvatation de cet ion. Celle-ci est composée de 5 molécules d'eau, lesquelles sont localisées à une distance de 2,42±0.02 Å de l'atome d'uranium. La seconde sphère de solvatation de l'ion uranyle est peu ou mal caractérisée par EXAFS. En effet cette technique ne donne des informations fiables que pour la première sphère de solvatation (les distances interatomiques supérieures à 4-5 Å ne peuvent être détectées précisement par cette méthode). A ma connaissance, la seule technique expérimentale qui permet de caractériser précisément la seconde sphère de solvatation est la diffusion des rayons X à haute énergie (HEXS). Ainsi Soderholm *et al.*[2] et Neuefeind *et al.*[1] ont déterminé une seconde sphère de solvatation composée de 14 molécules d'eau à une distance moyenne de 4,5 Å de l'ion uranium.

Pour compléter ces études dans le domaine de la détermination de la structure du complexe d'uranyle libre et pour appuyer les résultats expérimentaux, des calculs théoriques ont également été réalisés avec différentes méthodes de calculs : des calculs de DFT statique, des calculs QM/MM[12] et des calculs de dynamique moléculaire *ab-initio* ou classique. Siboulet *et al.*[11] ainsi que Hay *et al.*[13] ont tous deux réalisé des calculs de DFT statique en utilisant le code Gaussian. Ce type de calcul a l'avantage de correctement localiser la densité électronique autour des atomes d'uranium et d'oxygène, ce qui permet d'étudier les transferts de charge entre ces atomes. Cette méthode lourde en temps de calcul est contrainte à de petits systèmes d'études. Des petits clusters d'une dizaine d'atomes sont généralement utilisés. Ainsi peu d'atomes peuvent être décrits de manière explicite. Siboulet *et al.*[11] utilisent dans leur étude un système où l'uranyle et ses deux premières sphères de solvatation sont explicitement décrits tandis que Hay *et al.*[13] se contentent de décrire explicitement l'uranyle et sa première sphère de solvatation. Dans les deux cas, les autres molécules d'eau qui représentent le solvant sont modélisées par un milieu continu polarisable (PCM). Ces calculs ne tiennent pas compte non plus de l'effet de la température, puisqu'ils sont effectués à 0 K. Les calculs de dynamique moléculaire permettent quant à eux de prendre en compte les effets explicites de tout le solvant ainsi que de la température, ce qui améliore la modélisation du système réel. Les travaux de Bülh *et al.*[10] et Nichols *et al.*[9] effectués par dynamique moléculaire Car-Parrinello à des températures de 300K ont permis de caractériser finement l'uranyle et ses deux premières sphères de solvatation. Dans leur étude, Nichols *et al.*[9] utilisent des boites de simulation qui contiennent un ion uranyle et 64 ou 128 molécules d'eau. Des simulations de dynamique classique ont également été effectuées, lesquelles permettent de considérer des plus grands systèmes d'étude contenant des milliers d'atomes. Cependant elles nécessitent l'utilisation d'un potentiel d'interaction classique pour chaque atome (ou paire d'atomes) du système. Actuellement, deux potentiels classiques non polarisables ont été créés pour l'ion uranyle dans l'eau : le potentiel de Hagberg[12] et le potentiel de Guilbaud[14], ce dernier étant le plus utilisé.

Les simulations que nous détaillons dans ce chapitre ont pour but d'étudier par dynamique moléculaire Car-Parrinello les données structurales des première et seconde sphères de solvatation de l'uranyle. Ceci nous permettra de valider nos paramètres de calcul pour l'étude de l'interaction de l'ion uranyle solvaté avec une surface de gibbsite. Les mécanismes d'échange entre molécules d'eau sont également présentés ainsi qu'une étude de l'effet de l'ion uranyle sur la polarisation des molécules d'eau des premières sphères de solvatation.

2.2 Simulations effectuées

Afin d'étudier les paramètres structuraux de l'ion uranyle en solution, nous avons choisi d'effectuer trois différents types de simulations de dynamique moléculaire Car-Parrinello dont les boîtes et paramètres de calcul diffèrent de l'une à l'autre. Lors de cette partie, nous présenterons en premier lieu les différentes boites de simulations utilisées puis nous détaillerons les paramètres de calculs.

2.2.1 Construction des boites de simulation

Toutes les boites de simulation ont été construites à partir de boites d'eau de densité égale à celle de l'eau pure (1kg/m^3). Le procédé que nous avons utilisé pour la construction des boites de simulation peut être décrit de la manière suivante :

1) La première étape consiste à construire une boite d'eau qui sert de point de départ à la construction d'une boite de simulation dans laquelle l'ion uranyle sera introduit. Cette boite d'eau de départ comportant un nombre N de molécules d'eau est construite à partir d'une boite composée d'une seule molécule d'eau et de densité égale à 1 kg/m^3. Cette dernière est reproduite $\sqrt[3]{N}$ fois sur les trois direction de l'espace (x,y et z) afin de construire un système cubique de N molécules d'eau avec un paramètre de maille résultant égal à :

$$a = \sqrt[3]{\frac{NM_{H_2O}}{\rho N_a}} \qquad (2.\ 1)$$

où N_a est le nombre d'Avogradro, ρ est la masse volumique de l'eau pure (1kg/m^3) et M_{H2O} est la masse molaire de l'eau pure (≈ 18.10^{-3} kg/mol). Nous avons choisi de construire deux tailles de boites d'eau différentes afin d'étudier les effets causés par la taille de la boite de simulation sur la structure de l'ion uranyle solvaté. Les deux boites d'eau ainsi construites contiennent chacune 32 et 64 molécules d'eau, elles ont des paramètres de maille respectifs de 9,90 et 12,42 Å.

2) La seconde étape consiste à équilibrer les boites d'eau préalablement construites. Equilibrer un tel système consiste à faire converger son énergie potentielle vers l'énergie potentielle d'équilibre (laquelle est dépendante de la température), par la

variation des positions des particules qui constituent le système. Afin d'obtenir une position d'équilibre, nous avons effectué tout d'abord un calcul de dynamique moléculaire classique sur chacune des boites d'eau. Les potentiels classiques TIP3P et SPC/E sont bien adaptés à la réalisation de cette étape. Ils décrivent très bien la structure de l'eau et permettent d'effectuer ces calculs rapidement.

3) La suite de notre méthode de construction consiste à remplacer une ou plusieurs molécule(s) d'eau par un ion uranyle. Une dynamique moléculaire de type Car-Parrinello est ensuite effectuée pour équilibrer ce nouveau système. Lors de cette phase d'équilibration, les premiers calculs nécessitent l'emploi de petits pas de temps (nous avons choisi un pas de temps de 3 ua), et des grandes masses fictives pour les électrons (nous avons choisi une masse fictive de 1000 ua). Cette valeur élevée de la masse fictive a été utilisée sur un temps très court de simulation pour que l'énergie du système reste proche de la surface d'énergie de Born-Oppenheimer.

Les deux boites de simulations appelées système 1 et 2 sont détaillées dans le tableau 1.

	Paramètre de maille a	Système final
Système 1 (Fig. 2.2.a)	9,90 Å	1 ion UO_2^{2+} + 31 H_2O
Système 2 (Fig. 2.2.b)	12,42 Å	1 ion UO_2^{2+} + 61 H_2O

Tableau 2.1 : Description de deux différentes boites de simulations.

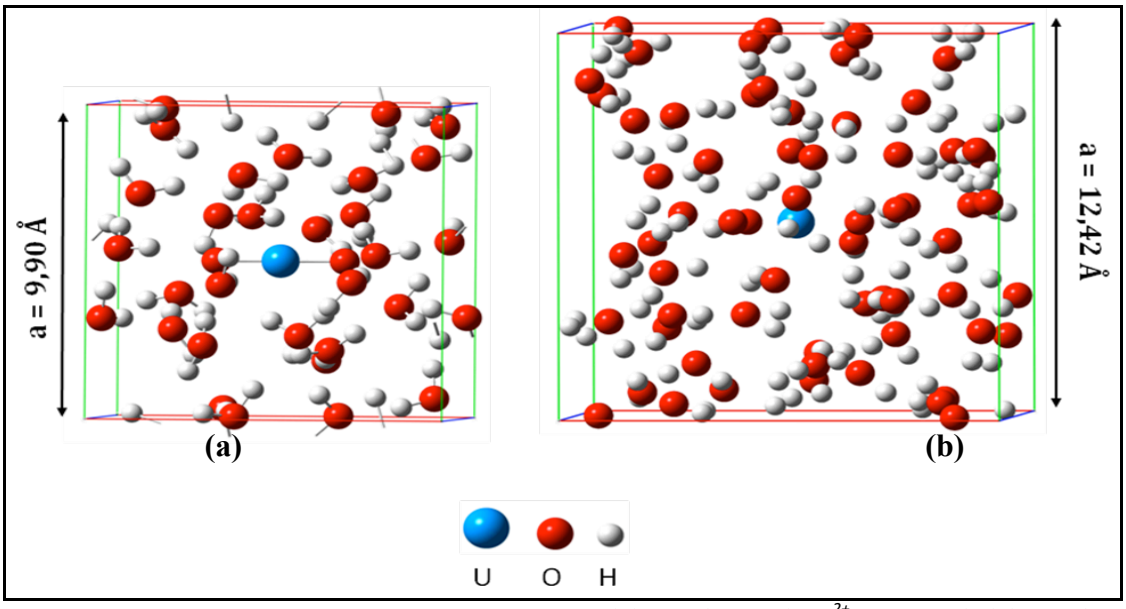


Figure 2.2 *: illustration des deux boites de simulations ; (a) : système 1 (UO_2^{2+} + 31 H_2O), (b) : système 2 (UO_2^{2+} + 61 H_2O).*

Le premier système (système 1) illustré dans la Fig. 2.2.a, est composé d'un ion uranyle et 31 molécules d'eau. Le second système (système 2) représenté par la Fig. 2.2.b, est quant à lui constitué d'un ion uranyle et 61 molécules d'eau.
Ainsi, nous avons fabriqué deux différentes boites de simulation, lesquelles représentent chacune un point de départ (positions initiales). Avant d'effectuer une simulation, il reste à choisir un code de calcul et un jeu de paramètres approprié, ce que nous détaillons dans la section suivante.

2.2.2 Code et paramètres de Calculs

Le code de calcul choisi pour effectuer nos différentes simulations est le code CPMD (Car-Parrinello Molecular Dynamics), lequel utilise la méthode DFT basée sur une base d'ondes planes pour déterminer la densité électronique. La dynamique moléculaire utilisée dans le code CPMD nous permet de traiter de manière explicite le solvant et de considérer les effets de la température dans nos simulations, chose qui ne sont pas prises en compte dans un calcul de DFT statique. Dans cette section, nous avons testé les résultats de simulations utilisant deux différentes formes de fonctionnelles d'échange corrélation : BLYP et PBE.

Les deux premières simulations utilisent le système 1 comme point de départ. Nous avons décidé d'utiliser une petite boite lors de la comparaison des paramètres de calculs pour réduire les temps de calculs (cf. tableau 2.2). Une première simulation (simulation A) est effectuée en utilisant une fonctionnelle d'échange corrélation de type PBE et une énergie de coupure optimisée de 70 Ry. Les autres paramètres de calcul sont ceux utilisés par Bülh *et al.*[10]. La seconde simulation (simulation B) utilise la totalité des paramètres de calcul de Bülh *et al.*[10]. Celui-ci utilise une fonctionnelle BLYP et un rayon de coupure de 80 Ry.
La dernière simulation (appelée simulation C) est quasiment semblable à la simulation A. Elle utilise le système 2 (1 ion uranyle et 61 molécules d'eau) comme point de départ. Seul la taille de la boite de calcul change entre ces deux simulations. La comparaison entre ces deux simulations A et C permet d'analyser les effets dus à la taille de la boite sur les résultats des simulations.
Le détail des paramètres de calcul de chaque simulation A, B et C figure dans le tableau 2.

	Système	Paramètre de maille a	Fonctionnelle d'échange-corrélation	Energie de coupure	Pseudopotentiel
Simulation A	Système 1	9,90 Å	PBE	70 Ry	TM
Simulation B	Système 1	9,90 Å	BLYP	80 Ry	TM
Simulation C	Système 2	12,42 Å	PBE	70 Ry	TM

Tableau 2.2 : détail des paramètres de calculs pour chaque simulation. Le système 1 est composé d'un ion UO_2^{2+} et de 31 molécules H_2O. Le système 2 est composé d'un ion UO_2^{2+} et de 61 molécules H_2O.

Chacune des simulations A, B et C utilise des pseudopotentiels pour les atomes d'uranium, d'oxygène et d'hydrogène de type Troullier-Martins (TM), une masse fictive de 600 ua et un pas de temps de 5 ua (soit 0,121 fs). Les configurations de valence pour les 3 pseudopotentiels sont respectivement décrites par $6s^2$ $6p^6$ $7s^2$ $5f^3$ $6d^1$ pour l'atome d'uranium, $2s^2$ $2p^4$ pour chacun des atomes d'oxygène et $1s^1$ pour les atomes d'hydrogène. Chaque dynamique est effectuée dans un ensemble NVT où la température du système est contrôlée par une chaine de deux thermostats de Nosé-Hoover à 350 K.

Les trois simulations A, B et C ont été effectuées sur des temps totaux respectifs de dynamique de 17,6, 18,1 et 10,4 ps. Ces temps incluent un temps d'équilibration de 2,0 ps. Les effets de la fonctionnelle d'échange-corrélation, les effets de la taille de la boite et les paramètres structuraux de l'ion uranyle sont présentés et discutés lors de la prochaine section.

2.3 Structure : Première et seconde sphères de solvatation

Cette section est une présentation des résultats obtenus lors des différentes simulations. Des outils d'exploitations propres à la dynamique moléculaire tel que la fonction de distribution radiale et le nombre de coordination sont également présentés.

2.3.1 Fonction de distribution radiale

La fonction de distribution radiale, g(r) également appelée « fonction de corrélation de paires » permet de déterminer la structure d'un ion ou d'une molécule dans un liquide. Une telle fonction est de grand intérêt puisqu'elle permet de corréler les valeurs structurales calculées à celles obtenues expérimentalement. De plus elle permet en principe de déterminer de nombreuses grandeurs thermodynamiques[15].

Les fonctions de distribution radiale, g(r), indiquent la probabilité de trouver une paire d'atomes séparés par une distance r, par rapport à la probabilité attendue pour une distribution totalement aléatoire à la même densité. Cette fonction peut être exprimée par l'expression suivante :

$$g(r_1;r_2) = \frac{N(N-1)}{\rho^2 \int e^{-V(r_1;\cdots,r_N)/k_BT} dr_1 \cdots dr_N} \int e^{-V(r_1;\cdots,r_N)/k_BT} dr_3 \cdots dr_N \qquad (2.\ 2)$$

où ρ désigne la densité du liquide. Pour un système dans lequel les atomes seraient tous identiques, la fonction de distribution radiale se simplifie comme une moyenne d'ensemble sur des paires d'atomes :

$$g_{ij}(r) = \frac{V}{N^2} \left\langle \sum_{i=1}^{N} \sum_{j \neq i}^{N} \delta\left(r - r_{ij}\right) \right\rangle \qquad (2.\ 3)$$

dans laquelle $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$ et $r = \|\vec{r}\|$. Le terme V introduit dans l'équation (2.2) est le volume total de la boite de simulation et N le nombre total d'atomes. Le terme $\delta(r - r_{ij})$ est égal à 1 lorsque r = r_{ij}, et 0 dans le cas contraire, ainsi on dénombre le nombre de paires d'atomes situés à une distance r l'un de l'autre. Ainsi la fonction de distribution radiale, correspond au rapport de la densité locale de paires d'atomes à une distance r sur la densité totale de paires d'atomes.

Pour une paire d'atomes {i,j}, la fonction de distribution radiale peut être facilement évaluée par la relation suivante :

$$g_{ij}(r) = \frac{\langle n_j(r + \delta r) \rangle}{4\pi\rho_j \int r^2 dr} \qquad (2.4)$$

Dans laquelle $\langle n_j(r + \delta r) \rangle$ correspond au nombre moyen de sites j, dont la distance à i est comprise entre r et r + δr ; ρ_j est la densité moyenne de sites j dans l'échantillon considéré. Il est à noter que dans une simulation utilisant les conditions limites périodiques (cas du système cubique), la structure du système est inconnue au delà d'une distance égale à a/2 (a étant le paramètre de maille).

A l'état liquide, g(r) est d'abord nulle aux plus petites valeurs de r (c'est à dire à l'intérieur des sphères de Van der Waals des atomes) pour lesquelles les interactions sont répulsives et empêchent tout recouvrement des atomes entre eux. Lorsque la valeur de r devient proche du diamètre de collision σ, g(r) croît très rapidement jusqu'à un maximum pour r=r_m. Lorsque la séparation r continue à augmenter, la fonction de distribution radiale oscille autour de 1. La valeur qu'elle prend est représentative de la structure des particules i autour d'une particule j centrale. Lorsque g(r) est égale à 0, aucune particule n'est présente à un rayon r de la particule centrale. Lorsque la fonction de distribution radiale est proche de 1, la densité locale est quasiment égale à la densité moyenne. Les particules n'ont alors plus de caractère ordonné vis à vis de l'atome central.

La figure 2.3 représente les fonctions de distribution radiale et les nombres de coordination déterminés à partir des simulations A, B et C. On rappelle que dans chaque cas le système est un ion uranyle entouré de M molécules d'eau (avec M = 31 ou 61). Chacune de ces fonctions de distribution radiale est composée de trois pics distincts, lesquels sont plus ou moins bien définis et représentent une structuration plus ou moins forte des atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium. Le premier pic est compris entre 1,74 et 1,92 Å avec un maximum localisé à 1,82 Å selon les simulations. Ce pic représente les atomes d'oxygène O_{yl} de l'ion uranyle. Le second pic est étendu entre 2,12 et 2,85 Å avec un maximum situé au alentour de 2,40-2,42 Å. Ce second pic est caractéristique de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle. Enfin le dernier pic n'est pas entièrement défini pour les simulations A et B. Son domaine d'existence est compris entre 3,70 et 5,02 Å. Il est en revanche défini pour la simulation C et représente la seconde sphère de solvatation de l'ion uranyle. Ainsi le système 1 (1 ion uranyle et 31 molécules d'eau)

permet de représenter correctement l'ion uranyle et sa première sphère de solvatation mais il ne permet pas de correctement caractériser la seconde sphère de solvatation.

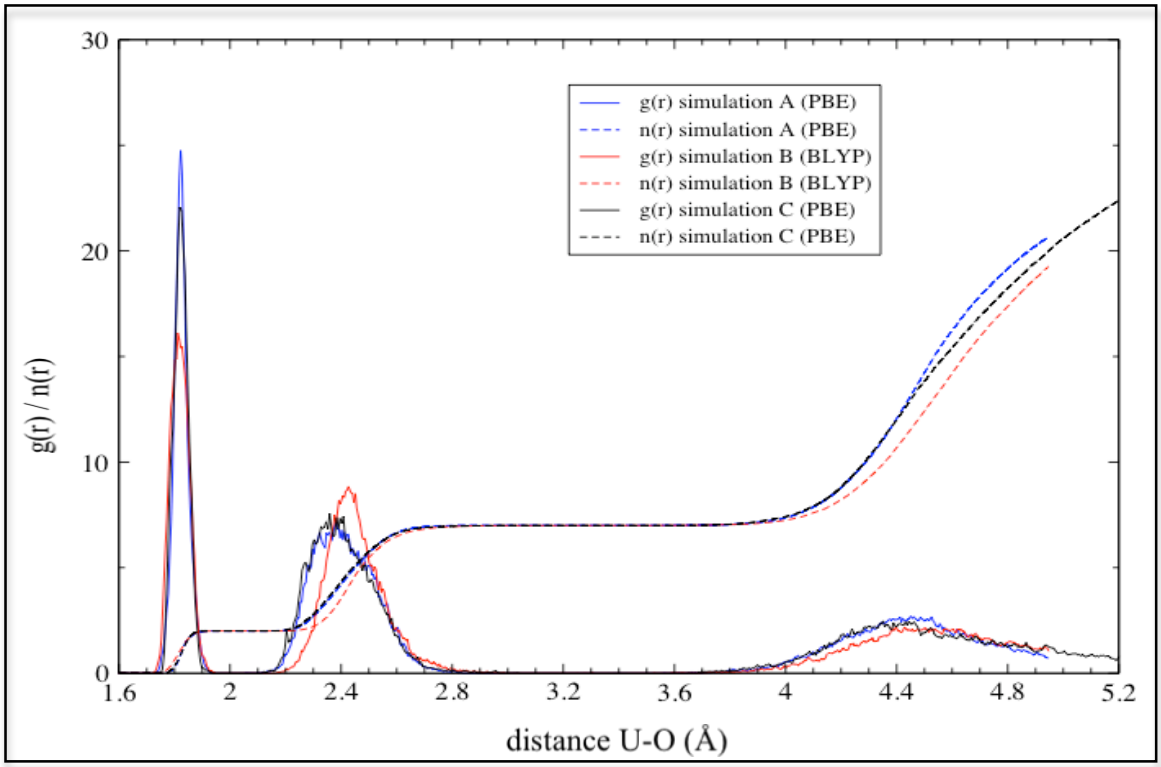


Figure 2.3 : Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination de l'ion uranyle entouré de M molécules d'eau (avec M = 31 ou 61 selon les simulations).

Pour cela, le système 2 (1 ion uranyle et 61 molécules d'eau) est nécessaire. La fonction de distribution radiale g(r) est égale à 0, entre les pics de la première et seconde sphère de solvatation (2nd et 3ème pics), ce qui montre que pour nos temps de simulation, nous n'observons pas d'échange de molécule d'eau entre la première et la seconde sphère de solvatation.

2.3.2 Nombre de coordination

Le nombre de coordination d'une espèce i correspond au nombre moyen d'entité j situé à une distance r de l'espèce i. Il peut directement être obtenu à partir de la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ tel que :

$$n_{ij} = \rho_j \int_0^r g_{ij}(r')4\pi r'^2 \, dr' \qquad (2.5)$$

Le nombre de coordination pour chacune de nos simulations a été représenté sur la figure 2.3. Lors de notre étude, cette fonction permet de caractériser le nombre d'atomes d'oxygène situés à une distance r de l'atome d'uranium. Cette fonction présente deux plateaux ; la valeur du nombre de coordination propre à un pic de la fonction de distribution radiale est donnée par ces plateaux. Ainsi sans surprise nous pouvons facilement déterminer un nombre d'oxygène O_{yl} de l'ion uranyle égal à 2 et un nombre d'oxygène de la première sphère de solvatation égal à (7-2)=5, soit 5 molécules d'eau.

La fonction de distribution radiale associée au nombre de coordination ainsi qu'aux calculs de chaque grandeur moyenne, nous permet ainsi de déterminer la structure des première et seconde sphères de solvatation de l'ion uranyle. Ces résultats figurent dans le tableau 2.3. Nos résultats sont comparés aux résultats calculés et expérimentaux de la littérature et se trouvent être en bon accord.

Système Fonctionnelle	Simulation A UO_2^{2+} +31 H_2O PBE	Simulation B UO_2^{2+} +31 H_2O BLYP	Simulation C UO_2^{2+} +61 H_2O PBE	Calculé Littérature	Expérimental
Liaison U-O_{yl}					
dU-O_{yl} (Å)	1,83	1,82	1,83	1,81[a] ; 1,77[b]	1,76[c,d,g] ; 1,70[e]
Angle O_{yl}-U-O_{yl} (°)	173,2	173,1	173,1	173,9[b]	180,0[g]
1ière sphère de solvatation					
nombre moyen d'oxygène O_I	5	5	5	5[a] ; 5[b]	4,6[c,d] ; 4,9[e] ; 5,3[f] ; 5[g]
dU-O_I (Å)	2,42	2,46	2,42	2,48[a] ; 2,44[b]	2,42[c,d,g,e] ; 2,41[f]
2nd sphère de solvatation					
nombre moyen d'oxygène O_{II}			14	14,8[b]	14[e]
dU-O_{II} (Å)			4,47	4,59[b]	4,46[c] ; 4,5[d] ; 4,37[e]
Position Equatoriale					
nombre moyen de molécules d'eau			10		
dU-O_{II} (Å)			4,50	4,45[b]	
dO_I-HO_{II} (Å)			1,73		
angle O_I-H-O_{II} (°)			163,8	164,7[b]	
Position Apicale					
nombre moyen de molécules d'eau			4		
dU-O_{II} (Å)			4,43	4,43[b]	
dO_{yl}-HO_{II} (Å)			2,11		
angle O_{yl}-H-O_{II} (°)			148,2	154,5[b]	

Tableau 2.3 : Structure des deux premières sphères de solvatation de l'ion uranyle. L'indice I symbolise la première sphère de solvatation et l'indice II, la seconde. [a] : Référence 10, [b] : Référence 9, [c] : Référence 1, [d] : Référence 2, [e] : Référence 5, [f] : Référence 6, [g] : Référence 3 et 8.

Les résultats de nos simulations montrent que l'ion uranyle conserve une structure quasiment linéaire en solution aqueuse, avec un angle moyen O_{yl}-U-O_{yl} de 173,1°. Les distances moyennes U-O_{yl} de 1,82 - 1,83 Å que nous avons calculées sont légèrement plus grandes que celles obtenues expérimentalement (1,77±0.02 Å). Cette différence est également observée dans les travaux de Bülh *et al.*[10]. La première sphère de solvatation de l'ion uranyle est composée de 5 molécules d'eau situées à une distance moyenne de 2,42 - 2,46 Å de l'atome d'uranium dans le plan orthogonal à la liaison O_{yl}=U=O_{yl} (le plan

équatorial). Les molécules d'eau de cette première sphère de solvatation sont orientées de manière à ce que leurs atomes d'oxygène pointent en direction de l'atome d'uranium et leurs atomes d'hydrogène en direction des molécules d'eau de la seconde sphère de solvatation. Ces molécules d'eau, perturbées par l'ion uranyle, agissent uniquement comme des donneurs de liaisons hydrogène (ne possèdent pas les caractéristiques d'accepteurs de liaisons hydrogène), ce qui est en contraste avec d'autres ions (à titre d'exemple : Na^{+}, Mg^{2+}, etc.), où les molécules d'eau de la première sphère de solvatation ont dans ce cas un caractère donneur et accepteur de liaisons hydrogène[16]. La seconde sphère de solvatation est quant à elle composée en moyenne de 14 molécules d'eau à une distance moyenne de 4,47 Å de l'atome d'uranium. Cette dernière peut cependant se décomposer en deux types de molécules d'eau distinctes : des molécules d'eau dans un plan équatorial (cf. figure 2.4.a) et des molécules d'eau en position apicale (cf. figure 2.4.b). Ces deux positions sont définies par rapport à l'axe du bâtonnet uranyle. Le plan équatorial contient en moyenne 10 molécules d'eau à une distance moyenne $U\text{-}O_{II}$ de 4,50 Å de l'atome d'uranium. Chacune de ces dix molécules d'eau sont liées par une liaison hydrogène à une molécule d'eau de la première sphère de solvatation. La longueur moyenne de cette liaison hydrogène est de 1,73 Å et son angle moyen $O_I\text{-}H\text{-}O_{II}$ est 163,8°. En position apicale, quatre molécules d'eau sont observées le plus fréquemment durant nos temps de simulation. La distance moyenne entre l'atome d'oxygène de ces molécules d'eau et l'atome d'uranium est de 4,43 Å. Ces molécules d'eau interagissent par liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène O_{yl} de l'ion uranyle à une distance moyenne $dO_{yl}\text{-}HO_{II}$ de 2,11 Å. L'angle $O_{yl}HO_{II}$ est quant à lui égal à 148,2°. Ces premiers résultats montrent que dans la seconde couche de solvatation, les molécules d'eau situées en position équatoriale sont légèrement plus stables que celles présentes en position apicale.

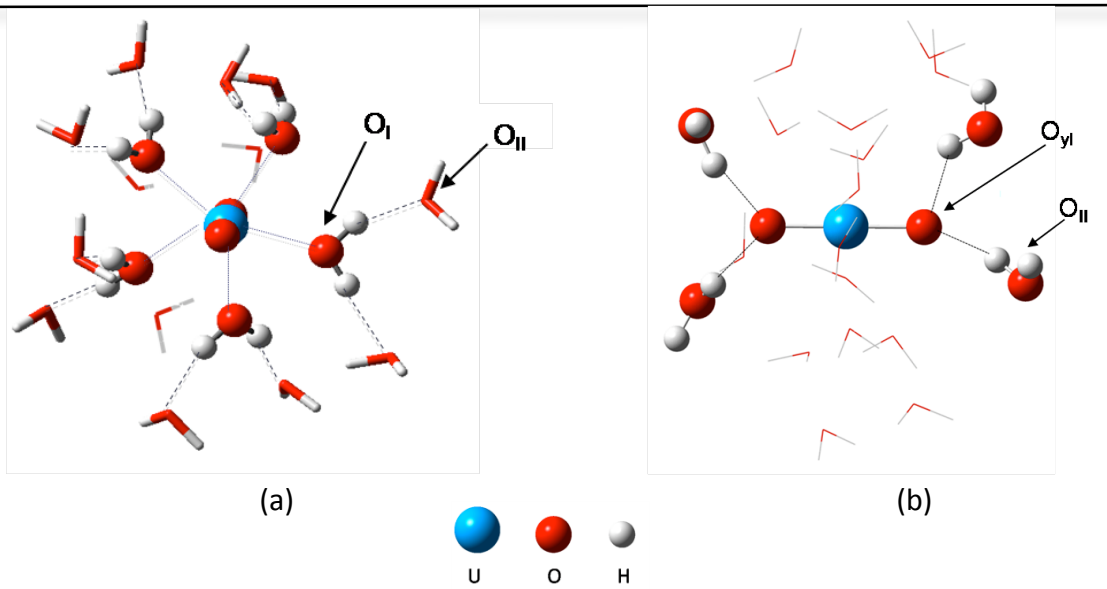


Figure 2.4 *: représentation de l'ion uranyle et de ses deux premières sphères de solvatation. Les molécules des 1ère et 2nd sphères de solvatation sont respectivement désignées par les indices I et II. (Cette représentation est une capture d'image à un pas de temps donné au cours de la simulation) (a) : Molécules d'eau dans le plan équatorial. (b) : Molécules d'eau dans le plan apical.*

Les résultats obtenus avec les simulations A et B sont comparables pour les propriétés étudiées. Ainsi utiliser une fonctionnelle d'échange corrélation BLYP ou PBE dans un calcul pour ce système n'induit aucun changement significatif sur les résultats finaux. Nous avons donc fait le choix d'utiliser dans la suite de nos calculs la fonctionnelle d'échange corrélation PBE.

Nous avons vu précédemment que l'ion UO_2^{2+} oriente fortement les molécules d'eau de sa première sphère de solvatation, mais l'effet d'un tel ion peut il également provoquer des modifications de leurs structures intramoléculaires? Pour répondre à cette question, nous avons calculé la distance moyenne de la liaison O-H et l'angle moyen H-O-H des molécules d'eau contenues dans la première sphère de solvatation. Les valeurs obtenues sont respectivement de 1,02 Å et 107,0°. Ces mêmes grandeurs calculées par P. -L. Silvestrelli et M. Parrinello dans de l'eau pure (boite de 64 molécules d'eau) avec le même code de calcul (CPMD) ont été déterminées à 0,99 Å et 105,5 °. Ces résultats mettent en avant les perturbations engendrées par l'ion uranyle sur la géométrie des molécules d'eau localisées en première sphère de solvatation. Des modifications de la liaison O-H de $\Delta d_{O\text{-}H} \approx 0{,}03$ Å et de l'angle H-O-H de $\Delta\theta \approx 1{,}5$ ° par rapport à une molécule d'eau non perturbée sont ainsi calculées. En seconde sphère de solvatation, la distance moyenne de la liaison O-H $d_{O\text{-}H}$ est calculée à 1,00 Å soit un écart $\Delta d_{O\text{-}H} \approx 0{,}01$ Å et l'angle moyen est déterminé à 105,1° soit un écart $\Delta\theta \approx 0{,}4$ °. Ainsi, cette seconde sphère subit de très faibles perturbations intramoléculaires, lesquelles ne sont pas assez représentatives pour considérer une réelle déformation de la géométrie des molécules d'eau.

Dans la partie suivante, nous nous sommes focalisés sur l'étude du mécanisme d'échange des molécules d'eau entre les différentes sphères de solvatation. Le temps de vie de l'interaction entre une molécule d'eau de la première sphère de solvatation et l'ion uranyle a été déterminé expérimentalement à 10^{-6}s [9]. Etant donné les temps courts de simulation que nous pouvons obtenir par des calculs de dynamique moléculaire Car-Parrinello, seul les échanges qui se produisent au sein de la seconde sphère de solvatation de l'ion uranyle ont été étudiés.

2.4 Mécanisme d'échange des molécules d'eau

Le procédé d'échange que nous avons observé a lieu entre les molécules d'eau de la seconde sphère de solvatation et celles du solvant. Ce mécanisme peut être décrit comme un mécanisme dissociatif suivi instantanément d'un mécanisme associatif. Un schéma expliquant ce mécanisme est présenté sur la Figure 2.5, dans lequel les molécules nommées 1, 2 et 3 sont les trois molécules les plus proches de la molécule 4 (localisée dans la 1ère sphère de solvatation).

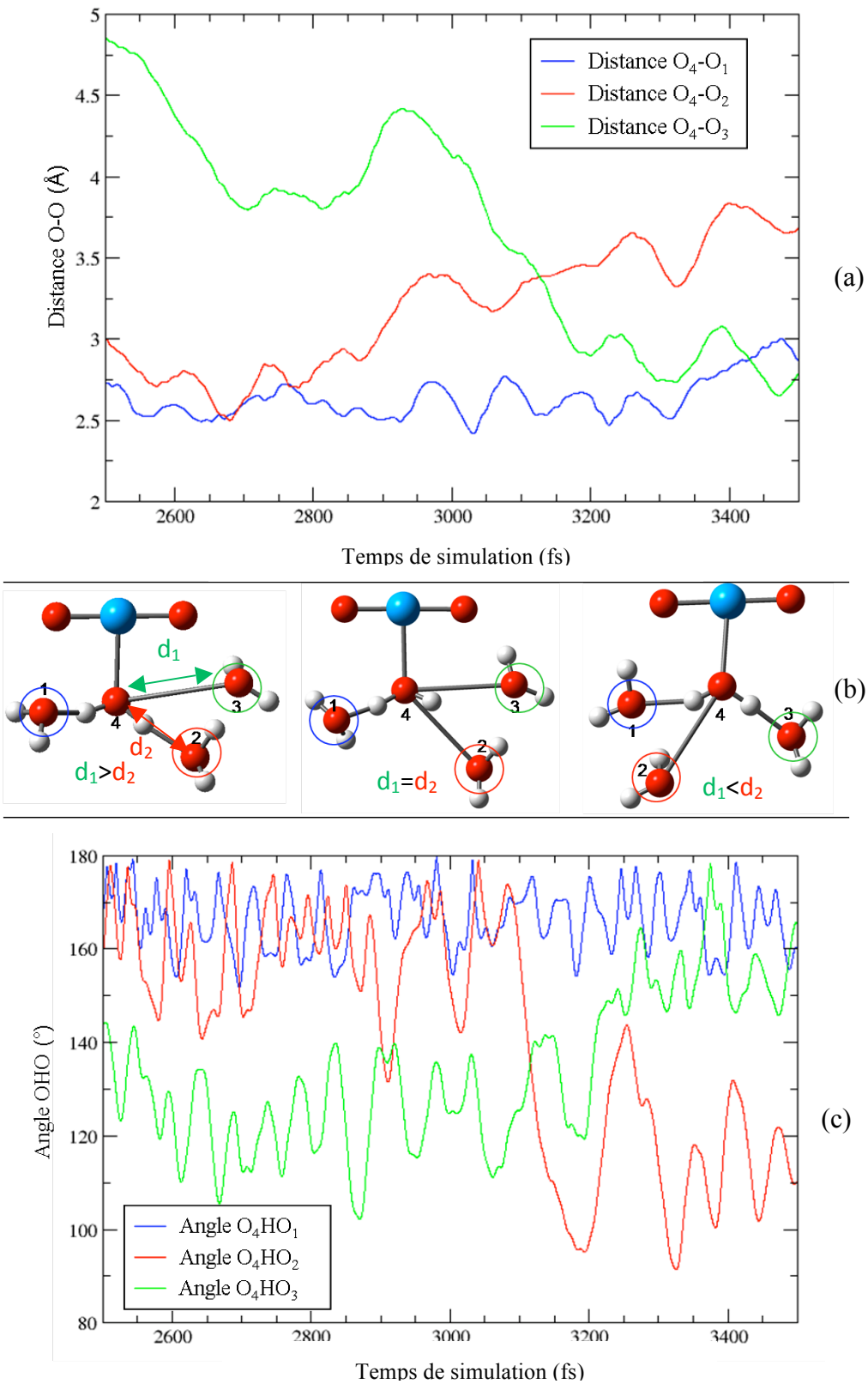


Figure 2.5 *: Mécanisme d'échange d'une molécule d'eau de la seconde sphère de solvatation avec une molécule d'eau du solvant. (a) : Variation de la distance O4-Ox durant la simulation avec x=1, 2 et 3. (b) : Schématisation des échanges. La molécule d'eau numéro 4 est une molécule d'eau de la première sphère de solvatation tandis que les molécules d'eau 1, 2 et 3 sont trois molécules d'eau en compétition pour rester dans la seconde sphère de solvatation. (c) : Variation de l'angle O4-H-Ox durant la simulation avec x=1, 2 et 3.*

Sur ce schéma, la molécule numérotée 4 est dans la première sphère de solvatation. Les molécules 1, 2 et 3 sont en compétition pour former des liaisons hydrogène avec 4, ce qui leur permet d'être dans la seconde sphère de solvatation. Initialement, seules 1 et 2 font partie de cette seconde sphère. Les variations des distances O_4-O_x et des angles O_4-H-O_x (pour x=1, 2 et 3) durant la simulation sont tracées respectivement sur les Figures 2.5.a et 2.5.c. L'échange entre les molécules d'eau 2 et 3 est ainsi caractérisé par le point de croisement sur les courbes de variations des distances O_4-O_2 et O_4-O_3 sur la Figure 2.5.a et des courbes de variation des angles O_4-H-O_2 et O_4-H-O_3 sur la Figure 2.5.c. Cet échange se produit dans notre exemple pour un temps de simulation proche de 3100 fs.

Les simulations que nous avons effectuées portent sur des temps trop courts pour pouvoir déterminer un temps de vie de présence de la molécule d'eau dans la seconde sphère de solvatation.

2.5 Propriétés électroniques de l'ion uranyle et des molécules d'eau

Notre démarche lors de cette dernière partie consiste à étudier à l'aide de l'utilisation d'orbitales localisées, l'effet du solvant sur la structure électronique de l'uranyle d'une part puis l'effet provoqué par l'ion uranyle sur la structure électronique des molécules d'eau d'autre part. Lors de cette dernière étude, nous examinerons les différences de propriétés entre les molécules d'eau de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle et celles contenues dans l'eau pure.

Les calculs DFT que nous avons jusqu'à présent décrit, utilisent la méthode Kohn-Sham pour déterminer la fonction d'onde électronique de l'état fondamental, laquelle est décrite sur une base d'onde plane. Les fonctions d'ondes ainsi déterminées sont délocalisées à travers la totalité de la boite de simulation, ce qui rend l'extraction de propriétés électroniques individuelles difficile pour une molécule ou un atome donné(e). Ce problème peut être surmonté par l'utilisation du formalisme des fonctions de Wannier avec un critère de localisation maximale.

2.5.1 Fonctions de Wannier

L'idée du formalisme des fonctions de Wannier est de déterminer un ensemble de fonctions d'onde pour lesquelles la distribution électronique est localisée au maximum autour de chaque atome (sans modifier la densité totale). Ces fonctions peuvent alors être plus facilement interprétées d'un point de vue chimique comme dans le formalisme de Lewis.

Les fonctions de Wannier ϕ_{nR}^{w} indexées selon l'indice de bandes n et le vecteur du réseau de Bravais R, sont définies par une transformation unitaire des fonctions de Bloch $\phi_{nk}(r)$ tel que :

$$\phi_{nR}^{w}(r) = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{BZ} dk\phi_{nk}(r)e^{-ik.R} \qquad (2.6)$$

où V est le volume de la boite primitive dans l'espace réel, et où l'intégration est effectuée dans la première zone de Brillouin. Il peut être montré que les fonctions de Wannier forment une base orthonormale et décrivent le même espace de Hilbert que les fonctions de Bloch. Cependant décrire, ces fonctions est malgré tout peu pratique, puisqu'elles ne possèdent pas de caractère unique. En effet, puisque les fonctions de Bloch sont définies à un facteur de phase dépendant de k près ($\phi_{nk}(r) \rightarrow e^{i\varphi_n(k)}\phi_{nk}(r)$), la relation (2.6) ne conduit pas à une base unique de fonctions de Wannier.

En général, partant d'un ensemble de fonctions de Bloch, on peut donc construire une infinité de bases de fonctions de Wannier aux propriétés spatiales différentes et décrivant le même espace de Hilbert, lesquelles sont définies par l'expression suivante :

$$\phi_{nR}^{w}(r) = \frac{V}{(2\pi)^3}\int_{BZ} dk\left[U_{mn}^{(k)}\phi_{mk}(r)\right]e^{-ik.R} \qquad (2.7)$$

où $U_{mn}^{(k)}$ représente la matrice unitaire parmi les orbitales de Bloch occupées à chaque vecteur d'onde k. Cette matrice est la cause de l'impossibilité de déterminer une base unique.

Les fonctions de Wannier maximalement localisées introduites par N. Marzari et D. Vanderbilt[17] (MLWF) sont définies à partir d'une condition supplémentaire posée sur les matrices unitaires, ce qui permet de générer un ensemble unique de fonctions de Wannier définies à partir de fonctions de Bloch. Ce critère supplémentaire dans le cas des MLWF porte sur les propriétés de localisation. La procédure définie par N. Marzari et D. Vanderbilt permet de définir une matrice unitaire $U_{mn}^{(k)}$ qui donne la distribution spatiale la plus étroite possible, au sens de l'opérateur d'étalement Ω défini par l'expression suivante lorsque les conditions périodiques sont appliquées :

$$\Omega = -\frac{1}{(2\pi)^2}\omega_\alpha \ln|z_\alpha|^2 \qquad (2.8)$$

avec

$$z_\alpha = \left\langle \phi_{nR}^{w} \middle| e^{i\frac{2\pi}{L}r_\alpha} \middle| \phi_{nR}^{w} \right\rangle \qquad (2.9)$$

Le symbole α présent dans l'équation (2.8) représente les coordonnées des axes, x, y et z. La minimisation de Ω est effectuée en utilisant un algorithme de minimisation, comme par exemple l'algorithme de « steepest descent ».

Afin d'analyser la distribution électronique d'un système, il reste cependant à utiliser les informations contenues dans les MLWFs. Les centres de ces fonctions représentent un outil approprié pour une étude à un niveau quantitatif des distributions de charges électroniques ainsi que des propriétés liantes des molécules. Ces centres de Wannier sont définis tel que :

$$r^{w}_{nR,\alpha} = \frac{L}{2\pi}\Im\left(\ln\left\langle \phi^{w}_{nR}\left| e^{i\frac{2\pi}{L}r_{\alpha}}\right|\phi^{w}_{nR}\right\rangle\right) \qquad (2.\ 10)$$

Nous avons déterminé les MLWFs sur 98 configurations, extraites de la simulation C et choisies à des intervalles de temps de simulation éloignés d'environ 0,1 ps. La figure 2.6.a représente une illustration de l'une de ces configurations. Nous observons que quatre centres de Wannier sont répartis autour de chaque molécule d'eau (Fig. 2.6.b), et 12 d'entre eux sont répartis sur l'ion uranyle. Dans le cas de la molécule d'eau, seuls deux des quatre centres de Wannier ont un caractère covalent (ils sont situés sur la liaison O-H). Les deux autres centres ont un aspect non covalent et représentent les deux doublets d'électrons non-liants d'une molécule d'eau.

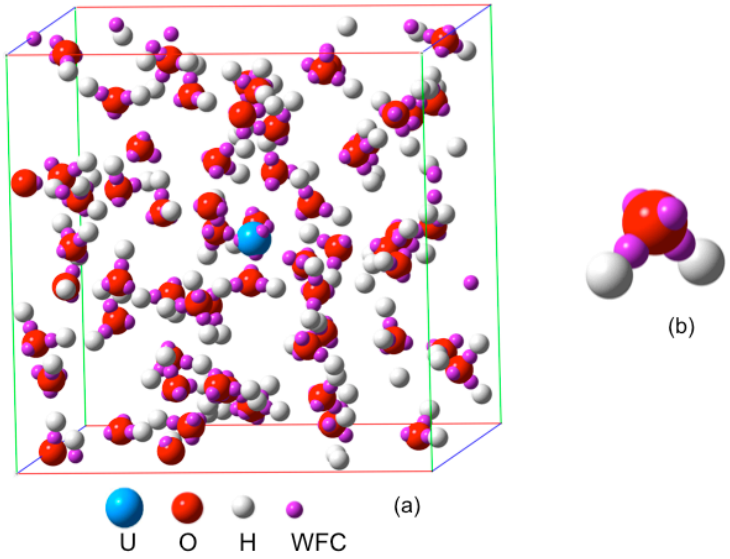


***Figure 2.6** : Illustration des positions des centres de Wannier. (a) : pour une configuration (UO22+ + 61 H2O) ; (b) : pour une molécule d'eau.*

L'ion uranyle contient en globalité 12 centres de Wannier repartis de manière équitable autour de chacun de ses trois atomes (soit 4 centres de Wannier par atome). L'atome d'uranium dont sa configuration de valence est $6s^2$ $6p^6$ $7s^2$ $5f^3$ $6d^1$ doit posséder 14 électrons de valence pour être électriquement neutre. Dans notre simulation, cet atome détient 4 centres de Wannier soit 8 électrons. Ainsi l'atome d'uranium se trouve être chargé +6 (14-8). Les atomes d'oxygènes doivent disposer chacun de 6 électrons de valences pour être électriquement neutre. Dans notre simulation, ils détiennent chacun 4 centres de Wannier soit 8 électrons. Ainsi chacun des deux atomes d'oxygène de l'ion uranyle est chargé -2. Ainsi, en utilisant les fonctions de Wannier, nous retrouvons bien

une charge totale pour l'ion uranyle égal à +2. Ceci montre bien que les fonctions de Wannier peuvent être utilisées au sens chimique pour représenter la distribution électronique au sein des molécules.

2.5.2 Moment dipolaire.

A partir des centres de Wannier, nous pouvons également déterminer le moment dipolaire de chaque molécule présente dans le système. Chaque orbitale de Wannier contient 2 électrons. Ainsi, le moment dipolaire associé à une molécule ou un ion I peut être déterminé par une analyse des charges formelles, tel que :

$$\mu^I = \sum_{i \in I} \left(Z_i R_i - 2 \sum_{n \in i} r_{nR}^w \right) \qquad (2.\ 11)$$

où Z_i et R_i représentent respectivement la charge et le centre de masse de chaque atome i de la molécule ou de l'ion I et le deuxième terme correspond aux centres de Wannier attribués à la molécule (à l'aide d'un simple critère de distance). Une charge de -2 est attribuée à chaque centre.

Le moment dipolaire de l'ion uranyle dont la plus importante contribution est orientée selon l'axe contenant le bâtonnet O_{yl}-U-O_{yl} a ainsi été évalué à 1,26 D. Cette valeur du moment dipolaire est due à une légère dissymétrie de l'ion uranyle (angle moyen de 173,1°) et à la vibration anti-symétrique que subit l'ion uranyle dans nos calculs. Les moments dipolaires moyens de l'ensemble des molécules d'eau présentes dans le système d'une part, et des molécules d'eau de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle d'autre part, ont été calculés. Les valeurs relatives sont de 3,16 D et 4,43D.

Dans une précédente étude, P. L. Silvestrelli et M. Parrinello[18] ont estimé à l'aide de cette même approche, un moment dipolaire moyen des molécules d'eau contenues dans l'eau pure à 2,95 D, valeur qui a été confirmée par une étude expérimentale de Y. S. Badyal *et al.*[19] dont la mesure de ce même moment dipolaire par une méthode de diffraction des rayons X a donné une valeur de 2,9 D ± 0,06 D. Ainsi, en comparaison à l'eau pure, les moments dipolaires calculés augmentent de $\Delta\mu$ = +0,21 D dans le cas où toutes les molécules d'eau de notre système d'étude contribuent aux calculs et de $\Delta\mu$ = +1,48 D dans le cas où les contributions aux calculs se limitent à la première sphère de solvatation de l'ion uranyle. Les figures 2.7 et 2.8 illustrent les variations du moment dipolaire des molécules d'eau contenues dans notre système. La figure 2.7 expose le moment dipolaire calculé pour chacune des molécules d'eau du système à chaque instant t de la simulation en fonction de la distance à l'uranyle, tandis que la figure 2.8 présente la densité de probabilité des moments dipolaires des molécules d'eau en première et seconde sphères de solvatation et dans le bulk.

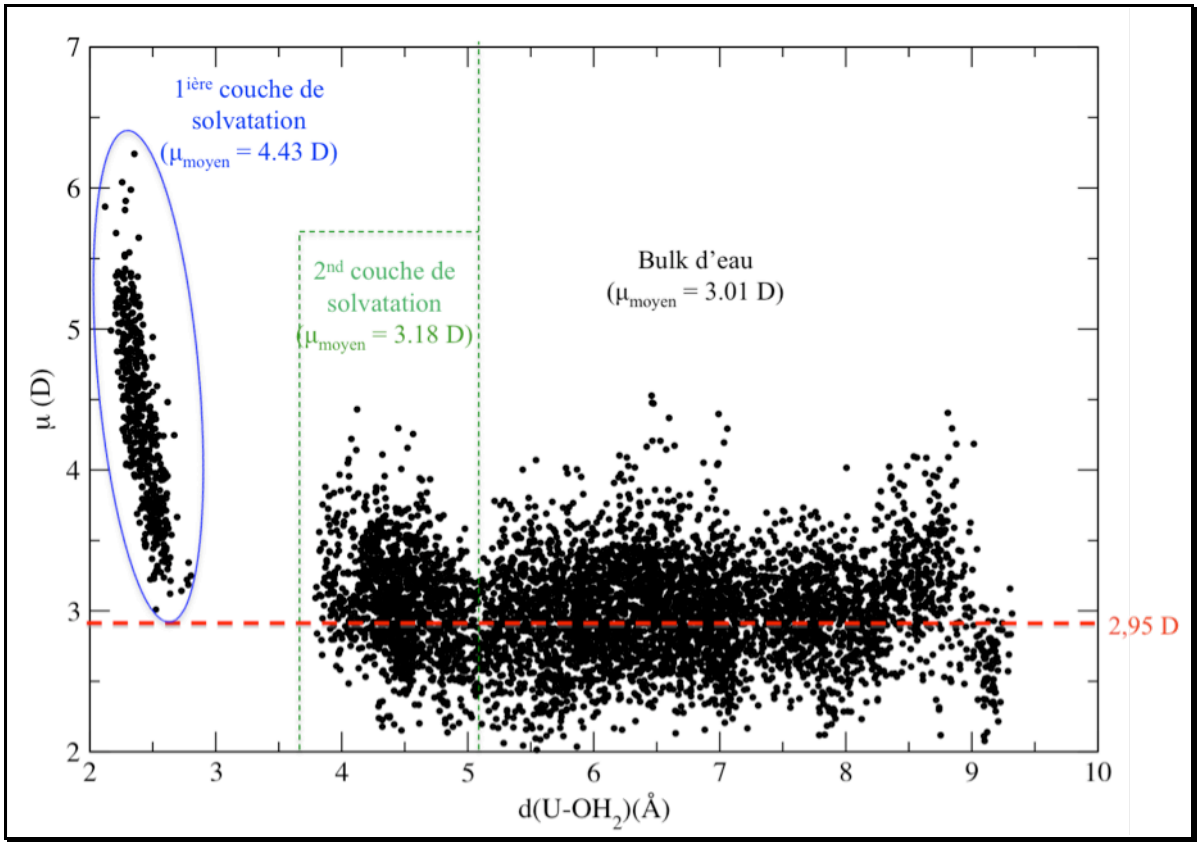


Figure 2.7 *: Variations des moments dipolaires des molécules d'eau du système en fonction des distances qui les séparent de l'ion uranyle. Chaque point représente le moment dipolaire d'une molécule d'eau du système à un instant donné. La ligne rouge représente la valeur du moment dipolaire calculé dans de l'eau pure (2,95 D).*

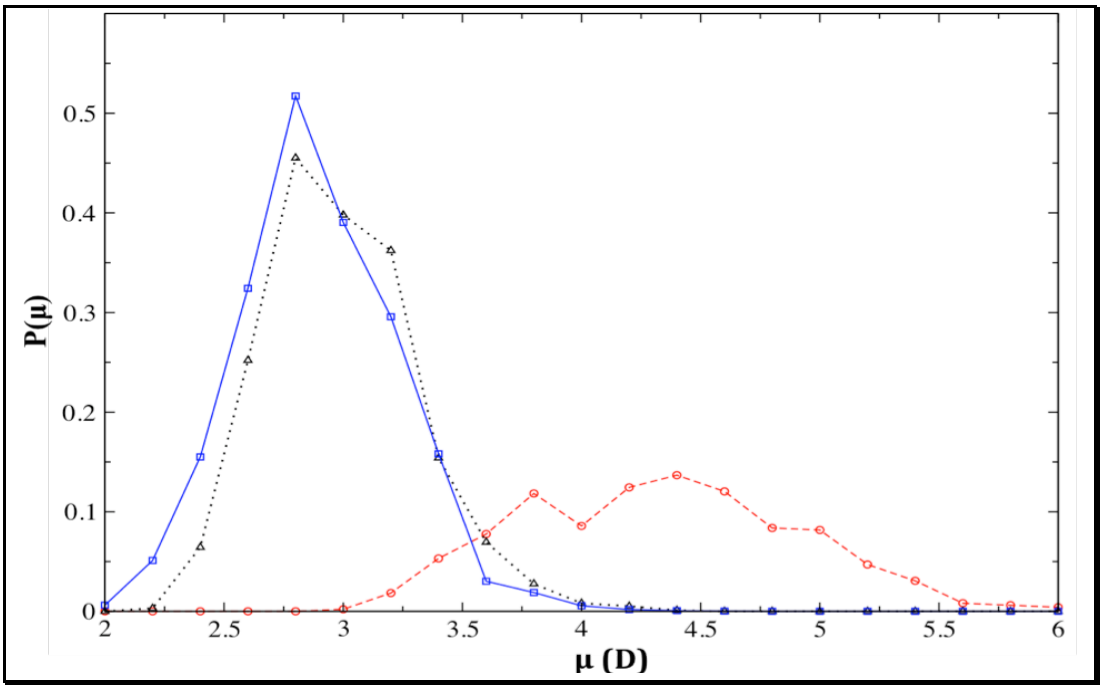


Figure 2.8 *: densité de probabilité des moments dipolaires des molécules d'eau contenues dans la première sphère de solvatation de l'ion uranyle (en pointillé rouge avec des cercles), dans la seconde sphère de solvatation (en point noir avec des triangles) et dans le bulk (en trait bleu avec des carrés).*

Comme nous pouvons le constater à l'aide de ces deux figures, l'ion uranyle perturbe fortement le moment dipolaire des molécules d'eau contenues dans sa première sphère de solvatation ($\Delta\mu$ = +1,48 D). Sa seconde sphère de solvatation subit également une perturbation ($\Delta\mu$ = +0,23 D), même si, celle-ci est d'intensité beaucoup plus faible que celle ressentie en première sphère. Les molécules d'eau localisées à des distances U-OH_2 plus longues que celles de la seconde sphère de solvatation possèdent un moment dipolaire moyen de 3,01 D. Cette valeur calculée est comparable à celle déterminée dans de l'eau pure par P. Silvestrelli et M. Parrinello[18]. Ceci montre que des interactions entre un ion uranyle et les molécules d'eau du solvant, ne sont significatives que jusqu'à la seconde sphère de solvatation pour les propriétés que nous étudions. Au delà, l'ion uranyle n'a plus ou très peu d'effet sur les propriétés structurales et électroniques des molécules d'eau du solvant.

La variation du moment dipolaire des molécules d'eau en présence d'ions est un phénomène bien connu que l'on retrouve dans de nombreuses études de la littérature. Selon les données de la littérature, pour les cas d'ions de type Be^{2+},[20] Mg^{2+},[16] Ca^{2+},[21] Al^{3+},[22] et Y^{3+},[23] en comparaison à une eau pure, les moments dipolaires moyens calculés pour une molécule d'eau de la première sphère de solvatation augmentent également et sont respectivement supérieur de 0,15 ; 0,35 ; 0,5 ; 1,3 et 0,65 D. L'augmentation du moment dipolaire n'est donc pas un phénomène propre à l'ion uranyle même si dans son cas, cette augmentation semble plus importante. Les variations des moments dipolaires des molécules d'eau peuvent être accompagnées de fortes vibrations et/ou d'allongement de la liaison O-H et/ou de l'angle H-O-H, lesquelles constituent la première source d'explication possible à cette variation. Le déplacement des charges peut également provoquer cette variation. L'analyse du déplacement des centres de Wannier est également un bon outil pour observer dans notre cas le déplacement de la distribution électronique. La figure 2.9 ci-après présente les fonctions de distribution radiale entre les atomes d'oxygène des molécules d'eau et les centres de Wannier dans le cas où les molécules d'eau sont celles présentes en première sphère de solvatation (en pointillé rouge avec des cercles), en seconde sphère de solvatation (en point noir avec des triangles) et dans le bulk (en trait bleu avec des carrés).

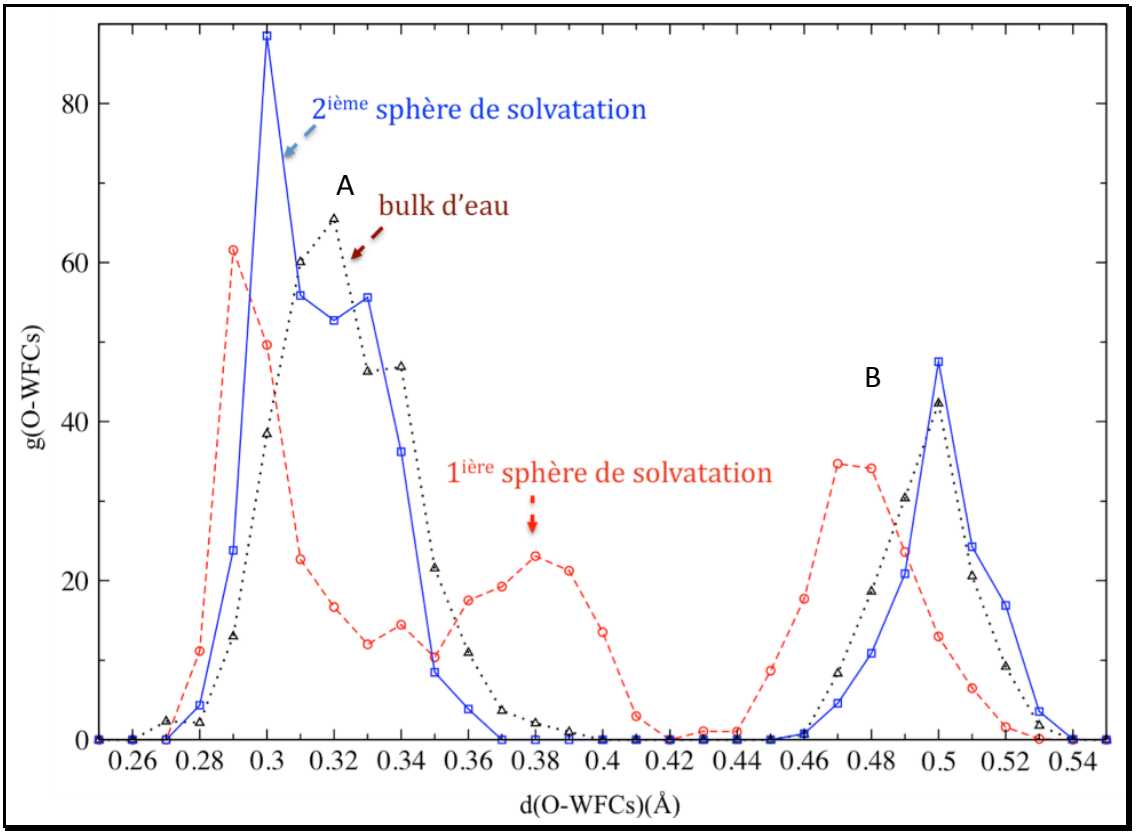


***Figure 2.9** : Fonction de distribution radiale g(O-WFCs). La ligne en pointillé rouge avec des cercles correspond à la distribution de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle, la ligne en point noir avec des triangles à la distribution de la seconde sphère de solvatation et celle en trait bleu avec des carrés à la distribution dans l'eau bulk. Le pic A correspond aux centres de Wannier des paires non liantes des atomes d'oxygène et le pic B aux centres situés sur les des liaisons O-H.*

D'après P. Silvestrelli et M. Parrinello, dans l'eau pure, les molécules d'eau voient leurs centres de Wannier localisés à des distances moyennes de 0,33 et 0,5 Å de l'atome d'oxygène[18], selon qu'ils correspondent aux deux doublets non liants d'un atome d'oxygène ou aux deux liaisons covalentes O-H. En comparaison à cette étude, dans notre système, les molécules d'eau du bulk ont une distance moyenne $d_{O\text{-}WFCs}$ similaire dans le cas des centres représentant les liaisons covalentes O-H (pic B de la figure 2.9), et une distance légèrement différente dans le cas des centres représentant des doublets non liants (pic A de la figure 2.9). Dans ce dernier cas, deux pics sont identifiés à des distances respectives de 0,30 et 0,33 Å (au lieu d'un seul à une distance de 0,33 Å), mais cette légère différence ne semble pas significative. La seconde sphère de solvatation présente des caractéristiques assez équivalentes à celles retrouvées dans le cas des molécules d'eau bulk. Le premier pic (pic A) contient deux sommets à des distances $d_{O\text{-}WFCs}$ de 0,32 et 0,34 Å, lesquels sont légèrement déplacés en comparaison aux molécules d'eau bulk. Le second pic (pic B) est quand à lui équivalent.

Les distances $d_{O\text{-}WFCs}$ des molécules d'eau présentes dans la première sphère de solvatation sont cette fois ci différentes de celles obtenues à partir de l'eau bulk. Le second pic (pic B) localisé à une distance $d_{O\text{-}WFCs}$ de 0,47 Å subit un déplacement $\Delta d_{O\text{-}WFCs}$ de 0,03

Å. Ainsi, La liaison O-H devient légèrement moins covalente et s'allonge ($\Delta d_{O\text{-}H} \approx +0{,}03$ Å). Le premier pic (pic A) a aussi deux sommets situés à des valeurs $d_{O\text{-}WFCs}$ de 0,29 et 0,38 Å, soit des déplacements respectifs de 0,01 et 0,05 Å par rapport aux cas de l'eau bulk. Ces variations sont dues au champ électrique intense subi par les molécules d'eau et dû à la présence du cation uranyle.

2.5.3 Polarisabilité.

Après l'étude des moments dipolaires, nous nous sommes également intéressés à l'étude de la polarisabilité de l'ion uranyle et des molécules d'eau.

La polarisabilité d'une molécule est une constante physique qui mesure l'intensité de la déformation de son nuage électronique lorsque celle-ci est placée dans un champ électrique.

Lorsqu'un faible champ électrique externe uniforme ε est appliqué à un milieu, la réponse linéaire à ce champ est caractérisée par un moment dipolaire supplémentaire induit $\delta\mu^I$ sur chaque espèce. Pour un matériau isolant, ce dipôle induit pour chaque molécule peut être écrit en fonction du champ électrique total qui agit sur cette même molécule, tel que[24,25]:

$$\delta\mu^I\left(\{R^N\}\right) = \alpha^I\left(\{R^N\}\right) \cdot \underbrace{\left[\varepsilon + \sum_{J\neq I} \hat{T}^{IJ} \cdot \delta\mu^J\left(\{R^N\}\right)\right]}_{\text{Champ électrique total appliqué sur la molécule I}} \qquad (2.12)$$

et qui contient non seulement le champ appliqué mais aussi la somme des champs supplémentaires dus aux autres dipôles induits (« champ rayonné »). Dans l'équation (2.11), la somme est donc portée sur toutes les entités polarisables J≠I du système. Le tenseur de polarisabilité $\alpha^I\left(\{R^N\}\right)$ de l'espèce I dans une configuration particulière de la phase condensée est introduit dans l'équation (2.11). Cette équation contient également le tenseur d'interaction dipôle-dipôle, $\hat{T}^{IJ}$ dont ses composants sont définis par l'équation suivante : $\hat{T}^{IJ}_{\alpha\beta} = \nabla_\alpha \nabla_\beta \frac{\hat{1}}{r^{IJ}}$. En pratique, dans un système périodique, ce tenseur est calculé numériquement par une technique de sommation d'Ewald[26].

Dans un calcul DFT sur un système périodique, le couplage entre le champ électrique externe et le système électronique peut être exprimé en utilisant l'approche de la phase de Berry proposé par Resta[27]. Dans ces conditions, il est possible de déterminer un nouveau moment dipolaire pour chaque espèce en présence d'un champ par un autre pas de localisation. Le dipôle induit par le champ est calculé en effectuant la différence entre les dipôles moléculaires totaux en présence et en absence de champ.

L'équation (2.12) est inversée afin de déterminer la polarisabilité électronique pour une configuration particulière de notre système. Un champ électrique ε^{α} est appliqué selon chaque direction de l'espace cartésien, α = x,y et z, ce qui nous permet de calculer les valeurs correspondantes des moments dipolaires induits $\delta\mu^{I,(\alpha)}\left(\{R^N\}\right)$. Les valeurs pour le champ total de chaque ion et pour chaque direction de l'espace dans lequel le champ est appliqué $f^{I,(\alpha)}$ sont déterminées par l'équation suivante :

$$f^{I,(\alpha)} = \varepsilon^{(\alpha)} + \sum_{J \neq I} \hat{T}^{IJ}.\delta\mu^{J,(\alpha)} \qquad (2.13)$$

Le tenseur de polarisabilité est ensuite déterminé à l'aide de l'expression suivante :

$$\alpha^I\left(\{R^N\}\right) = \left(F^I\right)^{-1}.\Pi^I \qquad (2.14)$$

où F^I et Π^I sont les matrices 3 x 3 : $F^I_{\alpha\beta} = f^{I,(\beta)}_{\alpha}$ et $\Pi^I_{\alpha\beta} = \delta\mu^{I,(\beta)}_{\alpha}$.

En utilisant cette méthode, nous avons calculé les polarisabilités de l'ion uranyle et des molécules d'eau présentes dans notre système. La polarisabilité moyenne, laquelle est égale à $\overline{\alpha}^I = \frac{1}{3}Tr(\alpha^I)$, a été calculée à 4,87 Å^3 pour l'ion uranyle, ce qui en comparaison à d'autres ions tel que les ions F^-, Cl^-, Br^-, Mg^{2+}, Sr^{2+}, représente une polarisabilité élevée[25]. Toujours pour cet ion UO_2^{2+}, lequel contient des liaisons chimiques orientées selon l'axe x (le long de l'axe U-O_{yl}), nous observons une forte anisotropie : les composantes diagonales sont α_{xx} = 10,55 Å^3, $\alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ = 2,07 Å^3. Il paraît ainsi préférable de prendre en compte les effets de polarisation dans les simulations de dynamique moléculaire classique impliquant cet ion. Les polarisabilités des molécules d'eau ont également été extraites de ces calculs. La polarisabilité moyenne de toutes les molécules d'eau du système a été déterminée à 1,54 Å^3, laquelle est légèrement supérieure à la polarisabilité de l'eau pure déterminée dans l'étude de Salanne *et al.*[24] (+ 0,08 Å^3). Les composantes de cette polarisabilité moyenne sont les suivantes : α_{xx} = 1,52 Å^3, α_{yy} = 1,48 Å^3 et α_{zz} = 1,63 Å^3. Ainsi les molécules d'eau présentes dans le système ont des tenseurs de polarisabilités plutôt isotropes. Les molécules d'eau de la première sphère de solvatation retrouvent les mêmes caractéristiques. Leur polarisabilité moyenne est estimée à 1,53 Å^3.

Dans ce chapitre, nous avons mis en évidence la présence d'une forte structuration des molécules d'eau autour de l'ion uranyle. La structure des deux sphères de solvatation a été déterminée. La première à une distance moyenne U-O_I de 2,42 Å et la seconde à une distance moyenne U-O_{II} de 4,47 Å. En première sphère de solvatation, les molécules d'eau sont très perturbées et cela est dû à un important champ électrique provoqué par l'ion uranyle. Le moment dipolaire moyen des molécules d'eau de cette sphère de solvatation a été estimé à 4,43 D. Le moment dipolaire des molécules d'eau en seconde couche de solvatation a également été déterminé à 3,18 D. Cette deuxième couche est divisée en deux parties : 1 partie apicale contenant en moyenne 4 molécules d'eau à une distance moyenne

U-O_{II} de 4,43 Å et une partie équatoriale contenant 10 molécules d'eau à une distance moyenne U-O_{II} égale à 4,50 Å. Après cette couche de solvatation, les molécules d'eau ont très peu d'interactions avec l'ion uranyle. Des échanges de molécules d'eau entre cette zone de bulk et la seconde couche de solvatation sont cependant présents. Enfin, nous avons mis en évidence le caractère anisotrope de la polarisabilité de l'ion uranyle. La polarisabilité de l'ion uranyle dont la valeur moyenne a été calculée à 4,87 $Å^3$ est principalement orientée le long de son bâtonnet O_{yl}-U-O_{yl} (α_{xx} = 10,55 $Å^3$, $\alpha_{yy} = \alpha_{zz}$ = 2,07 $Å^3$).

Bibliographie :

1 J. Neuefeind, L. Soderholm, and S. Skanthakumar, J. Chem. Phys. A **108**, 2733 (2004).

2 L. Soderholm, S. Skanthakumar, and J. Neuefeind, Anal Bioanal Chem. **383**, 48 (2005).

3 C. Den Auwer, D. Guillaumont, P. Guilbaud, S. D. Conradson, J. J. Rehr, A. Ankudinov, and E. Simoni, New. J. Chem. **28**, 929 (2004).

4 C. Hennig, J. Tutshku, G. Bernhard, and A. C. Scheinost, Inorg. Chem. **44**, 6655 (2005).

5 M. Aberg, D. Ferri, J. Glaser, and I. Grenthe, Inorg. Chem. **22**, 3986 (1983).

6 P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, and T. Reich, Inorg. Chem. **36**, 4676 (1997).

7 L. Semon, C. Boehme, I. Billard, C. Hennig, K. Lutzenkirchen, T. Reich, A. Rossberg, I. Rossini, and G. Wipff, ChemPhysChem **2**, 591 (2001).

8 C. Den Auwer, R. Drot, E. Simoni, S. D. Conradson, M. Gailhanou, and J. Mustre de Leon, New. J. Chem. **27**, 643 (2003).

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

10 M. Bülh, H. Kabrede, R. Diss, and G. Wipff, J. Am. Chem. Soc. **128**, 6357 (2006).

11 B. Siboulet, C. J. Marsden, and P. Vitorge, Chem. Phys. **326**, 289 (2006).

12 D. Hagberg, G. Karlström, B. O. Roos, and L. Gagliardi, J. Am. Chem. Soc. **127**, 14250 (2005).

13 P. Jeffrey Hay, R. L. Martin, and G. Schreckenbach, J. Chem. Phys. A **104**, 6259 (2000).

14 P. Guilbaud and G. Wipff, J. Phys. Chem. **97**, 5685 (1993); P. Guilbaud and G. Wipff, J. Mol. Struc. **366**, 55 (1996).

15 J. P. Hansen and I. R. McDonald, Theory of Simple Liquids - Academic Press Inc (2006).

16 F. C. Lightstone, E. Schwegler, R. Q. Hood, F. Gygi, and G. Galli, Chem. Phys. lett. **343**, 549 (2001).

17 N. Marzari and D. Vanderbilt, Phys. Rev. B **56**, 12847 (1997).

18 P. Silvestrelli and M. Parrinello, Phys. Rev. lett. **82**, 3308 (1999).

[19] Y. S. Badyal, M.-L. Saboungi, D. L. Price, S. D. Shastri, D. R. Haeffner, and A. K. Soper, J. Chem. Phys. **112**, 9206 (2000).
[20] D. Marx, M. Sprik, and M. Parrinello, Chem. Phys. lett. **373**, 360 (1997).
[21] I. Bako, J. Hutter, and G. Palinkas, J. Chem. Phys. **117**, 9838 (2002).
[22] T. Ikeda, M. Hirada, and T. Kimura, J. Chem. Phys. **119**, 12386 (2003).
[23] T. Ikeda, M. Hirada, and T. Kimura, J. Chem. Phys. **122**, 24510 (2005).
[24] M. Salanne, R. Vuilleumier, P. A. Madden, C. Simon, P. Turq, and B. Guillot, J. Phys.: Condens. Matter **20**, 494207 (2008).
[25] J. J. Molina, S. Lectez, S. Tazi, M. Salanne, J.-F. Dufrêche, J. Roques, E. Simoni, P. A. Madden, and P. Turq, J. Chem. Phys. **134**, 14511 (2011).
[26] A. Aguado, P. A. Madden, and M. Wilson, PhysChemComm **5**, 1 (2002).
[27] R. Resta, Phys. Rev. lett. **80**, 1800 (1998).

Chapitre 3

L'hydratation de la face (001) de la gibbsite

Sommaire

3.1 INTRODUCTION 63
3.2 LE CRISTAL DE GIBBSITE 64
3.2.1 Paramètres de calculs 64
3.2.2 Paramètres cristallographiques et distances interatomiques 65
3.3 CHOIX, ETUDE ET CONSTRUCTION DU MODELE DE SURFACE 67
3.3.1 Les faces de la gibbsite 67
3.3.2 Etat de protonation de la face (001) de gibbsite. 68
3.3.3 Construction de la face (001) de gibbsite 69
3.4 HYDRATATION DE LA FACE (001) DE GIBBSITE 69
3.4.1 Simulations effectuées 69
3.4.2 Structure des molécules d'eau sur la face (001) de gibbsite 70
3.4.3 Profil d'Energie libre des molécules d'eau 81
BIBLIOGRAPHIE : 86

3.1 Introduction

La gibbsite (α-$Al(OH)_3$) est l'un des trois polymorphes connus de l'hydroxyde d'aluminium, les deux autres étant : la bayerite (γ-$Al(OH)_3$) et la boehmite (γ-AlOOH)[1]. Tous ces polymorphes sont organisés en feuillets. Ils cristallisent sous forme de plaquettes pseudo hexagonales dans un groupe de symétrie de type monoclinique dans le cas de la bayerite et de la gibbsite, et orthorombique dans le cas de la boehmite. Ces polymorphes sont composés de la même unité de base structurale : des atomes d'aluminium dans une coordination hexagonale et des groupements hydroxydes (OH). La structure de base d'un feuillet consiste en deux couches proches d'hydroxyde avec des ions aluminium incorporés entre les deux couches. Les atomes d'aluminium occupent ainsi les deux tiers des sites octaédriques. Tous les autres sites sont occupés par les groupements hydroxyde. La cohésion entre chaque feuillet est apportée par des liaisons hydrogène. La différence entre la gibbsite et les autres polymorphes provient de la séquence d'empilement des couches d'atomes. Celle-ci a pour effet de modifier à la fois le cœur du cristal décrit par sa maille cristalline, ainsi que l'aspect de l'ensemble du cristal, qui est décrit par sa morphologie. La maille cristalline de la gibbsite

a été étudiée par différents auteurs[2,3]. Celle-ci adopte le groupe d'espace $P2_1/n$ (C_2h^5). Les paramètres cristallographiques et les positions atomiques de la gibbsite ont été déterminés expérimentalement dans les études de Saalfeld *et al.*[2] mais aussi par des calculs utilisant une approche *ab-initio*[4,5]. La prochaine section de ce chapitre consiste à calculer les paramètres cristallographiques et les positions atomiques du cristal de gibbsite, lesquels seront comparés aux résultats de la littérature. Lors de la section 3.3, nous nous interrogeons dans le cas de la face (001) de gibbsite, sur une possible protonation ou déprotonation locale d'un ou plusieurs sites de surface puis dans un second temps nous détaillerons la démarche adoptée pour construire un modèle de la face de gibbsite. Enfin la dernière section (3.4) portera sur l'étude de l'hydratation de la face préalablement construite en section (3.3).

3.2 Le cristal de gibbsite

3.2.1 Paramètres de calculs

L'étude du cristal de gibbsite exposée lors de cette section nous permet de vérifier que les paramètres de calculs utilisés sont judicieusement choisis pour modéliser correctement la gibbsite. Nous avons effectué deux différentes catégories de simulations dans lesquelles les paramètres d'entrée diffèrent par le choix du pseudopotentiel et par celui de l'énergie de coupure. Le premier groupe de simulation appelé simulations TM utilise des pseudopotentiels de type Troullier-Martins. Le second, nommé simulations V, emploie des pseudopotentiels de type Vanderbilt. Dans chaque cas, la valeur de l'énergie de coupure a été choisie pour préserver un bon compromis entre précision et temps de calcul. Nous avons ainsi optimisé ce paramètre pour nos deux groupes de simulations, en effectuant des optimisations de la fonction d'onde du cristal de gibbsite illustré sur la figure 3.1, contenant 112 atomes [soit 16 entités $Al(OH)_3$] et construit à partir des données de Saalfeld *et al.*[2], pour différentes valeurs de l'énergie de coupure.

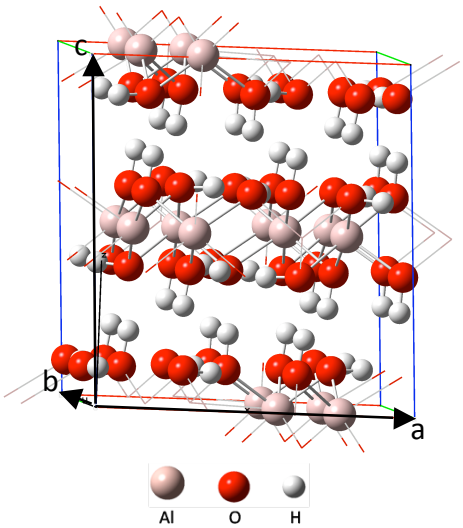


Figure 3.1 *: Illustration de la boite de simulation qui représente le cristal de gibbsite.*

L'énergie totale du système est tracée en fonction de l'énergie de coupure sur la figure 3.2.a dans le cas du pseudopotentiel TM et sur la figure 3.2.b dans le cas du pseudopotentiel V, ce qui nous a ainsi permis d'optimiser les énergies de coupures pour nos deux groupes de simulations. Ces valeurs sont respectivement égales à 120 et 28 Ry pour les simulations TM et V.

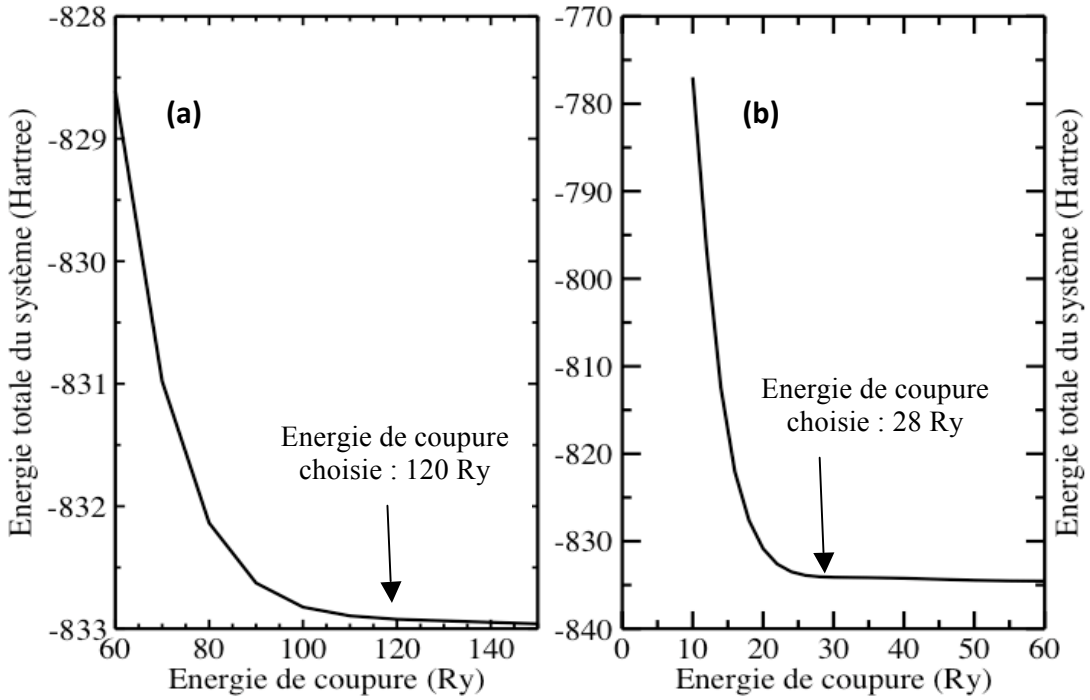


Figure 3.2 *: Energie totale du système (cristal de gibbsite : 16 entités $Al(OH)_3$) en fonction de l'énergie de coupure. (a) avec des pseudopotentiels de types Troullier-Martins. (b) avec des pseudopotentiels de types Vanderbilt.*

Les autres paramètres de calcul sont communs à toutes les simulations que nous avons effectuées. Pour chaque classe de simulation utilisant un pseudopotentiel différent (simulations TM et V), nous avons à la fois optimisé les paramètres de maille de la gibbsite ainsi que les positions de chacun de ses atomes à partir de la cellule de gibbsite construite par Saalfeld *et al.*[2]. Le critère de convergence est fixé à une valeur de 5.10^{-4} u.a. sur la moyenne des forces du système.

3.2.2 Paramètres cristallographiques et distances interatomiques

Lors de cette sous-section, nous présentons les résultats déduits de chaque classe de simulation. Les paramètres cristallographiques et les positions des atomes obtenus après optimisation sont résumés dans le tableau 3.1 et comparés aux valeurs expérimentales et théoriques obtenues respectivement par Saalfed et *al.*[2] et par Veilly et *al.*[5]. Les paramètres cristallographiques optimisés sont respectivement égaux à $\|\vec{a}\| =$ 8,823(8,736) Å, $\|\vec{b}\| =$ 5,150(5,099) Å, $\|\vec{c}\| =$ 9,628(9,724) Å et β = 92,83(92,83)° pour les simulations V et (TM),

lesquels sont en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques exposés dans le tableau 3.1.

	Simulations V (CPMD)	Simulations TM (CPMD)	PAW (VASP)[a]	Résultats expérimentaux[b]
Paramètres cristallographiques				
a (Å)	8,823	8,736	8,736	8,684
b (Å)	5,150	5,099	5,099	5,078
c (Å)	9,628	9,724	9,628	9,736
β (°)	92,83	92,83	92,83	94,54
Distances interatomiques (Å)				
$d_{O1\text{-}H\ldots O4}$	2,751	2,750	2,706	2,739
$d_{O2\text{-}H\ldots O5}$	2,803	2,803	2,749	2,829
$d_{O3\text{-}H\ldots O6}$	2,846	2,851	2,807	2,885
$d_{O\text{-}H(\text{dans le plan})}$	0,982	0,981	0,981	-
$d_{O\text{-}H(\text{en dehors du plan})}$	0,991	0,987	0,991	-
$d_{Al1\text{-}Al2}$	2,957	2,962	2,969	2,948
$d_{Al2\text{-}Al4}$	2,897	2,925	2,896	2,896
$d_{Al2\text{-}Al3}$	2,929	2,945	2,940	2,936
$d_{Al1\text{-}O}$	1,901	1,901	1,914	1,904
$d_{Al2\text{-}O}$	1,916	1,928	1,918	1,913

Tableau 3.1 : paramètres moyens du cristal de gibbsite. [a] : Veilly *et al.*[5] [b] : Saalfeld and Wedde[2].

Nous avons également déterminé les distances interatomiques dans la gibbsite. Le cristal de gibbsite est composé d'un nombre infini de feuillets $Al(OH)_3$, qui sont liés par des liaisons hydrogène O-H…O. La figure 3.3, sur laquelle apparaissent deux feuillets de gibbsite, représente notre boite de simulation. Celle-ci est translatée dans les 3 dimensions de l'espace par le code CPMD (code périodique) afin de parfaitement représenter le cristal de gibbsite. Entre les inter-feuillets, trois différentes distances $d_{O\text{-}H\ldots O}$ pour les liaisons hydrogène coexistent. Nous avons calculé ces trois distances comme étant respectivement égales à 2,751(2,750) Å, 2,803(2,803) Å et 2,846(2,851) Å pour les simulations V et (TM), lesquelles sont en bon accord avec les résultats théoriques de Veilly *et al.*[5] qui ont été effectués avec un autre type de pseudopotentiel (PAW) et un autre code (le code VASP) et avec les résultats expérimentaux[2]. Au sein d'un même feuillet, plusieurs autres distances entre atomes peuvent être calculées. Nous avons caractérisé trois différentes distances entre les atomes d'aluminium (voir tableau 1 et figure 2) dont les valeurs calculées sont égales à 2,957(2,962), 2,897(2,925) et 2,929(2,945) Å respectivement pour les simulations V et (TM). Deux différentes distances moyennes entre un atome d'aluminium et ses trois atomes d'oxygène voisins ont également été déterminées au sein de la structure du bulk de gibbsite (cf. tableau 3.1 et figure 3.3). Puis finalement, deux classes différentes d'hydroxydes ont été mises en avant, lesquelles sont de

proportions équivalentes (sur 12 O-H de surface, 6 sont dans le plan, 6 sont en dehors du plan). Toutes les distances que nous avons calculées sont en bon accord avec les précédents résultats théoriques et expérimentaux, ce qui justifie l'utilisation possible des deux types de pseudopotentiels (Vanderbilt et TM) pour calculer les propriétés de la gibbsite.

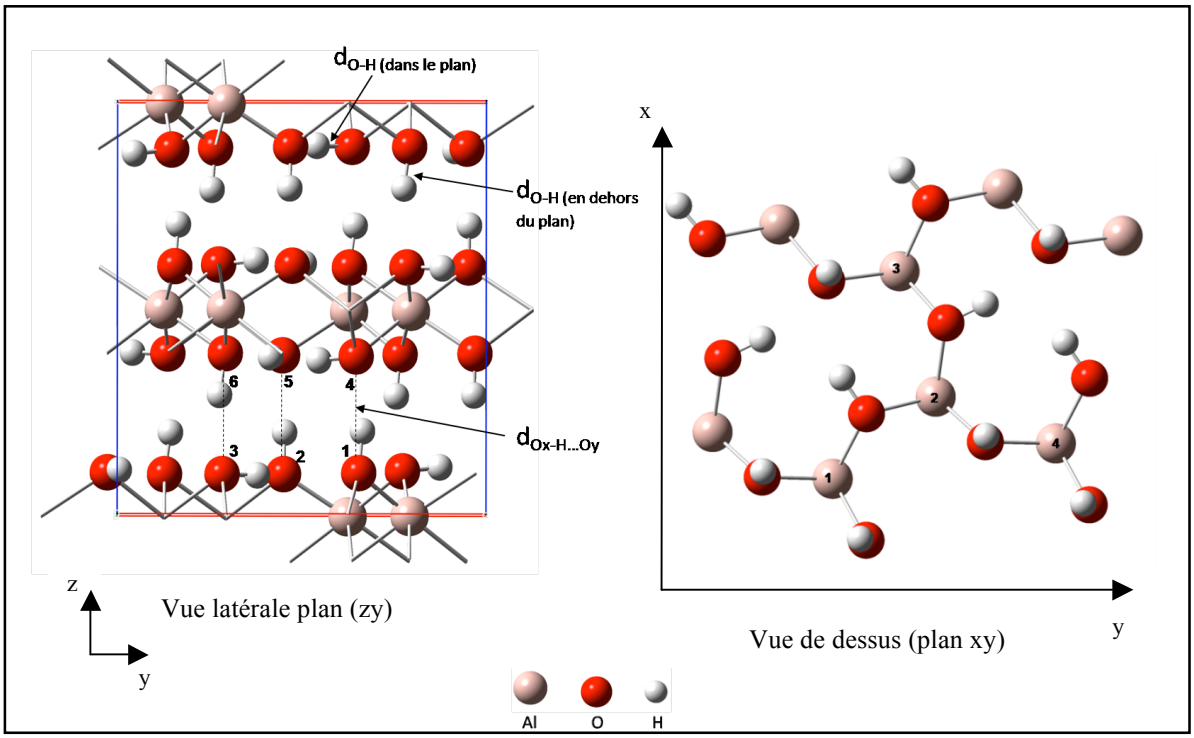


Figure 3.3 *: Représentation de la gibbsite selon deux différentes vues et de ses distances interatomiques.*

Lors de la prochaine partie, nous utiliserons ainsi des pseudopotentiels de type Vanderbilt puisque ceux-ci apportent des résultats corrects par rapport aux résultats expérimentaux et demeurent moins coûteux en temps de calcul en comparaison avec les pseudopotentiels de type TM.

3.3 Choix, étude et construction du modèle de surface

3.3.1 Les faces de la gibbsite.

Dans l'introduction de ce chapitre, nous avons vu que l'empilement des atomes conduit à une structure et à une morphologie définie. Le cristal de gibbsite se développe naturellement principalement dans les directions x et y. Ainsi son aspect est celui d'un hexagone aplati. Ce cristal est constitué de trois types de faces différentes : une face basale (001), et deux faces latérales (la face (100) et la face (110))[6]. Nous avons également vu qu'au cœur du cristal, tous les atomes d'aluminium sont hexa coordonnés avec des groupements hydroxyde. Chacun des atomes d'oxygène est partagé par deux atomes d'aluminium.

La surface basale de la gibbsite dont une illustration est présentée sur la figure 3.4, contient uniquement des groupements hydroxyde liés à deux atomes d'aluminium. Cette face se forme

en coupant le cristal entre deux feuillets, ce qui n'induit aucune rupture de liaison covalente vis à vis du cristal.

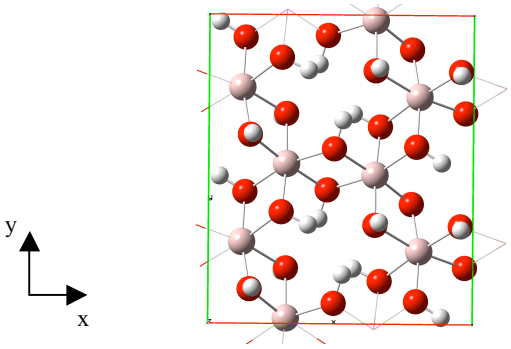


Figure 3.4 *: Illustration de la face (001) de gibbsite. Un seul feuillet est représenté.*

La formation des faces latérales nécessite la rupture de liaisons covalentes initialement présentes dans le cristal. Sur ces faces, la moitié des groupements hydroxyde est liée à deux atomes d'aluminium et l'autre moitié à un seul atome d'aluminium. Cette dernière est chargée positivement[6].

Lors de notre étude, nous avons fait le choix d'étudier la face basale de la gibbsite : la face (001), laquelle a été étudiée expérimentalement par M.-C. Jodin *et al.*[7].

3.3.2 Etat de protonation de la face (001) de gibbsite.

Des études expérimentales ont permis de déterminer par une méthode de titration potentiométrique un point de charge nulle (pH_{pcn}) compris entre 8,1 et 9,6,[7] et de 9,0[8]. A ce point, la surface est globalement neutre, cependant celle-ci peut être constituée par des sites de surface neutres, des sites chargés positivement et des sites chargés négativement. Ce point de charge nulle fournit donc une information macroscopique de l'état de la surface, mais ne permet en aucun cas de déterminer plus précisément l'état de protonation d'une face à l'état atomique. Ainsi, afin d'étudier de manière plus précise l'état de protonation d'une surface réelle, il est indispensable d'utiliser un modèle de surface. Dans le cas de la face (001) de gibbsite, la littérature fournit différents modèles de surface, lesquels aboutissent à des valeurs de constante d'acidité k_A discordantes. A ma connaissance, dans toutes ces études, les sites de surface situés sur la face (001) de gibbsite ont la possibilité de former trois entités (Al_2O^-, Al_2OH et $Al_2OH_2^+$) le long de la gamme [0,14] de pH de la solution surnageante et sont le plus souvent décrits par un modèle à deux pK tel que :

$$Al_2OH + H_3O^+ \rightleftharpoons Al_2OH^{2+} + H_2O \qquad K_1 = \frac{1}{K_{A_1}} = 10^{pK_{A1}} \qquad (3.\ 1)$$

$$Al_2O^- + H_3O^+ \rightleftharpoons Al_2OH + H_2O \qquad K_2 = \frac{1}{K_{A_2}} = 10^{pK_{A2}} \qquad (3.\ 2)$$

Le tableau 3.2 ci dessous, synthétise les résultats reportés dans la littérature des valeurs des pK_A (= -log K_A) correspondantes aux équilibres chimiques (3.1) et (3.2) ci dessus.

pK_A	Heimstra *et al.*[6]	Rosenqvist *et al.*[8]	Bickmore *et al.*[9]	Jodin *et al.*[7]	Jodin *et al.*[7] (avec relaxation)
pK_{A1}	0	8,49	5,2[a]	2	4
pK_{A2}	11,9	-	-	-	-

Tableau 3.2 : Valeurs des pK_{A1} et pK_{A2} trouvées dans la littérature. [a] : Une des valeurs possibles du pK_A.

Toutes ces valeurs très hétérogènes ont été déterminées par des méthodes empiriques : le modèle MUSIC (Multi Site complexation model) ou ses dérivés. La description de certain de ces modèles appliqués à la gibbsite est brièvement fournie en annexe 1.

Ces modèles ont une vision différente de la face (001) de gibbsite. Un consensus indique qu'à un pH proche de 3 (pH auquel l'étude de l'adsorption de l'ion uranyle sur la face (001) de gibbsite a été effectuée expérimentalement [5]) la surface est composée majoritairement de sites mono-protonés (charge neutre). Rosenqvist *et al.*[8] ont démontré que plus de 95% des espèces de surface sur la face (001) de gibbsite sont de la forme $Al_2^{VI}(OH)$ à $pH_{pznpc} \approx 9,0$.

Dans la suite de ce chapitre nous avons donc étudié par dynamique moléculaire ab-initio, l'organisation et la structure des molécules d'eau proche d'une face de gibbsite qui contient uniquement des sites mono-protonés. Ainsi nous avons déterminé l'effet de la face (001) sur l'organisation des molécules d'eau. Nous nous préoccuperons également de définir les interactions mises en jeu au sein de l'interface eau/ face (001) de gibbsite.

3.3.3 Construction de la face (001) de gibbsite

Le modèle de la face (001) de gibbsite que nous avons utilisé dans nos calculs de dynamique moléculaire Car-Parrinello[10] a été construit à partir du cristal que nous avons optimisé lors de la section 3.2. Veilly *et al.*[5], dans leur article, montrent que deux feuillets de gibbsite permettent de correctement modéliser la face (001) de gibbsite. Ces deux feuillets sont liés entre eux par des liaisons hydrogène. Ainsi, ils sont peu corrélés. Les atomes du feuillet le plus bas sont gelés afin de modéliser la dureté du cristal. Ce modèle à 2 couches de gibbsite dont l'une est gelée à partir de la géométrie du cristal est le modèle que nous avons utilisé pour modéliser notre face de gibbsite.

3.4 Hydratation de la face (001) de gibbsite

3.4.1 Simulations effectuées

Pour étudier l'hydratation de la face (001) de gibbsite, nous avons ajouté 64 molécules d'eau au dessus du modèle de surface de gibbsite que nous avons construit en section 3.3.2.

Ce modèle de surface est constitué de 16 entités $Al(OH)_3$ équitablement réparties sur les deux feuillets de gibbsite. Nous rappelons que les positions des atomes du feuillet du haut peuvent relaxer tandis que les positions des atomes du feuillet du bas sont figées aux positions atomiques du bulk. L'ensemble de ces atomes sont contenus dans une boite de simulation monoclinique (cf. Fig. 3.5) dont les paramètres cristallographiques sont les suivants : a = 8,82 Å, b = 10,30 Å, c = 31,04 Å et l'angle β = 92,83 °. La valeur du paramètre c a été optimisée afin d'obtenir une densité de $1 g.cm^{-3}$ dans la couche de solvant. Ainsi une hauteur d'eau de 21,3 Å est présente au dessus de la surface.

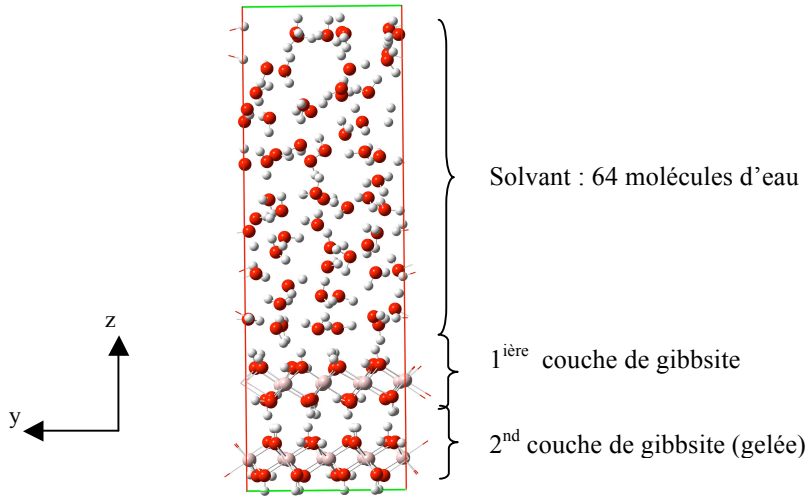


***Figure 3.5** : Illustration de la cellule de simulation CPMD pour l'étude de l'interaction entre l'eau et la face (001) de gibbsite.*

Nous avons effectué une simulation sur ce système, laquelle consiste en une dynamique moléculaire Car-Parrinello effectuée dans l'ensemble NVT où la température est fixée à 350 K par une chaine de deux thermostats de Nosé Hoover. La fonctionnelle PBE est utilisée pour traiter la partie échange et corrélation. Des pseudopotentiels de type Vanderbilt sont utilisés avec une énergie de coupure de 28 Ry. Cette simulation a été effectuée sur un temps total de 13,6 ps, avec un pas de temps égal à 5 ua (soit 0,121 fs) et une masse fictive de 600 ua. Les résultats de cette simulation sont présentés dans les sous-sections suivantes.

3.4.2 Structure des molécules d'eau sur la face (001) de gibbsite

Dans la littérature, la structure des molécules d'eau sur une telle face a été étudiée, suivant deux différentes méthodes: un calcul de DFT statique (VASP) dans lequel seule une monocouche d'eau est modélisée de manière explicite[5], et un calcul de dynamique moléculaire classique[11] dans lequel les potentiels CLAYFF (avec des charges légèrement modifiées) et SPC ont respectivement été utilisés pour modéliser la face de gibbsite et les molécules d'eau. Dans leur étude, Veilly *et al.*[5] ont déterminé 2 différents modes d'adsorption d'une molécule d'eau sur la face (001) de gibbsite, lesquels sont chacun illustrés sur la figure 3.6. Dans chacun des cas, une molécule d'eau est liée par trois liaisons hydrogène à trois différents sites OH de surface. Une molécule d'eau du premier mode d'adsorption (cf. Fig

3.6.a) interagit avec deux sites de surface dans lesquels l'atome d'hydrogène est en dehors du plan (plan des atomes d'oxygène de surface) et 1 site de surface qui possède un atome d'hydrogène contenu dans le plan. A l'inverse, dans le second mode d'adsorption (cf. Fig 3.6.b), ce sont 2 sites de surface dont l'atome d'hydrogène est dans le plan et un site de surface qui détient un atome d'hydrogène situé en dehors du plan qui interagissent avec une molécule d'eau.

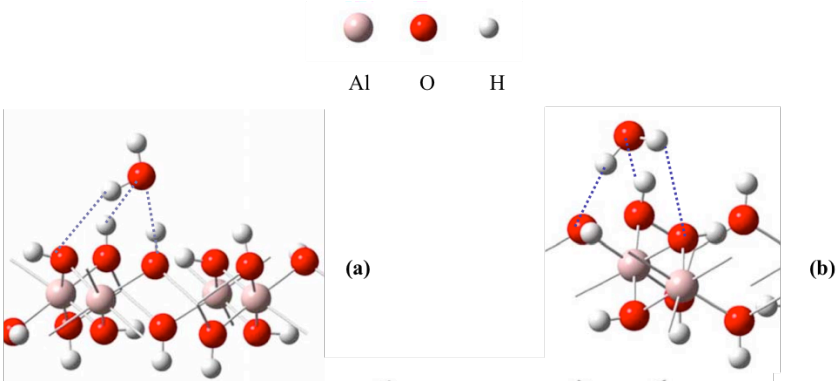


Figure 3.6 *: Les différents modes d'adsorption d'une molécule d'eau sur la face (001) de gibbsite déterminés par l'étude de Veilly* et al.[5.]

Les calculs d'énergies d'adsorption de ces deux complexes ont défini une plus forte stabilité pour le premier mode d'adsorption[5].
Wang *et al.*[11] dans leurs études, ont déterminé deux modes d'adsorption littéralement différents de ceux décrits par Veilly *et al.* [5]. Dans ces modes d'adsorption, une molécule d'eau interagit avec 1 site hydroxyde de surface dans le plan (molécule d'eau donneuse de liaison hydrogène) ou avec 2 sites hydroxyde de surface en dehors du plan (molécule d'eau accepteuse de liaisons H).

Tout comme dans ces précédents calculs, des études de la littérature portées sur les interactions entre l'eau et des faces avoisinantes à la face (001) de gibbsite (comme les faces (001) de kaolinite [12,13] et (001) de corundum[14] ont établi une adsorption des molécules d'eau situées à l'interface eau/surface selon deux modes distincts. Lorsque la surface considérée est la face (001) de kaolinite, Tunega *et al.*[13] et Hu *et al.* [12] ont déduit de leurs études de dynamique moléculaire ab-initio (où une monocouche d'eau est modélisée de manière explicite) et de DFT statique, un premier mode d'adsorption dans lequel une molécule d'eau est donneuse de liaison hydrogène (avec des distances respectives pour la liaison H d($H_{solvant}$-$O_{surface}$) de 1,9 et 1,73 Å) et un second mode où une molécule d'eau est accepteuse de liaisons hydrogène (avec des distances respectives pour la liaison H d($O_{solvant}$-$H_{surface}$) de 2,0 et 2,0 Å). L'étude de Flörsheimer *et al.*[14]qui s'applique à la face (001) de corundum présente deux moments dipolaires distincts attribués aux molécules d'eau interfaciales : le premier est orienté en direction de la face (001) de corundum, ce qui concorde avec une molécule d'eau donneuse d'une ou plusieurs liaison(s) hydrogène. Le second est orienté dans la direction inverse à la surface et peut ainsi coïncider avec une molécule d'eau accepteuse d'une ou plusieurs liaison(s) hydrogène. En vue de ces divers résultats, il paraît difficile de conclure sur

une nature certaine des modes d'adsorption des molécules d'eau interfacials. Ainsi, dans le but de modéliser de manière plus précise l'interface entre la face (001) de gibbsite et l'eau, nous avons décidé dans cette partie d'effectuer des calculs de dynamique moléculaire ab-initio à l'interface eau/ face (001) de gibbsite.

La fonction de distribution axiale, que nous avons calculée, est représentée sur la figure 3.7. Celle-ci correspond à la densité locale des atomes d'oxygène des molécules d'eau le long de l'axe z (axe perpendiculaire à la surface) par rapport à l'eau pure. La position z égale à zéro est définie par la position moyenne en z de tous les atomes d'oxygène situés au sommet de la face de gibbsite•.

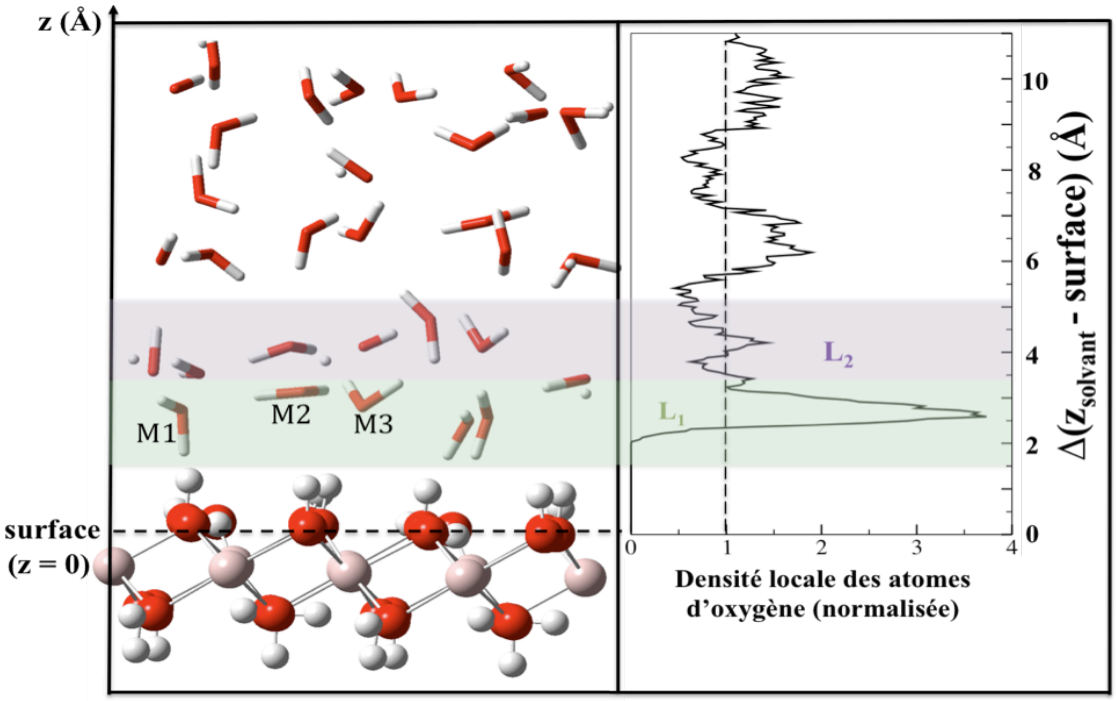


***Figure 3.7** : Fonction de distribution axiale des atomes d'oxygène le long de l'axe z (perpendiculaire à la surface). Les encadrés L1 et L2 symbolisent respectivement la première et seconde couche d'hydratation.*

La fonction de distribution axiale présentée sur la figure 3.7 est composée de 5 maximums de densité distincts, lesquels sont situés à des distances ($z_{solvant}$ – surface) respectives de 2,73 ; 3,40 ; 4,20 ; entre 5,51 et 7,46 et entre 8,86 et 11,03 Å. Les écarts de distance $\Delta(z_{solvant}$ – surface) calculés entre la surface de gibbsite et le premier maximum de densité puis entre chacun des (n+1) et n (avec n = 1,2…4) maximums de densité sont non uniformes. Wang *et al.*[11] ont montré dans leur article que ces écarts de distance sont équivalents lorsque la surface est hydrophobe et différents lorsque la surface est hydrophile. En vue de nos résultats, on peut facilement en conclure que la face (001) de gibbsite est hydrophile. Ainsi, les molécules d'eau situées à l'interface eau / gibbsite interagissent avec cette face par l'intermédiaire de liaisons hydrogène. De tels calculs sur des fonctions de distributions découlant de simulation de

• Autrement dit, la surface correspond au plan (xy) moyen de tous les atomes d'oxygène situés au sommet du modèle de la face (001) de gibbsite.

dynamique moléculaire ont également été utilisés dans la littérature pour déterminer le comportement hydrophile de diverses autres surfaces, comme par exemples : les faces (100) de NaCl[15], (001) de MgO[16], (001) de $Ca(OH)_2$[17] ou encore la face (001) de brucite[11].

Autour de l'interface, les interactions entre le solvant et la face (001) de gibbsite conduisent à une modification de la structure de l'eau par rapport à l'eau liquide[18]. Cette perturbation, due à la gibbsite, est intense pour les premières couches d'hydratation puis s'affaiblit lorsque z augmente (cf. fig. 3.7). Nous avons donc étudié les deux premières couches d'hydratation qui correspondent aux trois premiers pics de la fonction de distribution axiale. La première couche d'hydratation, laquelle est représentée par l'encadré vert (et définie par le symbole L_1) sur la Fig. 3.7, englobe toutes les molécules d'eau qui sont directement en interaction par liaison hydrogène avec la surface. Ainsi pour respecter la définition de la liaison hydrogène proposée par Kumar *et al.*[19] que nous avons choisi d'utiliser[•], les molécules d'eau de la couche L_1 sont contenues dans une zone comprise entre 2 et 3,5 Å au dessus de la surface. Les molécules d'eau de la seconde couche d'hydratation L_2 sont quant à elles inclues dans la zone située entre 3,5 et 5,3 Å au dessus de la surface (encadré violet de la figure 3.7).

Les distributions latérales des atomes d'oxygène ($O_{solvant}$) et d'hydrogène ($H_{solvant}$) des molécules d'eau du solvant localisées dans les deux premières couches d'hydratation (pour le cas de la distribution $O_{solvant}$) et uniquement dans la première couche d'hydratation (pour le cas de la distribution $H_{solvant}$) sur la face (001) de gibbsite sont illustrées sur la figure 3.8.

[•] Selon le modèle utilisé, une liaison hydrogène est présente si la distance $d_{Osurface\text{-}Osolvant}$ est inférieure à 3,5 Å et l'angle entre le vecteur $O_{solvant}$-$O_{surface}$ et le vecteur O_x-H_x (avec x = solvant ou surface) est inférieur à 30°.

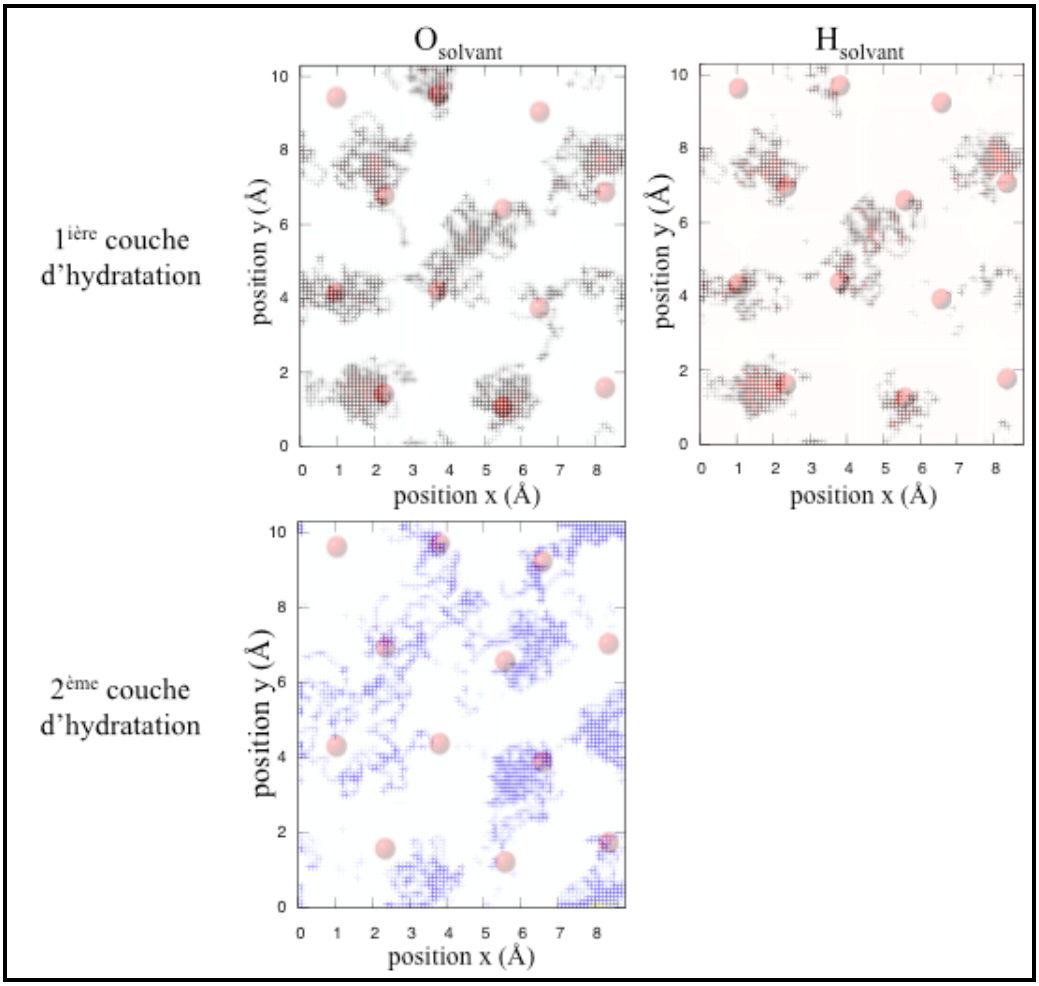


Figure 3.8 *: distribution des atomes d'oxygène ($O_{solvant}$) et des atomes d'hydrogène ($H_{solvant}$) des molécules d'eau du solvant sur la face (001) de la gibbsite. Seules les molécules d'eau du solvant des première et seconde couches d'hydratation [($z_{solvant}$ – surface) < 5,3 Å] ont été considérées dans le cas de la distribution $O_{solvant}$. Les régions en noir et rouge correspondent aux positions des atomes $O_{solvant}$ de la première couche de solvatation avec une probabilité de présence respective plus élevée. Les régions en bleue sont reliées aux atomes $O_{solvant}$ de la seconde couche de solvatation. Dans le cas de la distribution $H_{solvant}$, les uniques atomes de la première couche d'hydratation ont été représentés. Les cercles rouges indiquent les positions moyennes des atomes d'oxygène de surface.*

Ces distributions montrent que les molécules d'eau de la première couche d'hydratation sont localisées juste au dessus des atomes d'oxygène de surface, ou près des atomes d'oxygènes de surface mais avec un léger décalage ou dans un dernier cas, à égale distance de deux atomes d'oxygène au dessus d'un atome d'aluminium. Les molécules d'eau de la seconde couche d'hydratation sont quant à elles nettement moins bien localisées.

- 1ière couche d'hydratation

La fonction de distribution axiale de la figure 3.7, montre que les molécules d'eau de la première couche d'hydratation sont en moyenne localisées autour d'une distance de 2,73 Å de la face de gibbsite. Cette distance se trouve être quasiment similaire à celle calculée entre deux feuillets O-H….O du bulk de gibbsite (cf. partie 3.3.2). Le nombre de molécules d'eau

totales inclus dans la zone [2 ; 3,5 Å] varie durant la dynamique entre 5, 6 et 7 (6 étant la valeur moyenne). Ainsi en moyenne, 50% des sites O-H de la face (001) de la gibbsite sont liés par liaison hydrogène avec une molécule d'eau (soit 6 molécules d'eau pour 12 sites O-H de surface dans notre simulation). Cette même proportion a été évaluée par dynamique moléculaire classique dans le cas de l'hydratation de la face basale de la montmorillonite[20].

La distribution des orientations que prennent les molécules d'eau de la première couche d'hydratation par rapport à la face (001) de la gibbsite, est représentée sur la figure 3.9.

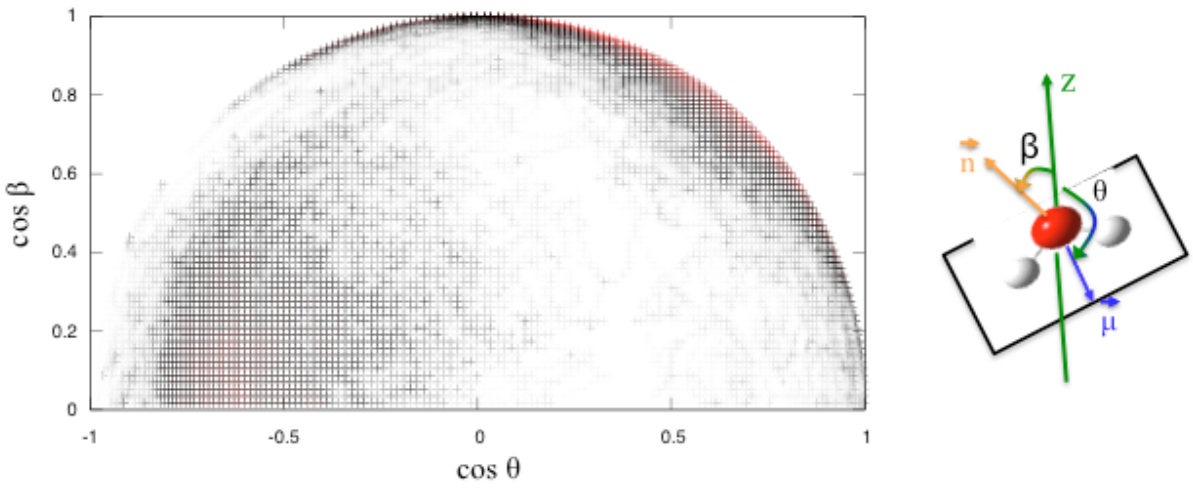


Figure 3.9 *: distribution des orientations prises par les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation de la face (001) de la gibbsite. Les zones rouges représentent une probabilité de présence plus élevée que les zones noires. L'angle θ pour chaque molécule d'eau est celui qui est défini entre la normale à la surface (z) et le moment dipolaire ($\vec{\mu}$) d'une molécule d'eau. L'angle β est défini entre la normale à la surface (z) et la normale au plan de la molécule d'eau ($\vec{n}$).*

Dans cette distribution, deux zones distinctes sont observées : l'une avec un cos θ négatif, l'autre avec un cos θ positif. Ces deux zones correspondent à deux orientations différentes d'une molécule d'eau de la première couche d'hydratation sur la face (001) de la gibbsite. Dans la première de ces orientations (cos θ < 0), un cosinus θ moyen <cos θ> et un cosinus β moyen <cos β> de -0,553 et à 0,219 ont respectivement été calculés. La valeur et le signe de ce cosinus θ moyen indiquent qu'au minimum l'un des deux atomes d'hydrogène appartenant à l'une molécule d'eau de cette catégorie, pointe directement vers un hydroxyde de surface. Ainsi ce type de molécule d'eau que nous appelons « donneuse de liaison hydrogène » est capable de former des liaisons hydrogène avec au minimum un atome d'oxygène de surface en partageant un de ses protons. La faible valeur du cos β moyen montre que le plan de ce type de molécule d'eau est quasiment perpendiculaire à la surface. Ce type d'orientation a également été identifié pour les molécules d'eau de la première couche d'hydratation de la face basale de la montmorillonite[20]. Dans ce cas, Marry *et al.*[20] ont déterminé un cosinus θ moyen de -0,40 en présence de l'ion Na^+ et de -0,325 en présence de l'ion Cs^+.

Dans le cas de la deuxième orientation (cos θ > 0), des valeurs du cosinus θ moyen et cosinus β moyen de 0,331 et 0,773 ont respectivement été calculées. La valeur positive du cosinus θ montre, que dans ce cas, parmi les trois atomes qui composent une molécule d'eau, l'atome d'oxygène est l'atome le plus proche d'un ou plusieurs sites hydroxyde de surface de la face (001) de la gibbsite. Ainsi, la molécule d'eau est appelée « accepteuse de liaison hydrogène », puisque dans ce cas, le proton impliqué dans la liaison H provient d'un hydroxyde de surface. La valeur du cosinus β moyen, étant proche de 1, montre que la majorité des molécules d'eau de cette catégorie ont un plan parallèle à la face (001) de la gibbsite. Cependant, la forte dispersion des valeurs du cosinus β, allant de 0 à 1, montre qu'une minorité de molécules d'eau de cette catégorie peut également avoir un plan perpendiculaire à la surface. Dans cette sous-catégorie de molécule d'eau, les atomes d'hydrogène pointent vers le solvant à l'opposé de la face de la gibbsite.

Jusqu'à présent, nous avons vu que les molécules d'eau présentes dans cette première couche d'hydratation se structurent selon deux catégories : les molécules d'eau donneuses et accepteuses de liaison hydrogène avec la surface. Nous allons maintenant détailler chacune de ces deux catégories.

- Catégorie 1 : les molécules d'eau « donneuses de liaison H »

Les molécules d'eau de cette catégorie interagissent par l'intermédiaire d'une liaison hydrogène selon un unique mode d'interaction, lequel est décrit sur la figure 3.10 et est appelé « mode 1 ». Ce mode d'adsorption a également été présenté dans l'étude de Wang *et al.*[11]. Les distances moyennes et angles moyens calculés sont classés dans le tableau 3.3. Une distance de 1,84 Å a été attribuée à la liaison hydrogène qui se forme entre l'une des molécules d'eau du mode I et la face (001) de gibbsite. Cette valeur est légèrement plus faible que celle déterminée par Tunega *et al.*[13] ($d_{Osurface-H}$ = 1,9 Å) lorsqu'une face (001) de kaolinite est considérée.

$z_{solvant}$– surface•	$d_{Osurface-H}$	$d_{Osolvant-Osurface}$••	$O_{surface}$-H-$O_{solvant}$	$O_{surface}$-$O_{solvant}$-H
2,62 Å	1,84 Å	2,86 Å	162,3 °	11,2°

Tableau 3.3: Distances et angles relatifs au mode d'interaction I.

Une molécule d'eau de cette catégorie est localisée au dessus d'un hydroxyde de surface (O-H) à une distance moyenne ($z_{solvant}$ – surface) de 2,62 Å de la surface. Afin de respecter les

• Dans ce chapitre, "surface" correspond au plan moyen de l'ensemble des atomes d'oxygènes de surface. Ainsi $z_{solvant}$-surface représente la distance axiale (selon l'axe z) entre l'atome d'oxygène d'une molécule d'eau et le plan de la surface.

•• "Osurface" correspond a un et unique atome d'oxygène. La distance $dO_{solvant}$-$O_{surface}$ correspond donc à la distance entre un atome d'oxygène et un atome de surface.

critère de la liaison hydrogène de Kumar *et al.*[19], nous avons également calculé la distance $d_{Osolvant\text{-}Osurface}$ et l'angle $O_{surface}$-$O_{solvant}$-H.

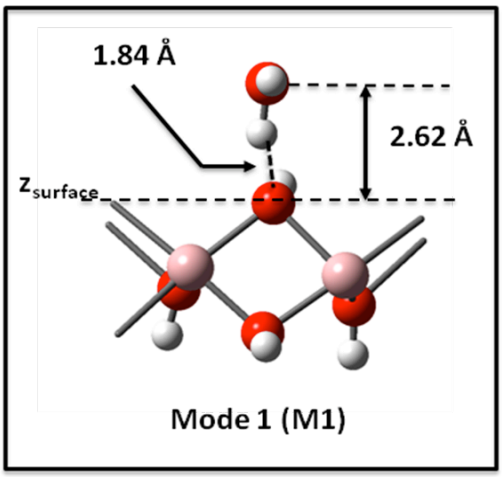


Figure 3.10 *: Cliché d'une molécule d'eau s'adsorbant sur la face (001) de gibbsite selon le mode I. Dans ce mode, l'hydroxyde de surface est accepteur et la molécule d'eau est donneuse de liaison hydrogène. L'atome donneur H de la molécule d'eau a tendance à se placer à l'opposé de la liaison O-H de la face de gibbsite (laquelle est dans le plan).*

- Catégorie 2 : les molécules d'eau « accepteuses de liaison H »

La seconde catégorie est constituée de molécules d'eau formant des interactions avec la face de gibbsite par l'intermédiaire d'une ou plusieurs liaison(s) hydrogène entre un atome d'oxygène d'une molécule d'eau et un ou deux atomes d'hydrogène de surface. Chacun de ces deux cas forment un mode d'adsorption différent appelés respectivement « mode 2 » et « mode3 » lesquels sont décrits sur la figure 3.11. a et 3.11. b. Le mode 3 que nous présentons est également décrit dans l'article de Wang *et al.*[11].

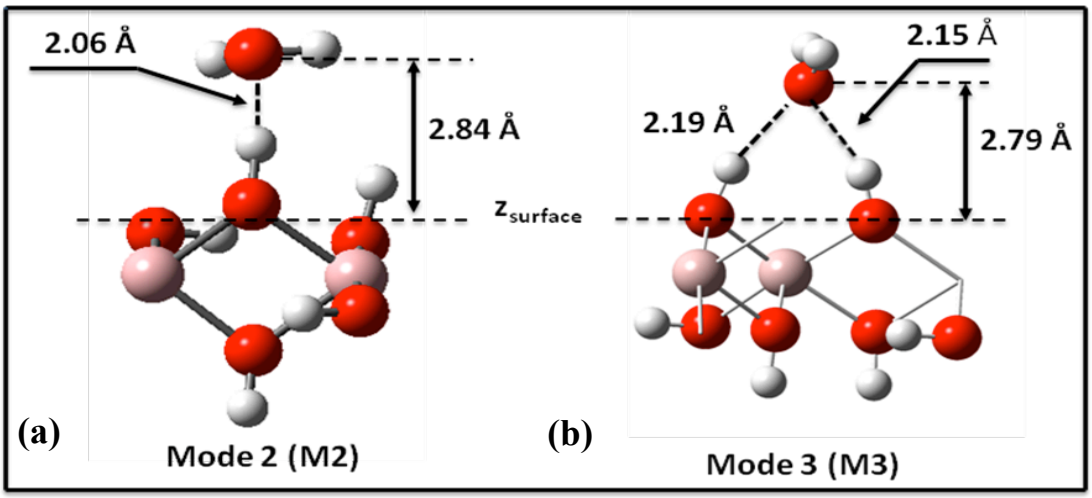


Figure 3.11 *: Image d'une molécule d'eau absorbée suivant les modes II et III. Dans ceux-ci un ou deux site(s) hydroxyde de surface sont donneurs et la molécule d'eau est un accepteur de liaison hydrogène.*

Les distances moyennes et angles moyens qui correspondent aux modes d'interactions II (M2) et III (M3) sont présentés dans le tableau 3.4 ci dessous :

M2				
$z_{solvant}$– surface	$d_{Hsurface-O}$	$d_{Osolvant-Osurface}$	$O_{surface}$-H-$O_{solvant}$	$O_{solvant}$-$O_{surface}$-H
2,84 Å	2,06 Å	2,99 Å	159,9 °	13,0°
M3				
$z_{solvant}$– surface	$d_{Hsurface-O}$	$d_{Osolvant-Osurface}$	$O_{surface}$-H-$O_{solvant}$	$O_{solvant}$-$O_{surface}$-H
2,79	2,15 - 2,19 Å	3,07 Å	152,2°	19,7°

Tableau 3.4 : Distances et angles relatifs au mode d'interaction II et III.

Dans le second mode d'adsorption (M2), une molécule d'eau est située au dessus d'un site de surface avec un léger décalage et à une distance moyenne ($z_{solvant}$ – surface) de 2,84 Å de la face de gibbsite. La distance $O_{surface}$-$O_{solvant}$ et l'angle $O_{solvant}$-$O_{surface}$-H respectent les critères de la liaison H.

Une molécule d'eau appartenant au troisième mode d'adsorption (M3) est localisée au dessus d'un atome d'aluminium et à une distance moyenne ($z_{solvant}$ – surface) de 2,79 Å de la surface. Celle-ci interagit avec la face de gibbsite par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène. Dans ce cas, la distance $O_{surface}$-$O_{solvant}$ et l'angle $O_{solvant}$-$O_{surface}$-H respectent également les critères de la liaison H.

Les paramètres structuraux de chaque mode d'adsorption indiquent que la liaison hydrogène engendrée dans le premier mode (M1) est plus forte que celle dans le second mode (M2). Le dernier mode d'adsorption (M3) interagit avec la face de la gibbsite au moyen de deux liaisons hydrogène plus faibles que les précédentes. Au cours de la simulation, nous avons observé qu'une molécule d'eau de la première couche d'hydratation peut passer d'un mode d'adsorption à un autre ; cet événement sera détaillé par la suite.

- 2nde couche d'hydratation

La seconde couche d'hydratation représentée par l'indice L_2 sur la Fig. 3.7, est composée de 6 molécules d'eau, lesquelles interagissent avec les molécules d'eau de la première couche d'hydratation par l'intermédiaire de liaisons hydrogène.

La distribution violette illustrée sur la figure 3.8 représente la distribution latérale (selon le plan xy) des positions des molécules d'eau de la seconde couche d'hydratation.
La distribution de l'orientation de l'ensemble de ces 6 molécules d'eau qui composent cette seconde couche d'hydratation est présentée sur la figure 3.12 ci dessous :

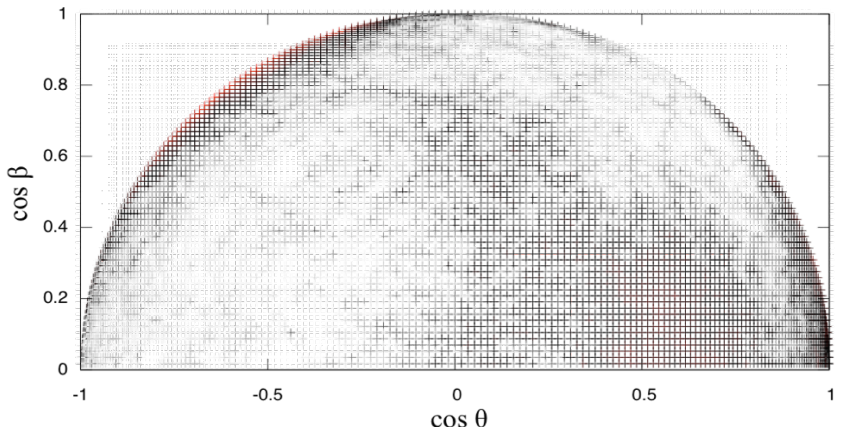


Figure 3.12 *: distribution des orientations prises par les molécules d'eau de la seconde sphère d'hydratation de la face (001) de la gibbsite. Les zones rouges représentent une probabilité de présence plus élevée que les zones noires. Les angles θ et β sont décrit sur la figure 8.*

La grande dispersion des points contenus dans cette distribution montre qu'une molécule d'eau de la seconde couche d'hydratation ne possède pas d'orientation spécifique. Les molécules d'eau de la seconde couche d'hydratation sont ainsi beaucoup moins structurées que celles contenues dans la première couche d'hydratation. Des valeurs moyennes de 0,143 et 0,478 ont été respectivement calculées pour cosinus θ et β. Ces valeurs sont proches de celles obtenues dans le cas d'un bulk d'eau (<cos θ> =0 et <cos β> = 50) mais diffèrent légèrement, ce qui montre que cette seconde couche d'hydratation est très légèrement perturbée par la face de la gibbsite.

Au sein des deux premières couches d'hydratation, un nombre total de 12 molécules d'eau a été déterminé. Ainsi en combinant ces deux couches, la surface est quasiment totalement recouverte par un feuillet d'eau qui forme des structures hexagonales, ce qui est présenté sur la figure 3.13.

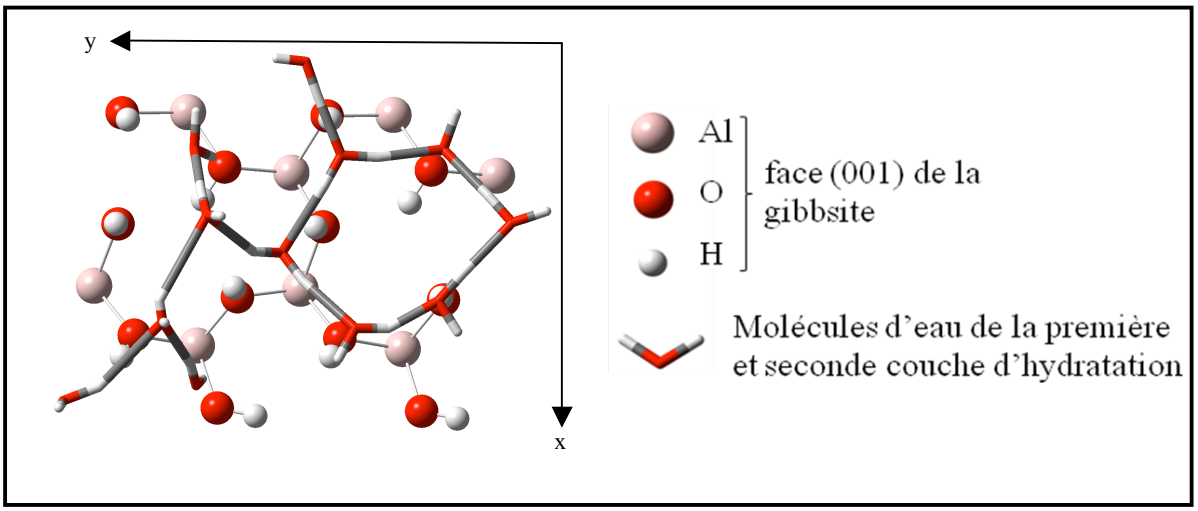


Figure 3.13 : *Représentation du feuillet d'eau (première et seconde couches d'hydratation) recouvrant la face (001) de gibbsite. Les atomes ronds sont propres à la face de gibbsite, les atomes représentés par des lignes pleines sont propres aux molécules d'eau qui composent ce feuillet.*

Une structure équivalente (qui contient des sites octaédriques) a également été identifiée par plusieurs auteurs pour la première couche d'hydratation de la face basale (001) de kaolinite[12,21,22].

Jusqu'à présent nous nous sommes uniquement intéressés à l'impact de la gibbsite sur la structure des molécules d'eau. Nous pouvons également prendre un point de vue différent, c'est-à-dire déterminer quel est l'impact des molécules d'eau sur le feuillet de gibbsite qui peut relaxer. Cette vision nous permettra dans la section suivante de déterminer l'effet de l'ion uranyle lors de son approche sur le feuillet de gibbsite. Pour cela, nous avons calculé les distances moyennes des liaisons O-H et Al-O contenues dans le feuillet de gibbsite pour lesquelles l'atome d'oxygène est lié par liaison hydrogène à une molécule d'eau. Ce type de liaison entre la molécule d'eau et l'oxygène de surface est de type électrostatique, ce qui ne permet pas de modifier significativement les distances intramoléculaires des liaisons chimiques entre l'oxygène de surface et ses atomes voisins. Les distances moyennes calculées, égales à 0,99 Å et 1,96 Å respectivement pour les liaisons O-H et Al-O, nous servirons de référence dans la prochaine section. En l'occurrence, l'impact de l'eau sur la gibbsite est visible sur les angles que possèdent les hydroxydes de surface par rapport à la normale à la surface. L'eau modifie les directions des hydroxydes de surface (dans le plan et en dehors du plan) en comparaison au bulk de gibbsite.

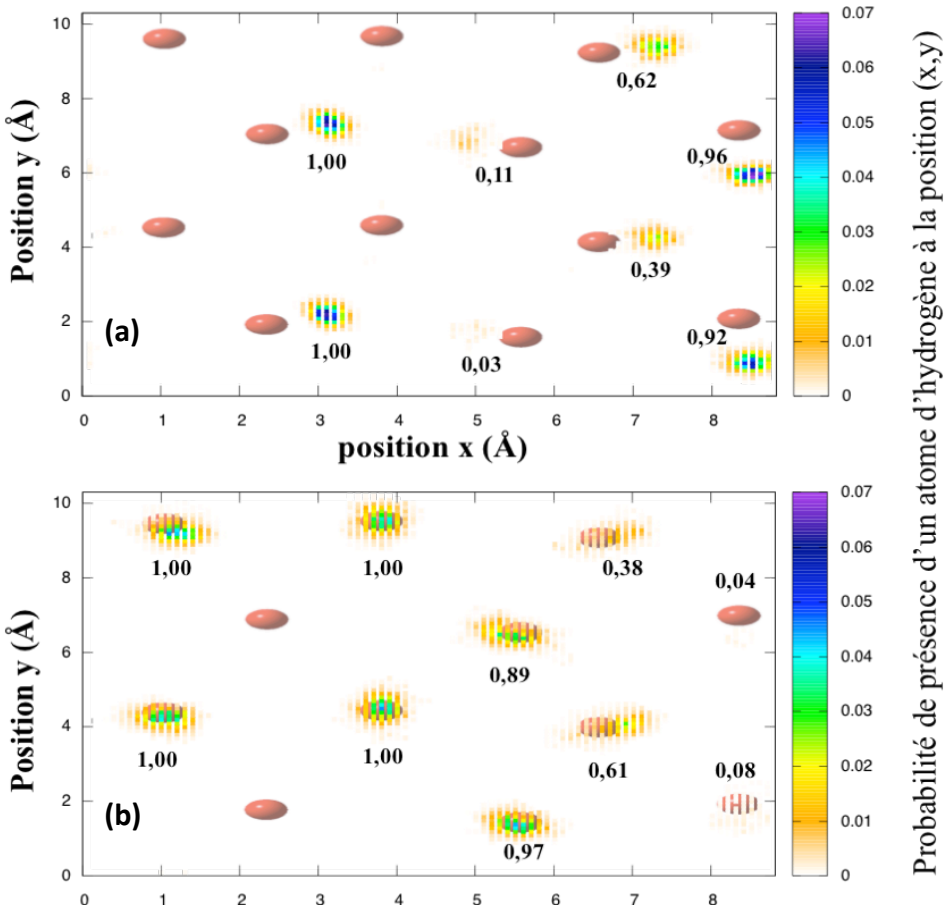


Figure 3.14 *: Probabilité de présence d'un atome d'hydrogène en fonction de sa position (x,y). (a) : cas où l'atome d'hydrogène est dans le plan, (b) : cas où l'atome d'hydrogène est en dehors du plan. Chaque petit carré*

coloré de coté (δx = 0,1 Å, δy = 0,1 Å) possède une probabilité de présence P(δx, δy). Les formes ovales et rouges représentent les positions moyennes des atomes d'oxygène de surface. Enfin, chacune des valeurs inscrites proches de chaque distribution de probabilité représente la somme des P(δx, δy), laquelle est définie pour un atome d'oxygène tel que $\sum$P(δx, δy) dans le plan + $\sum$P(δx, δy) en dehors du plan =1.

Nous avons tracé sur la figure 3.14, une distribution de probabilité de présence des atomes d'hydrogène de surface dans le cas où la liaison O-H est dans le plan (Fig. 3.14.a) et dans le cas où la liaison O-H est en dehors du plan (Fig. 3.14.b) ainsi que les positions moyennes des atomes d'oxygène représentés par des ovales rouges. Cette distribution nous renseigne sur l'évolution de chaque liaison O-H durant la simulation. La probabilité maximale correspond à l'état le plus fréquent. Afin d'estimer la position de chaque liaison O-H, nous avons calculé la probabilité totale de chaque distribution. Les valeurs de ces résultats sont affichées sur la figure 3.14 autour de chaque distribution. Le calcul a été effectué afin que chaque atome d'oxygène, la somme des deux probabilités totales de présence d'un atome d'hydrogène dans le plan et en dehors du plan soit normée. Ainsi, nous pouvons définir pour chaque liaison O-H, les proportions où l'atome d'hydrogène se trouve dans chacun de ces deux cas. La figure 3.14, nous permet donc de conclure qu'en moyenne 7 liaisons O-H sont en dehors du plan et 5 dans le plan. Ainsi nous pouvons en déduire par comparaison avec ces mêmes résultats pour le cristal de gibbsite, la modification de la position d'un O-H de surface provoquée par l'eau : ce O-H était dans le cas du cristal de gibbsite dans le plan. En effet, dans le cas d'une surface hydratée, il a une plus forte probabilité d'être en dehors du plan.

Après avoir étudié la structure des différents modes d'adsorption, nous avons calculé dans la partie suivante, le profil d'énergie libre qui est associé à l'adsorption des molécules d'eau sur la face (001) de gibbsite.

3.4.3 Profil d'énergie libre des molécules d'eau

Pour évaluer la stabilité des différents modes d'adsorption, il convient d'effectuer une étude énergétique. Nous avons pour cela calculé le profil d'énergie libre des molécules d'eau le long de l'axe z (ou z = 0 est la position moyenne des atomes d'oxygène de surface), qui constitue dans cette étude la coordonnée de réaction (ξ).

L'énergie libre d'Helmholtz est une énergie qui contient l'énergie potentielle ainsi que l'entropie[23]. Celle-ci peut être exprimée par l'expression suivante :

$$F = -\frac{1}{\beta}\ln Q(\xi) \qquad (3.\ 3)$$

où $\beta = (1/k_B T)$, k_B est la constante de Boltzmann, T la température en Kelvin et Q(ξ) est la fonction de partition canonique, laquelle est définie par:

$$Q(\xi) = \frac{\int \delta[\xi(r) - \xi]\exp[(-\beta E)]d^N r}{\int \exp[(-\beta E)]d^N r} \quad (3.4)$$

où N représente le nombre de degré de liberté du système. La fonction de partition Q(ξ) représente dans l'équation (3.4) la distribution de probabilité du système le long de la coordonnée de réaction ξ. Ainsi Q(ξ)dξ peut être interprété comme la probabilité de trouver le système dans un petit intervalle dξ autour de ξ.

En simulation numérique les intégrales sur l'espace direct des phases utilisées dans l'équation (3,3) et (3,4) sont impossibles à calculer. Cependant dans le cas d'un système ergodique (si chaque point de l'espace des phase est visité durant la simulation), Q(ξ) est égale à :

$$P(\xi) = \lim_{t \to \infty} \frac{1}{t} \int_0^t a[\xi(t')]dt' \quad (3.5)$$

où t dénote le temps, et a est le nombre d'évènement propre à ξ (dans notre cas, le nombre de fois où l'on trouve une molécule d'eau à la distance z) dans un intervalle de temps t donné. Dans l'expression (3.5), P(ξ) représente ainsi une moyenne temporelle de la probabilité d'existence du système aux points ξ. La détermination de l'énergie libre propre à la coordonnée de réaction ξ peut être faite à l'aide de l'équation suivante[24] :

$$F(\xi) = -k_B T \ln P(\xi) \quad (3.6)$$

En physique, la différence d'énergie libre qui est une observable, est la valeur qui est mesurée expérimentalement et calculée théoriquement. L'énergie libre d'un système peut quant à elle être déterminée uniquement dans le cas où l'on connaît exactement l'énergie libre d'un système de référence (F_0), ce qui est rarement le cas. La différence d'énergie libre calculée entre un système et un système de référence s'exprime tel que :

$$\Delta F(\xi) = F(\xi) - F_0 \quad (3.7)$$

Cette différence d'énergie libre renseigne sur la stabilité relative de chacun des états propre à ξ, puisque les énergies libres peuvent directement être comparées entres elles.

Dans le cas de notre étude, nous calculons l'énergie libre d'une molécule d'eau le long de l'axe z. Nous pouvons directement réaliser ce calcul à l'aide de l'équation (3.7) puisque l'espace des phases est correctement échantillonné le long de notre coordonnée de réaction. Les deux états frontières sont une molécule d'eau à la position z de la surface et une molécule d'eau présente dans le bulk, (ce dernier est le système de référence). Ainsi, le profil d'énergie libre que nous calculons est basé sur la différence d'énergie libre suivante : ΔF(z)=F(z)-F(bulk).

En utilisant cette fois ci directement les densités de molécules d'eau la différence d'énergie libre entre une molécule d'eau située à la distance z de la surface et une molécule d'eau dans le bulk s'écrit selon l'expression suivante :

$$\Delta F(z) = -k_B T.\ln\left[\frac{\rho(z)}{\rho(bulk)}\right] \quad (3.8)$$

où ρ(z) est la densité de molécules d'eau à une distance z donnée (distance entre un atome d'oxygène d'une molécule d'eau et la surface), et ρ(bulk) est la densité de molécules d'eau du bulk. Le profil d'énergie libre obtenu est tracé sur la figure 3.15.

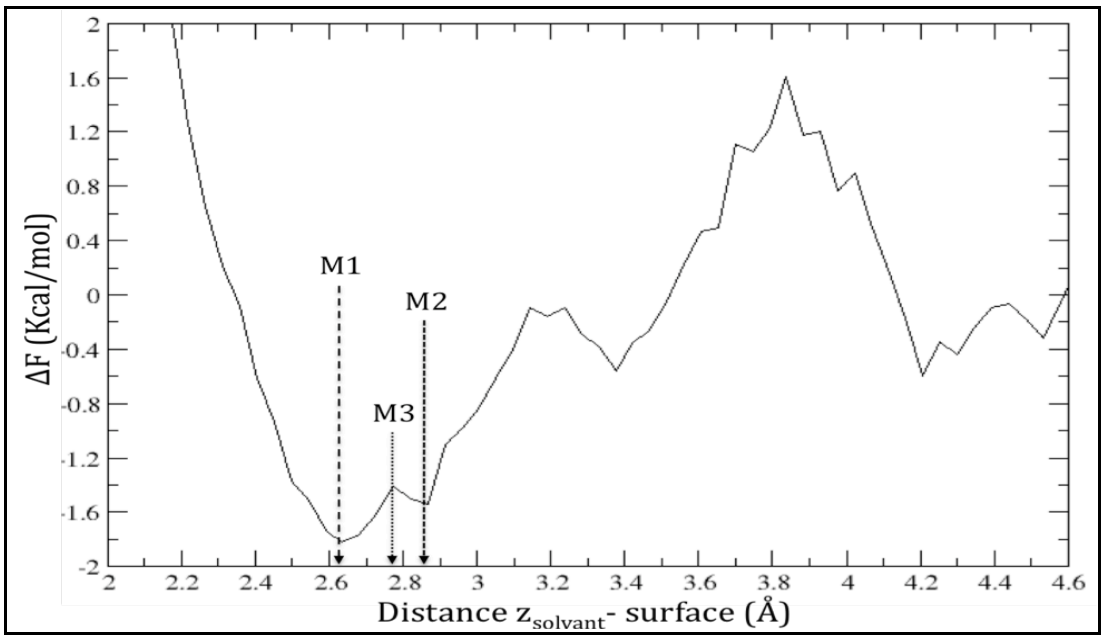


***Figure 3.15** : Profil d'énergie libre pour l'adsorption des molécules d'eau sur la face (001) de gibbsite. La coordonnée de réaction choisie est la distance entre la surface et les atomes d'oxygène de chaque molécule d'eau.*

Le profil d'énergie libre tracé sur la figure 3.15 révèle deux minima d'énergie dans l'intervalle de distance $z_{solvant}$-surface compris entre 2,5 et 3,0 Å. Ces deux minima correspondent chacun à un des modes d'adsorption des molécules d'eau de la première couche d'hydratation que nous avons mis en évidence dans la sous section 3.4.2. Le premier de ces minima localisé à une distance $z_{solvant}$–surface de 2,62 Å est imputé au premier mode d'adsorption (cf Fig. 3.10). Le second, dont la distance $z_{solvant}$– surface est de 2,84 Å, est attribué au mode II d'adsorption (cf Fig 3.11.a). La différence d'énergie libre séparant ces deux modes d'adsorption est de 0,27 kcal/mol, ce qui représente une différence d'énergie très petite et comparable à la barre d'erreur de nos calculs. Cette faible différence d'énergie nous permet ainsi de déduire une stabilité quasiment identique pour ces deux modes d'adsorption. Le mode d'adsorption III localisé à une distance moyenne $O_{solvant}$-surface de 2,79 Å est légèrement moins stable que les deux précédents. Cependant on peut conclure que ces 3 modes d'adsorption ont une stabilité quasiment équivalente (un écart énergétique maximum de 0,4 kcal/mol soit 0,02 eV.)

La barrière d'énergie présente sur la figure 3.15 entre les modes d'adsorption M1 et M2 ne permet pas de déterminer l'énergie d'activation nécessaire à une molécule d'eau pour passer d'un mode d'adsorption à l'autre. La coordonnée de réaction choisie pour le calcul de ce profil d'énergie libre n'étant pas appropriée pour la détermination de cette énergie d'activation. En effet pour qu'une molécule d'eau puisse changer de mode d'adsorption, celle-ci doit d'abord diffuser sur la surface. Ainsi choisir deux distances contenues dans le plan xy serait un choix de coordonnée de réaction plus judicieux pour calculer la valeur de cette énergie d'activation. La barrière d'énergie pour qu'une molécule d'eau de la première couche d'hydratation se rende dans le bulk d'eau peut quant à elle être déterminée directement sur le profil d'énergie libre de la figure 3.15. La valeur de cette barrière d'énergie est quasiment égale à 3,4k_BT (k_BT ≈0,60 kcal/mol à T = 300 K). Ainsi, cet événement a une probabilité non nulle de se produire dans nos simulations.

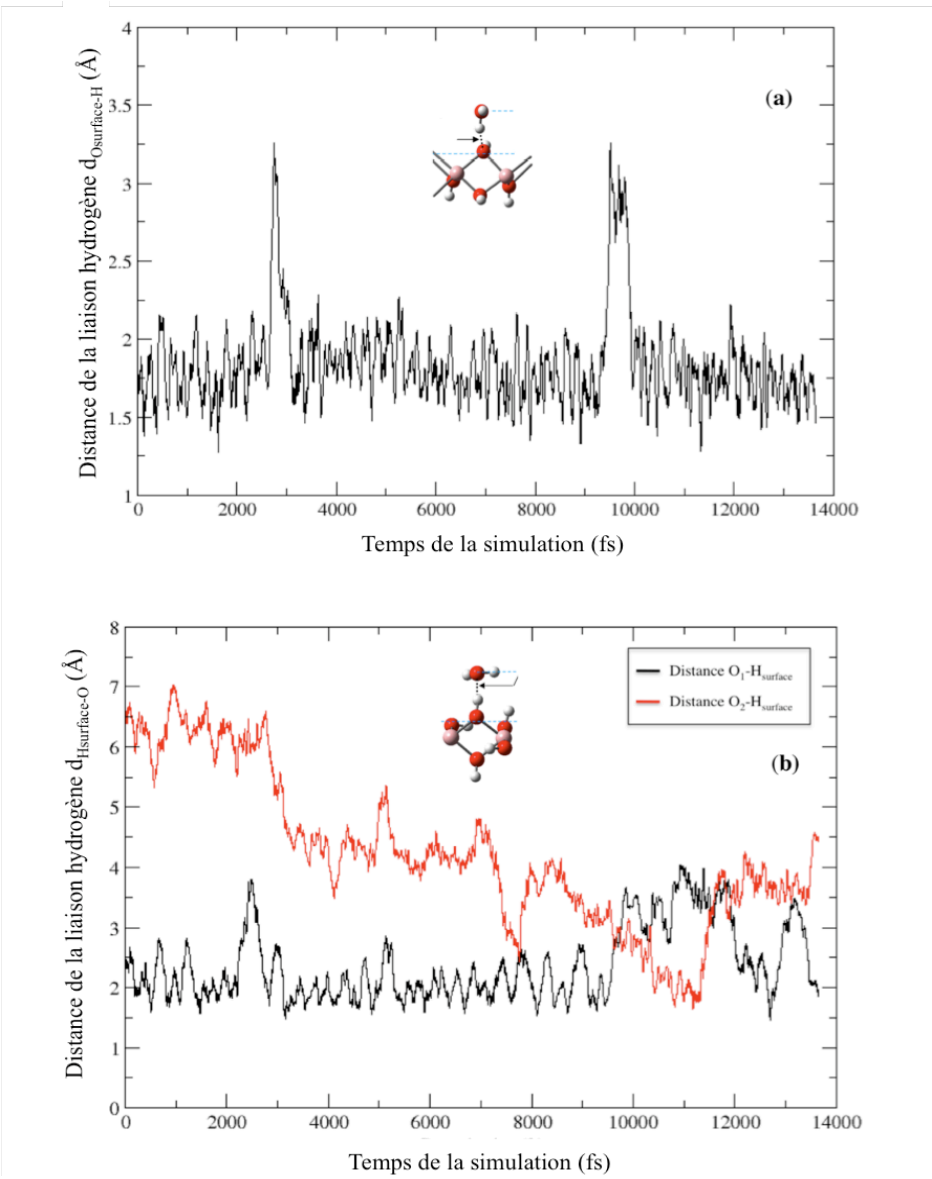


Figure 3.16 *: Distances de la liaison hydrogène O---H présente dans les deux plus stables modes d'adsorption. (a) : premier mode d'adsorption (M1). (b) second mode d'adsorption (M2).*

Au cours de notre simulation, nous avons ainsi pu observer l'un de ces échanges entre une molécule d'eau de la première couche d'hydratation et une molécule d'eau du bulk. La figure 3.16 présente la variation des distances des liaisons hydrogène au cours de la simulation pour deux modes d'adsorption (M1 et M2). La variation de la distance de la liaison hydrogène dans le cas du mode d'adsorption M1 est décrite sur la figure 3.16.a. Pour ce premier mode d'adsorption et pendant notre temps de simulation, nous avons observé deux fortes vibrations de la liaison hydrogène et aucun échange de molécule d'eau. Dans le second cas, c'est à dire le second mode d'adsorption M2, des fortes vibrations de la liaison hydrogène établie entre une molécule d'eau de la première couche d'hydratation et la surface ont également été mises en avant. Certaines de ces vibrations conduisent à un échange de molécule d'eau. Un exemple est présenté sur la figure 3.16.b, laquelle fournit les distances entre un atome d'hydrogène de surface et les atomes d'oxygène de deux molécules d'eau qui sont toutes deux en compétition pour être adsorbées dans la première couche d'hydratation. Après un temps de simulation de 9,5 ps, nous observons un point de croisement sur la figure 15.b, ce qui est significatif d'un échange de molécules d'eau. Nous avons ainsi montré que l'échange de molécules d'eau entre la première couche d'hydratation et le bulk est possible sur des temps courts de simulation.

Au cours de ce chapitre, les paramètres cristallographiques et les distances interatomiques du cristal de gibbsite ont été optimisés et comparés avec les précédents résultats de la littérature. Le jeu de paramètres obtenus nous a permis de modéliser la face (001) de la gibbsite, laquelle est composée de deux feuillets (l'un des feuillets est figé, l'autre peut relaxer). L'étude de la littérature, nous a également permis de conclure sur l'état de protonation de la face (001) de la gibbsite. Ainsi, nous en avons déduit que lorsque le pH du solvant est proche de 3, la face de gibbsite contient en majorité des sites de surfaces simplement protonés. Nous avons donc choisi un modèle de gibbsite dans lequel la face de gibbsite est constituée uniquement de sites de surface simplement protonés. L'hydratation de cette face de gibbsite a été étudiée par un calcul CPMD sur une cellule de simulation composée des deux feuillets de gibbsite et de 64 molécules d'eau. La structure des molécules d'eau à l'interface gibbsite/eau a ainsi été étudiée. La fonction de distribution montre que la gibbsite forme des interactions par l'intermédiaire de liaisons hydrogène avec les molécules d'eau du solvant. Nous avons identifié trois différents modes d'adsorption d'une molécule d'eau sur la face (001) de la gibbsite, lesquels sont décrits tel que :

- Mode 1 : une molécule d'eau interagit principalement avec un site hydroxyde de surface dans le plan.
- Mode 2 : une molécule d'eau interagit principalement avec un site hydroxyde de surface en dehors du plan.
- Mode 3 : une molécule d'eau interagit principalement avec deux sites hydroxyde de surface en dehors du plan.

Ces trois modes d'adsorption ont des énergies relatives quasiment équivalentes. Les modes d'adsorption que nous avons déterminé au sein de cette étude sont différents de ceux déterminés dans l'étude DFT statique de Veilly *et al.*[5]. Ainsi, l'effet explicite d'une simple

monocouche de solvant ne permet pas de correctement modéliser l'hydratation de la face (001) de la gibbsite. L'étude de Wang *et al.*[11] (basée sur la dynamique moléculaire classique et dans laquelle le solvant est considéré tout comme dans notre étude de manière explicite) présente quant à elle, seulement deux modes d'adsorption qui correspondent aux modes 1 et 3 illustrés lors de ce chapitre. Cette étude ne présente pas le mode 2 d'adsorption ; c'est ce qui diffère avec notre étude. Ainsi, l'orientation de certaines molécules d'eau de la première sphère d'hydratation change légèrement d'une étude à l'autre.

En outre, considérer de manière explicite l'ensemble du solvant, nous a également permis de déterminer une seconde couche d'hydratation moins structurée que la première. L'ensemble de ces deux couches forme un feuillet d'eau qui recouvre complètement la face (001) de gibbsite. Les molécules d'eau de ce feuillet forment des structures octaédriques.

Contrairement à l'hydratation des oxydes, tout comme par exemple la face (0001) de α-Al_2O_3 [25] et la face (110) de TiO_2 rutile [21,26], les molécules d'eau à l'interface eau/face (001) de gibbsite ne forment pas d'interactions directes avec les atomes du métal (aluminium dans le cas de la gibbsite). De plus, seul des phénomènes de physisorption se produisent à l'interface. A l'inverse du cas des oxydes, les molécules d'eau adsorbées sur la surface restent dans un état moléculaire (aucune molécule d'eau ne se dissocie) et sont faiblement adsorbées à la surface (par des liaisons hydrogène).

Bibliographie :

1 P. H. Hsu, In Minerals in Soil Environments; Dixson, J. W., Weed, S. B.; SSSA Book Series 1, 2nd ed.; SSSA: Madison, WI, chapitre 7, 1989.

2 H. Saalfeld and M. Wedde, Z. Kristallogr. **139**, 129 (1974).

3 R. F. Giese Jr, Acta Crystallogr. B **32**, 1719 (1975).

4 J. D. Gale, A. L. Rohl, V. Milman, and M. C. Warren, J. Phys. Chem. B **105**, 10236 (2001).

5 E. Veilly, J. Roques, M.-C. Jodin-Caumon, B. Humbert, R. Drot, and E. Simoni, J. Chem. Phys. **129**, 244704 (2008).

6 T. Hiemstra, H. Yong, and W. H. Van Riemsdijk, Langmuir **15**, 5945 (1999).

7 M.-C. Jodin, F. Gaboriaud, and B. Humbert, J. Coll. Interf. Sci. **287**, 581 (2005).

8 J. Rosenqvist, P. Persson, and S. Sjöberg, Langmuir **18**, 4598 (2002).

9 B. R. Bickmore, C. J. Tadanier, K. M. Rosso, W. D. Monn, and D. L. Eggett, Geochim. Cosmochim. Acta **68**, 2025 (2004).

10 R. Car and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **55**, 2471 (1985).

11 J. Wang, A. G. Kalinichev, and R. J. Kirkpatrick, Geochim. Cosmochim. Acta **70**, 562 (2006).

12 X. L. Hu and A. Michaelides, Surf. Sci. **602**, 960 (2008).

13 D. Tunega, M. H. Gerzabek, and H. Lischka, J. Phys. Chem. B **108**, 5930 (2004).

14 M. Flörsheimer, K. Kruse, R. Polly, A. Abdelmonem, B. Schimmelpfennig, R. Klenze, and T. Fanghänel, Langmuir **24**, 13434 (2008).

15 E. Stöckelmann and R. Hentschke, J. Chem. Phys. **110**, 12097 (1999).

[16] M. I. McCarthy, G. K. Schenter, C. A. Scamehorn, and J. B. Nicholas, J. Phys. Chem. **100**, 16989 (1996).
[17] A. G. Kalinichev and R. J. Kirkpatrick, Chem. Mater. **14**, 3539 (2002).
[18] P. L. Silvestrelli and M. Parrinello, Phys. Rev. Lett. **82**, 3308 (1999); T. Head-Gordon and G. Hura, Chem. Rev. **102**, 2651 (2002).
[19] R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, J. Chem. Phys. **126**, 204107 (2007).
[20] V. Marry, B. Rotenberg, and P. Turq, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4802 (2008).
[21] K. Sebbari, Thèse de l'université Paris 11 (2011).
[22] T. Croteau, A. K. Bertram, and G. N. Patey, J. Phys. Chem. A **112**, 10708 (2008).
[23] J. Kästner, Wiley Interdiscipl. Rev. **1**, 932 (2011).
[24] D. Frenkel and B. Smit, Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications, second edition, Academic Press (1996); D. A. McQuarrie, statistical mechanics, Haper Collins Publishers Inc. (1976).
[25] K. C. Hass, W. F. Schneider, A. Curioni, and W. Andreoni, J. Phys. Chem. B **104**, 5527 (2000).
[26] L.-M. Liu, G. Thornton, and A. Michaelides, Phys. Rev. B **82**, 161415 (2010).

Chapitre 4

Adsorption de l'ion uranyle sur la face basale de la gibbsite (001)

Sommaire

4.1 INTRODUCTION 88
4.2 SIMULATIONS EFFECTUEES 90
4.2.1 Construction des différents modèles de la face (001) de gibbsite 90
4.2.2 Construction des boites de simulation 91
4.2.3 Les paramètres de calcul 93
4.3 ETUDE DU CAS OU LA FACE DE GIBBSITE EST TOTALEMENT PROTONEE (MODELE 1) 93
4.3.1 Le complexe de sphère externe (modèle 1.a) 93
4.3.2 Le complexe de sphère interne (modèle 1.c). 96
4.3.3 Profil d'énergie libre 99
4.4 CAS OU LA FACE DE GIBBSITE POSSEDE UN SITE LOCALEMENT NON PROTONE (MODELE 2) 104
4.4.1 Le complexe de sphère externe. 104
4.4.2 Le complexe de sphère interne. 107
4.5 COMPARAISONS AVEC L'EXPERIMENTALE 109
4.6 CONCLUSION DU CHAPITRE 4 111
BIBLIOGRAPHIE : 112

4.1 Introduction

La sorption de l'ion uranyle sur une face de gibbsite ou d'hydroxyde d'aluminium est une étude qui a été jusqu'à présent, peu présentée dans la littérature. Des questions se posent donc sur le mécanisme d'adsorption et la nature des complexes formés. Froideval *et al.*[1] ont étudié par des méthodes EXAFS au seuil L3 de l'uranium et TRLFS, la sorption de U(VI) à différents pH sur une surface amorphe d'hydroxyde d'aluminium, laquelle contient une faible quantité de gibbsite ou de bayerite. Dans le cas où U(VI) est adsorbé sur une telle surface à un pH acide (compris entre 4 et 5), Froideval *et al.*[1] ont déterminé par une étude EXAFS, la structure autour de l'atome d'uranium. Deux atomes d'oxygène ont été identifiés à une distance moyenne U-O de 1,80 Å, lesquels correspondent selon les

auteurs aux deux atomes d'oxygène O_{yl} contenus par l'ion uranyle. Une première couche d'atome est composée de 4 à 6 atomes d'oxygène, lesquelles sont situés en position équatoriale du bâtonnet uranyle et à des distances U-O comprises entre 2,41 et 2,46 Å. Les auteurs interprètent ces résultats de diverses façons : Les distances déterminées sont proches de celles inclues dans un complexe d'uranium en solution coordonné à 5-6 atomes d'oxygène[2], ainsi que celles d'un complexe de sphère externe adsorbé sur un argile[3]. Elles sont également semblables à la distance moyenne des 5 ou 6 liaisons U-O (lesquelles sont séparées en deux sous-couches) que renferme un complexe d'uranyle adsorbé selon un mécanisme de sphère interne bidentate sur une surface de γ-alumine[3]. Selon ces mêmes auteurs, l'absence de scission de la première couche en deux sous-couches peut résulter d'une utilisation trop petite des intervalles k dans les mesures. Ainsi, ces précédents résultats ne permettent malheureusement pas de dévoiler la structure du complexe d'uranium qui se forme. La possible détection d'une interaction présente entre l'atome d'uranium et l'atome d'aluminium de surface le plus proche (la distance U-Al est égale à 3,38 Å et le nombre de coordination a été calculé entre 0,6 et 0,8) permet toutefois de privilégier l'existence d'un complexe d'uranium de sphère interne lié à la surface par un mode bidentate. Enfin à cette gamme de pH [4-5], les résultats EXAFS démontrent également la présence d'une distance U-U égale à 3,92 Å. Ainsi, à un tel pH des espèces polynucléaire et mononucléaire d'uranium coexistent. Dans le cas d'un pH plus acide (pH=3), les espèces polynucléaires d'uranium ne sont détectées ni en solution, ni sur la surface. Ainsi seules les espèces mononucléaire d'uranium peuvent s'adsorber. Les conclusions de cette étude sont ainsi les suivantes : Lorsque le pH de la solution est égale à 3, l'ion uranyle est lié à la surface d'hydroxyde d'aluminium par un complexe de sphère interne bidentate. Cette conclusion est en concordance avec l'analyse de l'étude TRLFS effectuée par ces mêmes auteurs qui indique un temps de vie long caractéristique d'un complexe de sphère interne. Une seconde expérience EXAFS au seuil L3 de l'atome de l'uranium des complexes d'adsorption de l'ion uranyle sur une surface de gibbsite a été effectuée par Hattori *et al.*[4]. Celle-ci a permis de mesurer des distances moyennes équivalentes à celles déterminées par l'étude de Froideval *et al.*[1]. Les études de TRLFS effectuées par Baumann *et al.*[5] et Veilly *et al.*[6], lesquelles portent toutes deux sur l'adsorption de l'ion uranyle sur la face (001) de la gibbsite indiquent deux temps de vies distincts, un court et un long. Dans les deux cas, l'un des temps de vie est attribué à un complexe de sphère interne. En dépit des nombreux résultats déduits de ces expériences, aucune identification certaine de la structure du ou des complexes formé(s) de l'ion uranyle sur la face (001) de gibbsite n'a été mise en avant. Dans le but de fournir des informations complémentaires, Veilly *et al.*[6] ont effectués des calculs de DFT périodiques statiques, se plaçant ainsi à l'échelle atomique. Deux complexes de sphères internes ont ainsi été identifiés comme stables, dans lesquels les interactions présentes entre l'ion uranyle et la face de gibbsite sont décrites par une interaction bidentate entre l'atome d'uranium et deux sites de surface. La différence entre ces deux complexes vient de l'état de protonation des sites de surfaces en question. Dans un premier cas, les deux sites sont protonés, dans le second cas, les deux sites sont non protonés. L'étude de Veilly *et al.*[6]

présente ainsi la structure de ces deux complexes, sans pouvoir identifier formellement les valeurs des barrières énergétiques à surmonter pour qu'ils puissent se former. De plus cette étude exclut les complexes de sphère externe car ils ne tiennent pas compte des effets explicites du solvant et de la température. Cependant, une récente étude expérimentale a démontrer la présence d'une coexistence entre des complexes d'adsorptions de sphère interne et de sphère externe pour une grande variétés de cation sur des surfaces de muscovites[7], ce qui rend les moyennes des structures EXAFS encore plus difficile à interpréter. Dans ce contexte, il paraît donc essentiel de caractériser les structures de l'ion uranyle adsorbé selon les mécanismes de sphère externe et sphère interne.

Les complexes d'adsorption de l'ion uranyle libre sur une surface de kaolinite ont également été décrits comme des complexes de sphère interne bidentate au cours de diverses études expérimentales et théoriques de la littérature. Les études DFT statiques de Kremlena *et al.*[8] et de Martorell *et al.*[9] (cette dernière étude utilise une monocouche d'eau pour modéliser le solvant) portées sur la face (001) de kaolinite, ont permis d'identifier en comparaison aux études expérimentales, différents complexes adsorbés à la surface en fonction du pH. Dans le cas où le pH est légèrement supérieur au pH_{zpc}, lequel a été défini à 5,5[10] pour la face (001) de kaolinite, le complexe d'uranyle adsorbé le plus probable a été identifié comme un complexe de sphère interne bidentate qui interagit avec un hydroxyde de surface et un atome d'oxygène non protoné de surface. Lorsque le pH du solvant est plus élevé, le complexe d'uranyle de sphère interne lié de manière bidentate à 2 atomes d'oxygène non protonés de surface semble être le plus plausible. Les distances calculées au sein de ces deux complexes sont cohérentes avec celles déterminées expérimentalement à un pH variant entre 5 et 8,5[11].

D'après le diagramme de spéciation de l'uranium illustré sur la Figure 2.1, l'ion uranyle UO_2^{2+} est la forme largement majoritaire en solution jusqu'à pH=4. Ainsi Froideval *et al.*[1] et Veilly *et al.*[6] ont réalisées leurs expériences à un pH = 3 afin de ne considérer en solution que l'ion uranyle libre.

Afin de compléter ces précédentes études, nous avons décidé d'étudier en incluant les effets implicites du solvant, de la température et les effets dynamiques dans nos calculs, les différents complexes d'adsorptions possibles de l'ion uranyle suivant les mécanismes de sphère externe et interne qui se forment sur une face (001) de gibbsite dont le sites d'adsorption est décrit dans un premier temps par deux hydroxyde de surface 1 fois protoné et dans un second temps par 1 hydroxyde de surface sur 2 déprotoné.

4.2 Simulations effectuées

4.2.1 Construction des différents modèles de la face (001) de gibbsite

Le premier modèle correspond au modèle de la face de gibbsite précédemment introduit dans le chapitre 3, lequel contient uniquement des sites de surface simplement protonés de

type Al_2OH (modèle 1). A partir de ce modèle, nous avons élaboré un second modèle de surface en supprimant un atome d'hydrogène de surface (modèle 2) afin d'étudier l'effet d'une possible déprotonation locale d'un des deux sites d'adsorption (lequel est maintenant un site de type Al_2O^-). Ces deux modèles de la face (001) de gibbsite sont illustrés sur la figure 4.1. Sur cette figure, les atomes colorés en vert représentent les atomes d'oxygène impliqués dans l'adsorption de l'ion uranyle.

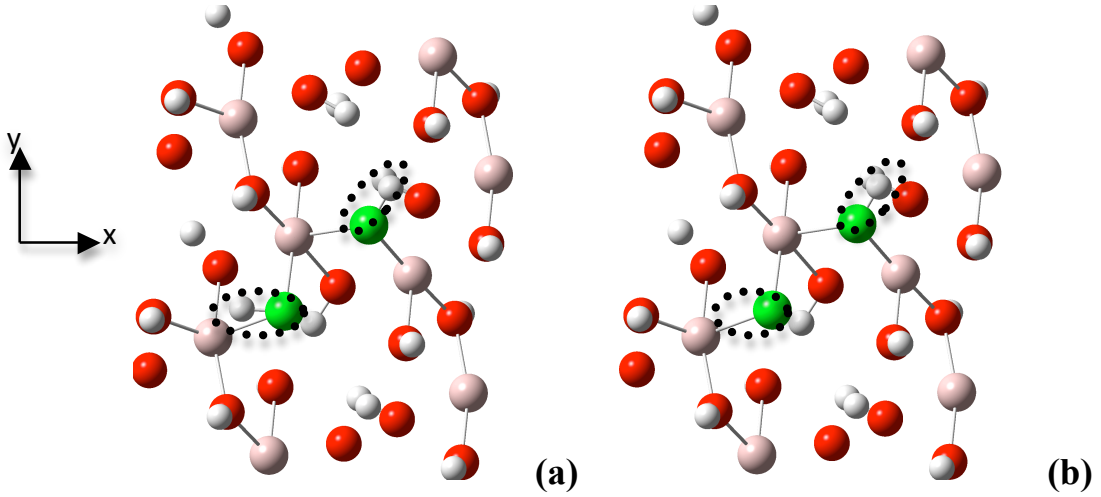


Figure 4.1 *: description des modèles initiaux de la face (001) de gibbsite dans lesquelles : (a) : tous les sites de surface sont protonés (modèle 1), (b) : un site de surface est localement non protoné (modèle 2). En rouge sont représentés les atome d'oxygène, en vert les atomes d'oxygène du site d'interaction, en blanc les atomes d'hydrogène. La dernière couleur correspond aux atomes d'aluminium.*

4.2.2 Construction des boites de simulation

A partir des différents modèles de surfaces précédents, nous avons construit 4 boites de simulation, dans lesquelles un ion uranyle est initialement placé en interaction avec deux sites de surface suivant un mécanisme de sphère interne ou un mécanisme de sphère externe. Dans le cas d'un complexe de sphère externe, l'ion uranyle interagit indirectement avec la face (001) de gibbsite. Dans cette configuration, l'ion uranyle est initialement lié à 5 molécules d'eau, lesquelles forment sa première sphère de solvatation. Deux de ces molécules d'eau interagissent par liaison hydrogène avec les deux sites de surface. Ce premier complexe d'adsorption (dans le cas où celui-ci est stable) se forme à partir de l'ion solvaté. En sphère interne, l'ion uranyle est placé initialement pour interagir directement avec deux atomes d'oxygène des deux sites de la face (001) de gibbsite. Sa sphère de solvatation est constituée de 3 molécules d'eau. Les 4 interactions que nous étudions au cours de ce chapitre entre l'ion uranyle et les combinaisons suivantes : 2 sites de surface protonés (modèle de surface 1) et un site protoné, l'autre non protoné (modèle de surface 2) sont présentées sur la Figure 4.2. Deux différentes simulations par modèle de surface sont ainsi effectuées (sphère externe, sphère interne).

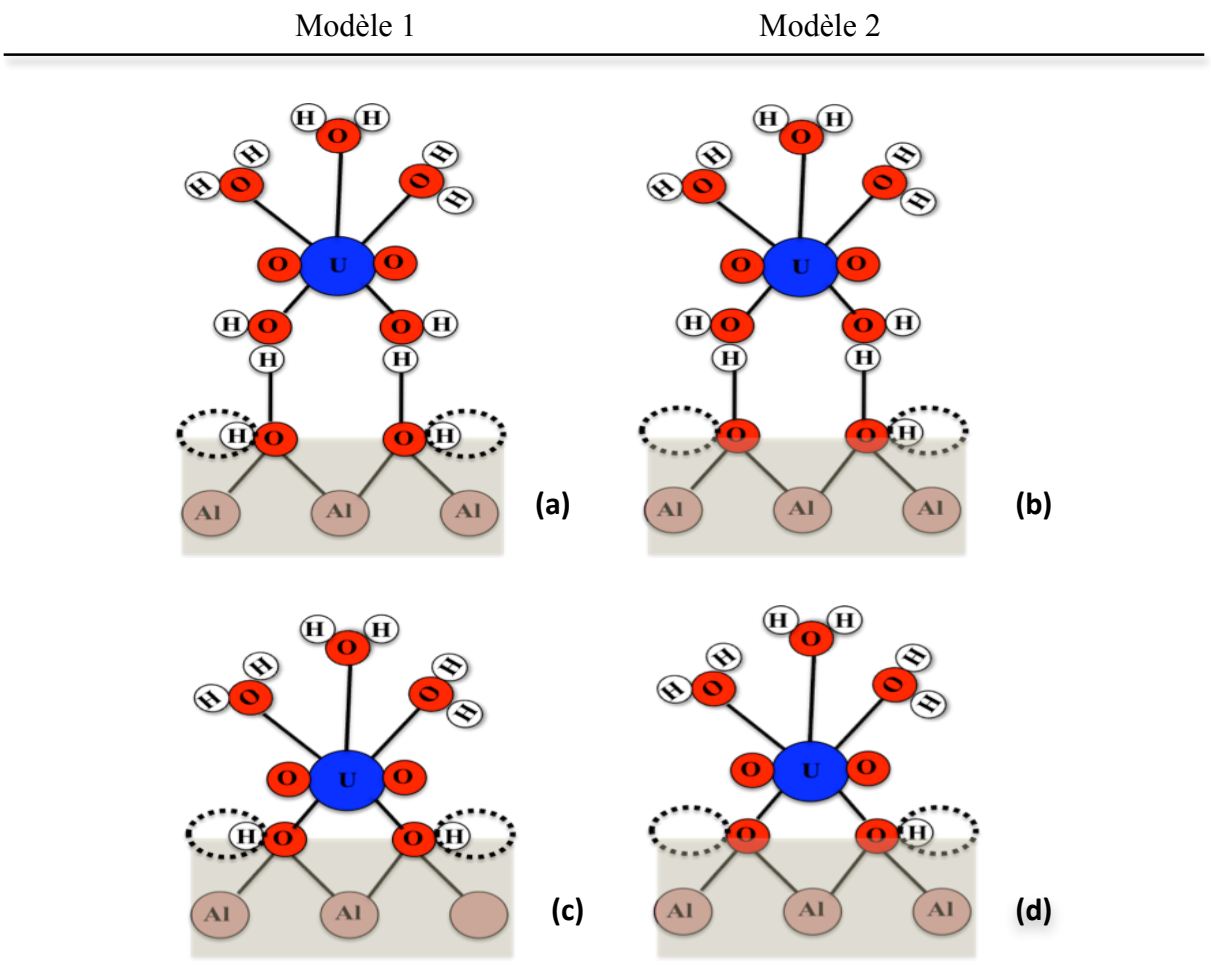


Figure 4.2 *: Schémas des interactions étudiées : interactions entre l'ion uranyle et une face (001) de gibbsite qui contient 1 ou 0 site de surface non protoné (modèle 2 et 1) selon un mécanisme de sphère externe et interne. Pour chacune de ces études, une boite de simulation est construite.*

Pour chacun des systèmes étudiés, une boite de simulation est construite qui est représentée par une cellule monoclinique de paramètre cristallographique : a = 8,73 Å, b = 10,30 Å, c = 31,04 Å et β = 92,83° et contient 16 entités $Al(OH)_3$ également réparties sur deux feuillets (le feuillet le plus bas est gelé) dans la cas du modèle 1 ; 15 entités $Al(OH)_3$ et une entité $Al(OH)_2O^-$ réparties sur deux feuillets (le feuillet le plus bas est gelé) dans le cas modèle 2. Chaque boite de simulation contient également 1 ion uranyle et un total de 63 molécules d'eau situées au dessus du modèle de la face de gibbsite afin de modéliser le solvant. Nous avons illustré sur la figure 4.3, pour exemple, la boite de simulation contenant un ion uranyle initialement adsorbé selon un complexe de sphère externe au modèle 1 de la face (001) de gibbsite.

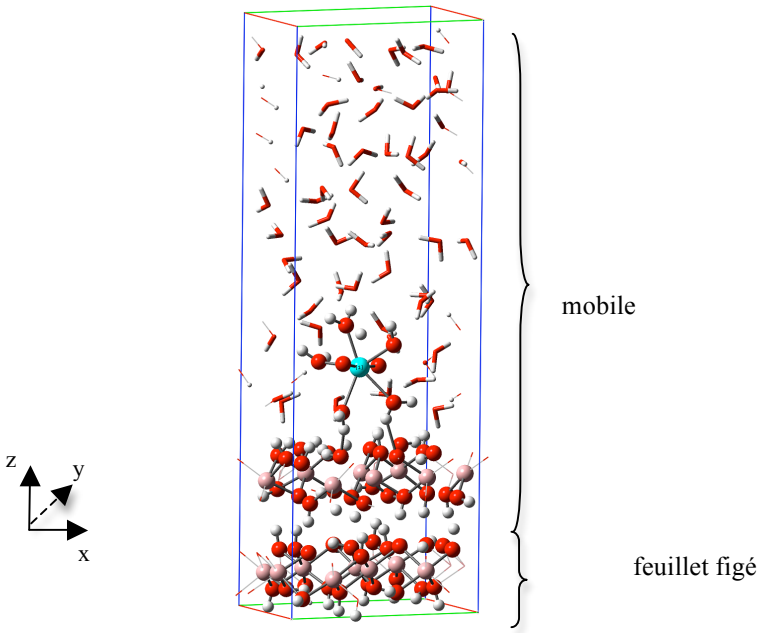


Figure 4.3 *: Exemple d'illustration d'une cellule de simulation.*

4.2.3 Les paramètres de calcul

Toutes les simulations que nous avons décrites précédemment ont été réalisées en utilisant une méthode de dynamique moléculaire Car-Parrinello implémentée dans le code de calcul CPMD. Les paramètres de calcul sont tous identiques en dehors du temps total de simulation. Ainsi pour chaque simulation, une énergie de coupure de 120 Ry, un pas de temps de 5 u.a. (soit 0,121 fs), une masse électronique fictive de 800 u.a et des pseudopotentiels de type Troullier-Martins (MT) ont été utilisés.

4.3 Etude du cas où la face de gibbsite est totalement protonée (modèle 1)

4.3.1 Le complexe de sphère externe (modèle 1.a)

Lors de cette partie, nous avons détaillé l'étude de la structure du complexe d'adsorption se formant entre un ion uranyle et la face (001) de gibbsite totalement protoné selon un mécanisme de sphère externe. Ce complexe d'adsorption présenté sur la Figure 4.4 reste stable durant la totalité des temps de calcul obtenus lors de cette simulation, soit 11,2 picosecondes (ps). Aucun phénomène de désorption ou diffusion n'a été observé durant le temps de simulation effectué.

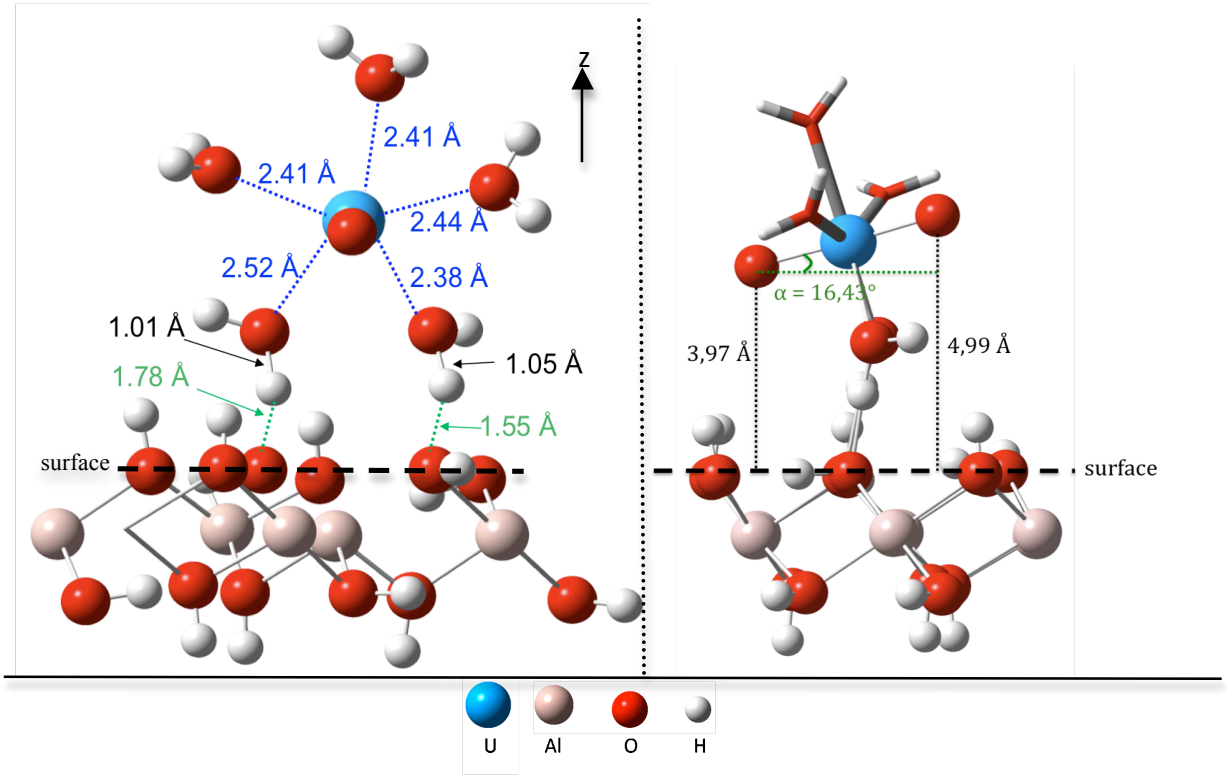


Figure 4.4 *: Illustration du complexe d'adsorption de l'ion uranyle interagissant avec deux sites de surface protonés selon un mécanisme de sphère externe.*

Dans ce mode d'adsorption l'ion uranyle est localisé entre deux atomes d'oxygène de surface voisins à une distance moyenne de 4,47 Å au dessus de la surface de gibbsite[•]. La distance moyenne calculée entre l'atome d'uranium et un atome d'oxygène qui compose l'ion uranyle $d_{U\text{-}Oyl}$ est de 1,82 Å et l'angle moyen $\theta_{Oyl\text{-}U\text{-}Oyl}$ est de 173,6°. Ces deux caractéristiques géométriques (distance et angle) sont quasiment similaires au cas où l'ion uranyle est en solution (cf. chapitre 2 ; 1,83 Å et 173,1 ° dans cette étude), ce qui montre que pour un tel mécanisme, la face totalement protonée de gibbsite ne perturbe pratiquement pas l'ion uranyle. En effet ce phénomène peut être expliqué par le fait que dans cette configuration, l'ion uranyle n'interagît pas directement avec la face de gibbsite mais par l'intermédiaire des molécules d'eau du solvant. Un angle α (décrit sur la Figure 4.4) de 16,43° a été mesuré entre la face de gibbsite et l'axe U-O_{yl}, ce qui montre que l'ion uranyle est légèrement incliné par rapport au plan de la surface. L'un des deux atomes d'oxygène O_{yl} aura ainsi tendance à former principalement des liaisons H avec des molécules d'eau structurées (appartenant à la première couche de solvatation) contrairement au second, qui en majorité interagit avec des molécules d'eau moins structurées (2nd couche d'hydratation et bulk).

Nous avons tracé sur la figure 4.5.a la fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium, laquelle est constituée de deux pics distincts. Les

[•] Nous définissons la surface de la gibbsite comme la position moyenne selon la coordonnée z des atomes d'oxygène de surface.

deux pics correspondent respectivement aux atomes Oyl de l'ion uranyle et aux atomes d'oxygène des 5 molécules d'eau localisées à une distance moyenne de 2,43 Å autour de l'atome d'uranium, lesquelles forment la première sphère de solvatation. Cette distribution montre une forte similitude avec celle que nous avons calculé lors du chapitre 2 concernant l'ion uranyle en solution, ce qui démontre que la première sphère de solvatation de l'ion uranyle est dans ce type de complexe, très peu perturbée par la présence de la surface de gibbsite. Inversement, les fonctions de distribution axiale des atomes d'oxygène du solvant le long de l'axe z (cf. Figure 4.5.b) montrent des différences en présence ou en absence de l'ion uranyle au sein du système. Il est donc facile d'en conclure que la structure des molécules d'eau proches de la surface est perturbée par l'influence de l'ion uranyle.

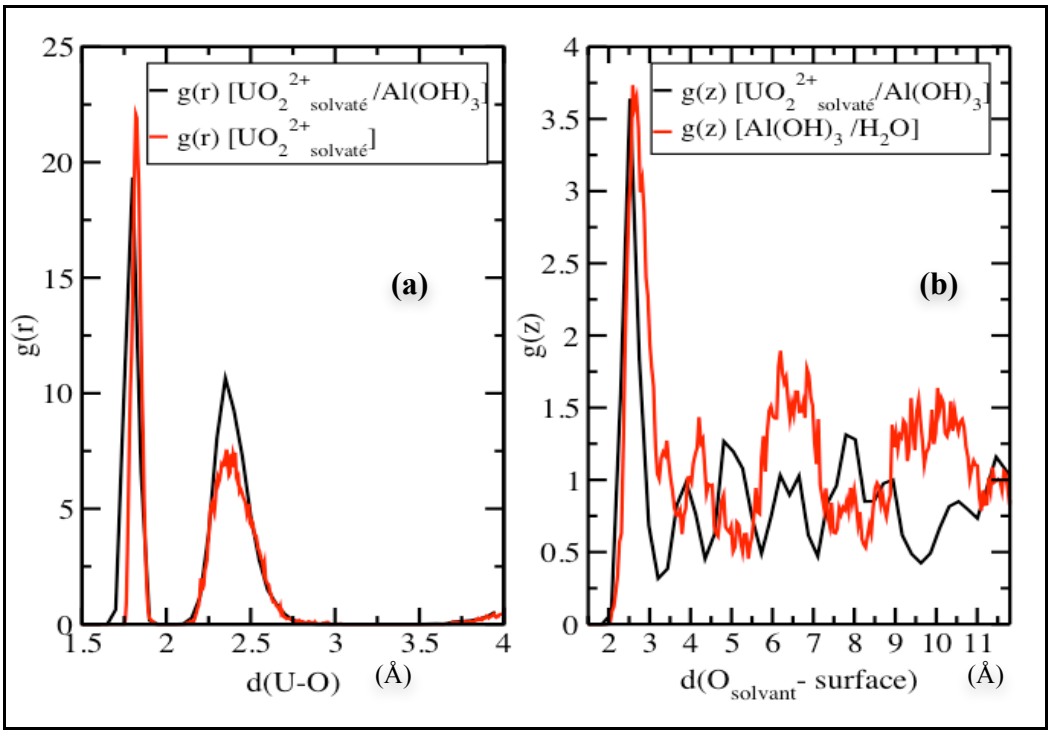


Figure 4.5: *Distributions des atomes d'oxygène dans le cas de l'étude des interactions $[UO_2(OH_2)_5]^{2+}$solvate/$Al(OH)_3$ selon un mécanisme de sphère externe. (a) : distribution radiale autour de l'atome d'uranium, (b) : distribution axiale le long de l'axe z (z = 0 à la surface de gibbsite)*

La cohésion de ce complexe avec la face de gibbsite est entièrement due aux deux liaisons hydrogène qui se forment entre deux molécules d'eau de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle à deux atomes d'oxygène de surface voisins (cf. figure 4.2). Ces deux liaisons hydrogène sont décrites par des distances moyennes $d_{Osurface\text{-}Hsolvant}$ de 1,78 et 1,55 Å, des distances moyennes $d_{Osurface\text{-}Osolvant}$ de 2,72 et 2,55 Å, des angles moyens $O_{solvant}HO_{surface}$ de 160,2° et 167,0° et des angles moyens respectifs de 9,9° et 6,5° entre les vecteurs $O_{solvant}$-$H_{solvant}$ et $O_{solvant}$-$O_{surface}$. Ces résultats comparés aux critères de Kumar *et al.*[12] indiquent de fortes liaisons hydrogène.

Jusqu'à présent, nous avons étudié l'effet de la face de gibbsite sur la structure de l'ion uranyle et de sa première sphère de solvatation et nous en avons déduit que cet effet est quasiment nul. Mais qu'en est il du phénomène inverse, c'est à dire des modifications de la

structure de la face de gibbsite lorsque l'ion uranyle s'en approche? Pour répondre à cette question, les distances moyennes entre un atome d'oxygène de surface qui interagit indirectement avec l'ion uranyle et son hydrogène de surface $d_{Osurface\text{-}Hsurface}$ et entre ce même atome d'oxygène et les deux atomes d'aluminium auxquels il est lié $d_{Osurface\text{-}Al}$, ont été calculées. Des valeurs respectives de 0,99 Å et 2,03 Å ont été déterminées pour $d_{Osurface\text{-}Hsurface}$ et $d_{Osurface\text{-}Al}$, soit des variations de 0,0 Å et 0,07 Å en comparaison à ces mêmes grandeurs calculées dans le cas de la face de gibbsite hydratée (cf. chapitre 3).

Ces faibles variations de distances montrent une très légère déformation locale de la structure de la face de gibbsite due à l'adsorption de l'ion uranyle. Elles permettent également de prévoir des interactions faibles entre les deux entités : face de gibbsite et ion uranyle.

4.3.2 Le complexe de sphère interne (modèle 1.c).

Dans cette partie, nous présentons les interactions existantes entre un ion uranyle placé suivant un mécanisme de sphère interne et la face (001) de gibbsite totalement protonée. Les calculs réalisés dans le cadre de cette étude ont été effectués sur un temps total de simulation de 11,7 ps. Le complexe d'adsorption formé illustré en Figure 4.6 reste stable tout au long de notre simulation. Aucune désorption, ni diffusion de ce complexe n'ont été observés durant la totalité de la simulation.

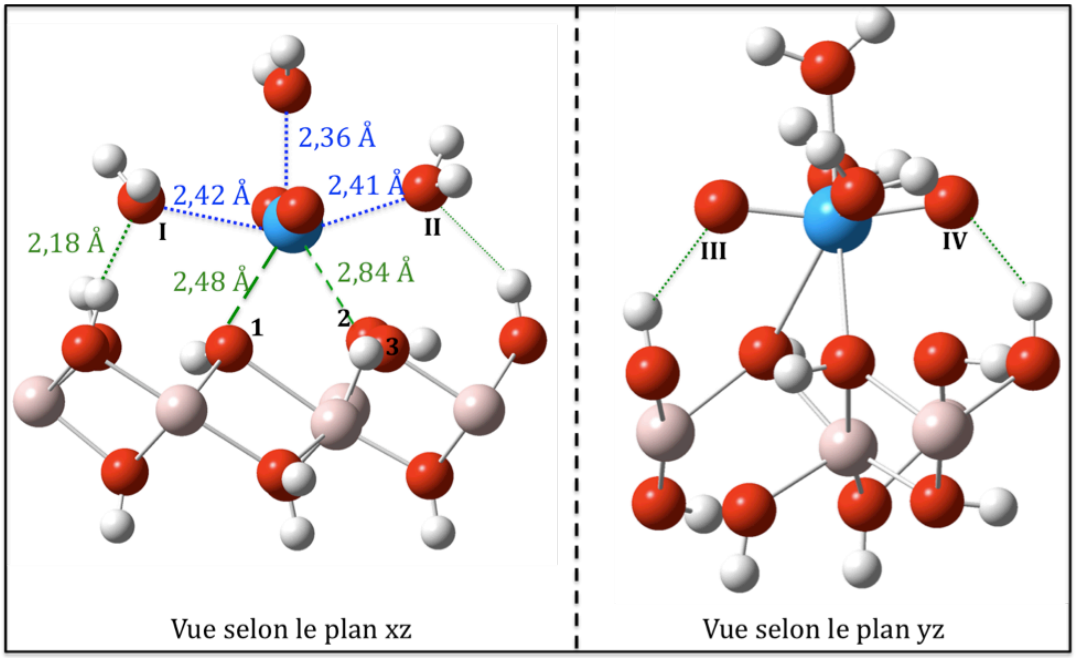


Figure 4.6 *: Illustration du complexe d'adsorption de l'ion uranyle interagissant avec deux sites de surfaces protonés selon un mécanisme de sphère interne.*

Dans ce type de complexe d'adsorption, l'ion uranyle est localisé entre deux atomes voisins de surface et à une distance moyenne de 2,22 Å au dessus de la surface de gibbsite. La distance moyenne entre un atome d'uranium et un atome d'oxygène provenant de l'ion

uranyle ($d_{U\text{-}Oyl}$) est de 1,82 Å et l'angle moyen ($\theta_{Oyl\text{-}U\text{-}Oyl}$) est de 169,9°. En comparaison à la situation où l'ion uranyle est libre (en solution), cet ion complexé se coude. L'angle $\theta_{Oyl\text{-}U\text{-}Oyl}$ diminue de 3,2 °, ce qui est certainement le fruit de l'influence de la face de gibbsite sur un tel ion. Ainsi dans ce type de complexe, les deux atomes d'oxygène de l'ion uranyle sont légèrement repoussés par la face de gibbsite. Les distances $d_{U\text{-}Oyl}$ ne subissent quand à elles aucune modification.

La figure 4.7.a que nous présentons ci dessous, correspond à la fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène et d'aluminium autour de l'atome d'uranium.

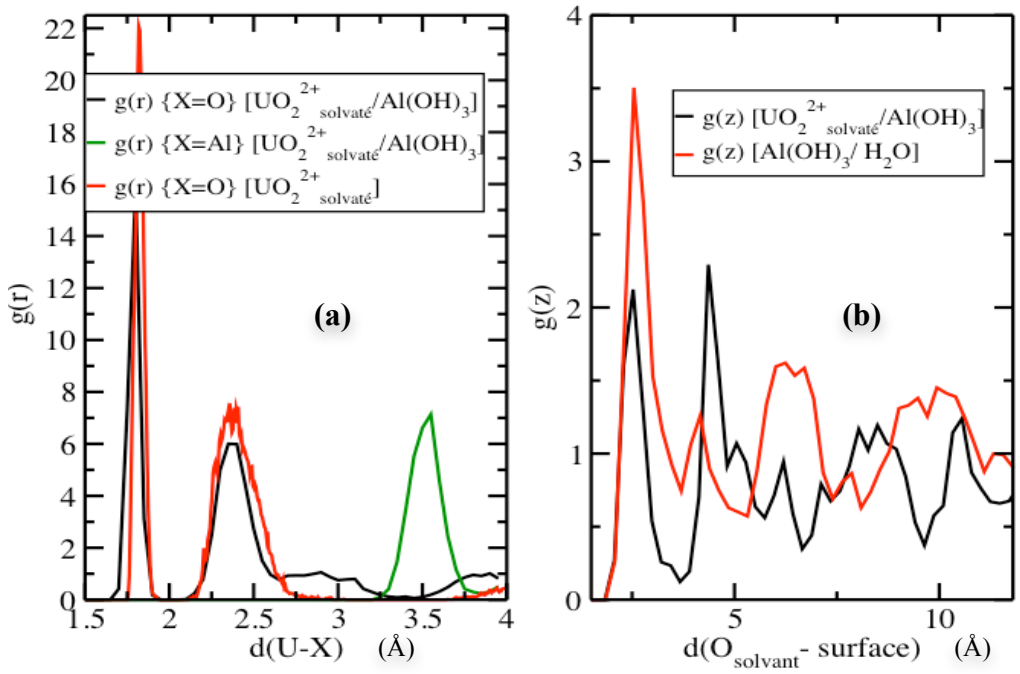


***Figure 4.7**: Distributions des atomes d'oxygène dans le cas de l'étude des interactions UO_2^{2+} solvaté et deux sites d'adsorption protonés de la gibbsite selon un mécanisme de sphère interne. (a) : distribution radiale autour de l'atome d'uranium, (b) : distribution axiale le long de l'axe z (z = 0 à la surface de gibbsite).*

Les deux premiers pics de cette fonction correspondent respectivement aux atomes d'oxygène O_{yl} de l'ion uranyle et aux 5 atomes d'oxygène qui entourent cet ion. Le second pic, lequel est localisé à une distance moyenne U-O de 2,42 Å (correspond à la moyenne de 4 distances U-O) est accompagné d'une densité non nulle au alentour de 3 Å due à l'élongation d'une des 5 distances U-O. Une distance moyenne de 2,84 Å a été calculée pour cette dernière (cf. fig 4.6).

La distribution axiale des atomes d'oxygène le long de l'axe z au dessus de la surface (cf. fig. 4.7.b) est très différente selon les deux systèmes avec et sans présence de l'ion UO_2^{2+}, ce qui montre que l'organisation des molécules d'eau proche de la surface dépend fortement de la présence de l'ion uranyle.

Dans la partie liquide de ce complexe d'adsorption, l'atome d'uranium est lié à 3 molécules d'eau. Ainsi durant la formation de ce complexe, deux molécules d'eau qui

étaient présentes dans la première sphère de solvatation d'un tel ion complexé selon un mécanisme de sphère externe (cf. 4.3.1.2) sont éjectées en solution.

L'atome d'uranium est également lié à 2 atomes d'oxygène voisins de surface selon un mode bidentate. Des distances moyennes $d_{U\text{-}Osurface}$ de 2,48 et 2,84 Å ont été calculées entre l'atome d'uranium et ces deux atomes d'oxygènes de surface, lesquelles sont en accord avec les résultats de 2,53 et 2,87 Å obtenues par Veilly *et al.*[6], lorsqu'ils intègrent de manière explicite une monocouche de solvant dans leurs calculs. Ainsi, ces longues distances montrent que dans ce complexe, les interactions entre l'atome d'uranium et les atomes d'oxygène de surface sont plus faibles que celles présentes entre l'atome d'uranium et les trois molécules d'eau qui entourent l'ion uranyle. Ces dernières sont équivalentes à celles que l'on retrouve dans le cas de l'étude de l'ion uranyle libre. En outre, le fort écart entre les deux distances moyennes $d_{U\text{-}Osurface}$ calculées, indique que l'une des interactions qui se forment avec la surface est beaucoup plus faible que l'autre. Ce phénomène est entièrement dû à l'effet du solvant[6] et aux diverses liaisons hydrogènes présentent au cour de la simulation entre l'ion uranyle et la surface par l'intermédiaire des atomes oxygène O_{yl} de l'ion uranyle et des molécules d'eau liées à cet ion. L'ensemble de ces liaisons hydrogène qui permettent de stabiliser le complexe de sphère interne est illustrée sur la figure 4.6 et détaillées dans le tableau 4.1 ci-dessous :

Liaison(s) H entre O_x et la surface	$\mathbf{O_I}$	$\mathbf{O_{II}}$	$\mathbf{O_{III}}$	$\mathbf{O_{IV}}$
Nombre de liaison(s) H qui se forme avec la surface lors de la simulation*	0,86	0,15	0,37	0,55
Distance moyenne O_x-$O_{surface}$ (Å)	3,10	3,09	2,90	2,79
Angle $O_xO_{surface}H_{surface}$ (°)	16,44	22,32	21,58	20,65
Distance moyenne O_x-$H_{surface}$ (Å)	2,18	2,22	2,03	1,91
Angle $O_xH_{surface}O_{surface}$ (°)	156,40	148,08	148,37	149,11

Tableau 4.1 : détail des liaisons H présentes entre chaque atome d'oxygène Ox et la surface

D'après les données du tableau 4.1, il est facile de constater que les liaisons hydrogènes qui se forment entre l'ion uranyle et la surface ont, hormis dans le cas de O_I, une probabilité de présence faible, ce qui les rend peu stables.

Le troisième pic de la fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium exposée sur la figure 4.6 est caractéristique de l'atome d'aluminium le plus proche de l'ion uranyle. Une distance de 3,55 Å a été calculée entre ces deux atomes.

* Une valeur inférieure à 1 indique qu'une liaison hydrogène est présente au cours de la simulation pendant un temps plus petit que le temps total de la simulation autrement dit cette valeur correspond à la probabilité de présence d'une liaison H lors de la simulation.

Dans ce complexe, l'influence d'une entité (que ce soit l'ion uranyle ou la surface) sur l'autre entité est légèrement plus importante que dans le cas du complexe de sphère externe, ce qui s'explique par le fait que l'ion uranyle est plus proche de la surface. Des distances moyennes $d_{Osurface\text{-}Hsurface}$ et $d_{Osurface\text{-}Al}$ de 0,99 et 2,8 Å ont respectivement été déterminées, soit des variations de 0,0 et 0,12 Å en comparaison au cas où la face de gibbsite totalement protoné est hydratée. Ces résultats (faible perturbation de la surface) sont caractéristiques d'une interaction faible (principalement d'ordre électrostatique) entre l'ion uranyle et la surface de gibbsite. En dehors de ces deux sites d'adsorption, aucune déformation de surface n'est observée.

4.3.3 Profil d'énergie libre

Dans cette partie, nous avons entrepris le calcul de la différence d'énergie libre entre les deux complexes d'adsorption de l'ion uranyle dans le cas où la face (001) de gibbsite est totalement protonée. Le calcul de cette différence d'énergie permet ainsi de déterminer la stabilité relative entre ces deux complexes et d'estimer la barrière énergétique les séparant. Cette dernière, comparée à l'énergie thermale de la réaction, permet de conclure sur la possibilité ou non que cette barrière puisse au cours de la réaction être franchie à la température étudiée. Cette dernière information est un indicateur informant sur la plausible formation du complexe de sphère interne sur la face (001) de gibbsite.

La coordonnée de réaction choisie pour réaliser ce profil d'énergie libre est la distance $d_{u\text{-}Al}$, laquelle correspond à la distance présente entre l'atome d'uranium et un atome d'aluminium figé (situé dans le feuillet le plus profond de notre modèle de surface de gibbsite) le plus proche de l'atome d'uranium (cf. Fig. 4.8).

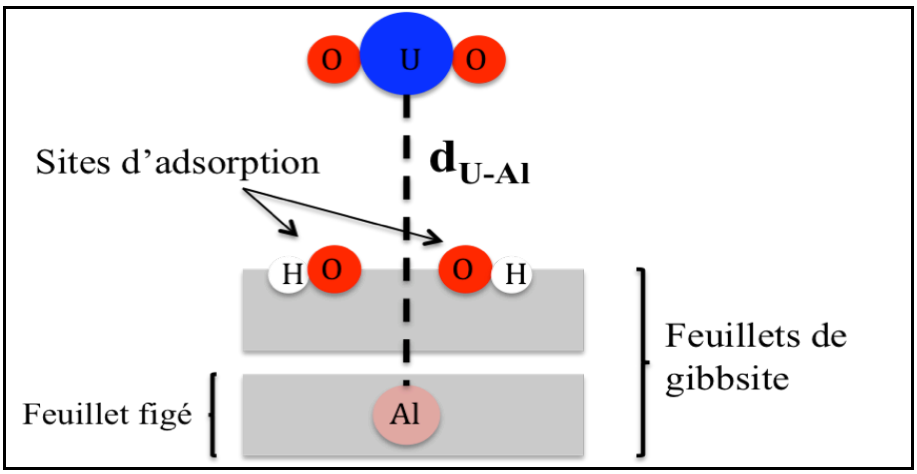


Figure 4.8 *: illustration du choix de la coordonnée de réaction utilisée dans le calcul de l'énergie libre.*

Cette coordonnée de réaction a été choisie car l'atome d'uranium reste localisé directement au dessus de l'atome Al dans les deux cas extrêmes (sphère interne et sphère externe) et sur le même site d'adsorption durant la totalité du temps de simulation. Lorsque la distance U-Al diminue, l'atome d'uranium se rapproche de la face de gibbsite. Les complexes de sphère externe et interne présentés tous deux en section 4.3.1.1 et 4.3.1.2

forment les deux extrémités du profil d'énergie libre que nous avons calculé. Ces deux simulations sont situées dans des régions de l'espace des phases autour d'un minimum d'énergie. Lors de ces deux simulations, les régions de plus haute énergie ne sont pas échantillonnées. Ainsi il est impossible de calculer le profil d'énergie libre séparant ces deux complexes suivant l'équation (3.6) du chapitre précédent. Afin de réaliser ce calcul, nous avons utilisé les méthodes d'umbrella sampling et WHAM (Weighted Histogram Analysis Method) qui sont décries en annexe 2. Ces méthodes complémentaires nécessitent l'utilisation d'un potentiel biaisé. Dans notre cas, le potentiel biaisé utilisé est un oscillateur harmonique décrit par l'expression suivante :

$$w_i(\xi) = \frac{K}{2}\left(\xi - \xi_i^{ref}\right)^2 w_i(\xi) = \frac{K}{2}\left(\xi - \xi_i^{ref}\right)^2 \qquad (4.1)$$

dans laquelle K représente la constante de force pour laquelle une valeur de 0,03 u.a (soit 67,19 kcal/mol.Å^2) a été choisie et ξ_i^{ref} est la valeur à laquelle nous contraignions la distance $d_{U\text{-}Al}$ lors de chaque simulation i afin d'échantillonner la totalité de l'espace des phases le long de la coordonnée de réaction. Le profil d'énergie libre a été calculé à partir de 15 simulations de dynamique moléculaire Car-Parrinello, chacune ayant un temps de simulation compris entre 7,5 et 12 ps. Les distances contraintes $d_{U\text{-}Al}$ ont été fixées dans l'intervalle 8,05 et 10,5 Å (intervalle de distance entre les complexes de sphère interne et externe) tous les 0,2 Å puis à des valeurs intermédiaires dans les zones où l'énergie libre est plus élevée, afin d'échantillonner de manière efficace toutes les valeurs de la coordonnée de réaction. Ce profil d'énergie libre, lequel a été corrigé par une contribution entropique[13] est présenté sur la figure 4.9 dans lequel l'énergie libre est présentée en fonction de la distance entre l'atome d'uranium et l'atome d'aluminium $d_{U\text{-}Al}$.

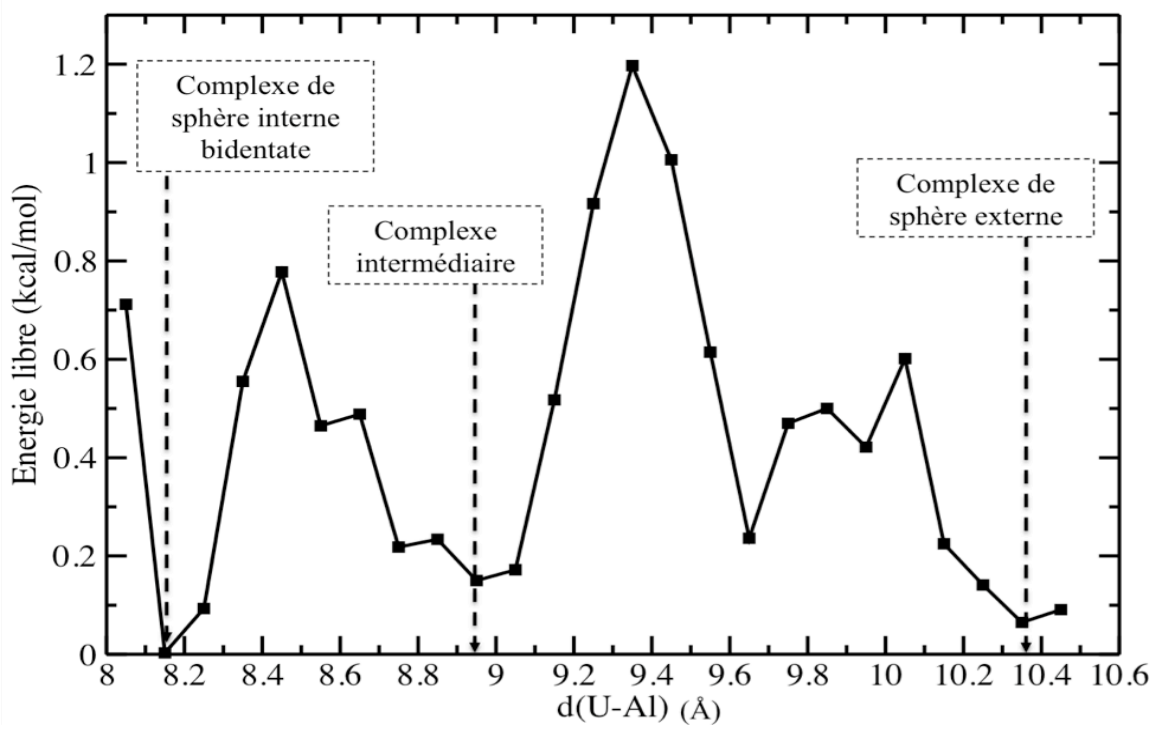


Figure 4.9 *: Profil d'énergie libre entre les deux complexes d'adsorption de l'ion uranyle dans le cas où la face (001) de gibbsite est totalement protonée.*

Le profil d'énergie libre que nous avons calculé relatif à l'ion uranyle, contient trois zones de minima d'énergie lesquelles sont séparées par deux barrières énergétiques. Ces trois zones correspondent aux distances $d_{U\text{-}Al}$ suivantes : ≈ 8,15 Å; entre 8,75 et 9,05 Å et proche de 10,35 Å. Elles sont respectivement propres au complexe de sphère interne décrit dans la partie (4.3.1.2), à un complexe intermédiaire que nous allons détailler par la suite et au complexe de sphère externe présenté en partie (4.3.1.1). La différence d'énergie libre qui représentent l'énergie relative entre ces trois complexes, a été calculée dans chacun des cas. Ces différences d'énergies ont été estimées à $\Delta F \approx -0{,}09$ kcal/mol entre le complexe de sphère externe et le complexe intermédiaire, à $\Delta F \approx 0{,}06$ kcal/mol entre le complexe de sphère externe et le complexe de sphère interne et à $\Delta F \approx 0{,}15$ kcal/mol entre le complexe de sphère intermédiaire et le complexe de sphère interne. (A titre indicatif l'énergie d'une liaison hydrogène est d'environ 5 kcal/mol et l'énergie d'une liaison covalente O-H est d'environ 110 kcal/mol). Les faibles valeurs de ΔF déterminées pour lesquelles l'incertitude est relativement grande, dû au faible échantillonnage obtenu par nos simulations DFT, indiquent que ces trois complexes ont une énergie libre quasiment similaire donc une stabilité relativement identique. Le complexe intermédiaire reste le moins stable. Ce complexe intermédiaire est présenté sur la figure 4.10 ci dessous :

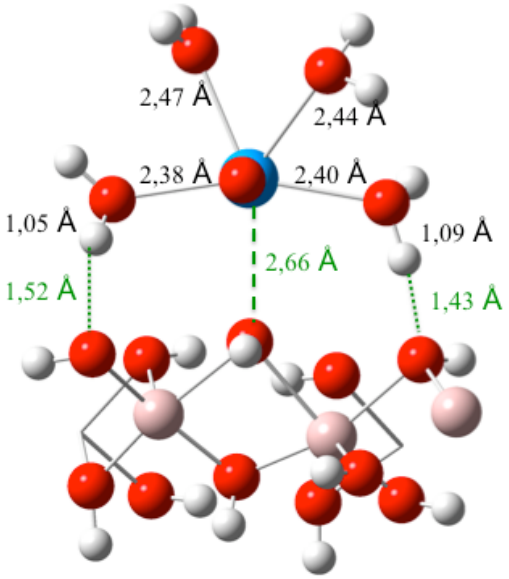


Figure 4.10 *: Illustration du complexe intermédiaire d'adsorption dans lequel l'ion uranyle interagit directement avec un site de surface et indirectement avec deux sites de surface à travers deux molécules d'eau.*

On peut voir que l'ion uranyle qui est localisé à une distance moyenne de 2,85 Å de la surface de gibbsite, dévie de l'axe de la coordonnée de réaction choisie $d_{U\text{-}Al}$ afin de former une liaison monodentate de distance moyenne égale à 2,66 Å entre l'atome d'uranium et un atome d'oxygène de surface et deux liaisons hydrogène, chacune résultant d'une interaction entre une molécule d'eau contenue dans la première sphère de solvatation de l'ion uranyle et un site de la surface de gibbsite. Cette déviation montre qu'une seconde contribution du chemin de réaction serait nécessaire pour déterminer l'intégralité de ce profil d'énergie. Celle-ci étant trop coûteuse en temps de calcul ne peut cependant être raisonnablement effectué en dynamique moléculaire de type Car-Parrinello. Dans ce complexe intermédiaire, la distance moyenne entre l'atome d'uranium et l'atome d'aluminium le plus proche est de 4,27 Å.

Les deux barrières d'énergie séparant ce complexe intermédiaire aux complexes de sphère externe et interne ont également été évaluées. La première énergie d'activation $(E_a)_1$ déterminée entre le complexe de sphère externe et le complexe intermédiaire a été estimée à 1,13 kcal/mol. La seconde énergie d'activation $(E_a)_2$ présente entre le complexe intermédiaire et le complexe de sphère interne a quant à elle été calculée à 0,78 kcal/mol. Ces différences d'énergies libres en comparaison avec l'énergie thermique (k_BT = 0,60 kcal/mol à T = 300 K) sont respectivement égales à 1,9 k_BT et 1,3 k_BT.

Ces valeurs conduisent à des probabilités non nulle de passer la barrière énergétique. Ainsi, les fluctuations thermiques de la réaction permettent le franchissement de ces deux barrières énergétiques. Le complexe de sphère interne peut donc être formé à partir du complexe de sphère externe et peut ainsi être retrouvé en présence d'une face (001) de

gibbsite. Au cours du franchissement de chacune de ces deux barrières d'énergie, une molécule d'eau de la première sphère de solvatation est éjectée en solution.

Enfin pour clore cette étude, le calcul de la différence d'entropie entre les deux systèmes contenant la sphère externe et la sphère interne a été effectué. En thermodynamique, cette différence d'entropie peut être évaluée par l'expression suivante :

$$\Delta F_{ext \rightarrow \text{int}} = \Delta U_{ext \rightarrow \text{int}} - T\Delta S_{ext \rightarrow \text{int}} \tag{4.2}$$

dans laquelle $\Delta U_{ext \rightarrow \text{int}}$ est la différence d'énergie interne (énergie totale = énergie cinétique + énergie potentielle) entre les deux systèmes qui contiennent les complexes de sphère externe (ext) et interne (int) et ΔS est la différence d'entropie. Ainsi afin d'effectuer un tel calcul, il convient préalablement de calculer l'énergie potentielle moyenne pour chacun de ces deux systèmes, lesquelles sont contenues dans le tableau (4.2) ci dessous.

	Energie potentielle = E_p
Système contenant le complexe de sphère externe	-2001,63219 hartree
Système contenant le complexe de sphère interne	-2001,74196 hartree
$\Delta_{ext \rightarrow \text{int}}$	0,10978 hartree 68,89 kcal/mol

Tableau 4.2 : Energies potentielles (Ep) des systèmes qui contiennent respectivement le complexe de sphère interne et externe.

Les énergies potentielles propres à ces deux systèmes peuvent être directement comparées entre elles, dû à la composition atomique identique dans chacun de ces deux systèmes. De plus, les énergies cinétiques propres à ces deux systèmes sont quasiment équivalentes puisque ces calculs ont été effectués à la même température. Ainsi la différence d'énergie interne $\Delta U_{ext \rightarrow \text{int}}$ est quasiment égale à la différence d'énergie potentielle $\Delta E_{p\,ext \rightarrow \text{int}}$ = 68,89 kcal/mol. L'ensemble de la faible différence d'énergie libre et de la forte différence d'énergie potentielle que nous avons calculé dévoile un fort effet entropique au sein de ce système.

Pour une température de 300 K, la différence d'entropie calculée d'après l'équation (4.2) a été déterminée à 0,23 kcal/mol. Cette différence d'entropie positive montre qu'à la température de 300 K, le système contenant le complexe de sphère externe est celui qui contient la plus forte entropie.

Lorsque l'on compare la différence d'énergie potentielle $\Delta E_{p\,ext\rightarrow\text{int}}$ qui ne contient pas d'énergie cinétique [à T= 0 K, $\Delta E_{p\,ext\rightarrow\text{int}} = \Delta F_{ext\rightarrow\text{int}}$ d'après l'équation (4.2)], à la différence d'énergie libre $\Delta F_{ext\rightarrow\text{int}}$ calculée à 300 K, on constate que la différence d'énergie libre diminue lorsque la température augmente. Ainsi l'augmentation de la température favorise la formation du complexe de sphère externe au détriment du complexe de sphère interne.

Lorsque la face (001) de gibbsite est totalement protonée, trois complexes d'adsorption de l'ion uranyle avec une énergie libre quasiment équivalente ont été identifiés comme étant stable : un complexe de sphère externe et deux complexes de sphère interne (monodentate et bidentate). La similaire stabilité entre ces trois complexes montre que les interactions présentes entre l'ion uranyle et la face de gibbsite au sein de chacun de ces complexes, sont de force semblable et d'origine principalement électrostatique. Ainsi, il est facile de conclure que les liaisons U-$O_{surface}$ au sein des deux complexes d'adsorption de sphère interne sont faibles, ce qui est en accord avec les longues distances que nous avons calculé pour chacune de ces liaisons. Les deux barrières d'énergies séparant le complexe intermédiaire de sphère interne monodentate aux complexes de sphère externe et interne bidentate ont été évaluées comme étant inférieures à 2 k_BT. Ainsi, les fluctuations thermiques de la réaction permettent le franchissement de ces deux barrières énergétiques. Ces trois complexes peuvent ainsi coexister.

4.4 Cas où la face de gibbsite possède un site localement non protoné (modèle 2)

Dans cette partie, nous allons discuté de l'adsorption d'un ion uranyle selon les deux mécanismes de sphère externe (en partie 4.4.1) et interne (en partie 4.4.2) sur le modèle de surface numéro 2, c'est à dire une face (001) de gibbsite dans laquelle un site hydroxyde de surface est non protoné. Nous rappelons que lors de la construction des états initiaux, l'ion uranyle est adsorbé sur ce site déprotoné et un site voisin, lequel est quant à lui protoné.

4.4.1 Le complexe de sphère externe.

Cette simulation, dont les principales interactions initiales ont été schématisées sur la Figure (4.2.b), a été effectuée sur un temps total de 9,4 ps. Dès les premiers pas de simulation, un transfert de proton entre une molécule d'eau de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle et le site de surface initialement déprotoné O^- a été observé. Cet échange est conceptualisé par la Figure 4.11 ci dessous. Ainsi on démontre que le complexe initial, schématisé sur la figure (4.2.b) n'est pas stable.

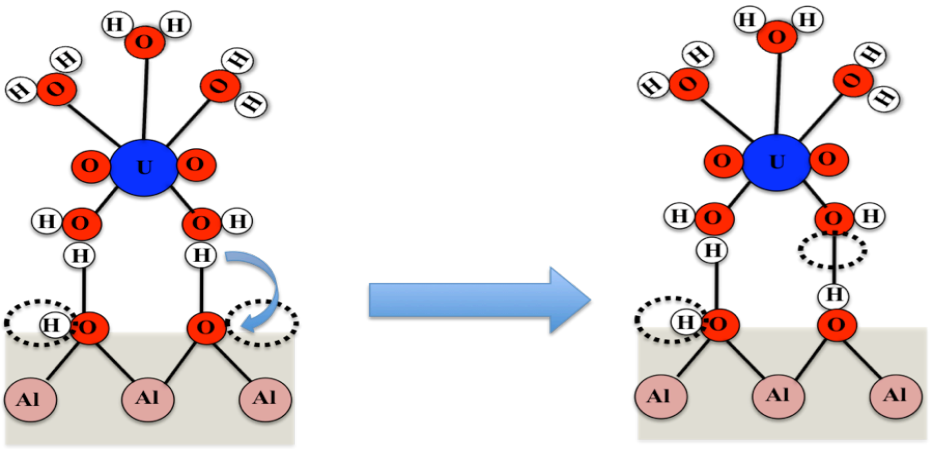


Figure 4.11 *: Illustration du transfert de proton présent entre une molécule d'eau de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle et le site de surface initialement déprotonée, ayant lieu dès les premiers pas de simulation.*

Tous les sites de surface se retrouvent une fois protoné et le complexe d'uranyle possède dorénavant une sphère de solvatation composée de 4 molécules d'eau et d'un ion hydroxyde. La structure moyenne de ce nouveau complexe est présentée sur la Figure 4.12.

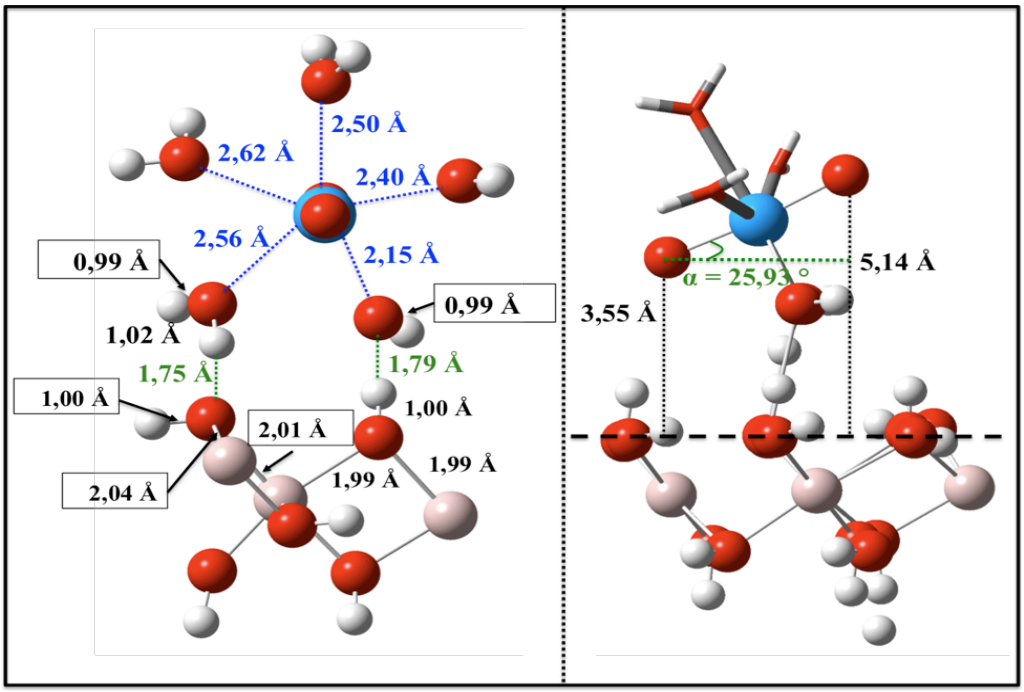


Figure 4.12 *: Structure moyenne du complexe de sphère externe dans le cas où le modèle 2 de surface est initialement choisi.*

Dans ce type de complexe, l'ion uranyle est localisé à une distance de 4,28 Å au dessus de la face de gibbsite. En comparaison avec le complexe de sphère externe étudié en partie 4.3.1, cet ion est en moyenne plus proche de 0,19 Å de la face de gibbsite et plus incliner vers la surface de 9,5°. Nous avons tracé sur la figure 4.13, la fonction de distribution radiale autour de l'atome d'uranium, laquelle est constituée de 3 pics.

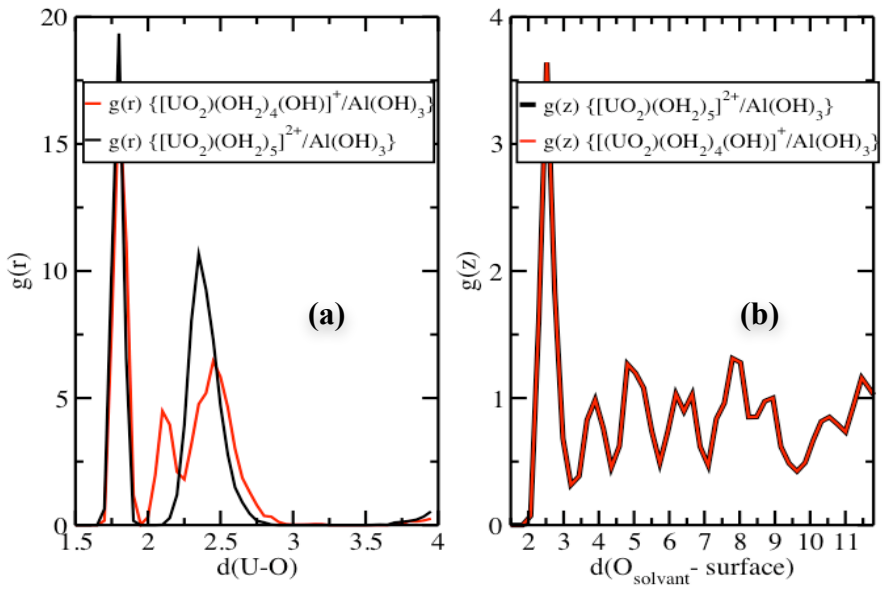


Figure 4.13: *Distributions des atomes d'oxygène dans le cas de l'étude des interactions $[UO_2(OH_2)_4(OH)]^+$solvate/Al(OH)3 selon un mécanisme de sphère externe. (a) : distribution radiale autour de l'atome d'uranium, (b) : distribution axiale le long de l'axe z (z = 0 à la surface de gibbsite).*

Le premier pic correspond aux 2 atomes d'oxygène O_{yl} de l'ion uranyle. La distance moyenne de la liaison U-O_{yl} est de 1,83 Å et l'angle moyen $O_{yl}UO_{yl}$ est de 171,9°. L'ion hydroxyde et les quatre molécules d'eau qui constituent la première sphère de solvatation de cet ion uranyle sont respectivement localisés à des distances moyennes de l'atome d'uranium de 2,15 et 2,56 Å et sont attribués respectivement au second et troisième pic de la fonction de distribution radiale. Ainsi, en comparaison au cas où le complexe de sphère externe est muni d'une sphère de solvatation uniquement composée de molécules d'eau (cf. partie 4.3.1), la distance moyenne de la liaison U-OH est réduite de 0,28 Å et à l'inverse la distance moyenne U-OH_2 est augmentée de 0,09 Å. Du fait de la composition de la sphère de solvatation de ce complexe qui se forme dès les premiers pas de temps, cette simulation revient à étudier un possible mode d'adsorption du complexe d'uranyle $UO_2(H_2O)_4(OH)^+$, lequel est présent en solution à des pH légèrement supérieur [4-6], selon un mécanisme de sphère externe sur la face (001) de gibbsite totalement protonée. La structure de l'ion $UO_2(H_2O)_4(OH)^+$ a été décrite en solution par de nombreux auteurs de la littérature. Expérimentalement, les deux études d'EXAFS effectuées par D. L. Clark *et al.*[14] et par U. Wahlgren *et al.*[15], dans lesquelles l'ion uranyle est placé en solution en présence d'un mélange d'hydroxyde tétraméthylammonium, ont permis de mesurer des distances U-OH respectivement égale à 2,22 et 2,24 Å. La structure de cet ion a également été caractérisée par une simulation de DFT statique (utilisant un milieu continu polarisable (PCM) pour décrire le solvant) dans laquelle les distances U-OH et U-OH_2 de 2,17 et 2,53 Å ont été respectivement déterminées ainsi que par une simulation de dynamique moléculaire classique. En comparaison aux résultats obtenus en solution, la structure de la première sphère de solvatation du complexe qui se forme durant notre simulation ne subît quasiment pas de modification. Cette même conclusion a été portée dans l'étude de J. A. Greathouse *et al.*[16] qui dans leurs cas comparent les structures de la sphère de solvatation

de l'ion $UO_2(H_2O)_4(OH)^+$ en solution et adsorbé selon un mécanisme de sphère externe sur la face (001) protonée du quartz.

Le complexe d'adsorption de sphère externe que nous présentons en figure 4.12 est stable durant le temps de simulation. Aucun phénomène de désorption ou de diffusion de cet ion n'ont été observés. Dans ce mode d'adsorption, l'ion uranyle interagit indirectement avec la face de gibbsite à travers deux liaisons hydrogène, l'une formée entre une molécule d'eau de la sphère de solvatation et un hydroxyde de surface et l'autre entre un hydroxyde de la sphère de solvatation et un hydroxyde de surface. Les distances moyennes de 1,75 et de 1,79 Å et des angles moyens de 161,4 et de 165,2° ont respectivement été calculés pour ces deux liaisons hydrogène. Les distances moyennes séparant les deux atomes d'oxygène impliqués dans ces liaisons hydrogène et les angles moyens OOH ont quant à eux été calculés à 2,73 et 2,77 Å et à 11,9 et 9,5°. Ces valeurs sont légèrement supérieures à celles obtenues dans le cas du complexe de sphère externe étudié en partie (4.3.1), ce qui semble indiquer que le complexe de sphère externe formé est légèrement plus stable pour l'ion $UO_2(H_2O)_5^{2+}$ que pour l'ion $UO_2(H_2O)_4(OH)^+$ dans leurs gammes respectives de pH.

4.4.2 Le complexe de sphère interne.

Dans cette partie, nous considérons toujours le cas où un site local de la face de gibbsite est déprotoné. Nous avons étudié les interactions présentes entre l'ion uranyle et ce site déprotoné en utilisant comme structure initiale dans nos calculs, le complexe de sphère interne que nous souhaitons étudié, lequel est schématisé sur la Figure (2.d). Cette simulation a été effectuée sur un temps total de simulation de 9,1 ps et le complexe moyen obtenu pour ce type d'adsorption est représenté sur la Figure 4.14.

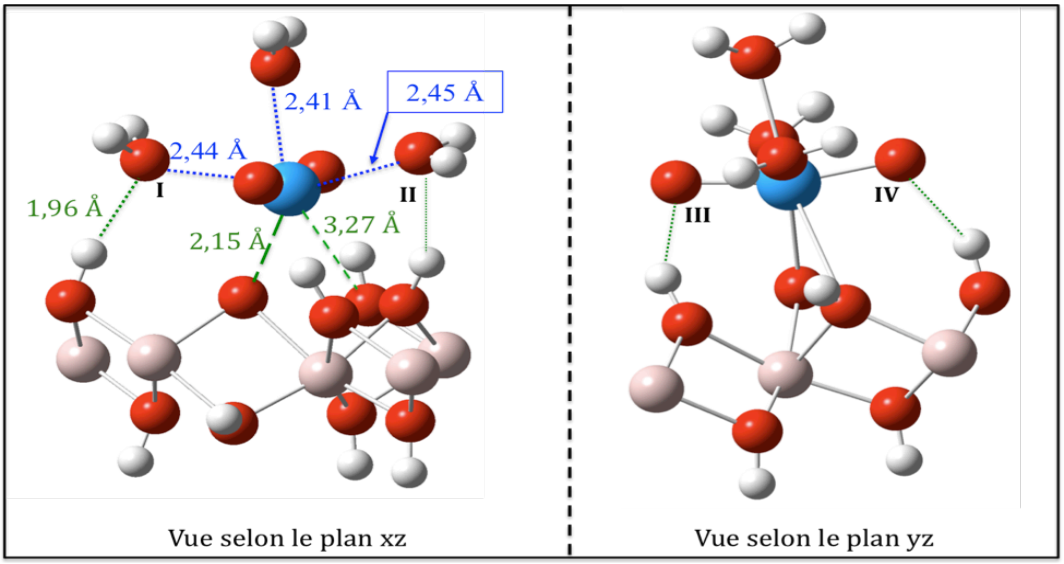


Figure 4.14 *: Structure moyenne du complexe de sphère interne dans le cas où le modèle 2 de surface est initialement choisi.*

Dans ce type de complexe, l'ion uranyle est localisé à une distance moyenne de 2,21 Å au dessus de la face (001) de gibbsite, laquelle est semblable au cas où le complexe de

sphère interne est lié à deux sites OH de surface (cf. 4.3.2). Une distance moyenne de 1,83 Å a été calculée pour la liaison U-O_{yl} et un angle moyen de 168,4° a été déterminé pour l'angle $O_{yl}UO_{yl}$. Dès le début de la simulation, l'ion uranyle se place quasiment juste au dessus du site d'adsorption initialement déprotonée à une distance moyenne d(U-$O_{surface}$) de 2,15 Å et interagît principalement avec la face de gibbsite par l'intermédiaire d'une liaison monodentate forte. Durant la totalité du temps de simulation, l'ion uranyle ne subit aucune désorption et ne diffuse pas sur la surface. Nous avons tracé sur la figure 4.15, la fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène et aluminium autour de l'atome d'uranium, laquelle est composée de 4 pics.

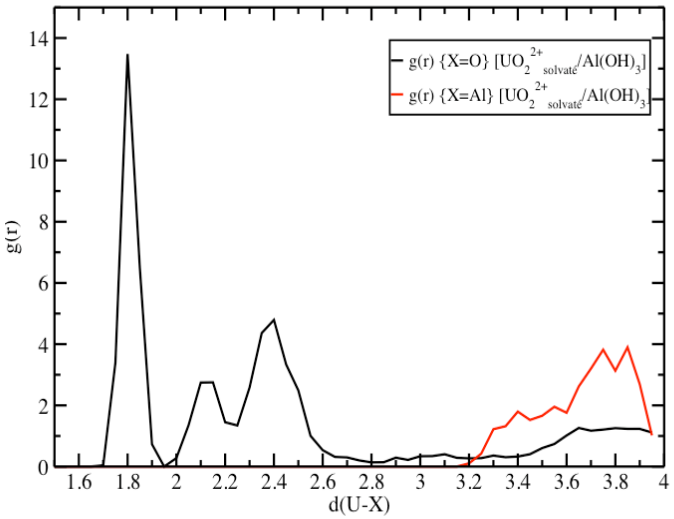


Figure 4.15 *: Distributions des atomes d'oxygène et d'aluminium dans le cas de l'étude des interactions entre UO_2^{2+} solvaté et 1 site d'adsorption non protoné de la gibbsite selon un mécanisme de sphère interne.*

Le premier pic de cette fonction de distribution correspond aux deux atomes d'oxygène O_{yl} de l'ion uranyle. Les deux prochains pics représentent respectivement la liaison covalente forte U-$O_{surface}$ et les 3 molécules d'eau qui constitue la première sphère de solvatation. La valeur moyenne de 2,44 Å a été calculée pour la distance entre l'une de ces molécules d'eau et l'ion uranyle, ce qui correspond à une différence de 0,02 Å par rapport à cette même distance lorsque l'ion est dans l'eau. Enfin le dernier pic est relié à l'aluminium le plus proche de l'ion uranyle. Une distance moyenne de 3,69 Å a été déterminée entre ces deux atomes, laquelle est supérieure à celle déterminée dans le cas où l'ion uranyle s'adsorbe sur deux sites OH de surface selon un mécanisme de sphère interne.

Dans ce type de complexe, l'ion uranyle interagit également par l'intermédiaire de liaisons hydrogène, lesquelles sont illustrées sur la figure 4.14 et détaillées dans le tableau 4.3.

Liaison(s) H entre O_x et la surface	O_I	O_{II}	O_{III}	O_{IV}
Nombre de liaison(s) H qui se forme avec la surface lors de la simulation*	0,98	0,30	0,55	0,54
Distance moyenne O_x-$O_{surface}$ (Å)	2,91	2,86	2,79	2,82
Angle $O_xO_{surface}H_{surface}$ (°)	10,99	19,39	20,87	15,65
Distance moyenne O_x-$H_{surface}$ (Å)	1,96	1,99	1,92	1,92
Angle $O_xH_{surface}O_{surface}$ (°)	163,64	151,16	147,36	158,05

Tableau 4.3 : détail des liaisons H présentes entre chaque atome d'oxygène Ox et la face de gibbsite.

Les résultats du tableau 4.3, nous montre que dans ce type de complexe, les liaisons hydrogène sont plus stables et plus fortes que dans le cas du complexe de sphère interne qui interagît sur deux site OH de surface.

Dans ce type de complexe, l'ensemble des interactions présentes entre l'ion uranyle et la face de gibbsite (électrostatique et covalente) induit une forte adsorption, donc une forte rétention de l'ion uranyle sur la face de gibbsite.

Lorsque la face (001) de la gibbsite est constituée d'un site de surface non protoné, le complexe d'adsorption de l'ion uranyle $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ qui se forme suivant un mécanisme de sphère externe est instable. Dans ce cas de figure, un transfert de proton instantané se produit entre une molécule d'eau et le site non protoné de la face de gibbsite.

Le complexe de sphère externe qui se forme entre l'ion $[UO_2(H_2O)_4(OH)]^{+}$ et la face de gibbsite totalement protonée est stable.

En sphère interne, un complexe monodentate stable se forme entre l'ion uranyle et le site de surface non protoné. L'interaction présente entre l'ion uranyle et ce site de surface est décrite par une liaison iono-covalente forte dont la distance moyenne a été évaluée à 2,15 Å. L'ion uranyle est également lié à 3 molécules d'eau. Ainsi, dans ce complexe, la coordination de l'atome uranium est seulement de 4 (contrairement à 5 dans les précédents complexes), ce qui est induit par la forte interaction U-O entre l'ion uranyle et la surface. La distance moyenne entre l'atome d'uranium et l'atome d'aluminium le plus proche, a été calculée à 3,69 Å.

4.5 Comparaisons avec l'expérimental

* Une valeur inférieure à 1 indique qu'une liaison hydrogène est présente au cours de la simulation pendant un temps plus petit que le temps total de la simulation autrement dit cette valeur correspond à la probabilité de présence d'une liaison H lors de la simulation.

Finalement, nous comparons dans cette partie, nos résultats avec les expériences EXAFS décrites lors de la partie 4.1. Le tableau 4.4 que nous présentons ci dessous reprend l'ensemble de ces résultats structuraux.

Modèle	U-O_{yl} (Å)	$CN_{(U-O)}$	U-$O_{surface}$ (Å)	U-$O_{solvant}$ (Å)	U-O_{moyen} (Å)	$CN_{(U-Al)}$	U-Al (Å)
(1-a) $Al(OH)_2$ externe	1,82	5	-	2,52 ; 2,38 ; (2,41) x2 ; 2,44	2,43	1	>4
(1-c) $Al(OH)_2$ interne	1,82	5	2,48 ; 2,84	2,36 ; 2,41 ; 2,42	2,50	1	3,55
(2-b) externe	1,83	5	-	2,15 ; 2,40 ; 2,50 ; 2,56 ; 2,62	2,44	1	>4
(2-d) $Al(OH)O^-$ interne	1,83	4	2,15	2,41 ; 2,44 ; 2,45	2,36	Entre 1 et 2	3,69
Expérimentale							
Hydroxyde d'aluminium pH = 3	1,80	4-6	entre 2,41 et 2,46		-	0,6 -0,8	3,38
Gibbsite pH= 5,6	1,79	5,2	-	-	2,40	1,6	3,38
Gibbsite pH = 5,46	1,80	5,8	-	-	2,39	0,7	3,33

Tableau 4.4 : résultats structuraux des complexes de U(VI) adsorbé sur la gibbsite.

Dans chacun des modèles, les distances U-O_{yl} calculées sont légèrement supérieures à celles déterminées expérimentalement, ce qui est dû aux fonctionnelles GGA utilisées dans nos calculs qui surestiment la valeur de la distance moyenne U-O_{yl}[8]. Cette légère différence a également été observée dans le cas de l'uranyle en solution. Dans chacune des études EXAFS, une distance moyenne proche de 2,40 Å a été utilisée pour correctement représenter le spectre EXAFS. Cette distance est similaire à celle obtenue dans les modèles de sphère externe (1-a) et (2-b). Dans le cas des complexes de sphère interne, ces distances sont plus grandes (1-c) et plus petites (2-d). La distance moyenne U-Al expérimentale de 3,38 Å, caractéristique d'un complexe de sphère interne, est inférieure de 0,17 Å par rapport à celle calculée dans le modèle (1-c). Les distances que nous avons calculées dans ces divers complexes de surface sont différentes de celles obtenues au cours de ces trois expériences. Il est cependant bon de rappeler que dans chacune des ces expériences EXAFS, les valeurs déterminées sont des moyennes sur l'ensemble des complexes adsorbés sur les faces latérales et basales de la gibbsite. De plus, en fonction du pH auquel l'expérience est menée, divers complexes peuvent coexister. La différence des valeurs

déterminées sur ces trois études EXAFS témoigne également des fortes difficultés d'interprétation. Il paraît donc difficile de réaliser de réelle comparaison avec nos résultats.

4.6 Conclusion du chapitre 4

Lors de ce chapitre, nous avons étudié par des simulations de dynamique moléculaire de type Car-Parrinello (qui tiennent compte des effets du solvant et de la température) divers complexes résultant de l'adsorption de l'ion uranyle sur une face (001) de gibbsite dont un ou deux atomes d'oxygène de surface sont tantôt mono-protoné tantôt non protoné. Les conclusions que nous portons sur ce chapitre sont les suivantes :

- Lorsque la face de gibbsite est totalement constituée de site de surface mono-protoné, trois complexes dont un de sphère externe et deux de sphère interne (détaillés par un complexe monodentate et un complexe bidentate) ont été identifiés comme étant stables. Les énergies libres de ces trois complexes sont quasiment similaires. Ainsi ces complexes possèdent une stabilité relative identique et forment des interactions faibles avec la surface. Les deux barrières d'énergies séparant ce complexe intermédiaire aux complexes de sphère externe et interne ont été évaluées comme étant inférieur à 2 k_BT. Ainsi, la probabilité de franchissement de ces barrières n'est pas nulle, ce qui laisse présager que ces trois complexes coexistent pour un pH du solvant de 3.

- Lorsque l'ion uranyle interagit directement ou indirectement avec un site de surface non protonée de la face (001) de la gibbsite, un transfert de proton instantané se produit entre une molécule d'eau et le site non protoné de la face de gibbsite. Ainsi tous les sites de cette face se retrouve protoné et le complexe d'uranyle de sphère externe stable présent en solution n'est autre que $[UO_2(H_2O)_4(OH)]^+$. En sphère interne, un complexe monodentate stable se forme entre l'ion uranyle et le site de surface non protoné. L'interaction présente entre l'ion uranyle et ce site de surface est décrite par une liaison forte dont la distance moyenne a été évaluée à 2,15 Å. Ce complexe d'uranyle de coordinance 4 est très minoritaire, voir inexistant à un pH proche de 3. Sa probabilité d'existence suit la variation du pH de la solution.

La dynamique moléculaire Car-Parrinello que nous avons utilisée jusqu'à présent dans tous nos calculs est une méthode de résolution fine qui permet un traitement utilisant la méthode DFT. Cependant l'utilisation de cette dynamique, aux temps de calculs très long, limite la taille des systèmes à un nombre maximum d'une centaine d'atomes et les temps de simulation à une dizaine de picosecondes. Ainsi, observer des effets dynamiques avec une telle méthode est difficile. Pour cela, il est nécessaire d'effectuer ces calculs à une échelle d'espace plus grande, chose que nous effectuons lors du prochain chapitre en utilisant une méthode de dynamique moléculaire classique.

Bibliographie :

1 A. Froideval, M. Del Nero, C. Gaillard, R. Barillon, I. Rossini, and J. L. Hazemann, Geochim. Cosmochim. Acta **70**, 5270 (2006).

2 M. Aaberg, D. Ferri, J. Glaser, and I. Grenthe, Inorg. Chem. **22**, 3986 (1983); P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, and T. Reich, Inorg. Chem. **36**, 4676 (1997); M. Bühl, R. Diss, and G. Wipff, Journal of the American Chemical Society **127**, 13506 (2005); P. Nichols, E. J. Bylaska, G. K. Schenter, and W. d. Jong, J. Chem. Phys. **128**, 124507 (2008).

3 E. R. Sylwester, E. A. Hudson, and P. G. Allen, Geochim. Cosmochim. Acta **64**, 2431 (2000).

4 T. Hattori, T. Saito, K. Ishida, A. C. Scheinost, T. Tsuneda, S. Nagasaki, and S. Tanaka, Geochim. Cosmochim. Acta **73**, 5975 (2009).

5 N. Baumann, V. Brendler, T. Arnold, G. Geipel, and G. Bernhard, J. Coll. Interf. Sci. **290**, 318 (2005).

6 E. Veilly, J. Roques, M.-C. Jodin-Caumon, B. Humbert, R. Drot, and E. Simoni, J. Chem. Phys. **129**, 244704 (2008).

7 C. Park, P. A. Fenter, N. C. Sturchio, and K. L. Nagy, Langmuir **24**, 13993 (2008).

8 A. Kremleva, S. Krüger, and N. Rösch, Langmuir **24**, 9515 (2008).

9 B. Martorell, A. Kremleva, S. Krüger, and N. Rösch, J. Phys. Chem. C **114**, 13287 (2010).

10 E. Wieland and E. Stumm, Geochim. Cosmochim. Acta **56**, 3339 (1992).

11 H. Thompson, H. Parks, and J. Brown, In Adsorption of Metals by Geomedia; Jenne, E. Ed.; Academic Press : San Diego, CA, (1998); A. Krepelova, T. Reich, S. Sachs, J. Drebert, and G. Bernhard, 319, 40 (2008).

12 R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, J. Chem. Phys. **126**, 204107 (2007).

13 B. Hess, C. Holm, and N. Van der Vegt, J. Chem. Phys. **124**, 164509 (2006).

14 D. L. Clark, S. D. Consadson, R. J. Donohoe, D. W. Keogh, D. E. Morris, P. D. Palmer, R. D. Rogers, and C. D. Tait, Inorg. Chem. **38**, 1456 (1999).

15 U. Wahlgren, H. Moll, I. Grenthe, B. Schimmelpfennig, L. Maron, V. Vallet, and O. Gropen, J. Phys. Chem. A **103**, 8257 (1999).

16 J. A. Greathouse, R. J. O'Brien, G. Bemis, and R. T. Pabalan, J. Phys. Chem. B **106**, 1646 (2002).

Chapitre 5

L'ion uranyle à l'interface eau/face (001) de la gibbsite : une approche de DM classique.

Sommaire

5.1 INTRODUCTION 113
5.2 L'ION URANYLE EN SOLUTION 114
5.2.1 Simulations effectués 114
5.2.2 Comparaisons des potentiels 116
5.3 HYDRATATION DE LA FACE (001) DE LA GIBBSITE 120
5.3.1 Optimisation du cristal de gibbsite 121
5.3.2 Simulations effectuées 121
5.3.3 Comparaison des potentiels et des tailles de boites. 123
5.4 ADSORPTION DE L'ION URANYLE LIBRE SUR LA FACE (001) DE LA GIBBSITE 126
5.4.1 Le complexe de sphère externe 126
5.4.2 Le complexe de sphère interne 129
5.4.3 Le profil d'énergie libre 131
5.5 CONCLUSION DU CHAPITRE 5 133
BIBLIOGRAPHIE : 134

5.1 Introduction

Lors du précédent chapitre, nous avons étudié de manière précise les interactions de l'ion uranyle à l'interface eau/face (001) de gibbsite et nous en avons déduit que les complexes d'adsorption les plus probables, lorsque le pH du solvant est égale à 3, interagissent faiblement avec des hydroxydes de surface. Ces interactions sont d'ordre électrostatique et peuvent être dans ce cas, décrites par des potentiels d'interactions classiques. Dans la littérature, on retrouve quelques études portées sur l'interaction d'un ion avec une surface par des méthodes de dynamique moléculaire classique[1-3]. Rotenberg *et al.*[1] et Marry *et al.*[2] étudient dans leurs travaux respectifs, les interactions présentes entre l'eau, des ions Na^+, Cs^+, Cl^- et les faces (010) ou (001) de montmorillonite, lesquelles sont modélisées par des potentiels CLAYFF rigides[3] et de Smitt[4]. Selon ces études, l'eau est très structurée à la surface et l'ion Cs^+ forme principalement des complexes de sphère interne, tandis que l'ion Na^+ établit essentiellement des complexes de sphère externe. Cette même étude présente un

coefficient de diffusion pour l'ion Na^+, les autres ions sont en trop faibles quantités pour correctement déterminer leurs coefficients de diffusion. L'adsorption des ions Na^+, Cs^+, Cl^-, Cd^{2+} et Pb^{2+} a également été considérée par Vasconcelos *et al.*[5]sur une surface (001) de kaolinite, laquelle a cette fois-ci été modélisée par le potentiel CLAYFF. Dans cette étude, les ions Na^+, Cs^+ et Cl^- peuvent s'adsorber sur la face AlO_6 de la kaolinite (laquelle est chargée positivement). Les ions Na^+ et Cl^- s'adsorbent selon un mécanisme de sphère interne tandis que les ions Cs^+ forment principalement des complexes de sphère externe. Les ions Cd^{2+} et Pb^{2+} s'adsorbent tous deux, selon un mécanisme de sphère externe sur la face SiO_4 de la kaolinite (laquelle est chargée négativement).

L'adsorption de l'ion UO_2^{2+} a également été portée par DM classique sur la surface externe de montmorillonite[6] et sur les faces (001), (010) et (101) de quartz[3]. Dans chacun de ces cas, le potentiel CLAYFF est utilisé pour modéliser la surface. Cet ion s'adsorbe principalement selon un mécanisme de sphère externe sur les surfaces externes de montmorillonite et est capable de former des complexes de sphère interne monodentate et bidentate dans les cas des faces (001), (010) et (101) du quartz.

Les méthodes MD classique ont pour vertus de simuler un système de plus grande taille, donc plus réaliste sur un temps de simulation nettement plus important que la dizaine de picosecondes que nous avons extrait des calculs CPMD. Lors de ce chapitre, nous avons testé la fiabilité des potentiels de Guilbaud[7] et CLAYFF[3], pour modéliser l'interface uranyle/gibbsite en présence d'eau, en comparant nos résultats à ceux déterminés par les études CPMD du chapitre 4. Quelques propriétés dynamiques propres à cette interface ont également été mises en avant.

5.2 L'ion uranyle en solution

Cette partie a pour but de tester différents couples de potentiels d'interaction non polarisables de l'ion uranyle construits par Guilbaud *et al.*[7] et de l'eau afin de définir une paire de potentiels optimale, laquelle permettra de décrire les interactions entre l'ion uranyle et le solvant et sera utilisée lors des étapes suivantes. La taille du système est également un critère que nous tentons d'optimiser, afin de définir un nombre minimal de molécules d'eau nécessaires pour correctement modéliser (par une méthode de dynamique moléculaire classique) les interactions entre l'ion uranyle et ses deux premières sphères de solvatation.

5.2.1 Simulations effectués

Lors des différentes simulations détaillées dans cette partie, nous avons utilisé différents types de potentiels d'interaction de l'eau, lesquels sont tirés de la littérature et classés dans les différents groupes que nous présentons ci-dessous :

- Les potentiels de charges ponctuelles simples (« Simple Point Charge » (SPC))[8] sont aux nombres de trois : il existe un potentiel SPC original ('SPC-original'), un potentiel SPC peaufiné ('SPC-refined') et un potentiel SPC/E ('SPC-extended). Parmi ces trois

potentiels robustes, les potentiels SPC-original et SPC/E sont respectivement les moins et plus évolués. La principale différence entre ces potentiels porte sur les charges atomiques. Le potentiel SPC/E introduit une correction de la polarisation sur l'énergie potentielle du système et fournit également une bonne représentation de la structure de l'eau. Berendsen *et al.*[9] montrent dans leur étude que ce dernier améliore les valeurs de la densité et de la constante de diffusion. Ainsi, les effets dynamiques et structuraux sont bien définis par l'utilisation de ce potentiel.

- Les potentiels intermoléculaires transférables à 3 points (TIP3P)[8] sont principalement appelés TIP3P et TIP3P modifié ('TIP3P-modified'). La principale différence entre cette famille de potentiel et la famille précédente est attribuée à la géométrie de la molécule d'eau. En effet l'angle moléculaire et la distance O-H ont tous deux été réduits. Les paramètres de Lennard Jones changent quant à eux faiblement. Ces deux potentiels ont également été créés à partir de données expérimentales. Guillot[10] a montré à la suite de ses travaux portant sur la comparaison des propriétés des potentiels de l'eau, que la représentation TIP3P fournit une structure de l'eau « acceptable ».

- Les potentiels intermoléculaires transférables à 4 points (TIP4P)[11] introduisent un point virtuel dans le but de délocaliser la charge. Ce potentiel également obtenu à partir de résultats expérimentaux a été développé à partir des potentiels de Bernal et Towler[12]. La présence d'un quatrième atome fictif permet d'obtenir une correction de la polarisation sans avoir introduit des termes de polarisations.

Au cours de cette partie, nous réutilisons le processus de construction des boites de simulations détaillés lors de la section 2.2.1 du chapitre 2. Ainsi, dans une première étape, des boites d'eau cubiques, qui contiennent 64 et 512 molécules d'eau, de paramètres de mailles respectifs a = 12,42 Å et 24,84 Å, ont été construites. Puisque la géométrie d'une molécule d'eau est identique au sein d'une même famille de potentiel, nous avons décidé d'équilibrer une seule boite d'eau pour chaque taille de cellule et chaque catégorie de potentiel, laquelle sert par la suite de configuration de départ dans l'étude des divers potentiels au sein d'une même famille. Ces équilibrations ont été réalisées par DM sur une période de temps de simulation de 150 ps et avec un pas de temps de 1,5 fs. Les molécules d'eau sont dans chacun des cas, tenues rigides. Trois boites d'eau qui contiennent chacune 64 molécules d'eau ont ainsi été équilibrées, en utilisant dans chacun des cas un potentiel de l'eau différent : SPC, TIP3P et TIP4P. Une dernière simulation a été effectuée avec une boite d'eau contenant 512 molécules d'eau, laquelle utilise un potentiel SPC.

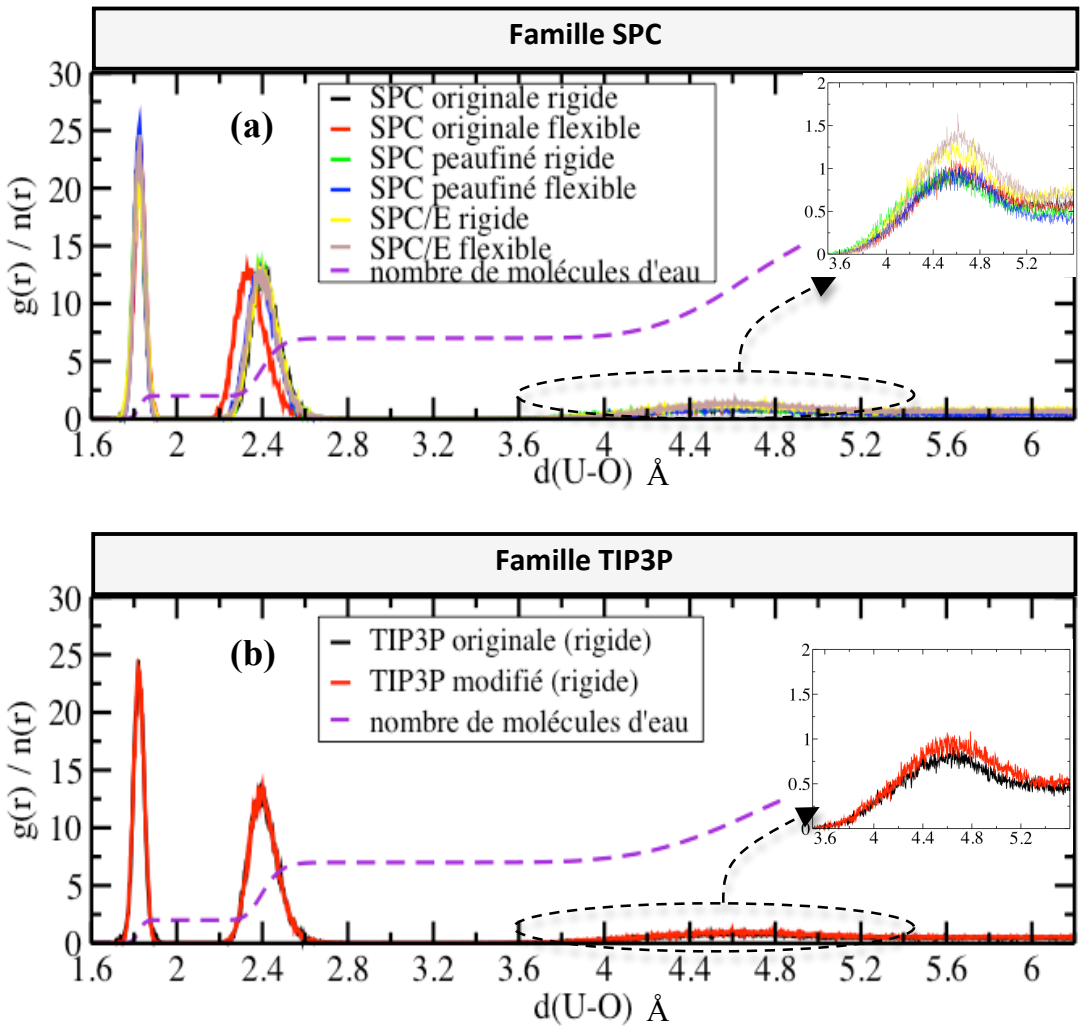
La prochaine étape consiste à remplacer 3 molécules d'eau par un ion uranyle au sein de chacune de ces boites d'eau, lesquelles représentent après traitement, les cellules d'études. Des boites de simulation composées de 61 molécules d'eau et un ion uranyle ou 509 molécules d'eau et un ion uranyle sont ainsi formées. Une DM effectuée dans un ensemble NVT (ou T=300 K), sur un temps de simulation de 150 ps et avec un pas de temps de 1,5 fs et 1,0 fs dans les cas respectifs où les molécules d'eau sont considérées comme rigides et flexibles, ont été portées pour chacune des cellules d'études. Dans chacune, le potentiel de

Guilbaud *et al.*[7] est employé pour modéliser l'ensemble des interactions propres à l'ion uranyle.

Guilbaud *et al.*[7] ont créé un premier potentiel en 1993 qui représente très correctement la structure de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle. Ce potentiel a été amélioré en 1996. Au détriment d'une moins bonne représentation de la structure de la première sphère de solvatation de l'uranyle, le potentiel de 1996 permet de correctement calculer l'énergie d'hydratation de cet ion.

5.2.2 Comparaisons des potentiels

Afin de comparer les différents potentiels utilisés pour l'eau (familles des potentiels SPC, TIP3P et TIP4P), nous confrontons les diverses structures de l'ion uranyle solvaté obtenues lors de chacune des simulations utilisant l'un des potentiels. Dans chaque cas, la boite de simulation utilisée est celle qui contient 1 ion uranyle et 61 molécules d'eau. Les différentes fonctions des distribution radiale uranium-oxygène et les nombres de coordination (CN) sont tracés et regroupés par famille sur la figure 5.1 présente ci-dessous.



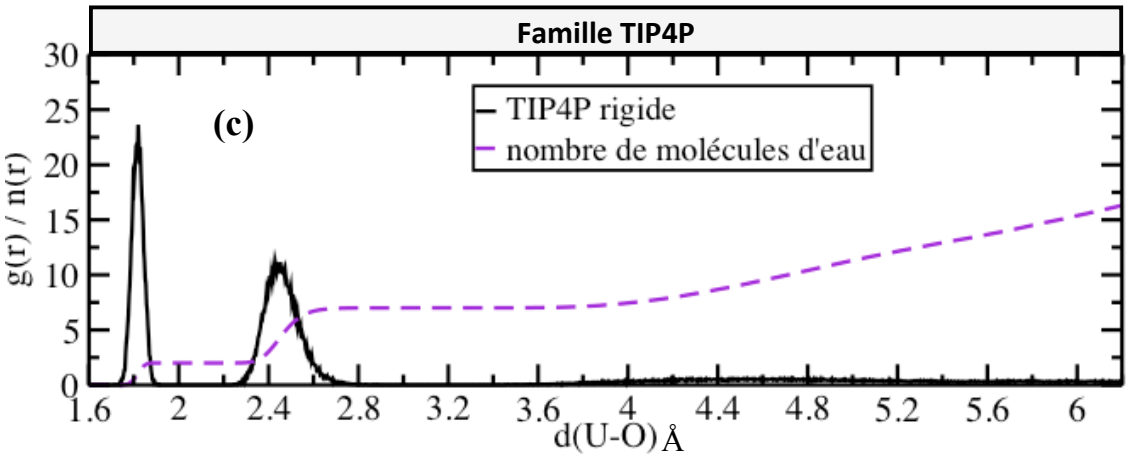


Figure 5.1 *: Fonctions de distribution radiale U-O et nombres de coordinations des atomes d'oxygène autour de l'ion uranyle dans le cas du système 1* UO_2^{2+} *+ 61* H_2O*. (a) : lorsque la famille de potentiel SPC est utilisée ; (b) : avec la famille de potentiel TIP3P ; (c) : et avec le potentiel TIP4P.*

La figure 5.1 montre une similarité des fonctions de distribution radiale obtenues au sein d'une même famille hormis pour le potentiel d'eau SPC originale flexible. Dans chacune des fonctions de distribution radiale, deux pics ont été identifiés. Ces deux pics, dont les intensités et bases sont quasiment similaires, correspondent respectivement aux atomes d'oxygène O_{yl} de l'ion uranyle et aux atomes d'oxygène (O_I) des molécules d'eau de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle. Le troisième pic relié à la seconde sphère de solvatation, lequel a été identifié à partir de la simulation de dynamique moléculaire Car-Parrinello (cf. chapitre 2). Ce pic est difficile à observer dans chacune des fonctions de distribution radiale exposées sur la Fig. 5.1 hormis dans celle obtenue à partir du potentiel SPC/E flexible. Dans cette dernière la seconde sphère de solvatation est présente mais sa distribution est plus « écrasée ». La fonction du nombre de coordination indique une sphère de solvatation composée de 8 molécules d'eau à une distance U-O_{II} de 4,61 Å, ce qui montre que cette seconde couche de solvatation est mal définie. Ainsi, ces différentes simulations de dynamique classique ne permettent pas de correctement caractériser la seconde sphère de solvatation. L'ensemble des résultats structuraux déduit de ces fonctions de distribution radiale et des nombres de coordination (CN) sont répertoriés dans le tableau 5.1 présent ci-dessous.

Système : 1 UO_2^{2+} + 61 H_2O								
Potentiel d'eau	Temps de simulation (ps)	d(U-O_{yl}) (Å)	CN	d(U-O_I) (Å)	CN_1	d(U-O_{II}) (Å)	CN_2	Angle $O_{yl}UO_{yl}$ (°)
Potentiels d'eau rigide								
SPC - originale	150	1,82	2	2,42	5	mal défini	-	177,0
SPC - peaufiné	150	1,82	2	2,41	5	mal défini	-	176,9
SPC/E	150	1,82	2	2,41	5	mal défini	-	176,9
TIP3P - originale	150	1,82	2	2,41	5	mal défini	-	177,1
TIP3P - modifié	150	1,82	2	2,41	5	mal défini	-	176,9
TIP4P	150	1,82	2	2,47	5	mal défini	-	176,9
Potentiels d'eau flexible								
SPC - originale	150	1,82	2	2,36	5	mal défini	-	176,9
SPC - peaufiné	150	1,83	2	2,41	5	mal défini	-	176,9
SPC/E	150	1,82	2	2,41	5	4,61	8	176,9
CPMD	10,4	1,83	2	2,42	5	4,47	14	173,1
Expérimental[13]		1,78	2	2,42	5	4,50	14	180,0

Tableau 5.1 : Structure de l'ion uranyle et de ses deux premières sphères de solvatation calculée à partir du système 1 UO_2^{2+}+ 61 H_2O.

Dans chacun des cas étudiés, l'utilisation de la cellule de 61 molécules d'eau permet de correctement représenter la liaison U-O_{yl} ainsi que la première sphère de solvatation. La distance moyenne calculée de la liaison U-O_{yl} est légèrement plus importante que celle obtenue expérimentalement, ce qui semble commun aux résultats de dynamique moléculaire[14]. Cependant ces études ne permettent pas de caractériser la seconde sphère de solvatation. Dans le but d'obtenir une meilleure représentation de cette seconde sphère de solvatation et de mesurer l'effet de la taille de la boite de simulation, le nombre de molécules d'eau indépendantes du système est augmenté lors des prochains calculs. D'un point de vue structural, nous pouvons déduire des études précédentes que les trois familles de potentiels SPC, TIP3P et TIP4P, fournissent des résultats quasiment similaires. Ainsi, nous décidons d'étudier un système (de plus grande taille) composé de 509 molécules d'eau (tantôt flexibles, tantôt rigides) en considérant seulement la famille de potentiel SPC. Les fonctions de distribution radiale sont respectivement tracées sur la Figure 5.2 et répertoriés dans le tableau 5.2.

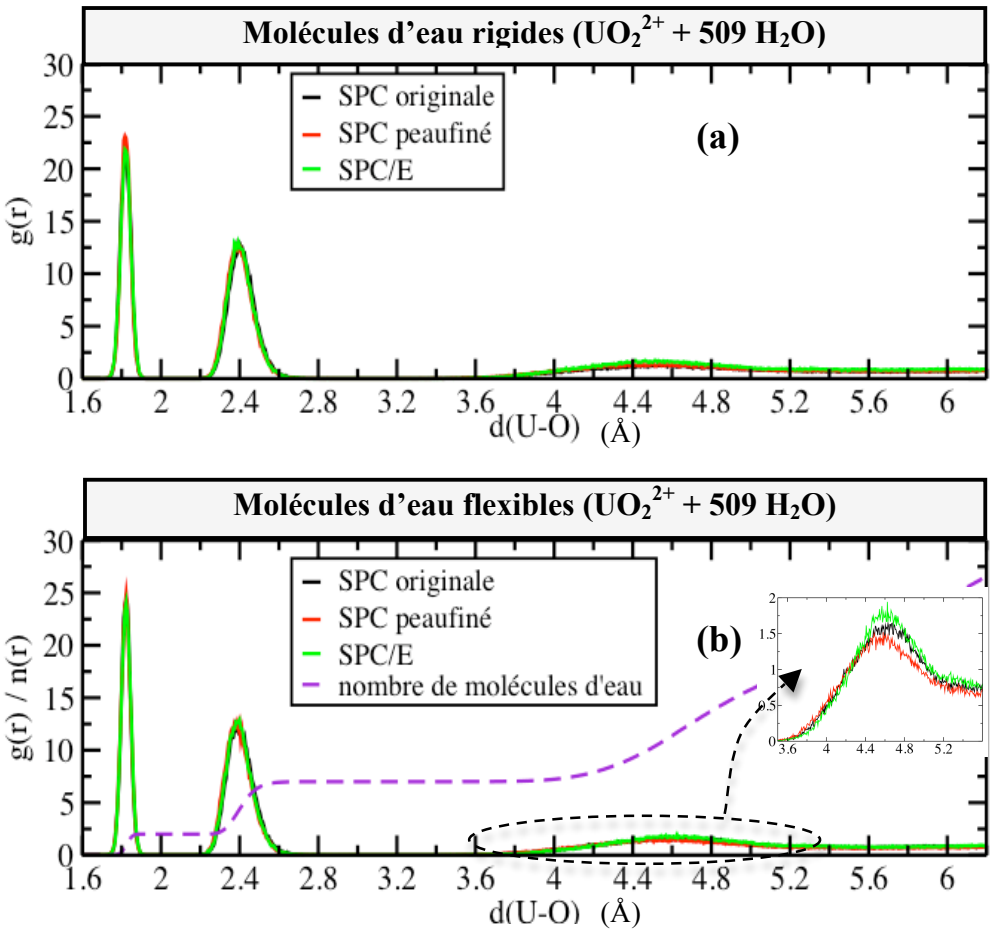


Figure 5.2 *: Fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène autour de l'ion uranyle dans le cas du système 1 UO_2^{2+}+ 509 H_2O. (a) : molécules d'eau flexibles ; (b) : molécules d'eau rigides.*

Système : 1 UO_2^{2+} + 509 H_2O								
Potentiel d'eau	Temps de simulation (ps)	d(U-O_{yl}) (Å)	CN	d(U-O_I) (Å)	CN_1	d(U-O_{II}) (Å)	CN_2	Angle $O_{yl}UO_{yl}$ (°)
Potentiels d'eau rigide								
SPC - originale	150	1,82	2	2,42	5	4,59	11	178,0
SPC - peaufiné	150	1,82	2	2,41	5	4,45	12	177,0
SPC/E	150	1,82	2	2,41	5	4,51	12	177,0
Potentiels d'eau flexible								
SPC - originale	150	1,82	2	2,36	5	4,65	14	176,9
SPC - peaufiné	150	1,83	2	2,41	5	4,57	14	176,9
SPC/E	150	1,82	2	2,41	5	4,62	14	176,9
Expérimental		1,78	2	2,42	5	4,50	14	180,0

Tableau 5.2 : Structure de l'ion uranyle et des deux premières sphères de solvatation du système 1 UO_2^{2+}+ 509 H_2O.

Entre ces deux systèmes (l'un contenant 61 molécules d'eau et l'autre 509), aucune variation significative des distances moyennes calculées U-O_{yl} et U-O_I n'a été déterminée. Cependant, nous pouvons constater que la taille de la boite de simulation joue un rôle important dans la représentation de la seconde couche de solvatation. Celle-ci est mieux définie lorsque le système renferme un grand nombre de molécules d'eau. Les calculs de dynamique classique effectués sur le système UO_2^{2+} + 509 H_2O, prévoient en moyenne, 14 molécules d'eau en seconde sphère de solvatation lorsque les potentiels d'eau flexibles sont utilisés, ce qui est en accord avec les calculs CPMD du chapitre II et les résultats expérimentaux de la littérature. L'utilisation des potentiels d'eau rigides sur le même système conduit à des secondes sphères de solvatation incomplètes qui sont seulement composées de 11 à 12 molécules d'eau.

Ainsi, nous avons constaté que pour un même potentiel d'eau et un même système, les molécules d'eau flexibles fournissent un résultat de meilleur qualité que celui obtenu en employant des molécules d'eau rigides.

Au cours de cette partie, nous avons montré qu'une boite de simulation contenant 61 molécules d'eau est suffisamment grande pour correctement modéliser l'ion uranyle et sa première sphère de solvatation. Les familles des potentiels SPC, TIP3P et TIP4P fournissent des résultats structuraux quasiment similaires. Cette taille de boite ne permet cependant pas de déterminer la structure de la seconde sphère de solvatation. La boite de simulation de 509 molécules d'eau est nécessaire pour réaliser cette opération. L'utilisation de molécules d'eau flexibles fournit dans notre cas de meilleurs résultats pour un même potentiel et une même taille de boite de simulation.

La prochaine section consiste à étudier les interactions entre l'eau et la face (001) de la gibbsite.

5.3 Hydratation de la face (001) de la gibbsite.

La première étape consiste à optimiser le cristal de gibbsite à partir de la structure expérimentale de Saalfeld *et al.*[15], dans le but d'obtenir des paramètres de cellule optimisés. A partir des résultats optimisés du cristal, nous construirons différents modèles de surface, lesquels sont utilisés dans les boites de simulations suivantes :

A - 64 molécules d'eau sur 2 feuillets de surface.
B - 512 molécules d'eau sur 2 feuillets de surface.
C - 512 molécules d'eau sur 4 feuillets de surface.

La boite de simulation A est identique à celle que nous avons utilisé lors des calculs CPMD du chapitre 3. Ainsi, l'utilisation d'une telle boite va nous permettre de déterminer l'effet des différents potentiels d'eau sur la structure des molécules d'eau localisées au dessus de la surface de gibbsite. Les boites de simulations B et C gagnent en taille par rapport à la boite de simulation A. Le nombre de molécules d'eau est augmenté ainsi que le nombre de feuillets de gibbsite. Les effets de taille seront ainsi également étudiés au cours de cette partie.

5.3.1 Optimisation du cristal de gibbsite

Expérimentalement, les positions atomiques et les paramètres de maille ont été obtenus à partir des expériences de Saalfeld *et al.*[15]. Nous optimisons cette structure, en effectuant en premier temps, deux simulations dans un ensemble NPT de 20000 pas de temps chacune (le pas de temps est de 1 fs). Lors de chaque simulation, le potentiel CLAYFF[3] est utilisé pour modéliser la gibbsite. L'ensemble NPT permet d'optimiser les paramètres cristallographiques du cristal. Après avoir réalisé ces deux dynamiques, nous réalisons une troisième simulation de dynamique moléculaire sur un temps de 100 ps (le pas de temps est toujours de 1 fs) dans un ensemble NVT. Les paramètres cristallographique optimisés de notre cellule de simulation, laquelle contient 16 entités $Al(OH)_3$ reparties sur deux feuillets, sont détaillés dans le tableau 5.3 ci dessous :

Paramètres optimisés	expérimental	Δ(modèle-expérimental)	Wang *et al.*	Δ(modèle-Wang)
a = 8,85 Å	8,68 Å	+0,17	a = 8,89 Å	-0,04
b = 5,09 Å	5,08 Å	+0,01	b = 5,09 Å	0,00
c = 9,67 Å	9,74 Å	-0,07	c = 9,72 Å	-0,05
β = 97,64 °	94,54 °	+3,1	β = 98,36 °	-0,72

Tableau 5.3 : Paramètres de maille optimisés du cristal de gibbsite.

Les paramètres résultants de notre simulation sont proches de ceux obtenus expérimentalement en dehors de l'angle β. La valeur de cet angle reste cependant proche de celle calculée par Wang *et al.*[16]. Au cours de cette simulation, les distances interatomiques ont également été optimisées. Ces résultats sont en bon accord avec ceux obtenus lors des calculs de dynamique moléculaire CP et DFT statique précédemment effectués[17], hormis dans les cas des distances Al-Al et Al-O. Celles-ci sont légèrement plus élevées, mais restent cependant, tout à fait correctes. L'ensemble des résultats montre que le potentiel CLAYFF permet de correctement modéliser la gibbsite.

5.3.2 Simulations effectuées

A partir des paramètres cristallographiques précédemment optimisés, les différents boites de simulations A, B, C sont construites.

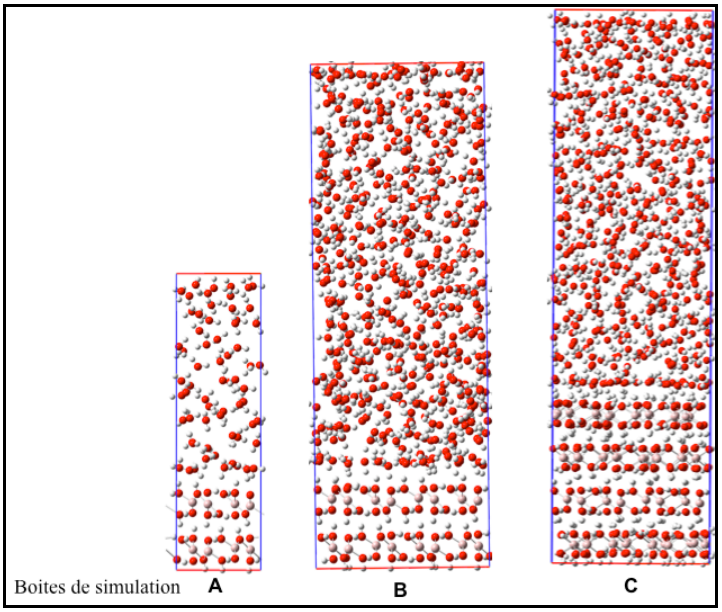


Figure 5.3 *: Représentation des trois boites de simulation A, B et C.*

Ces différentes études ont pour but de déterminer les effets des potentiels d'eau utilisés et de la taille de boite de simulation, sur la structure de l'eau située au dessus de la face (001) de la gibbsite. Les différentes simulations que nous avons effectué au sein de cette partie sont détaillées dans le tableau 5.4 présent ci dessous :

	Boite de simulation A	Boite de simulation B	Boite de simulation C
Nombre de molécules d'eau	64	512	512
Potentiel d'interaction utilisé pour l'eau	SPC rigide et flexible, SPC/E rigide et flexible	SPC/E flexible	SPC/E flexible
Nombre d'espèces $Al(OH)_3$ par feuillet	8	32	32
Nombre de feuillets	2	2	4
Paramètres de maille			
a (Å)	8,85	17,70	17,70
b (Å)	10,18	20,36	20,36
c (Å)	31,04	51,41	62,08
β (°)	97,64	97,64	97,64

Tableau 5.4 : détails des simulations réalisées dans le cadre de l'étude de l'hydratation de la face (001) de la gibbsite.

Toutes ces simulations sont réalisées dans un ensemble NVT (avec T=300 K). Dans chaque cas, une première simulation portée sur un temps de simulation de 500 ps (avec un pas de temps de 1 fs), dans laquelle les molécules d'eau sont rigides et les atomes de la gibbsite sont figés, est réalisée dans le but d'organiser les molécules d'eau autour de la surface fixe de

gibbsite. Les périodes de production qui suivent cette période d'équilibration sont chacune réalisée sur un temps total de simulation de 1,5 ns. Lorsque le modèle de surface de gibbsite utilisé est composé de 2 feuillets, les atomes du feuillet supérieur relaxent et les atomes du feuillet le plus profond sont figés durant toute la phase de production. Lors de l'utilisation du modèle constitué de 4 feuillets de gibbsite, les deux feuillets supérieurs et le feuillet le plus profond peuvent relaxer. Le dernier est ainsi figé. Les pas de temps utilisés sont respectivement de 1,5 fs et 1 fs lorsque les molécules d'eau utilisées sont rigides et flexibles.

5.3.3 Comparaison des potentiels et des tailles de boite.

Afin de comparer les effets de chaque potentiel d'eau utilisé, sur la structure des couches d'eau situées au dessus de la face (001) de gibbsite, les fonctions de distribution axiale qui résultent des simulations portées sur la boite de simulation A [16 $Al(OH)_3$ + 64 H_2O] (lesquels sont présentées sur la figure 5.4) sont calculées et comparées aux résultats CPMD.

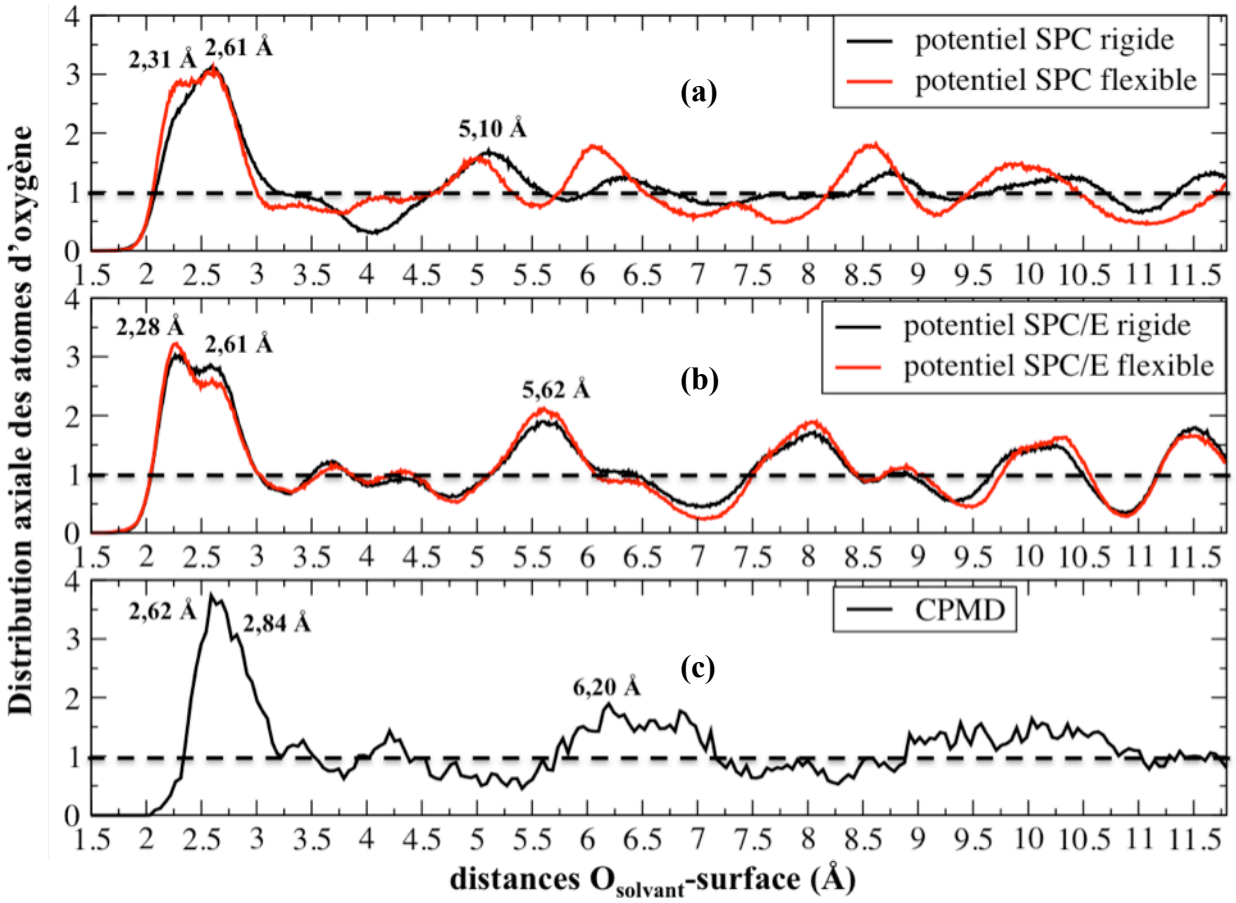


Figure 5.4 *: Fonctions de distribution axiale des atomes d'oxygène, le long de l'axe [z(Osolvant) - zsurface], contenues dans le système d'étude A : 64 H_2O + 16 $Al(OH)_3$ (réparties sur 2 feuillets). Des potentiels d'eau de type : (a) : SPC rigide et flexible ; (b) : SPC/E rigide et flexible sont utilisés. La distribution (c) a été calculée à partir d'un calcul CPMD détaillé dans le chapitre 3.*

Les maximas des pics des fonctions de distribution axiale exposés sur la figure 5.4 et déterminés par les diverses simulations de dynamique moléculaire classique sont en accord avec ceux obtenus par Wang *et al.*[16], qui dans leur étude effectuent cette simulation en

utilisant une boite de simulation de plus grande dimension (26,71 Å x 20,37 Å x 100 Å) et un potentiel SPC pour modéliser l'eau.

Les différentes fonctions de distribution que nous présentons sur la figure 5.4 ont été comparées à celle obtenue par le calcul CPMD (cf. chapitre 3). La comparaison avec le calcul CPMD montre que le premier pic dans chacune des distributions axiales (lequel correspond aux molécules d'eau de la première couche d'hydratation) acquis à partir des calculs de dynamique moléculaire classique est situé à une plus courte distance d($O_{solvant}$-surface) de celle évaluée par CPMD. Ce résultat révèle ainsi que l'utilisation du potentiel CLAYFF sous-estime la distance des liaisons hydrogène qui se forment entre les molécules d'eau et la face (001) de gibbsite à l'interface eau/gibbsite.

Les légères disparités constatées entre les différentes distributions axiales illustrées sur la figure 5.4, montrent que le choix du potentiel de l'eau a également un effet sur la structure des molécules d'eau à l'interface.

Dans le cas des potentiels d'eau SPC, l'utilisation de molécules d'eau flexibles ou rigides apporte des structures à l'interface distinctes. La figure 5.4 montre que le premier pic des fonctions de distribution associées, est composé d'un maxima (distance $O_{solvant}$-surface égale à 2,61 Å) lors d'un potentiel rigide et de deux maximas (2,31 et 2,61 Å) quand le potentiel est flexible. Ainsi dans ce second cas et contrairement au premier, deux types de molécules d'eau présentes à l'interface peuvent être distingués. Un minimum d'intensité quasiment nulle, situé à une distance $O_{solvant}$-surface proche de 4 Å, a également été considéré, dans le cas des molécules d'eau rigides. Ce minimum, qui annonce un nombre d'échanges de molécules d'eau très limité entre la première et les prochaines couches d'hydratation est inobservable pour un potentiel d'eau SPC flexible.

La disparité des résultats liée à la rigidité des molécules d'eau est quasiment inexistante dans le cas des potentiels SPC/E. Deux maximas ont été déterminés à des distances $O_{solvant}$–surface respectives de 2,28 et 2,61 Å. En accord avec les calculs CPMD, le premier maxima possède une plus forte intensité.

Parmi les distributions étudiées, la figure 5.4 nous montre que la distribution utilisant un potentiel SPC/E flexible est celle qui se rapproche le plus de celle obtenue par les calculs CPMD. L'utilisation d'un tel potentiel permet également de retrouver les différents sites d'adsorption des molécules d'eau que nous avons mis en avant lors du chapitre 3. Toutefois, les distances entre ces molécules d'eau et la face de gibbsite sont réduites.

La visualisation des différentes trajectoires de DM que nous avons effectué à partir de la boite de simulation A [16 $Al(OH)_3$ + 64 H_2O] montre que dans chacun des cas, les molécules d'eau semblent être figées et ne diffusent pas. Par conséquent, il peut être déduit que le système A est trop petit pour correctement représenter les propriétés physiques à l'interface gibbsite/eau dans le cas d'un calcul de DM classique. Afin d'étudier les effets de la taille de la boite de simulation sur la structure de l'interface, nous avons représenté les fonctions de distribution axiale du système A et de plus gros systèmes (B et C) sur la figure 5.5.

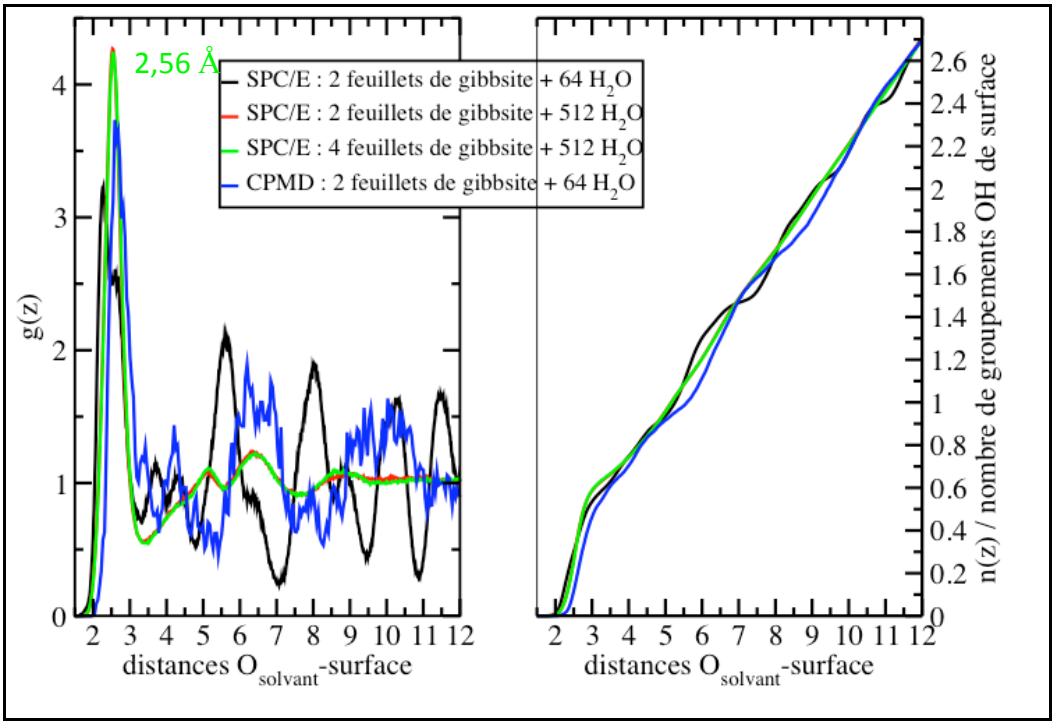


Figure 5.5 *: Fonctions de distribution axiale [g(z)] et nombres de coordination réduits à un site de surface [n(z) / nombre de sites de surface] des atomes d'oxygène, le long de l'axe [z($O_{solvant}$) - zsurface] contenues dans le système d'étude A,B et C et pour deux types de simulations : des simulations de DM classique utilisant les potentiels CLAYFF et SPC/E et une simulation CPMD.*

La figure 5.5 montre une distribution axiale et un nombre de coordination similaire lorsque la cellule de simulation est composée de 512 molécules d'eau et de 2 ou 4 feuillets de gibbsite. Ainsi, le modèle qui contient deux feuillets de gibbsite est suffisant pour correctement calculer les interactions à l'interface eau/face (001) de gibbsite lorsque les potentiels classiques sont utilisés (CLAYFF et SPC/E). La distribution axiale relative au modèle C montre un pic contenant un unique maximum localisé à une distance $O_{solvant}$-surface de 2,56 Å, ce qui concorde avec la distance de 2,55 Å déterminée par Wang *et al.*[16]. En conséquence, lorsque la taille du système augmente, les molécules d'eau qui correspondent au premier pic se localisent à une distance moyenne équivalente. Cette restructuration des molécules d'eau à l'interface est probablement due à l'effet de l'augmentation du nombre de molécules d'eau indépendantes lorsque la taille du système augmente. En effet, dans ces gros systèmes, les molécules d'eau subissent une pression moins importante dû à la périodicité et peuvent par conséquent plus facilement se réorganiser.

Les nombres de coordination représentés sur la figure 5.5 montrent que la distance $O_{solvant}$-surface pour laquelle le rapport (nombre de molécules d'eau / nombre de OH de surface) est égale à 1, est quasiment similaire dans les 4 cas étudiés. Ainsi, tout comme dans le chapitre 3, nous pouvons considérer qu'un premier feuillet d'eau est situé à des distances $O_{solvant}$–surface comprises entre 0,0 et 5,3 Å.

Au cours de ce sous chapitre, nous avons montré que la combinaison des potentiels CLAYFF et SPC/E permet de correctement modéliser les interactions présentes à l'interface eau/gibbsite. Nous avons également signalé qu'il est important d'utiliser avec ces types de

potentiels, des boites de simulation assez grandes pour correctement modéliser le comportement de l'eau à l'interface. Le caractère non diffusif des molécules d'eau, qui est imposé par les effets périodiques de la boite de simulation, a été observé sur la boite de simulation contenant 64 molécules d'eau. Enfin, nous avons établi que le nombre de 2 feuillets de gibbsite est suffisant lorsque l'on utilise ces potentiels classiques pour correctement modéliser l'interface eau/ face (001) de gibbsite.

5.4 Adsorption de l'ion uranyle libre sur la face (001) de la gibbsite

Lors de cette partie, nous étudions par des simulations de dynamique moléculaire classique (donc des temps de simulation beaucoup plus long que ceux obtenus par les calculs CPMD que nous avons décrits au précédent chapitre), le comportement de l'ion uranyle à l'interface eau/ face (001) de gibbsite. Les potentiels utilisés sont les suivants : les potentiels de Guilbaud[7], SPC/E flexible[9] et CLAYFF[3], lesquels permettent respectivement de modéliser l'ion uranyle, les molécules d'eau et la face (001) de la gibbsite. Le modèle de gibbsite utilisé dans chacun de ces calculs est composé de 4 couches de gibbsite et tous les atomes d'oxygène de surface sont mono-protonés (cf. modèle C de la partie 5.3). Les boites de simulation sont chacune constituées du modèle de gibbsite, de 511 molécules d'eau et d'un ion uranyle. Dans chaque simulation, les sites d'adsorption initiaux de l'ion uranyle sont équivalents à ceux que nous avons choisi d'étudier dans les calculs CPMD.

5.4.1 Le complexe de sphère externe

Au cours de cette partie, nous avons effectué deux simulations identiques à deux températures différentes (300 et 353 Kelvin) afin de déterminer quel est l'effet de la température sur le complexe de sphère externe. Ainsi, la géométrie du système initial est la même dans chacun des deux cas. L'ion uranyle interagit initialement par l'intermédiaire de deux molécules d'eau de sa première sphère de solvatation, avec deux hydroxydes de surface. La structure du solvant a également été optimisée. Des temps de simulation de 14 et 6 ns (avec un pas de temps est de 1 fs) ont respectivement été récoltés dans les cas où les températures T sont égales à 300K et à 353K. Les variations des distances U-surface calculées au cours des deux simulations sont présentées sur la figure 5.6.

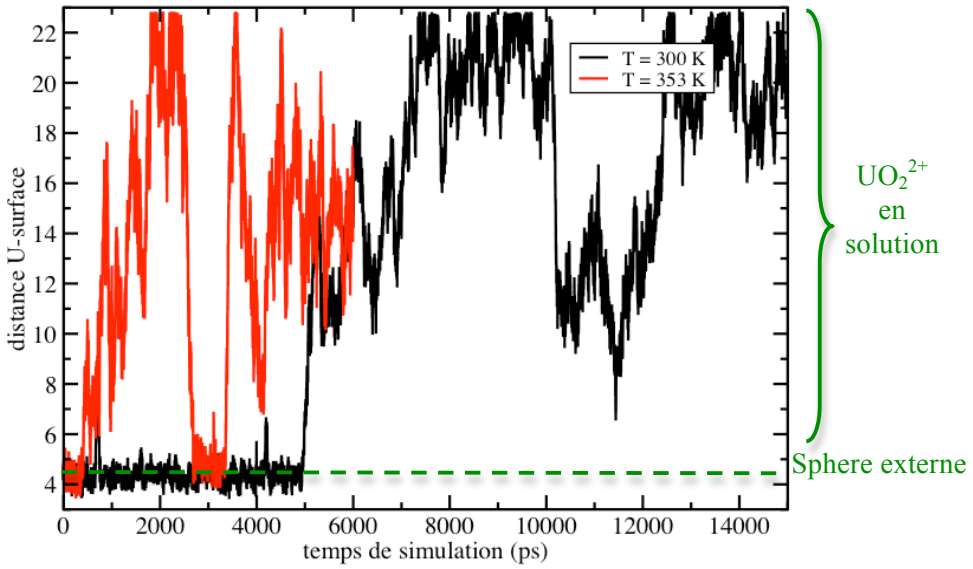


Figure 5.6 *: Variation de la distance U-surface en fonction du temps de simulation. Deux simulations dont la température a été contrainte à 300 et à 353 K ont été effectuées à partir du même point de départ (uranyle initialement placé en sphère externe).*

La figure 5.6 montre que dans chacun des deux cas (T=300K et T=353K), l'ion uranyle est tantôt en sphère externe, tantôt en solution. Les divers paramètres structuraux moyens, lorsque l'ion uranyle forme un complexe de sphère externe, ont été résumés dans le tableau 5.5 ci dessous. Le cas où l'ion uranyle est en solution a déjà été étudié dans la partie 5.2.

	Complexe UO_2^{2+} adsorbé selon un mécanisme de sphère externe		CPMD
	T=300K	T=353K	T=300K
Nombre d'atomes d'oxygène O_{yl}	2	2	2
Distance U-O_{yl} (Å)	1,81	1,81	1,82
1ière sphère de solvatation			
Nombre de molécules d'eau	5	5	5
Distance moyenne U-O_I (Å)	2,51	2,51	2,42
Interactions O_IH_2 - surface			
Nombre moyen de liaison hydrogène O_I-H-$O_{surface}$	2	2	2
Distances moyennes $O_{surface}$-O_I	2,73-2,74	2,82-2,84	2,55-2,72
Angles moyennes O-O-H	11,6°	14,2°	6,5- 9,9°

Tableau 5.5 : Paramètres structuraux des complexes d'uranyle placé selon un mode de sphère externe.

Ces résultats montrent qu'avec cette simulation, la variation de la température du système n'a aucune répercussion sur la distance U-O_{yl} et la structure de la première sphère de solvatation lorsque l'ion uranyle forme un complexe de sphère externe. Ce phénomène peut également être observé à partir des deux fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium, lesquelles sont illustrées sur la figure 5.7.

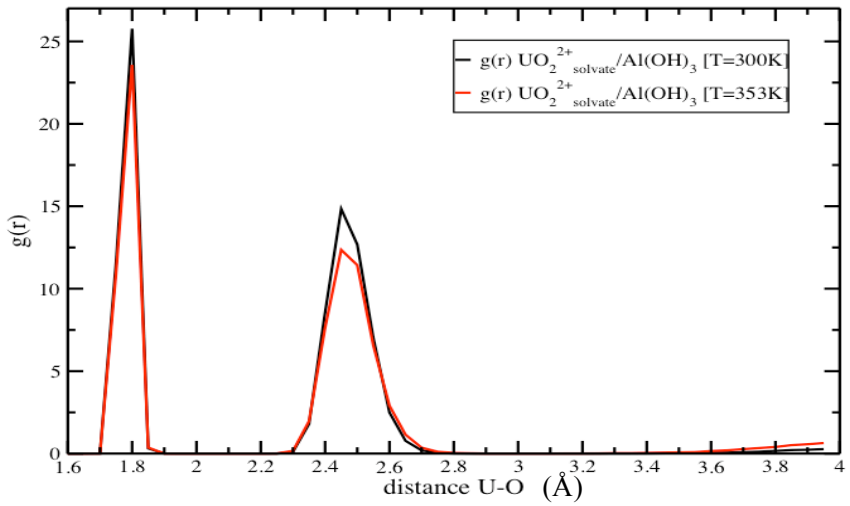


Figure 5.7 *: Fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium dans le cas où l'uranyle forme un complexe externe avec la face (001) de gibbsite.*

Dans chacun des deux cas (T=300K et T=353K), la distance moyenne U-O_{yl} a été calculée à 1,81 Å. La première sphère de solvatation de l'ion uranyle est composée de 5 molécules d'eau localisées à une distance moyenne de 2,51 Å de l'atome d'uranium. Par conséquent, la structure de l'ion uranyle et de sa première sphère de solvatation dans ce type de complexe correspond à celle de l'ion uranyle en solution (cf. partie 5.2). En accord avec les résultats CPMD, l'ion uranyle interagit principalement avec la face (001) de la gibbsite par l'intermédiaire de deux liaisons hydrogène qui se forment entre deux molécules d'eau de la première sphère de solvatation et deux sites hydroxyde de surface voisins. Cependant, les distances et angles des liaisons hydrogène ont respectivement été calculés plus longues et plus petits dans le cas des simulations de dynamique moléculaire classique en comparaison aux calculs CPMD que nous avons détaillé au cours du chapitre 4. Les liaisons hydrogène qui provoquent l'adsorption de l'ion uranyle sont selon le critère de Kumar *et al.*[18] de faible intensité. De plus, l'effet de la température accentue ce phénomène. En effet, on constate que pour des simulations de dynamique moléculaire classique dont le seul paramètre température diffère, les distances et angles des liaisons hydrogène augmentent et diminuent respectivement lorsque la température augmente. La force des liaisons hydrogène diminue lorsque la température augmente, ce qui peut être expliqué par des plus forts effets entropiques. L'ensemble de ces résultats permet également d'interpréter les désorptions que nous observons sur la figure 5.6. En effet, la force des liaisons hydrogène est directement liée à ce phénomène. Dans le cas où les forces de ces liaisons sont les plus faibles (T = 353K), nous observons un nombre de désorption plus important et l'ion uranyle se trouve le plus fréquemment en solution.

A l'inverse, la variation de la distance U-surface en fonction du temps de simulation (dans le cas où la température est égale à 353 K), montre aux alentours d'un temps t de simulation de 2,6 ns, une adsorption de l'ion uranyle sur la face (001) de gibbsite. Ainsi, la barrière d'énergie qui sépare l'état solvaté de l'état adsorbé selon un mécanisme de sphère externe est surmontable. Le passage de l'un à l'autre est cependant plus long lorsque la température de la simulation diminue (effet cinétique).

5.4.2 Le complexe de sphère interne

Dans cette seconde partie, nous avons effectué tout comme dans le cas précédent, deux simulations à deux températures distinctes (T=300 et 353K) dans lesquelles l'ion uranyle est cette fois-ci, initialement lié à deux hydroxydes voisins de la face de gibbsite selon un mécanisme de sphère interne. Nous avons choisi de placer initialement l'ion uranyle sur le même site de surface que celui qui a été sélectionné dans l'étude CPMD.
Les temps de simulations récoltés sont respectivement égaux à 13,5 et 5,0 ns (en utilisant un pas de temps de 1 fs) dans les cas où la température T est respectivement égale à 300K et à 353K.

Les variations des distances U-surface calculées au cours des deux simulations sont présentées sur la figure 5.8 ci dessous.

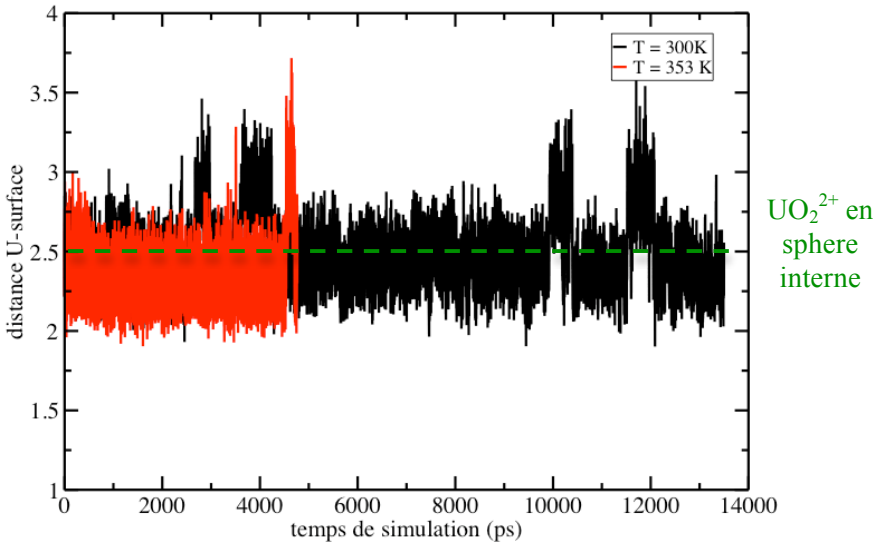


Figure 5.8 *: Variation de la distance U-surface en fonction du temps de simulation. Deux simulations dont la température a été constrainte à 300 et à 353 K ont été effectuées à partir du même point de départ (uranyle initialement placé en sphère interne).*

Cette figure montre que dans chacun des deux cas (T=300K et T=353K), l'ion uranyle reste adsorbé à la surface selon un mécanisme de sphère interne durant la totalité de la simulation. Les divers paramètres structuraux moyens, des complexes de sphère interne, ont été résumés dans le tableau 5.6.

	Complexe UO_2^{2+} adsorbé selon un mécanisme de sphère interne		CPMD
	T=300K	T=353K	T=300K
Nombre d'atomes d'oxygène O_{yl}	2	2	2
Distance U-O_{yl} (Å)	1,81	1,81	1,82
1ière sphère de solvatation			
Nombre de liaisons U-O	5	5	5
Distance moyenne U-O_I (Å)	2,51	2,50	2,42
Nombre de molécules d'eau	3	3	3
Distance U-OH_2 (Å)	2,50	2,50	2,50
Nombre de liaisons U-$O_{surface}$	2	2	2
Distance U-$O_{surface}$ (Å)	2,53 – 2,58	2,56 - 2,60	2,48 - 2,84

Tableau 5.6 : Paramètres structuraux des complexes d'uranyle placé selon un mode de sphère interne.

D'après le tableau 5.6 ci-dessus, on constate que lors de notre simulation, la température n'a aucun impact sur les distances moyennes U-O_{yl} et U-O_I calculées dans le cas du complexe de sphère interne. Cette première conclusion peut également être déduite des spectres des fonctions de distribution radiale illustrés sur la figure 5.9, dans laquelle, les deux fonctions associées aux 2 températures distinctes (T = 300 K et T = 353 K) se chevauchent. Des distances moyennes de 1,81 et 2,50 Å, ont été respectivement calculées pour les liaisons U-O_{yl} et U-O_I.

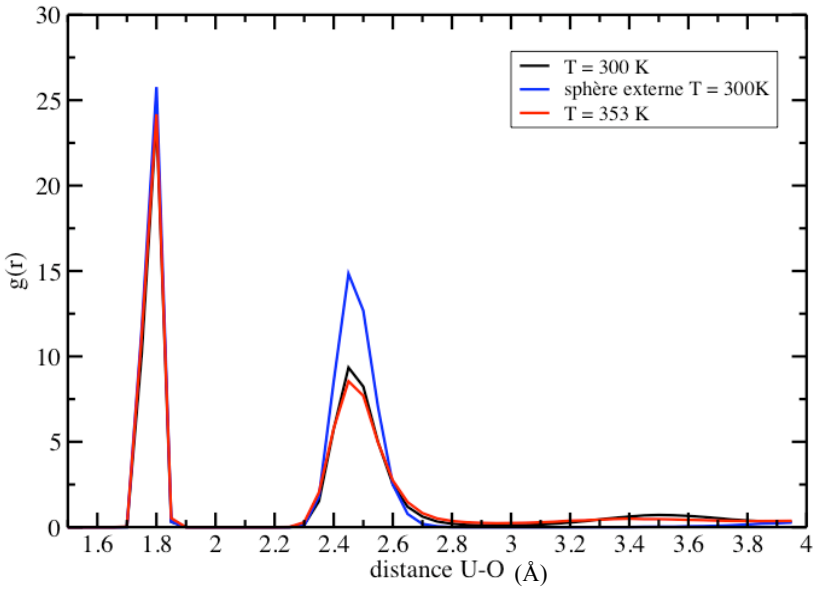


***Figure 5.9** : Fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium dans le cas où l'ion uranyle forme un complexe interne avec la face (001) de gibbsite.*

La première sphère d'atomes située au alentour de l'ion uranyle, laquelle est définie dans ce complexe comme 5 atomes d'oxygène « O_I », est constituée de deux atomes d'oxygène de surface et de trois atomes d'oxygène du solvant. Ainsi, l'ion uranyle est dans ce type de complexe, en interaction avec trois molécules d'eau et deux hydroxydes de surface. Les

distances moyennes des liaisons U-$O_{solvant}$ et U-$O_{surface}$ ont été calculées par DM comme presque équivalentes. Elles sont également semblables à celles obtenues dans le cas du complexe de sphère externe où de l'ion uranyle en solution. Dans ces simulations de DM, les forces des liaisons U-$O_{solvant}$ et U-$O_{surface}$ sont quasiment similaires. Ce comportement peut être expliqué par le fait que dans le potentiel CLAYFF, un atome d'oxygène de surface et un atome d'oxygène d'une molécule d'eau, ont les mêmes paramètres de Lennard-Jones. Seul une légère disparité sur les charges portées par chacun de ces atomes permet au potentiel CLAYFF de les différentier.

Précédemment, l'étude CPMD du complexe de sphère interne a mis en avant deux distances U-$O_{surface}$ distinctes de 2,48 et 2,84 Å, chacune correspond à une liaison entre l'ion uranyle et un hydroxyde de surface. L'une de ces distances est dans la même gamme que celle déterminée entre l'uranyle et un oxygène du solvant. L'autre est nettement supérieure. Ainsi, dans cette précédente étude, les deux distances U-$O_{surface}$ ne sont pas équivalentes. L'une est beaucoup plus forte que l'autre. Cette dissymétrie peut être expliquée par le fait que l'ion uranyle forme un complexe « monodentate » pendant des courtes périodes de la simulation.

En DM classique, les deux distances U-$O_{surface}$ calculées sont du même ordre de grandeur quelque soit la température. Des distances U-$O_{surface}$ de 2,53 et 2,58 Å ont été déterminées pour une température de 300 K et de 2,56 et 2,60 Å pour une température de 353 K. L'ion uranyle est directement lié à la surface par une liaison bidentate qui se forme entre l'atome d'uranium et deux hydroxydes de surface voisins. Nous pouvons également constater que dans ce type de calcul, la température du système a peu d'effet sur les distances U-$O_{surface}$. Le complexe de sphère interne est cependant légèrement moins adsorbé lorsque la température augmente.

Enfin, le tableau 5.6 signale que les distances U-$O_{surface}$ calculées à partir des simulations de DM sont plus faibles que celles précédemment obtenues par CPMD. Ainsi la DM sous-estime la valeur de ces liaisons.

Malgré, les quelques points de divergences entre les résultats CPMD et de DM que nous venons d'évoquer, une DM qui emploie le jeu de potentiels que nous avons choisi (Guilbaud, SPC/E, CLAYFF) fournit des résultats sur la structure des complexes d'adsorption de l'ion uranyle assez honorables. Lors de la prochaine partie, nous calculons le profil d'énergie libre par DM classique qui sépare le complexe de sphère externe au complexe de sphère interne. Il sera alors possible de comparer ces résultats à ceux déterminé par CPMD, et de juger de la fiabilité du potentiel sur un point de vue énergétique.

5.4.3 Le profil d'énergie libre

Nous avons donc entreprit de calculer l'énergie libre qui sépare les deux complexes (sphère externe, sphère interne) par des calculs de DM classique. Les choix de la coordonnée de réaction et de la constante de raideur sont les mêmes que ceux utilisés dans le calcul CPMD du chapitre précédent afin de pouvoir effectuer des comparaisons CPMD/MD. Ainsi

la coordonnée de réaction est décrite comme la distance entre l'atome d'uranium et un atome d'aluminium situé sous l'atome d'uranium dans le second feuillet de gibbsite (cf. schéma de la figure 4.8) et la constante de force choisie est :

$$\frac{k_{CPMD}}{2} = k_{CP2K} = 0.015\, hartree/bohr^{-2} \approx 33{,}61 \text{ kcal/mol.Å}^2.$$

L'égalité ci-dessus est simplement due à l'expression de l'oscillateur harmonique implémentée dans chaque code de calcul. L'équation (4.1) du chapitre précédent présente l'expression de l'oscillateur harmonique présent dans le code CPMD. Celle-ci est identique dans le code cp2k à l'exception de la constante de raideur k_{CP2K} qui inclut le terme ($k_{CPMD}/2$) de l'équation 4.1.

Afin de correctement échantillonner l'ensemble de la coordonnée de réaction, 30 fenêtres de simulations (30 points) ont été nécessaires à la construction du profil d'énergie libre illustré sur la figure 5.10. Pour chaque point, une simulation a été portée dans un ensemble NVT (avec T = 300 K) sur un temps total de simulation de 500 ps. Tout comme dans le chapitre précédent, le profil d'énergie libre de la figure 5.10 a été corrigé par une contribution entropique.

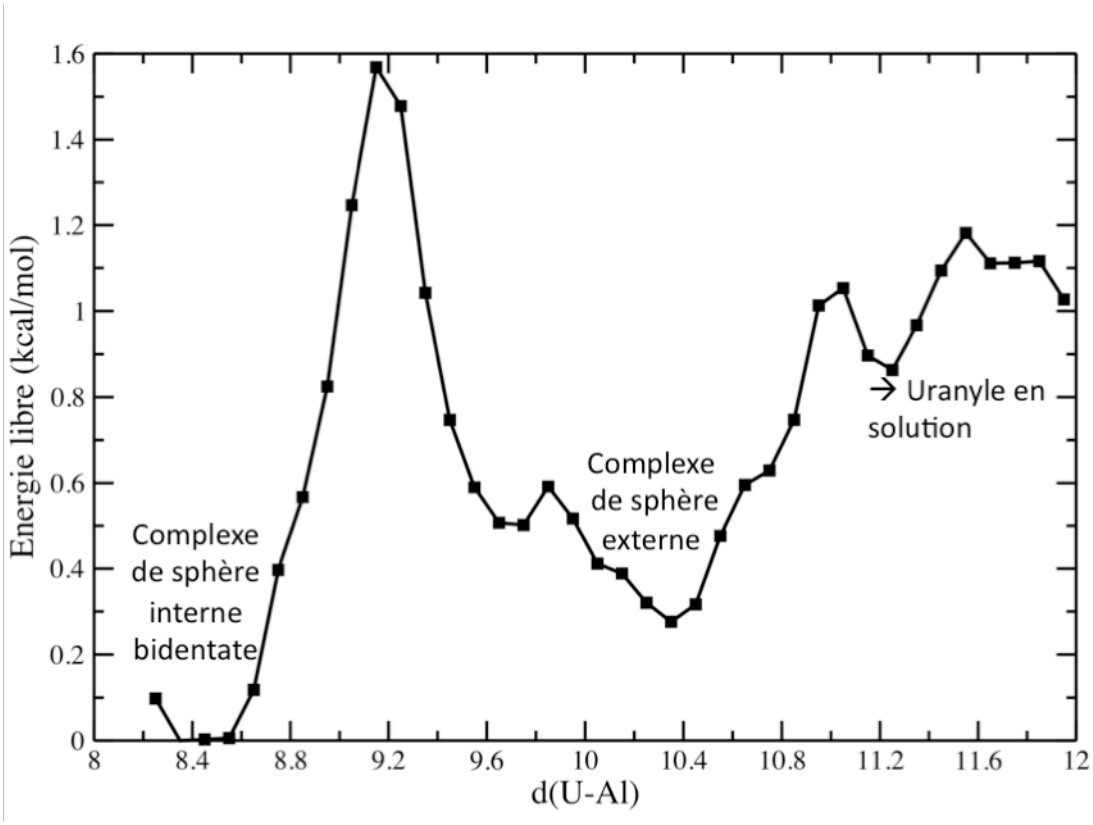


Figure 5.10 *: profil d'énergie libre entre le complexe de sphère interne et le complexe de sphère externe à T = 300 K.*

Le profil d'énergie libre calculé par DM classique contient deux zones de minima d'énergie, lesquelles correspondent aux complexes de sphère externe et interne bidentate. Le complexe de sphère interne monodentate qui dans les calculs CPMD a été identifié, n'a cependant pas été caractérisé dans les calculs de DM classique. La différence d'énergie libre

qui sépare ces deux complexes (externe et interne bidentate), a été déterminée à $\Delta F \approx 0{,}27$ kcal/mol, soit un écart de 0,12 kcal/mol par rapport à cette même valeur calculée par CPMD. Cet écart est minime, ainsi on peut considérer que $\Delta F_{CPMD} \approx \Delta F_{DM\ classique}$. La faible valeur attribuée à la différence d'énergie libre qui sépare les deux complexes d'adsorption révèle une stabilité relative analogue entre ces deux complexes. (Cette même conclusion a été portée dans le chapitre 4).

L'énergie d'activation qui sépare ces deux complexes d'adsorption a également été calculée. Une énergie d'activation $E_{A,ext\rightarrow int}$ de 1,32 kcal/mol a été évaluée lors du passage sphère externe - sphère interne, laquelle est quasiment analogue à la valeur de (E_{a_1}) déterminée par les calculs CPMD. L'énergie d'activation inverse (passage sphère interne – sphère externe) $E_{A,int\rightarrow ext}$ a quant à elle été évaluée à 1,56 kcal/mol. Ces deux énergies d'activations sont respectivement égales à 2,2 k_BT et 2,6 k_BT. En vue de ces résultats, il peut être conclu que la réaction peut avec une probabilité non nulle (mais faible) franchir cette barrière énergétique qui sépare les deux complexes d'adsorption. Les deux espèces, complexes de sphère interne et complexe de sphère externe peuvent alors coexister. (Cette conclusion a également été émise dans le chapitre 4). La concordance des résultats provenant des dynamiques CPMD et MD classique atteste d'une part, d'un échantillonnage suffisamment important dans le cas des calculs CPMD pour correctement calculer le profil d'énergie libre entre le complexe de sphère interne bidentate et le complexe de sphère externe et d'autre part, de la bonne fiabilité des potentiels classique utilisés afin de correctement décrire énergétiquement le système d'étude.

A partir de simulations de dynamique classique dont les coordonnées de réaction d(U-Al) sont contraintes à des valeurs supérieures à 10,5 Å, nous avons calculé l'énergie d'activation nécessaire au passage « ion uranyle adsorbé selon un mécanisme de sphère externe – ion uranyle en solution ». La valeur correspondante a été évaluée à 0,7 kcal/mol soit 1,18 k_BT. Cette faible valeur montre que cette barrière d'énergie est facilement franchissable. Ainsi, une fois adsorbé selon un mécanisme de sphère externe, l'ion uranyle peut : soit diffuser sur la face de gibbsite, soit se désorber ou s'adsorber selon un mécanisme de sphère interne. D'un point de vue cinétique, les énergies d'activation montrent qu'une fois adsorbé selon un mécanisme de sphère externe, il est plus favorable pour l'ion uranyle de diffuser et de se désorber au détriment de son adsorption selon un mécanisme de sphère interne. Ceci justifie le fait que durant nos simulations, nous ayons observé la désorption de l'ion uranyle à partir de son complexe de sphère externe mais en aucun cas son passage sphère externe/ sphère interne. Ce dernier sera observable sur des plus longs temps de simulation.

5.5 Conclusion du chapitre 5

Au cours de ce chapitre, nous avons utilisé une méthode de dynamique moléculaire classique pour modéliser l'adsorption de l'ion uranyle à l'interface eau/face (001) de gibbsite. L'utilisation d'une telle méthode, nous a permis d'augmenter la taille du système utilisé lors du chapitre 4 et de réaliser des simulations sur des temps beaucoup plus long.

Pour commencer, nous avons choisi des couples de potentiels optimaux pour modéliser indépendamment l'ion uranyle en solution et l'interface eau/gibbsite. Les couples de potentiels de Guilbaud / SPC/E, relatifs à l'ion uranyle et l'eau, et CLAYFF / SPC/E, utilisés pour modéliser la face de gibbsite et l'eau, ont chacun été sélectionnés.

Par la suite, le comportement de l'ion uranyle à l'interface eau/face (001) de gibbsite a été étudié par DM classique et comparé aux résultats CPMD du chapitre 4. Les structures des complexes de sphère externe et interne bidentate de l'ion uranyle ont été déterminées, et se trouvent malgré quelques différences, être en accord avec les résultats CPMD. Une similitude entre les résultats CPMD/MD classique a également été retrouvée dans le cas du profil d'énergie libre calculé entre les complexes de sphère externe et interne bidentate de l'ion uranyle. Par conséquent, nous avons montré que la DM classique qui utilise les potentiels de Guilbaud, CLAYFF et SPC/E permet de correctement modéliser le comportement de l'ion uranyle à l'interface eau/ face (001) de gibbsite.

L'adsorption de l'ion uranyle sur la face (001) de gibbsite a été observée à partir d'une simulation de DM non contrainte. Ainsi, nous en avons déduit que l'énergie thermique apportée par la réaction est suffisante pour surmonter la barrière énergétique qui sépare l'ion uranyle en solution à l'ion uranyle adsorbé selon un mécanisme de sphère externe.

Lors de cette même simulation non contrainte, la désorption de l'ion uranyle a également été mise en avant. Ainsi la réaction possède suffisamment d'énergie pour franchir cette précédente barrière énergétique dans les deux sens (sens de l'adsorption et sens de la désorption).

Le profil d'énergie libre calculé par DM entre les complexes de sphère interne et externe montre qu'il existe une probabilité non nulle (mais faible) qu'un complexe de sphère interne bidentate se forme à partir du complexe de sphère externe. La stabilité de ces deux complexes est quasiment équivalente. Ainsi les interactions présentes entre l'ion uranyle et la face (001) de la gibbsite sont faibles dans les deux cas. Les complexes de sphère externe et interne bidentate de l'ion uranyle peuvent tous deux coexister sur la face (001) de la gibbsite.

Bibliographie :

1 B. Rotenberg, V. Marry, R. Vuilleumier, N. Malikova, C. Simon, and P. Turq, Geochim. Cosmochim. Acta **71**, 5089 (2007).

2 V. Marry, B. Rotenberg, and P. Turq, Phys. Chem. Chem. Phys. **10**, 4802 (2008).

3 J.-F. Boily and K. Rosso, Phys. Chem. Chem. Phys. **13**, 7845 (2011).

4 D. Smitt, Langmuir **14**, 5959 (1998).

5 I. F. Vasconcelos and B. A. Bunker, J. Phys. Chem. C **111**, 6753 (2007).

6 J. A. Greathouse and R. T. Cygan, Phys. Chem. Chem. Phys. **7**, 3580 (2005); J. A. Greathouse and R. T. Cygan, Environ. Sci. Technol. **40**, 3865 (2006).

7 P. Guilbaud and G. Wipff, J. Phys. Chem. **97**, 5685 (1993); P. Guilbaud and G. Wipff, J. Mol. Struct. **366**, 55 (1996).

[8] P. Mark and L. Nilsson, J. Phys. Chem. **105**, 9954 (2001).
[9] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma, J. Phys. Chem. **91**, 6269 (1987).
[10] B. Guillot, J. Mol. Liq. **101**, 219 (2002).
[11] J. Zielkiewicz, J. chem. Phys. **123**, 104501 (2005).
[12] J. D. Bernal and R. H. Fowler, J. Chem. Phys. **1**, 515 (*1933*).
[13] C. Den Auwer, D. Guillaumont, P. Guilbaud, S. D. Conradson, J. J. Rehr, A. Ankudinov, and E. Simoni, New J. Chem. **28**, 929 (2004); J. Neuefeind, L. Soderholm, and S. Skanthakumar, J. Phys. Chem. A **108**, 2733 (2004); L. Soderholm, S. Skanthakumar, and J. Neuefeind, Anal. Bioanal. Chem. **383**, 48 (2005).
[14] J. A. Greathouse, R. J. O'Brien, G. Bemis, and R. T. Pabalan, J. Phys. Chem. B **106**, 1646 (2002); M. BUhl and H. Kabrede, Inorganic Chemistry **45** (10), 3834 (2006); M. Bühl, R. Diss, and G. Wipff, Journal of the American Chemical Society **127**, 13506 (2005).
[15] H. Saalfeld and M. Wedde, Z. Kristallogr. **139**, 129 (1974).
[16] J. Wang, A. G. Kalinichev, and R. J. Kirkpatrick, Geochim. Cosmochim. Acta **70**, 562 (2006).
[17] E. Veilly, J. Roques, M.-C. Jodin-Caumon, B. Humbert, R. Drot, and E. Simoni, J. Chem. Phys. **129**, 244704 (2008).
[18] R. Kumar, J. R. Schmidt, and J. L. Skinner, J. Chem. Phys. **126**, 204107 (2007).

Conclusion générale

L'objectif de cette étude était de caractériser la rétention de l'ion uranyle à l'interface eau/ face (001) de gibbsite par une méthode de dynamique moléculaire Car-Parrinello qui apporte des résultats fins et précis et par une méthode de dynamique moléculaire (DM) classique qui permet de représenter le système d'étude par un plus grand nombre d'atomes et de réaliser des simulations sur une échelle de temps plus longue.

Les méthodes de calculs de DFT ont démontré leur capacité à décrire et prédire des propriétés structurales et énergétiques de l'ion uranyle à l'interface eau/face (001) de gibbsite. Ces précédents calculs ont été réalisés dans le vide à une température de 0 K. Par conséquent, ni l'effet du solvant ni l'effet de la température n'a été considéré. En outre, cette précédente étude statique ne permet pas d'accéder à l'évolution temporelle de l'ion uranyle à l'interface.

En considérant l'ensemble de ces caractéristiques, la dynamique moléculaire fournit une description plus complète du comportement de l'ion uranyle à l'interface eau/ face (001) de gibbsite. En conséquence, nous avons décidé d'utiliser au cours de cette étude, des méthodes de dynamique moléculaire de type Car-Parrinello et de type classique.

Dans un premier temps, les interactions uranyle/eau ont été décrites finement par une méthode de dynamique moléculaire Car-Parrinello (CP). Nous avons mis en évidence la présence d'une forte structuration des molécules d'eau autour de l'ion uranyle. La structure pentahydraté de l'ion a été calculée en bon accord avec les résultats expérimentaux et théoriques de la littérature. Le traitement explicite du solvant a également permis de déterminer la structure et la dynamique de la seconde sphère de solvatation. A l'inverse des molécules d'eau de la première sphère de solvatation, les molécules d'eau de la seconde sphère peuvent s'échanger avec des molécules d'eau du bulk sur des temps courts. Les molécules d'eau de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle ont en moyenne un fort moment dipolaire, qui est dû à la résultante du fort champs électrique imposé par cet ion. L'ion uranyle oriente donc très fortement les molécules d'eau de sa première sphère de solvatation. Sur une distance plus longue, l'action de cet ion est réduite. Ainsi cet ion n'a quasiment plus aucun impact sur les orientations des molécules d'eau de la seconde sphère de solvatation. La polarisabilité de l'ion uranyle a quand à elle un fort caractère anisotrope et se trouve principalement orientée le long de son bâtonnet O_{yl}-U-O_{yl}.

Une fois les propriétés de la solvatation de l'ion uranyle déterminées, l'interface eau/face (001) de la gibbsite a été étudiée par la méthode CP. Les paramètres cristallographiques et les distances interatomiques du cristal de gibbsite ont été optimisés et sont en bon accord avec les précédents résultats de la littérature. Cette concordance des résultats a ainsi validé les paramètres de calculs utilisés.

La face (001) de gibbsite est selon les différents travaux de la littérature neutre et composée en très grande majorité de sites de surface mono-protonés lorsque le pH du solvant est proche de 3 (pH pour lequel U(VI) en solution est sous la forme d'un ion uranyle libre)

A l'interface eau/ face (001) de gibbsite, les molécules d'eau s'adsorbent selon trois différents modes d'adsorption, lesquels ont une stabilité similaire. Les interactions misent en jeux entre l'eau et la face de gibbsite, sont cependant différentes de celles qui ont été évaluées dans une précédente étude de DFT statique de la littérature qui considère uniquement une monocouche d'eau. Ainsi, l'effet explicite d'une simple monocouche de solvant ne permet donc pas de correctement modéliser l'hydratation de la face (001) de la gibbsite. Considérer de manière explicite l'ensemble du solvant, nous a également permis de déterminer une seconde couche d'hydratation beaucoup moins structurée que la première. L'ensemble de ces deux couches forme un feuillet d'eau qui recouvre entièrement la face (001) de gibbsite.

Après avoir étudier les deux précédents systèmes, nous avons considérer l'étude de l'ion uranyle à l'interface eau/ face (001) de gibbsite par la méthode CP. Une précédente étude de DFT statique a démontré que tous les sites d'adsorption de la face (001) de gibbsite sont équivalents. Ainsi étudier l'adsorption de l'ion uranyle sur l'un de ces sites d'adsorption (dans lequel les deux hydroxydes de surface sont mono-protonés) revient à étudier cette même adsorption sur l'ensemble de la face de la gibbsite. Les effets de la protonation de la face de gibbsite ont également été considérés dans nos études, en étudiant la peu probable adsorption de l'ion uranyle sur un site d'adsorption dont l'un des deux hydroxydes de surface est non protoné.

Lorsque la face de gibbsite est uniquement constituée de site de surface mono-protoné, trois complexes d'uranyle dont un de sphère externe et deux de sphère interne (détaillés par un complexe monodentate et un complexe bidentate) ont été identifiés comme étant stables.

Lorsque l'ion uranyle interagît directement ou indirectement avec un site d'adsorption contenant un hydroxyde de surface non protonée, le complexe d'adsorption de l'ion uranyle $[UO_2(H_2O)_5]^{2+}$ qui se forme suivant un mécanisme de sphère externe est instable. Dans ce cas de figure, un transfert de proton instantané se produit entre une molécule d'eau et l'hydroxyde de surface non protoné. Ainsi tous les sites de la face (001) de gibbsite se retrouvent mono-protonés et le complexe d'uranyle de sphère externe stable présent en

solution n'est autre que $[UO_2(H_2O)_4(OH)]^+$. En sphère interne, l'ion uranyle forme un complexe monodentate stable avec une forte liaison U-$O_{surface}$.

La dynamique moléculaire Car-Parrinello que nous avons utilisé est une méthode de résolution fine qui nécessite cependant de grandes ressources informatiques et est malgré tout très couteuse en temps de calcul. La lenteur de ces calculs limite donc la taille des systèmes étudiés à un nombre maximum d'une centaine d'atomes. Les temps de simulation sont aussi contraints à une dizaine de picosecondes maximum. Il est ainsi difficile de déduire de ces simulations des propriétés dynamiques. Celles-ci peuvent être déterminées à partir de la dynamique moléculaire (DM) classique qui étant moins couteuse en temps de calcul permet de simuler de plus grands systèmes sur des échelles de temps plus longues.

Les comparaisons des résultats obtenus à partir de la DM classique et CPMD, sur la structure des complexes formées à l'interfaces eau/ face (001) de gibbsite et du profil d'énergie libre qui sépare les différents complexes d'adsorption, montrent qu'une DM classique qui utilise les potentiels de Guilbaud, SPC/E et CLAYFF permet de correctement modéliser le comportement de l'ion uranyle à l'interface eau/ face (001) de la gibbsite.

D'un point de vue chimique, il a été constaté que la barrière d'énergie qui sépare l'ion uranyle en solution à l'ion uranyle adsorbé selon un mécanisme de sphère externe peut être surmontée par la réaction dans les deux sens. Ainsi, l'ion uranyle peut s'adsorber et se désorber de la face (001) de gibbsite.

Le passage du complexe de sphère externe au complexe de sphère interne bidentate est cependant légèrement différent en fonction des simulations que nous avons effectué (CPMD ou DM classique). Lors des calculs CPMD un intermédiaire stable (complexe de sphère interne monodentate) participe à cette réaction, ce qui n'est pas le cas dans la DM classique. Ces deux simulations convergent cependant sur le fait qu'il existe une faible mais non nulle probabilité pour que le complexe de sphère interne bidentate se forme à partir du complexe de sphère externe.

Il a également été établi que ces trois complexes d'adsorption (sphère externe, sphère interne monodentate, sphère interne bidentate) ont une stabilité relative quasiment équivalente. Ainsi, à 300 K, ces trois complexes peuvent coexister sur la face (001) de la gibbsite.

Lorsque la température augmente (de 300 K à 350 K), l'effet entropique augmente et déstabilise particulièrement le complexe de sphère interne. Dans chacun des complexes (interne et externe), la longueur des liaisons formées directement ou indirectement avec la surface augmente lorsque la température du système augmente.

Jusqu'à présent, nous avons considéré qu'un seul ion uranyle interagissait avec la face (001) de gibbsite. Il serait envisageable d'augmenter la taille des boites de simulation afin d'y introduire plusieurs ions uranyle. Ceci permettra d'obtenir une statistique suffisamment bonne pour correctement calculer le coefficient de diffusion de cet ion à l'interface eau/

face (001) de la gibbsite, mais aussi de déterminer le pourcentage d'ions uranyle adsorbés et le pourcentage d'ions uranyle présents en solution. Une constante d'équilibre d'adsorption pourra ainsi être dégagée de cette étude. L'ajout d'ions (tel par exemple NO_3^-, pour lequel un potentiel classique a été optimisé avec l'ion uranyle dans la littérature) pourra rendre les simulations encore plus réalistes. Les effets de compétition entre l'ion ajouté et l'ion uranyle pourront être examinés.

Enfin, de nouveaux potentiels polarisables qui sont actuellement en plein développement, pourront être introduits dans ces simulations, ce qui permettrait d'approcher la finesse des résultats ab-initio sur des systèmes de grandes tailles, tout en conservant des temps long de simulation.

Annexe 1

Description des modèles empiriques de la face (001) de gibbsite

Le modèle MUSIC développé dans l'étude de Heimstra *et al.*[1] en 1999 est basé sur les considérations électrostatiques et sur la numération des liaisons oxygène-métal et hydrogène-oxygène. Depuis la distribution des charges aux seins des atomes, laquelle est couramment construite à partir des lois de Pauling, une loi empirique permet de déterminer le logarithme de la constante d'acidité, tel que :

$$pK_A = -19{,}8\left(\sum s_j + V\right) \quad \text{(A1. 1)}$$

où V est dans notre cas, la valence formelle des atomes d'oxygène de surface (-2) et s_j est calculé d'après l'équation suivante :

$$\sum s_j = \left\{s_{Me} + ms_H + n(1 - s_H)\right\} \quad \text{(A1. 2)}$$

Le terme s_{Me} introduit dans l'expression (A1.2) représente la valence de la liaison Metal-Oxygène, m est le nombre de fortes liaisons hydrogène (donneur) de valence s_H égale à 0,80 ou 1,0 unité de valence selon les études (Heimstra *et al.*[1], M. Jodin *et al.*[2]) et n est le nombre de liaisons hydrogène faibles (accepteur) de valence 1-s_H (0,2 ou 0.0 u. v. selon les cas).

Heimstra *et al.*[1] effectuent leurs calculs à partir du cluster $Al_2(OH)$. Dans leurs modèles, toutes les liaisons Al-O sont considérées comme équivalentes, ainsi l'atome d'aluminium distribue sa charge +3 de manière uniforme à ses 6 atomes d'oxygène voisins (chaque atome Al^{3+} contenue dans la gibbsite se trouve au centre d'un site octaédrique), soit une charge +0,5 à chacun. Chaque atome d'oxygène est lié à deux atomes d'aluminium, ainsi il reçoit deux contributions soit $2s_{Me}$ = 2 x (+0,5) u. v. Une charge +1 (s_H = +1) provenant de chaque atome d'hydrogène des groupements hydroxyde est également distribuée à chaque atome d'oxygène. Ainsi la charge sur chaque oxygène est compensée et un pK_A égale à 0 est déterminé. Ce modèle ne prend cependant pas en compte les liaisons hydrogène de type « accepteur » c'est-à-dire les interactions entre une molécule d'eau et un hydrogène de surface ou entre un oxygène d'un site et un atome hydrogène situé dans le plan et porté par un site voisin,

lesquelles induisent une relaxation de la surface. Le modèle proposé en 2005 par M.-C. Jodin *et al.*[2] illustré sur la Figure 1 peut être vu comme une amélioration du modèle de Heimstra et tient pour sa part compte des liaisons hydrogène de type accepteur et donneur des molécules d'eau (indice w) et de la surface (indice s).

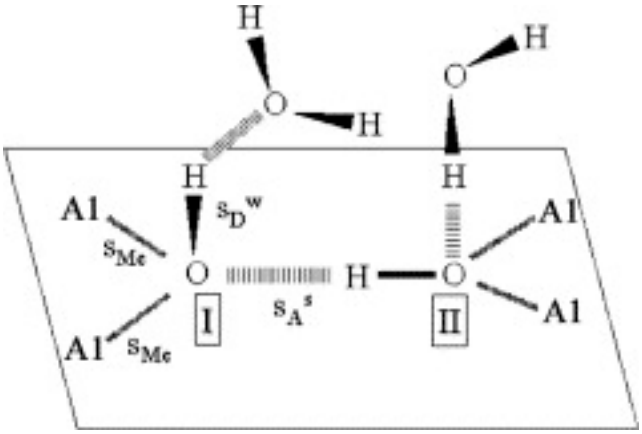


Figure A1.1 *: Illustration du modèle de surface de la face (001) de gibbsite selon M –C Jodin* et al.[2]

Ainsi l'expression du pK_A peut être réécrite sous la forme suivante :

$$pK_A = -19{,}8\left(\sum s_{Me} + (m^s s_D^s + n^s s_A^s) + (m^w s_D^w + n^w s_A^w) + V\right) \quad \text{(A1. 3)}$$

où les indices D et A spécifient respectivement le caractère donneur ou accepteur de la liaison hydrogène correspondante.

Dans leurs études M.-C. Jodin *et al.*[2] fournissent des différentes contributions aux liaisons hydrogène selon leurs provenances (de la surface s_D^s = 0,9 u. v. et s_A^s = 0,1 u. v. ou d'une molécule d'eau s_D^w = 0,8 u. v. et s_A^w = 0,2 u. v.). Ainsi dans ce modèle, les liaisons O-H dans le plan ou en dehors du plan ont des liaisons de valences (donc des distances) différentes et sont toutes deux considérées comme différentes. Ce choix provient de données expérimentales obtenues par des expériences de spectroscopie infra-rouge (IR) couplé à une méthode ATR (réflexion totale atténuée)[3]. Ces expériences ont permis par la mesure de la fréquence d'étirement des liaisons O-H dans le plan et par l'application d'une loi empirique qui lie la fréquence d'étirement d'une liaison à sa longueur[4], d'estimer la distance moyenne des liaisons O-H contenues dans le plan à 0,955-0,967 Å, ce qui correspond à une liaison de valence proche de 0,9 u. v. [2]. Avec ce nouveau modèle de surface, M.-C. Jodin détermine un pK_A = 2. Dans cette même étude, un second modèle dit « relaxé » est également envisagé. Celui-ci ne tient pas compte de la contribution apportée par la liaison O_{II}-H à l'atome d'oxygène O_I. Ce cas de figure se produit lorsqu'une liaison O-H initialement dans le plan en sort, c'est-à-dire que l'angle entre le vecteur O_IH et O_IO_{II} varie pour devenir supérieur à 30° (cet angle inférieur à 30° est l'un des critères que nous avons choisi pour définir une liaison hydrogène). Dans ce nouveau cas de figure, la valeur du pK_A est égale à 4.

Bickmore *et al.*[5] développe en 2004 un modèle dérivé de MUSIC dans lequel la relaxation des longueurs de liaison est totalement prise en compte par une optimisation ab-initio (DFT) et la détermination du pK_A est effectué par la nouvelle expression empirique suivante :

$$pK_A(\pm 0{,}83) = 61{,}5S_b + 22{,}5I - 19{,}2 \qquad \text{(A1. 4)}$$

Dans cette nouvelle expression, S_b est le nombre total de valence insaturé porté par l'oxygène divisé par le nombre de liaison pouvant être formé par un atome d'oxygène une fois que ses interactions Métal-Oxygène ont été traitées. Ainsi pour calculer S_b, la première étape consiste à calculer la liaison de valence transmise à un atome d'oxygène par le métal (les deux atomes d'aluminium dans notre cas). Cette liaison de valence est calculée par l'expression analytique de Brown et Altermatt[6] qui met en relation la distance d'une liaison à la liaison de valence par l'équation suivante:

$$s = \exp\left[\frac{(R_0 - R)}{B}\right] \qquad \text{(A1. 5)}$$

où s est la liaison de valence en u. v., R est la longueur de la liaison en Å est R_0 et B sont des paramètres spécifiques à l'interaction étudiée. B est usuellement égal à 0,37 Å et R_0 est calculé à partir des distances du cristal (non relaxée).

Une fois la valeur de S_b calculé pour la liaison Métal-Oxygène (Al-O dans notre cas), la liaison de valence totale transmise à un atome d'oxygène par le métal, est déterminée en multipliant s par 2 (puisque un atome d'oxygène est lié à deux atomes d'aluminium).

La seconde étape consiste à dénombrer combien de liaisons hydrogène, chaque atome d'oxygène peut former au maximum (2 dans notre cas), et de diviser la valence insaturé (2-(2s)) par le nombre de liaisons hydrogène maximum que peut former l'atome d'oxygène. Ainsi dans notre cas $S_b = \left[\frac{2-(2s)}{2}\right]$.

La variable I de l'équation (A1.4) représente la ionicité de la liaison Métal-Oxygène. Cette ionicité est calculée selon l'équation de Pauling suivante[7] :

$$I = 1 - \exp\left[-\frac{(\chi_A - \chi_B)^2}{4}\right] \qquad \text{(A1. 6)}$$

dans laquelle $(\chi_A - \chi_B)$ est la différence d'électronégativité entre l'atome du métal (Al) et l'atome d'oxygène.

Dans leurs études, un cluster de gibbsite de dimension a = 8,806 Å, b = 4,837 Å, c = 9,743 Å et β = 94,54° est utilisé lequel est initialement construit à partir des données expérimentales de Saalfeld and Wedde[8] et est constitué de 6 groupements hydroxyde de surface. Les 6 groupements sont considérés comme différents, sur chacun une valeur de pK_A est déterminée. Dans le tableau 3.2 est présenté l'une de ces valeurs de pK_A parmi les 6 qui se trouvent être

très dispersive d'un site à un autre. Les calculs des distances relaxées obtenues dans cette étude par DFT statique ne prennent cependant pas parfaitement en compte l'effet du solvant.

Bibliographie :

[1] T. Hiemstra, H. Yong, and W. H. Van Riemsdijk, Langmuir **15**, 5945 (1999).
[2] M.-C. Jodin, F. Gaboriaud, and B. Humbert, J. Coll. Interf. Sci. **287**, 581 (2005).
[3] N. Phambu, B. Humbert, and A. Burneau, Langmuir **16**, 6200 (2000).
[4] H. D. Lutz, C. Jung, M. Trömel, and J. Lösel, J. Mol. Struct. **351**, 205 (1995).
[5] B. R. Bickmore, C. J. Tadanier, K. M. Rosso, W. D. Monn, and D. L. Eggett, Geochim. Cosmochim. Acta **68**, 2025 (2004).
[6] I. D. Brown and D. Altermatt, Acta Crystallogr. B **41**, 244 (1985).
[7] L. Pauling, The nature of the Chemical Bond, Cornell University Press (1960).
[8] H. Saalfeld and M. Wedde, Z. Kristallogr. **139**, 129 (1974).

Annexe 2

Les méthodes Umbrella Sampling et WHAM (Weighted Histogram Analysis Method)

La méthode d'Umbrella Sampling[1-3] développé par Torrie and Valleau consiste à introduire un terme d'énergie supplémentaire à l'énergie du système ce qui permet de correctement échantillonner l'espace des phases dans des régions autre que celles contenues autour d'un minimum d'énergie, le long de la coordonnée de réaction. Cet échantillonnage peut être obtenu à partir d'une ou plusieurs simulations (fenêtres). L'ensemble des distributions obtenues lors des diverses simulations se recouvre fournissant ainsi un échantillonnage uniforme le long de la coordonnée de réaction.

Le potentiel biaisé w_i d'une fenêtre i est un terme d'énergie supplémentaire qui dépend seulement de la cordonnée de réaction tel que :

$$E^b(r) = E^u(r) + w_i(\xi) \qquad \text{(A2. 1)}$$

Dans l'expression (A2.1) ci dessus, les exposants 'b' et 'u' dénotent respectivement les quantités biaisée et non biaisée. Les quantités sans exposants seront toujours considérées comme non biaisées. Afin d'obtenir la distribution non biaisée de l'énergie libre, nous avons besoin de connaitre la distribution non biaisée de la probabilité temporelle $P_i^u(\xi)$, laquelle est selon l'équation (A2.4) du chapitre précédent égale à :

$$P_i^u(\xi) = \frac{\int \exp[-\beta E(r)]\delta[\xi'(r) - \xi]d^N r}{\int \exp[-\beta E(r)]d^N r} \qquad \text{(A2. 2)}$$

Une simulation du système utilisant un potentiel biaisé fournit une distribution biaisée le long de la coordonnée de réaction P_i^b. En supposant que le système est ergodique, la distribution de probabilité temporelle biaisée peut ainsi s'exprimer :

$$P_i^b = \frac{\int \exp\{-\beta[E(r) + w_i(\xi'(r))]\}\delta[\xi'(r) - \xi]d^N r}{\int \exp\{-\beta[E(r) + w_i(\xi'(r))]\}d^N r} \qquad \text{(A2. 3)}$$

Puisque le biais dépend seulement de ξ et comme l'intégration effectuée au numérateur porte sur la totalité des degrés de libertés, la probabilité biaisée peut être réécrite sous la forme suivante :

$$P_i^b = \exp[-\beta w_i(\xi)] \frac{\int \exp\{-\beta E(r)\}\delta[\xi'(r)-\xi]d^N r}{\int \exp\{-\beta[E(r)+w_i(\xi'(r))]\}d^N r} \quad \text{(A2. 4)}$$

En introduisant l'équation (A2.2) dans l'équation (A2.4) on obtient les résultats suivants :

$$P_i^u = P_i^b \exp[-\beta w_i(\xi)] \frac{\int \exp\{-\beta[E(r)+w_i(\xi(r))]\}d^N r}{\int \exp\{-\beta E(r)\}d^N r} \quad \text{(A2. 5)}$$

$$= P_i^b \exp[-\beta w_i(\xi)] \frac{\int \exp[-\beta E(r)]\exp[-\beta w_i(\xi(r))]d^N r}{\int \exp\{-\beta E(r)\}d^N r} \quad \text{(A2. 6)}$$

$$= P_i^b \exp[\beta w_i(\xi)]\langle \exp[-\beta w_i(\xi)]\rangle \quad \text{(A2. 7)}$$

A partir de l'équation (A2.7) et de l'équation (3.12) du chapitre 3, l'énergie libre $F_i(\xi)$ peut être évaluée par :

$$F_i(\xi) = -\frac{1}{\beta}\ln P_i^b(\xi) - w_i(\xi) + F_i \quad \text{(A2. 8)}$$

Dans cette expression, $P_i^b(\xi)$ est obtenue à partir de la simulation i (dynamique moléculaire du système biaisé), $w_i(\xi)$ est obtenu analytiquement, et $F_i = (-1/\beta)\ln\langle \exp[-\beta w_i(\xi)]\rangle$ est indépendant de la coordonnée de réaction ξ.

Dans cette dérivation aucune approximation n'entre en compte mis à part qu'il est supposé que l'échantillonnage à chaque fenêtre i soit suffisant, ce qui est facilité par le choix d'un potentiel biaisé $w_i(\xi)$ approprié.

Précédemment, nous avons vu que d'après l'équation (A2.8), l'énergie libre d'une fenêtre i est définie à une constante additive près (F_i). Lorsqu'un profil d'énergie libre résulte d'une unique fenêtre i, F_i peut être choisi arbitrairement. Dans le cas où un profil d'énergie libre est construit à partir de plusieurs courbes d'énergies libres combinées, lesquelles résultent de différentes fenêtres (simulations), la constante F_i doit être calculée. Cette constante peut être déterminée à partir des équations suivantes :

$$\exp(-\beta F_i) = \langle \exp[-\beta w_i(\xi)]\rangle$$

$$= \int P^u(\xi)\exp[-\beta w_i(\xi)]d\xi \quad \text{(A2. 9)}$$

$$= \int \exp\{-\beta[F(\xi)+w_i(\xi)]\}d\xi \quad \text{(A2. 10)}$$

dans lesquelles $P^u(\xi)$ représente la distribution globale non biaisée. La constante F_i ne peut cependant être directement déterminée à partir d'un simple échantillonnage (de la méthode d'umbrella sampling). Une méthode d'analyse des simulations d'umbrella sampling telle la méthode WHAM [3-5] (Weighted Histogram Analysis Method), laquelle permet de calculer la distribution globale non biaisée $P^u(\xi)$ en combinant le résultat des différentes fenêtres d'umbrella sampling, est nécessaire pour déterminer la constante F_i.

La méthode WHAM est basée sur la minimisation de l'erreur statistique de $P^u(\xi)$. La distribution globale est calculée en pondérant moyennement la distribution de chaque fenêtre individuelle tel que :

$$P^u(\xi) = \sum_i p_i(\xi) P_i^u(\xi) \qquad \text{(A2. 11)}$$

Les poids p_i sont choisis dans le but de minimiser l'erreur statistique de P^u :

$$\frac{\partial \sigma^2(P^u)}{\partial p_i} = 0 \qquad \text{(A2. 12)}$$

en considérant la condition suivante : $\Sigma p_i = 1$. Ceci conduit à l'expression suivante :

$$p_i(\xi_i) = \frac{a_i}{\sum_j a_j}, \; a_i(\xi) = N_i \exp\left[-\beta w_i(\xi) + \beta F_i\right] \qquad \text{(A2. 13)}$$

où N_i est le nombre totale de pas de temps de chaque simulation i. Puisque P^u entre dans l'équation (A2.9) et F_i dans l'équation (A2.11) par l'intermédiaire de l'équation (A2.13), la détermination de ces deux valeurs doit être itérative jusqu'à convergence de la valeur de F_i. La figure A2.1 ci dessous illustre le procédé itératif de la méthode WHAM.

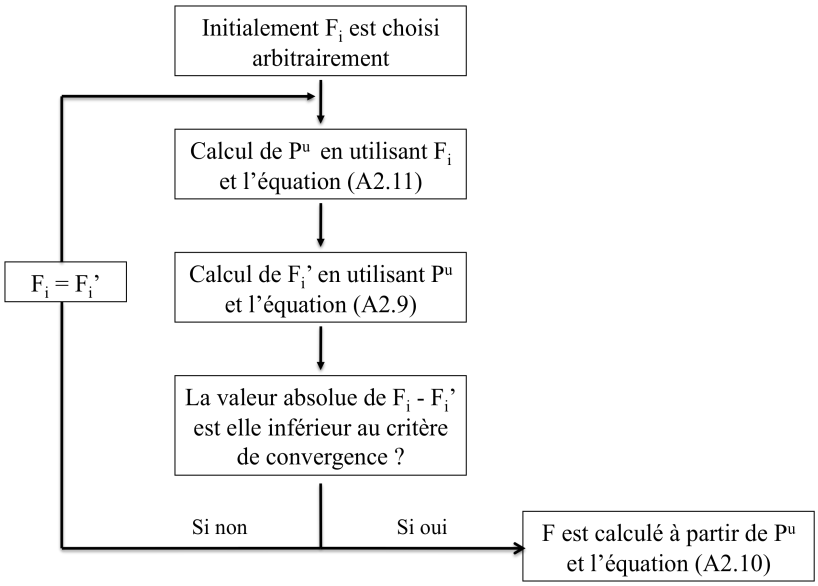


Figure A2.1 *: Illustration d'un calcul de la méthode WHAM*

Lors de nos calculs, nous avons choisi un critère de convergence égale à 10^{-7}.

Bibliographie :

[1] G. M. Torrie and J. P. Valleau, Chem. Phys. Lett. **28**, 578 (1974).

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

[3] J. Kästner, Wiley Interdiscipl. Rev. **1**, 932 (2011).

[4] S. Kumar, D. Bouzida, R. H. Swendsen, P. A. Kollman, and J. M. Rosenberg, J. Comput. Chem. **13**, 1011 (1992).

[5] M. Souaille and B. Roux, Comput. Phys. Commum. **135**, 40 (2001).

Table des Figures

Figure 1.1 : Pseudisation des fonctions d'onde de valence et du potentiel correspondant. 23

Figure 1.2 : *conditions périodiques. La cellule centrale est répliquée dans les trois dimensions de l'espace. Une particule i possède donc une infinité d'images*. 33

Figure 1.3 : Construction d'un système de cellules périodiques. Chaque carré représente une cellule. La cellule noircie illustre la cellule centrale du système. 34

Figure 1.4 : *Distribution des charges dans la sommation d'Ewald. (a) : point de charge original plus la distribution d'écrantage. (b) distribution de compensation*..... 35

Figure 2.1 : Diagramme de spéciation de l'uranium. Les espèces notées (a,b,c) sont de formule brute $[(UO_2)_a(OH)_b(CO_3)_c]^{2(a-c)-b+}$. [U] = 6.10-5 mol/L, force ionique 0,5 mol/L ($NaClO_4$), pression atmosphérique, précipitation exclue. 40

Figure 2.2 : illustration des deux boites de simulations ; (a) : système 1 (UO_2^{2+} + 31 H_2O), (b) : système 2 (UO_2^{2+} + 61 H_2O). 43

Figure 2.3 : Fonctions de distribution radiale et nombres de coordination de l'ion uranyle entouré de M molécules d'eau (avec M = 31 ou 61 selon les simulations). 47

Figure 2.4 : représentation de l'ion uranyle et de ses deux premières sphères de solvatation. 49

Figure 2.5 : Mécanisme d'échange d'une molécule d'eau de la seconde sphère de solvatation avec une molécule d'eau du solvant. (a) : Variation de la distance O4-Ox durant la simulation avec x=1, 2 et 3. (b) : Schématisation des échanges. La molécule d'eau numéro 4 est une molécule d'eau de la première sphère de solvatation tandis que les molécules d'eau 1, 2 et 3 sont trois molécules d'eau en compétition pour rester dans la seconde sphère de solvatation. (c) : Variation de l'angle O4-H-Ox durant la simulation avec x=1, 2 et 3.. 51

Figure 2.6 : Illustration des positions des centres de Wannier. (a) : pour une configuration (UO_2^{2+} + 61 H_2O) ; (b) : pour une molécule d'eau. 54

Figure 2.7 : Variations des moments dipolaires des molécules d'eau du système en fonction de leur distance à l'uranyle. 56

Figure 2.8 : densité de probabilité des moments dipolaires des molécules d'eau contenues dans la première sphère de solvatation de l'ion uranyle, dans la seconde sphère de solvatation et dans le bulk 56

Figure 2.9 : Fonction de distribution radiale g(O-WFCs). 58

Figure 3.1 : *Illustration de la boite de simulation qui représente le bulk de gibbsite.* 64

Figure 3.2 *:* Energie totale du système (bulk de gibbsite : 16 entités Al(OH)3) en fonction de l'énergie de coupure. (a) avec des pseudopotentiels de types Troullier-Martins. (b) avec des pseudopotentiels de types Vanderbilt. 65

Figure 3.3 : Représentation de la gibbsite selon deux différentes vues et de ses distances interatomiques. 67

Figure 3.4 : Illustration de la face (001) de gibbsite..... 68

Figure 3.5 : Illustration de la cellule de simulation CPMD pour l'étude de l'interaction entre l'eau et la face (001) de gibbsite..... 70

Figure 3.6 : Les différents modes d'adsorption d'une molécule d'eau sur la face (001) de gibbsite déterminés par l'étude de Veilly et al. 71

Figure 3.7 : Fonction de distribution axiale des atomes d'oxygène le long de l'axe z (perpendiculaire à la surface). Les encadrés L1 et L2 symbolisent respectivement la première et seconde couche d'hydratation. 72

Figure 3.8 : distribution des atomes d'oxygène (Osolvant) et des atomes d'hydrogène (Hsolvant) des molécules d'eau du solvant sur la face (001) de la gibbsite..... 74

Figure 3.9 : distribution des orientations prises par les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation de la face (001) de la gibbsite 75

Figure 3.10 : Cliché d'une molécule d'eau s'adsorbant sur la face (001) de gibbsite selon le mode I..... 77

Figure 3.11 : Image d'une molécule d'eau absorbée suivant les modes II et III.. 77

Figure 3.12 : distribution des orientations prises par les molécules d'eau de la seconde sphère d'hydratation de la face (001) de la gibbsite... 79

Figure 3.13 : Représentation du feuillet d'eau (première et seconde couches d'hydratation) recouvrant la face (001) de gibbsite. 79

Figure 3.14 : Probabilité de présence d'un atome d'hydrogène en fonction de sa position (x,y). (a) : cas où l'atome d'hydrogène est dans le plan, (b) : cas où l'atome d'hydrogène est en dehors du plan 80

Figure 3.15 : Profil d'énergie libre pour l'adsorption des molécules d'eau sur la face (001) de gibbsite..... 83

Figure 3.16 : Distances de la liaison hydrogène O---H présente dans les deux plus stables modes d'adsorption. (a) : premier mode d'adsorption (M1). (b) second mode d'adsorption (M2)..... 84

Figure 4.1 : description des modèles initiaux de la face (001) de gibbsite dans lesquelles : (a) : tous les sites de surface sont protonés (modèle 1), (b) : un site de surface est localement non protoné (modèle 2)..... 91

Figure 4.2 : Schémas des interactions étudiées : interaction entre l'ion uranyle et une face (001) de gibbsite qui contient 1 ou 0 site de surface non protoné (modèle 2 et 1) selon un mécanisme de sphère externe et interne. Pour chacune de ces études, une boite de simulation est construite. 92

Figure 4.3 : Exemple d'illustration d'une cellule de simulation..... 93

Figure 4.4 : Illustration du complexe d'adsorption de l'ion uranyle interagissant avec deux sites de surface protonés selon un mécanisme de sphère externe..... 94

Figure 4.5 : Distributions des atomes d'oxygène dans le cas de l'étude des interactions $[UO_2(OH_2)_5]^{2+}$solvate/$Al(OH)_3$ selon un mécanisme de sphère externe. (a) : distribution radiale autour de l'atome d'uranium, (b) : distribution axiale le long de l'axe z (z = 0 à la surface de gibbsite). 95

Figure 4.6 : Illustration du complexe d'adsorption de l'ion uranyle interagissant avec deux sites de surfaces protonés selon un mécanisme de sphère interne 96

Figure 4.7 : Distributions des atomes d'oxygène dans le cas de l'étude des interactions UO_2^{2+}solvate et deux sites d'adsorption protonés de la gibbsite selon un mécanisme de sphère interne. (a) : distribution radiale autour de l'atome d'uranium, (b) : distribution axiale le long de l'axe z (z = 0 à la surface de gibbsite)..... 97

Figure 4.8 *:* illustration du choix de la coordonnée de réaction utilisée dans le calcul de l'énergie libre 99

Figure 4.9 : Profil d'énergie libre entre les deux complexes d'adsorption de l'ion uranyle dans le cas où la face (001) de gibbsite est totalement protonée..... 101

Figure 4.10 : Illustration du complexe intermédiaire d'adsorption dans lequel l'ion uranyle interagit directement avec un site de surface et indirectement avec deux sites de surface à travers deux molécules d'eau 102

Figure 4.11 : Illustration du transfert de proton présent entre une molécule d'eau de la première sphère de solvatation de l'ion uranyle et le site de surface initialement déprotonée, ayant lieu dès les premiers pas de simulation 105

Figure 4.12 : Structure moyenne du complexe de sphère externe dans le cas où le modèle 2 de surface est initialement choisi..... 105

Figure 4.13 : Distributions des atomes d'oxygène dans le cas de l'étude des interactions $[UO_2(OH_2)_4(OH)]^+$ solvate/$Al(OH)_3$ selon un mécanisme de sphère externe. (a) : distribution radiale autour de l'atome d'uranium, (b) : distribution axiale le long de l'axe z (z = 0 à la surface de gibbsite) 106

Figure 4.14 : Structure moyenne du complexe de sphère interne dans le cas où le modèle 2 de surface est initialement choisi..... 107

Figure 4.15 : Distributions des atomes d'oxygène et d'aluminium dans le cas de l'étude des interactions entre UO_2^{2+} solvaté et 1 site d'adsorption non protoné de la gibbsite selon un mécanisme de sphère interne ... 108

Figure 5.1 *:* Fonctions de distribution radiale U-O et nombres de coordinations des atomes d'oxygène autour de l'ion uranyle dans le cas du système 1 UO_2^{2+}+ 61 H_2O. (a) : lorsque la famille de potentiel SPC est utilisée ; (b) : avec la famille de potentiel TIP3P ; (c) : et avec le potentiel TIP4P 117

Figure 5.2 *:* Fonctions de distribution radiale des atomes d'oxygène autour de l'ion uranyle dans le cas du système 1 UO_2^{2+}+ 509 H_2O. (a) : molécules d'eau flexibles ; (b) : molécules d'eau rigides..... 119

Figure 5.3 *:* Représentation des trois boites de simulation A, B et C..... 122

Figure 5.4 *:* Fonctions de distribution axiale des atomes d'oxygène, le long de l'axe [z(Osolvant) - zsurface], contenues dans le système d'étude A : 64 H_2O + 16 $Al(OH)_3$ (réparties sur 2 feuillets). Des potentiels d'eau de type : (a) : SPC rigide et flexible ; (b) : SPC/E rigide et flexible sont utilisés. La distribution (c) a été calculée à partir d'un calcul CPMD détaillé dans le chapitre 3. 123

Figure 5.5 *:* Fonctions de distribution axiale [g(z)] et nombres de coordinations réduits à un site de surface [n(z) / nombre de sites de surfaces] des atomes d'oxygène, le long de l'axe [z($O_{solvant}$) - zsurface] contenues dans le système d'étude A,B et C et pour deux types de simulations : des simulations de DM classique utilisant les potentiels CLAYFF et SPC/E et une simulation CPMD. 125

Figure 5.6 *:* Variation de la distance U-surface en fonction du temps de simulation. 127

Figure 5.7 *:* Fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium dans le cas où l'uranyle forme un complexe externe avec la face (001) de gibbsite 128

Figure 5.8 *:* Variation de la distance U-surface en fonction du temps de simulation 129

Figure 5.9 *:* Fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène autour de l'atome d'uranium dans le cas où l'ion uranyle forme un complexe interne avec la face (001) de gibbsite 130

Figure 5.10 *:* Profil d'énergie libre entre le complexe de sphère interne et le complexe de sphère externe à T = 300 K. 132

Figure A1.1 *:* Illustration du modèle de surface de la face (001) de gibbsite selon M –C Jodin *et al.* 141

Figure A2.1 : Illustration d'un calcul de la méthode WHAM 146

Table des Tableaux

Tableaux 2.1 : Description de deux différentes boites de simulations. 43

Tableaux 2.2 : Détail des paramètres de calculs pour chaque simulation. Le système 1 est composé d'un ion UO_2^{2+}et de 31 molécules H_2O. Le système 2 est composé d'un ion UO_2^{2+} et de 61 molécules H_2O. 44

Tableaux 2.3 : Structure des deux premières sphères de solvatation de l'ion uranyle. 48

Tableaux 3.1 : Paramètres moyens du bulk de gibbsite. 66

Tableaux 3.2 : Valeurs des pK_{A1} et pK_{A2} trouvées dans la littérature 69

Tableaux 3.3 : Distances et angles relatifs au mode d'interaction I. 76

Tableaux 3.4 : Distances et angles relatifs au mode d'interaction II et III 78

Tableaux 4.1 : Détail des liaisons H présentes entre chaque atome d'oxygène Ox et la surface 98

Tableaux 4.2 : Energies potentielles (Ep) des systèmes qui contiennent respectivement le complexe de sphère interne et externe..... 103

Tableaux 4.3 : Détail des liaisons H présentes entre chaque atome d'oxygène Ox et la face de gibbsite 109

Tableaux 4.4 : Résultats structuraux des complexes de U(VI) adsorbé sur la gibbsite. 110

Tableaux 5.1 : Structure de l'ion uranyle et de ses deux premières sphères de solvatation isolée du système 1 UO_2^{2+}+ 61 H_2O. 118

Tableaux 5.2 : Structure de l'ion uranyle et des deux premières sphères de solvatation du système 1 UO_2^{2+}+ 509 H_2O 119

Tableaux 5.3 : Paramètres de mailles optimisés du cristal de gibbsite. 121

Tableaux 5.4 : détails des simulations réalisées dans le cadre de l'étude de l'hydratation de la face (001) de la gibbsite..... 122

Tableaux 5.5 : Paramètres structuraux des complexes d'uranyle placé selon un mode de sphère externe.... 127

Tableaux 5.6 : Paramètres structuraux des complexes d'uranyle placé selon un mode de sphère interne 130

Résumé

Ce travail qui a été effectué au sein du groupe radiochimie de l'IPN Orsay, participe à l'enrichissement des connaissances destinées à la compréhension du comportement des radionucléides à travers l'environnement. Le comportement et l'évolution des radionucléides sont des phénomènes souvent complexes à caractériser expérimentalement qui dépendent des interactions aux interfaces eau / surface minérale, lesquelles peuvent être modélisées grâce à des méthodes théoriques. Lors de cette étude, nous avons choisi d'utiliser des méthodes de dynamique moléculaire (DM), lesquelles permettent de considérer explicitement les effets du solvant, de la température et d'étudier la dynamique de l'ion uranyle. Dans un premier temps, des méthodes de dynamique moléculaire Car-Parrinello basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) ont permis de caractériser finement les structures d'équilibres de l'ion uranyle en solution et à l'interface eau/ face (001) de gibbsite. Dans le cas d'un pH faible, les complexes d'adsorption présents à l'interface eau/ face (001) de gibbsite ont été identifiés et comparées aux données expérimentales disponibles. Leurs énergies relatives et les énergies d'activations impliquées dans le processus de sorption ont également été déterminées. Dans un deuxième temps, des méthodes de dynamique moléculaire classique ont été employées afin de modéliser des systèmes de plus grande taille, donc plus réalistes, sur des échelles de temps plus longues. La comparaison des résultats DM Car-Parrinello / DM classique a montré qu'une dynamique classique utilisée avec les potentiels non polarisables de Guilbaud, CLAYFF et SPC/E, permet de modéliser le comportement de l'ion uranyle à l'interface eau/ face (001) de gibbsite. Les longs temps de simulation permettent de mettre en avant le caractère diffusif de l'ion uranyle à l'interface eau/ face (001) de la gibbsite. Enfin, L'effet d'une élévation de la température a été étudié. La rétention de l'ion uranyle diminue avec la température.

Abstract

This work was performed in the radiochemistry group of the IPN Orsay, it participates in the advancement of knowledge for understanding the behavior of radionuclides through the environment. The behavior and the evolution of the radionuclides, which are often complex phenomena to characterize experimentally, depend on interactions at the interfaces water / mineral surface and can be modeled using theoretical methods. In this study, we chose to use dynamics molecular methods (DM), which can explicitly consider the effects of solvent, temperature and allow to study the dynamics of the uranyl ion. At first, methods of Car-Parrinello dynamics molecular, based on the density functional theory (DFT), were used to characterize the structures of the uranyl ion in solution and at the interface water / (001) face of gibbsite. For low pH condition, the adsorption complexes present at the interface water / (001) face of gibbsite were identified and compared with available experimental data. Their relative energies and activation energies involved in the sorption process were also determined. Secondly, the classical molecular dynamics methods were used to model larger systems, thus more realistic, on longer time scales. Comparing the results DM Car-Parrinello / classical DM showed a classical dynamics, which use the non-polarizable Guilbaud, CLAYFF and SPC/E potentials, can model the behavior of the uranyl ion at the interface water / face (001) of gibbsite. The long simulation times, allow to show particularly the diffusive character of the uranyl ion to the interface water / face (001) of gibbsite. Finally, the effect of temperature rise was studied. Retention of the uranyl ion decreases with temperature.