



HAL
open science

Modélisation Multi-Echelle pour les Phénomènes de Transfert en Chimie Séparative : de l'Atome aux Procédés

Magali Duvail

► To cite this version:

Magali Duvail. Modélisation Multi-Echelle pour les Phénomènes de Transfert en Chimie Séparative : de l'Atome aux Procédés. Chimie théorique et/ou physique. Université de Montpellier, 2017. <tel-03326911>

HAL Id: tel-03326911

<https://theses.hal.science/tel-03326911v1>

Submitted on 26 Aug 2021

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.



HAL Authorization



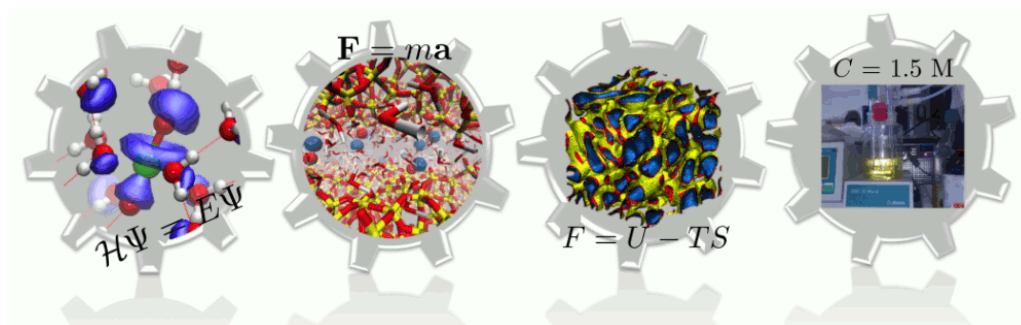
UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

HABILITATION À DIRIGER DES RECHERCHES
UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

ECOLE DOCTORALE 459 – SCIENCES CHIMIQUES BALARD

Présentée par
Magali DUVAIL

MODÉLISATION MULTI-ÉCHELLE POUR LES
PHÉNOMÈNES DE TRANSFERT EN CHIMIE SÉPARATIVE :
DE L'ATOME AUX PROCÉDÉS



Soutenue le 1^{er} février 2017 à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule

Rapporteurs :

Mme Valérie VALLET Université Lille 1
M. Jean-Philip PIQUEMAL Université Pierre et Marie Curie
M. Pascal FRIES CEA Grenoble

Membres du jury :

Mme Marie JARDAT Université Pierre et Marie Curie
M. Christian AMATORE Ecole Normale Supérieure de Paris
M. Daniel BORGIS Ecole Normale Supérieure de Paris
M. Thomas ZEMB CEA Marcoule (ICSM)
M. Jean-François DUFRÊCHE Université Montpellier

Institut de Chimie Séparative de Marcoule UMR 5257 CEA/CNRS/UM/ENSCM
Laboratoire de Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique



A Thierry et Pierre

Magali Duvail

Docteur en Chimie, ResearchID B-7601-2016

Chercheur CEA (Direction de la Recherche Fondamentale DFR^a), section CNU 31

Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM)

UMR 5257 CEA – CNRS – UM – ENSCM

Laboratoire de Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique (LMCT)

Site de Marcoule – BP 17171 – F-30207 Bagnols-sur-Cèze

Tel : 04 66 79 57 21

Courriel : magali.duvail@cea.fr

■ Expérience professionnelle

Depuis 11/2011	Chercheur CEA (DRF) au Laboratoire Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique (LMCT), ICSM (CEA Marcoule)
2010 – 2011	Post-doctorat financé par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA), effectué au Laboratoire PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux PHENIX ^b (UMR 8234, Université Pierre et Marie Curie), et le Département de Chimie, Université de Cambridge, Royaume-Uni.
2008 – 2010	Post-doctorat financé par CEA/DEN et effectué au Département de RadioChimie et Procédés (CEA Marcoule).

■ Formation

2004 – 2007	Doctorat de chimie, Université Paris Sud Orsay (France) mention Très Honorable avec les félicitations orales du jury <i>Sujet : Etude des trications lanthanide en solution aqueuse par dynamique moléculaire.</i> Directeur de thèse : Pr. T. Cartailier
2003 – 2004	DEA Chimie, Radiochimie et Radioactivité, Université Paris Sud Orsay (France). Option <i>Cycle du combustible</i>
2001 – 2003	Licence et Maîtrise Physico-Chimie Moléculaire, Université Paris Sud Orsay (France)
1999 – 2001	D.U.T. Chimie, Université Paris Sud Orsay (France)
1999	Baccalauréat Scientifique. Option <i>Chimie-Physique</i>

a. Anciennement DSM Direction des Sciences de la Matière

b. Anciennement Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques (PECSA)

■ Activités de recherche

Depuis 2011	<p>Chercheur (CEA/DRF) au Laboratoire de Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule :</p> <ul style="list-style-type: none">• Modélisation mésoscopique des microémulsions,• Modélisation multi-échelle des propriétés thermodynamiques d'électrolytes en solution,• Modélisation multi-échelle des phases organiques impliquées dans les méthodes de séparation poussée des ions,• Approches multi-échelle pour la description des propriétés dynamiques des fluides alumino-silicatés.
2010 – 2011	<p>Post-doctorat financé par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA), effectué au Laboratoire PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux PHENIX (UMR 8234, Université Pierre et Marie Curie), et le Département de Chimie, Université de Cambridge, Royaume-Uni :</p> <ul style="list-style-type: none">• Simulations sur réseaux de type Lattice-Boltzmann du transfert d'ions en milieu poreux,• Couplage multi-échelle entre les modèles mésoscopique de type Lattice-Boltzmann et macroscopique de type « Pore Network Modeling » développé par l'IFPEN.
2008 – 2010	<p>Post-doctorat financé par CEA/DEN et effectué au Département de RadioChimie et Procédés (CEA Marcoule) :</p> <ul style="list-style-type: none">• Simulations de dynamique moléculaire classique de sels et de complexes de lanthanide(III) en phases aqueuse et organique,• Couplage multi-échelle entre des modèles microscopiques (dynamique moléculaire) et macroscopiques : BiMSA (collaboration avec J.-P. Simonin, Université Paris VI) et modélisation « gros grains » (collaboration avec Pr. J.-F. Dufrière, ICSM).
2004 – 2007	<p>Thèse de doctorat (Université Paris Sud, Orsay, France) effectué au Laboratoire Analyses et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE) UMR CNRS 8587, (Université d'Evry Val d'Essonne, France), sous la direction de Pr. T. Cartailier (LAMBE)</p> <p><i>Sujet : Etude des trications lanthanide en phase aqueuse par dynamique moléculaire</i></p> <ul style="list-style-type: none">• Développement de champs de force polarisables pour la description de l'hydratation des ions lanthanides par dynamique moléculaire,• Reconstruction de spectres EXAFS à partir des résultats de dynamique moléculaire (collaboration avec Pr. P. D'Angelo, Université La Sapienza, Rome, Italie).

■ Activités d'enseignement

2008	Qualification au poste de maître de conférences dans la section CNU 31 Chimie Théorique, Physique et Analytique
2004 – 2007	Monitorat, Université d'Evry Val d'Essonne (France) 96 h eqv. TP / an (Chimie Organique, Chimie Générale, Méthodes de caractérisation physico-chimiques et Electrochimie – niveau L1, L2 et L3)

■ Encadrements

■ Co-encadrements de thèse

Depuis 2016	Mario Špadina (ancien élève de l'Université de Zagreb – Croatie) : « <i>Hydratation et spécificité ioniques dans les milieux complexes</i> ». Thèse CFR financée par ERC et CEA/DRF sous la direction de Pr. J.-F. Dufrêche (taux d'encadrement : 33%)
Depuis 2015	Michael Bley (ancien élève de l'Université de Regensburg – Allemagne) : « <i>Modélisation des propriétés thermodynamiques des ions en solution</i> ». Thèse CFR en collaboration avec le Département de RadioChimie et Procédés (CEA Marcoule) financée par CEA/DEN sous la direction de Pr. J.-F. Dufrêche (taux d'encadrement : 50%). 1 article soumis
2014 – 2017	Sarah Hocine-Metahri (ancienne élève de l'Université de Montpellier) : « <i>Modélisation de la diffusion des ions dans les silices poreuses chargées</i> ». Thèse financée par l'Université de Montpellier sous la direction de Pr. J.-F. Dufrêche (taux d'encadrement : 33%). 1 article paru
2012 – 2015	Thanh Nghi Nguyen (ancien élève de l'ENS Chimie Lille) : « <i>Approche multi-échelle de la modélisation des écarts à l'idéalité pour des solutions aqueuses d'éléments f</i> ». Thèse CFR en collaboration avec le Département de RadioChimie et Procédés (CEA Marcoule) financée par CEA/DEN sous la direction de Pr. J.-F. Dufrêche (taux d'encadrement : 50%). 2 articles parus, (2 en préparation). Thèse soutenue le 4 décembre 2015

■ Encadrements de stages post-doctoraux

2015 – 2016	Anwesa Karmakar : « <i>Modélisation mésoscopique des micelles inverses pour l'extraction liquide-liquide</i> ». Post-doctorat financé par CEA/DRF dans le cadre du projet européen ERC « REE-CYCLE : Rare Earth Element reCYCling with Low harmful Emissions » (ERC-2012-AdG 320915). 1 article soumis
2013 – 2015	Yushu Chen : « <i>Modélisation des phases organiques pour l'extraction liquide-liquide à partir d'une base moléculaire</i> ». Post-doctorat financé par CEA/DEN en collaboration avec le Département de RadioChimie et Procédés (CEA Marcoule) dans le cadre du réseau SACSESS (Safety of Actinide Separation Processes). 1 article en préparation

2012 – 2013 | **Steven van Damme** : « *Approche multi-échelle de la modélisation de solutions organiques issues de la séparation par extraction liquide-liquide d'éléments f* ». Post-doctorat financé par CEA/DEN en collaboration avec le Département de RadioChimie et Procédés (CEA Marcoule). 1 article en préparation

■ Encadrements de stages

2016 | **Amaury Coste** : « *Modélisation moléculaire de solutions alcalines silicatées : Applications aux géopolymères* ». Stage de Master 2 CSMP – Chimie Séparative, Matériaux et Procédés (Université de Montpellier) financé par le LabEx CheMISyst (ANR-10-LABX-05-01).

2015 | **Amaury Coste** : « *Modélisation moléculaire de l'association ionique en solution pour la chimie séparative : Applications aux métaux stratégiques* ». Stage de Master 1 CSMP – Chimie Séparative, Matériaux et Procédés (Université de Montpellier). 1 article en préparation

2012 | **Thanh Nghi Nguyen** : « *Modélisation multi-échelle des procédés de séparation* ». Stage de Master 2 Catalyse et Procédés (ENS Chimie Lille) en collaboration avec le Département de RadioChimie et Procédés (CEA Marcoule)

■ Responsabilités administratives

Depuis 01/2015 | Membre élue du Conseil de Laboratoire de l'ICSM

Depuis 02/2013 | Responsable du site internet <http://www.icsm.fr>

Depuis 2012 | Correspondante « Communication » du LMCT au sein de l'ICSM

■ Collaborations (en cours en avril 2016)

Nationales | PHysicochime des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (UMR 8234)
CEA Marcoule (DEN/DRCP, DEN/DTCD)
Laboratoire Charles Coulomb (UMR 5221 CNRS – UM)
Institut Charles Gerhardt Montpellier (UMR 5253)
internes ICSM (Laboratoire des Ions aux Interfaces Actives L2IA, Laboratoire du Tri ionique et des Systèmes Auto-Assemblés LTSM, Laboratoire des Nanomatériaux pour l'Énergie et le Recyclage LNER)

Internationales | University of Copenhagen, Niels Bohr Institute (Copenhague, Danemark) – *L. Arleth*
Australian National University, Department of Applied Mathematics (Canberra, Australie) – *S. Marčelja*
Wöllner GmbH & Co. KG (Ludwigshafen, Allemagne) – *Partenaire industriel*
MultiScale Material Science for Energy and Environment, CNRS/MIT – UMI 3466 (Cambridge, MA, États-Unis) – *B. Coasne*

Universität Regensburg, Institut für Physikalische und Theoretische Chemie (Ratisbonne, Allemagne) – *D. Horinek*

Pacific Northwest National Laboratory (Richland, WA, Etats-Unis) – *L. X. Dang*

■ Contrats de recherche

■ Coordination de projets

2015 – 2020	Porteur du projet ANR-15-CE07-0013-01 (42 mois) « DYNAMISTE (Dynamique de fluides Alumino-Silicatés) » dans le cadre du Défi « Stimuler le Renouveau Industriel » en collaboration avec le CEA Marcoule (Département du Traitement et Conditionnement des Déchets), le Laboratoire Charles Coulomb (UMR 5221 CNRS – UM) et Wöllner GmbH & Co. KG (Ludwigshafen, Allemagne) – 515 k€
2012	Porteur d'un projet « Grand Défi NEEDS – Consortium de Compétences Physicochimie pour l'Energie Nucléaire » – 14 k€

■ Implication dans projets PIA / ANR / Europe

Depuis 2016	Projet Fédérateur Ressources de NEEDS « MINION : Mécanismes d'extraction de l'uranium en milieu liquide ionique »
Depuis 2016	LabEx ChemISyst ANR-10-LABX-05-01 cluster « Systèmes chimiques et interactions à longue distance (non covalentes et au-delà du premier voisin) »
Depuis 2013	Projet européen ERC-2012-AdG 320915 « REE-CYCLE : Rare Earth Element reCYCling with Low harmful Emissions »
Depuis 2013	Projet ANR-12-BS08-0017 CELADYCT (Propriétés électriques de colloïdes par électroacoustique et conductivité dynamique : expériences et approches théoriques multiéchelles)
2010 – 2011	Groupement de Laboratoires « <i>Transfert</i> » piloté par l'ANDRA
2008 – 2010	Projet ANR-07-BLAN-0295 AMPLI (Approche Multi-échelle du Partage de solutés entre phases Liquides)
2008 – 2010	Projet européen ACSEPT – FP7-CP-2007-211 267

■ Production scientifique : h-index 11 (MaJ avril 2016)

- 25 publications parues dans des revues à comité de lecture
- 2 proceedings et chapitres de livre
- 3 rapports CEA (dont 1 à diffusion restreinte)
- 10 présentations orales (dont 3 invitées)
- 5 affiches scientifiques
- 1 diffusion scientifique sous forme de film

■ Liste des publications

■ Revues à comité de lecture

- 1. A Coupled Car-Parrinello Molecular Dynamics and EXAFS Data Analysis Investigation of Aqueous Co^{2+}**
R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge, T. Cartailleur, J. Tortajada, G. Chillemi, P. D'Angelo, and M.-P. Gageot
Journal of Physical Chemistry A **110**, 13081–13088 (2006)
- 2. Pair interaction potentials with explicit polarization for molecular dynamics simulations of La^{3+} in bulk water**
M. Duvail, M. Souaille, R. Spezia, T. Cartailleur, and P. Vitorge
Journal of Chemical Physics **127**, 034503 (2007)
- 3. Temperature dependence of hydrated La^{3+} properties in liquid water, a molecular dynamics simulations study**
M. Duvail, R. Spezia, T. Cartailleur, and P. Vitorge
Chemical Physics Letters **448** 41–45 (2007)
- 4. A Dynamic Model to Explain Hydration Behaviour along the Lanthanide Series**
M. Duvail, R. Spezia, and P. Vitorge
ChemPhysChem **9**, 693–696 (2008)
- 5. Building a polarizable pair interaction potential for lanthanoids(III) in liquid water: A molecular dynamics study of structure and dynamics of the whole series**
M. Duvail, P. Vitorge, and R. Spezia
Journal of Chemical Physics **130**, 104501 (2009)
- 6. What first principles molecular dynamics can tell us about EXAFS spectroscopy of radioactive heavy metal cations in water**
M. Duvail, P. D'Angelo, M.-P. Gageot, P. Vitorge, and R. Spezia
Radiochimica Acta **97**, 339–346 (2009)
- 7. Molecular dynamics to rationalize EXAFS experiments: A dynamical model explaining hydration behaviour across the lanthanoid(III) series**
R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge, and P. D'Angelo
Journal of Physics : Conference Series **190**, 012056 (2009)
- 8. Temperature influence on lanthanoids (III) hydration from molecular dynamics simulations**
M. Duvail, P. Vitorge, and R. Spezia
Chemical Physics Letters **498**, 90–96 (2010)
- 9. Molecular Dynamics Studies of Concentrated Binary Aqueous Solutions of Lanthanide Salts: Structures and Exchange Dynamics**
M. Duvail, A. Ruas, L. Venault, P. Moisy, and P. Guilbaud
Inorganic Chemistry **49**, 519–530 (2010)
- 10. Coarse-grained lanthanoid chloride aqueous solutions**
J. J. Molina, M. Duvail, P. Guilbaud, and J.-F. Dufrêche
Journal of Molecular Liquids **153**, 107–111 (2010)
- 11. Revised Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution**
P. D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, and R. Spezia
Inorganic Chemistry **50**, 4572–4579 (2011)

- 12. Polarizable interaction potential for molecular dynamics simulations of actinoids(III) in liquid water**
M. Duvail, F. Martelli, P. Vitorge, and R. Spezia
Journal of Chemical Physics **135**, 044503 (2011)
- 13. Understanding the nitrate coordination to Eu^{3+} ions in solution by potential of mean force calculations**
M. Duvail and P. Guilbaud
Physical Chemistry and Chemical Physics **13**, 5840–5847 (2011)
- 14. Atomistic Description of Binary Lanthanoid Salt Solutions: A Coarse-Graining Approach**
J. J. Molina, M. Duvail, J.-F. Dufrêche, and P. Guilbaud
Journal of Physical Chemistry B **115**, 4329–4340 (2011)
- 15. Complexation of Lanthanides(III), Americium(III), and Uranium(VI) with Bitopic N,O Ligands: an Experimental and Theoretical Study**
C. Marie, M. Miguiritchian, D. Guillaumont, A. Tosseng, C. Berthon, P. Guilbaud, M. Duvail, J. Bisson, D. Guillaneux, M. Pipelier, and D. Dubreuil
Inorganic Chemistry **50**, 6557–6566 (2011)
- 16. Accounting for adsorption and desorption in lattice Boltzmann simulations**
M. Levesque, M. Duvail, I. Pagonabarraga, D. Frenkel, and B. Rotenberg
Physical Review E **88**, 013308 (2013)
- 17. Numerical homogenization of electrokinetic equations in porous media using lattice-Boltzmann simulations**
A. Obliger, M. Duvail, M. Jardat, D. Coelho, S. Békri, and B. Rotenberg
Physical Review E **88**, 013019 (2013)
- 18. Mesoscopic modelling of frustration in microemulsions**
M. Duvail, J.-F. Dufrêche, L. Arleth, and T. Zemb
Physical Chemistry and Chemical Physics **15**, 7133 (2013)
- 19. Reverse Aggregates as Adaptive Self-Assembled Systems for Selective Liquid-Liquid Cation Extraction**
T. Zemb, M. Duvail, and J.-F. Dufrêche
Israel Journal of Chemistry **53**, 108–112 (2013)
- 20. Predicting for thermodynamic instabilities in water/oil/surfactant microemulsions: A mesoscopic modelling approach**
M. Duvail, L. Arleth, T. Zemb, and J.-F. Dufrêche
Journal of Chemical Physics **140**, 164711 (2014)
- 21. Modelling of mutual diffusion for associated electrolytes solution: ZnSO_4 and MgSO_4 aqueous solutions**
J.-F. Dufrêche, M. Duvail, B. Siboulet, M. Jardat, and O. Bernard
Molecular Physics **112**, 1405–1417 (2014)
- 22. Recycling metals by controlled transfer of ionic species between complex fluids: en route to "inaics"**
T. Zemb, C. Bauer, P. Bauduin, L. Belloni, C. Déjugnat, O. Diat, V. Dubois, J.-F. Dufrêche, S. Dourdain, M. Duvail, C. Larpent, F. Testard, and S. Pellet-Rostaing
Colloid and Polymer Science **293**, 1–22 (2015)

23. Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions

T.-N. Nguyen, M. Duvail, A. Villard, J. J. Molina, P. Guilbaud, and J.-F. Dufrêche
Journal of Chemical Physics **142**, 024501 (2015)

24. Thermodynamics of Associated Electrolytes in Water: Molecular Dynamics Simulations of Sulfate Solutions

M. Duvail, A. Villard, T.-N. Nguyen, and J.-F. Dufrêche
Journal of Physical Chemistry B **119**, 11184 (2015)

25. How Ion Condensation Occurs at a Charged Surface: a Molecular Dynamics Investigation of the Stern Layer for Water-silica Interfaces

S. Hocine, R. Hartkamp, B. Siboulet, M. Duvail, B. Coasne, P. Turq, and J.-F. Dufrêche
Journal of Physical Chemistry C **120**, 963 (2016)

26. Combined supramolecular and mesoscale modelling of liquid-liquid extraction of rare earth salts

A. Karmakar, M. Duvail, M. Bley, T. Zemb, and J.-F. Dufrêche
Journal of Physical Chemistry, Soumis (2016).

■ **Proceedings et chapitres de livres**

1. A Dynamical Model to Understand Hydration Across the Lanthanide Series: Bridging the Gap between XAS Experiments and Microscopic Structure

M. Duvail, P. Vitorge, P. D'Angelo, and R. Spezia
Actinide-XAS-2008 Workshop Proceedings. Publication of the OECD/Nuclear Energy Agency (2009) pp 101–108

2. Stiff and flexible water-poor microemulsions: disconnected and bicontinuous microstructures, their phase diagrams and scattering properties

M. Duvail, J.-F. Dufrêche, L. Arleth, and Th. Zemb
Colloid and Interface Chemistry for Nanotechnology – Progress in Colloid and Interface Science Series, CRC Press (Published July 23, 2013) pp 503–528

■ **Rapports CEA à diffusion ouverte**

1. Theoretical characterization of Ln³⁺ cation solvation

P. Guilbaud and M. Duvail
ATALANTE 2012 Scientific Highlights, CEA-R-6298, 31–32

2. Multiscale modelling of the extraction process

J.-F. Dufrêche, P. Guilbaud, M. Duvail, and J. Molina
ATALANTE 2012 Scientific Highlights, CEA-R-6298, 32–35

■ Communications scientifiques

■ Présentations orales

Seules les conférences auxquelles j'ai assisté sont mentionnées ici. Ne sont donc pas listées les communications faites par mes co-auteurs dans des conférences auxquelles je n'ai pas participé.

1. **Multiscale modelling of ions in solutions: a challenge for the separation chemistry**
M. Duvail, T.-N. Nguyen, J. J. Molina, Y. S. Chen, S. van Damme, P. Guilbaud, A. Villard, B. Siboulet, O. Bernard, T. Zemb, and J.-F. Dufrêche
34th International Conference on Solution Chemistry, Prague (République Tchèque), 30 août – 3 septembre 2015
2. **Multiscale Modeling of Ions in Solution** (invité)
M. Duvail, T.-N. Nguyen, J.-J. Molina, S. van Damme, Y. Chen, T. Zemb, and J.-F. Dufrêche
Telluride Research Science Center Workshop « Ions in Aqueous Solutions and Molecular Biology : Theory, simulation, modeling », Telluride, CO (Etats-Unis), 7 – 11 juillet 2014
3. **Thermodynamics properties of microemulsions involved in ion separation methods: a mesoscopic modelling approach**
M. Duvail, T. Zemb, L. Arleth, and J.-F. Dufrêche
Thermodynamics Conference, Manchester (Royaume-Uni), 2 – 6 septembre 2013
4. **Scattering of microemulsions and dilution: Effect of stiffness and frustration as compared to Langevin's initial observations**
M. Duvail and T. Zemb
Conférence invitée lors du Jubilé de Dominique Langevin, Orsay (France), juin 2013
5. **Modélisation mésoscopique des microémulsions**
M. Duvail, J.-F. Dufrêche, T. Zemb, L. Arleth, and S. Marčelja
Atelier CFCAM « Modélisation multi-échelle », Paris (France), 14 – 15 février 2013
6. **Multiscale Modeling of Ionic Transport in Charged Clays**
M. Duvail, D. Coelho, S. Békri, and B. Rotenberg
32nd International Conference on Solution Chemistry, La Grande Motte (France), 28 août – 2 septembre 2011
7. **Multiscale Modeling of Ionic Transport in Charged Clays** (invité)
M. Duvail, D. Coelho, S. Békri, and B. Rotenberg
Goldschmidt Conference, Prague (République Tchèque), 15 – 19 août 2011
8. **Modélisation du transfert en milieu poreux : de l'échelle du pore aux propriétés macroscopiques mesurées sur échantillons**
M. Duvail, D. Coelho, S. Békri, and B. Rotenberg
Réunion plénière Groupement de Laboratoires « Transfert », Paris (France), 26 – 27 mai 2011
9. **Lanthanide Salts Concentrated Aqueous Solutions: Structural Characterization**
M. Duvail, A. Ruas, P. Moisy, J.-P. Simonin, O. Bernard, J. Torres, and P. Guilbaud
Very Heavy Metals 2009, Canet en Roussillon (France), 27 mai – 1er juin 2009
10. **Polarizable La³⁺ – water interaction potentials for the molecular dynamics**
M. Duvail, R. Spezia, P. Vitorge, and T. Cartailleur
Atelier « Champs de force moléculaire et biomoléculaire de nouvelle génération (CFBio) », Evry (France), 14 – 16 mai 2007

■ Affiches scientifiques

- 1. Microemulsions: a new model for organic phases involved in ion separation methods**
M. Duvail, J.-F. Dufrêche, and T. Zemb
Emulsification : Modélisation, Technologies et Applications, Lyon (France), 19 – 21 novembre 2012
- 2. Molecular Dynamics Simulations of Lanthanide(III) Salts in Aqueous and Organic Solutions**
M. Duvail, P. Guilbaud, J.-P. Simonin, P. Moisy
Journée sur l'utilisation de la thermodynamique moléculaire en Génie des Procédés, Institut Français du Pétrole, Rueil-Malmaison (France), 7 janvier 2010
- 3. Molecular Dynamics Simulations of Concentrated Aqueous Solutions of Lanthanide(III) Salts**
M. Duvail and P. Guilbaud
XIe Journées Nationales de Radiochimie et Chimie Nucléaire, Strasbourg (France), 8 – 9 septembre 2008
- 4. Hydration of La^{3+} by Molecular Dynamics Simulations using Explicit Polarization**
M. Duvail, R. Spezia, P. Vitorge, and T. Cartailier
Computational Conference of Physics 2007, Bruxelles (Belgique), 5 – 8 septembre 2007
- 5. Hydration of Ion La^{3+} , a Molecular Dynamics study**
M. Duvail, M. Souaille, P. Vitorge, and T. Cartailier
Collaborative Computational Project 5 – The Computer Simulation of Condensed Phases (CCP5) Summer School, Cardiff (Royaume-Uni), 17 – 25 juillet 2006

■ Vidéos scientifiques

- 1. Modélisation mésoscopique des instabilités de phase dans le cas de l'hydrométallurgie**
M. Duvail, J.-F. Dufrêche, and T. Zemb
Diffusion sur le mur d'images du CEA Saclay, 2013

Table des matières

Curriculum Vitae	i
Expérience professionnelle et Formation	i
Activités de recherche	ii
Activités d'enseignement	iii
Encadrements	iii
Responsabilités administratives	iv
Collaborations	iv
Contrats de recherche	v
Liste des publications	vi
Communications scientifiques	ix
Avant-Propos	1
Parcours scientifique	1
Activités de recherche	2
Activités de recherche	5
1 Résumé des travaux de thèse	5
1.1 Développement du champ de force polarisable pour La^{3+}	6
1.2 Extension du champ de force à la série des Ln^{3+}	10
1.3 Conclusions	13
Références	13
2 Développement de champs de force polarisables	17
2.1 Champs de force pour la série des An^{3+}	18
2.2 Champs de force polarisables pour les solutions aqueuses concentrées en électrolytes	19
2.3 Champs de force pour la description des solutés en phase organique	22
2.4 Conclusions	24
Références	24

3 Propriétés thermodynamiques des ions en phase aqueuse	27
3.1 Approche phénoménologique	28
3.2 Approche « gros grains »	31
3.2.1 Cas des électrolytes simples	33
3.2.2 Cas des électrolytes moléculaires	34
3.3 Conclusions	36
Références	36
4 Description multi-échelle des phases organiques	39
4.1 Approche mésoscopique pour décrire les phases organiques	40
4.1.1 Théorie des microémulsions	41
4.1.2 Propriétés structurales et thermodynamiques des microémulsions	43
4.2 Description de la phase organique à l'échelle moléculaire	46
4.2.1 Propriétés élastiques des micelles	48
4.2.2 Stabilité des micelles	49
4.3 Conclusions	50
Références	50
5 Modélisation du transport d'électrolytes en milieux confinés	53
5.1 Propriétés de transport des ions dans des argiles chargées	54
5.1.1 Diffusion des ions au sein des canaux interporaux	57
5.1.2 Propriétés de transfert des ions à l'échelle du réseau de pores	59
5.2 Phénomènes de sorption des ions au voisinage de surfaces chargées	60
5.3 Conclusions	62
Références	62
6 Projet de recherche	65
6.1 Modélisation pour le recyclage des terres rares	66
6.1.1 Phase organique : des microémulsions aux micelles inverses	66
6.1.2 Prise en compte de la présence d'espèces chargées dans le modèle des microémulsions	69
6.1.3 Modélisation des mélanges d'électrolytes en phase aqueuse	71
6.2 Mécanismes d'extraction de métaux d'intérêt en milieux usuels et non usuels	76
6.3 Dynamique des fluides aluminosilicatés	82
Conclusion générale	87
Annexes	89
A Publications significatives	89
A.1. Pair interaction potentials with explicit polarization for molecular dynamics simulations of La^{3+} in bulk water (J. Chem. Phys. 127, 034503 (2007))	91
A.2. Molecular Dynamics Studies of Concentrated Binary Aqueous Solutions of Lanthanide Salts : Structures and Exchange Dynamics (Inorg. Chem. 49, 519 (2010))	103
A.3. Accounting for adsorption and desorption in lattice Boltzmann simulations (Phys. Rev. E 88, 013308 (2013))	115

A.4. Predicting for thermodynamic instabilities in water/oil/surfactant microemulsions : A mesoscopic modelling approach (J. Chem. Phys. 140, 164711 (2014))	121
A.5. Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions (J. Chem. Phys. 142, 024501 (2015))	133

Liste des figures

1.1	Agrégats $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ dans la géométrie antiprisme à base carrée (D_{4d}) et $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ dans la géométrie prisme trigonal tricoiffe (D_{3h}).	6
1.2	Energie totale interne calculée par le modèle polarisable Buck6 en fonction de l'énergie totale calculée par calculs <i>ab initio</i> (PM2) pour différents agrégats $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ ($n = 1 - 24$).	8
1.3	Spectre d'absorption de rayons X du seuil K du lanthane et signaux EXAFS calculés à partir des simulations de dynamique moléculaire avec le potentiel d'interaction Buck6 et obtenu expérimentalement.	9
1.4	Distances $\text{La}^{3+} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ en fonction du temps de simulation montrant un échange entre deux molécules d'eau.	10
1.5	Variations de la distance Ln-O et du nombre de coordination en première sphère de coordination au sein de la série des lanthanides.	11
1.6	Schéma simplifié expliquant le passage de $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ (TTP) à $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ (SAP).	12
2.1	Schéma simplifié expliquant l'analogie entre les séries des Ln^{3+} et des An^{3+}	19
2.2	Vues instantanées issues de simulations de dynamique moléculaire présentant les différentes configurations obtenues pour la paire $\text{Nd}^{3+} - \text{Cl}^-$: CIP, SSIP et SIP.	21
2.3	Vues instantanées issues de simulations de dynamique moléculaire montrant la coordination de NO_3^- dans la première sphère de Eu^{3+} en fonction du solvant : dans l'eau, dans le méthanol et dans l'octanol.	22
2.4	Vues instantanées issues de simulations de dynamique moléculaire montrant la complexation de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ avec une terpyridinediamide dans le méthanol et l'eau.	23
3.1	Schémas représentant l'approche BiMSA.	29
3.2	Variation du coefficient osmotique en fonction de la racine carrée de la molalité déterminée pour les chlorure, perchlorate et nitrate de néodyme Nd^{3+} et dysprosium Dy^{3+}	30
3.3	Schéma illustrant le couplage entre les modélisations moléculaire et mésoscopique utilisé pour la description des propriétés thermodynamiques des électrolytes en solution.	32
3.4	Variation du coefficient osmotique en fonction de la racine carrée de la concentration déterminé expérimentalement et calculés par simulations Monte Carlo pour LaCl_3 , NdCl_3 , EuCl_3 , DyCl_3 et LuCl_3	33

3.5	Variations des coefficients osmotiques au niveau MM en fonction de la racine carrée de la molalité déterminés expérimentalement et calculés par l’approche AMSA pour UO_2Cl_2 , $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$	35
3.6	Schéma représentant les distances et les angles utilisés pour les calculs des potentiels en fonction de la distance et de l’angle, Potentiel McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ $V_{\text{UCI}}^{\text{MM}}(r, \theta)$ calculé en fonction de la distance r et de l’angle θ et Evolution de la constante d’association déterminée à partir du potentiel effectif MM $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ à dilution infinie en fonction de la distance et de l’angle.	36
4.1	Représentation des phases organiques impliquées dans les procédés d’extraction liquide-liquide dans lesquelles se trouvent des domaines aqueux représentant les agrégats contenant les métaux stratégiques valorisables.	40
4.2	Schéma représentant la géométrie du film de surfactant en fonction de la valeur du paramètre d’empilement p	42
4.3	Evolution de la distance caractéristique des microémulsions calculées en fonction de la teneur en eau dans le système et du paramètre d’empilement spontané.	44
4.4	Représentations tridimensionnelles de microémulsions et fonctions de diffusion associées.	45
4.5	Vue instantanée issue de simulations de dynamique moléculaire effectuées dans l’heptane représentant une micelle inverse composée de 4 DMDOHEMA, 4 molécules d’eau et un sel $\text{La}(\text{NO}_3)_3$	47
4.6	Profils d’énergie libre calculés en solvants continu et explicite en fonction de la courbure c et du paramètre d’empilement p	48
4.7	Variations en fonction du nombre de molécules d’eau dans la micelle de la constante d’association K_0 et de l’énergie libre de l’agrégat ΔG	49
5.1	Représentation schématique des différentes méthodes de simulation employées pour modéliser le transport de solutés dans les matériaux mésoporeux.	54
5.2	Schémas représentant le « Pore Network Model » et la cellule unité dans le cas d’une approche stochastique et déterministe.	55
5.3	Schéma représentant un échantillon numérique d’argile où les pores sont reliés entre eux par des canaux.	57
5.4	Comparaison des pressions capillaires obtenues expérimentalement par injection de mercure et calculées à partir du PNM et Pore Network Model permettant de retrouver la courbe expérimentale de pressions capillaires.	59
5.5	Variations du coefficient de diffusion effectif de Na^+ en fonction de la concentration et du taux de condensation d’ions à la surface f_c pour différentes valeurs de charge surfacique totale : -0,8, -0,94 et -1,25 e nm ⁻²	60
5.6	Variations du coefficient de diffusion d’un traceur $D(t)$ normalisé par le coefficient de diffusion dans l’eau <i>bulk</i> D_b en fonction du temps (unités réduites) calculées à partir de simulations de type « Lattice Boltzmann » pour différentes quantités d’ions sorbés à la surface.	61
5.7	Potentiels McMillan-Mayer entre Li^+ et Cs^+ et un atome d’oxygène de la surface de silice et Variations des constantes d’adsorption sur une surface de silice mésoporeuse chargée en fonction du nombre de silanols à la surface calculées à partir de simulations de dynamique moléculaire pour Li^+ et Cs^+	62

6.1	Schéma représentant la sélectivité entre deux ions lors du procédé d'extraction liquide-liquide.	66
6.2	Variation de l'énergie libre d'extraction apparente en fonction de l'énergie libre de complexation calculée pour une molalité en électrolytes support de 3 mol kg^{-1} et une concentration en extractant de 1 mol L^{-1} en phase organique.	68
6.3	Evolutions de paramètres de Helfrich : κ , κH_0 et $\bar{\kappa}$ en fonction de de la fraction volumique de surfactant ϕ_s pour différentes concentrations en sels (issues de la Ref. [12]).	70
6.4	Vue instantanée issue de simulations de dynamique moléculaire représentant le sel $\text{Eu}(\text{SO}_4)(\text{NO}_3)$ en phase aqueuse à dilution infinie et Evolutions des constantes d'association calculées pour les systèmes $\text{Eu}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$ et $(\text{EuNO}_3)^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ en fonction de la distance $\text{Eu}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$	72
6.5	Vues instantanées issues de simulations de dynamique moléculaire représentant les complexes $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3(\text{TOA})_4$ et $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OPA})_2$ dans l'heptane.	77
6.6	Quelques liquides ioniques les plus couramment utilisés (issue de la Ref. [11]).	78
6.7	Schéma représentant les paramètres de formulation impliqués dans le processus de gélification des géopolymères.	82
6.8	Vue instantanée issue de simulations de dynamique moléculaire d'un ion $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ dans une solution de NaOH à 3 mol L^{-1} et Evolutions des spectres SWAS en fonction de la teneur en SiO_2 dans la solution.	83

Liste des abréviations et des sigles

AMEX	AMine EXtraction
AMSA	Associated Mean Spherical Approximation
BiMSA	Binding Mean Spherical Approximation
BTP	Bicaped Trigonal Prism
Buck6	6-exponential Buckingham
CIP	Contact Ion Pair
CLMD	Classical Molecular Dynamics
CN	Coordination Number
DAPEX	DiAlkylPhosphoric acid EXtraction
DFT	Density Functional Theory
DIAMEX	DIAMide EXtraction
DLS	Dynamic Light Scattering
DMDOHEMA	N,N'-diméthyl N,N'-dioctyl hexyl oxyéthyl malonamide
DRX	Diffraction de Rayons-X
EXAFS	Extended X-Ray Absorption Fine Structure
Exp	Exponential
GRF	Gaussian Random Fields
HDEHP	acide di(2-éthylexyl)phosphorique
HNC	hypernetted-chain
LBE	Lattice-Botzmann Electrokinetics
LJ	Lennard-Jones
LR	Long-Range
MC	Monte Carlo
MKPS	McKay-Perring Simplifié
MM	McMillan-Mayer

MP2 second-order Møller-Plesset perturbation
MSA Mean Spherical Approximation
OPA Oxydes d'Amino-Phosphine
OPLS Optimized Potentials for Liquid Simulations
PMF Potentials of Mean Force
PNM Pore Network Model
PNP Poisson-Nernst-Planck
PUREX Plutonium and Uranium Refining by EXtraction
RESP Restricted Electrostatic Potential
SANS Small-Angle Neutron Scattering
SAP Square AntiPrism
SAXS Small-Angle X-ray Scattering
SIP Solvent separated Ion Pair
SR Short-Range
SSIP Solvent Shared Ion Pair
SWAXS Small Wide-Angle X-ray Scattering
TBP tri-n-butylphosphate
TF Tosi-Fumi
TOA n-Tri Octyl Amine
TPH Total Petroleum Hydrocarbons
TTP Tricapped Trigonal Prism
ZSR Zdanovskii Stokes Robinson

Avant-Propos

■ Parcours scientifique

Physico-chimiste de formation, j'ai effectué une licence et une maîtrise de Physico-Chimie Moléculaire à l'Université Paris Sud 11. A la suite de cette formation, j'ai obtenu mon D.E.A. (Master 2) en Chimie, Radiochimie et Radioactivité à l'Université Paris Sud 11 en 2004. Au cours de mon stage de D.E.A., effectué en collaboration entre Electricité de France (EDF Les Renardières) et l'Ecole des Mines de Fontainebleau et dont le sujet traitait de la *Modélisation des Circuits de Refroidissement d'une Centrale de type REP*, j'ai eu l'occasion de découvrir le domaine de la modélisation.

C'est donc, naturellement, que je me suis orientée vers une thèse de doctorat en modélisation, en changeant néanmoins d'échelle de description, dans la mesure où mon sujet de thèse était basé sur une modélisation à l'échelle moléculaire pour décrire les propriétés d'hydratation des lanthanides(III) par simulations de dynamique moléculaire. Ce sujet, intitulé « **Etude des trications lanthanide en solution aqueuse par dynamique moléculaire** » et dirigé par Pr. Thierry Cartailier, entrainait dans le cadre d'une collaboration entre le Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE – UMR 8587, Université d'Evry Val d'Essonne / CEA) et le Commissariat à l'Energie Atomique (CEA) de Saclay. Le 30 novembre 2007, j'ai obtenu le grade de docteur en chimie de l'Université Paris Sud 11 avec la mention très honorable et les félicitations orales du jury.

■ Activités de recherche

Après ma thèse, j'ai pu élargir mes compétences en modélisation en effectuant deux stages post-doctoraux, l'un dans le domaine de la modélisation multi-échelle pour la détermination des propriétés thermodynamiques d'électrolytes en solution aqueuse, et l'autre dans le domaine de la modélisation mésoscopique du transfert de solutés au sein d'argiles mésoporeuses chargées.

Au cours de mon premier stage post-doctoral (2008 – 2010), effectué au Département de Radio-Chimie et Procédés du CEA Marcoule portant essentiellement sur des mises en œuvre de techniques de modélisation multi-échelles pour la description des propriétés thermodynamiques des ions en solutions à partir d'une base moléculaire (dynamique moléculaire classique), j'ai acquis des connaissances dans le domaine des électrolytes en solution et j'ai également pu mettre en œuvre une procédure de passage d'échelle de modélisation (*coarse-graining* ou « gros grains »).

A la suite de ce premier stage, j'ai effectué un second stage post-doctoral (2010 – 2011) au Laboratoire PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux PHENIX^c (UMR 8234) financé par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA), en collaboration avec le Département de Chimie de l'Université de Cambridge (Royaume-Uni) et l'IFPEN. Je me suis ici intéressée au transport d'ions en milieu poreux par l'utilisation de méthodes couplant des simulations à l'échelle mésoscopique sur réseaux (de type Lattice-Boltzmann) à de la modélisation à l'échelle macroscopique de type « Pore Network Modeling ».

En novembre 2011, je rejoins la Direction de la Recherche Fondamentale DRF (anciennement Direction des Sciences de la Matière DSM) du CEA à Marcoule en tant que chercheur à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule au sein du Laboratoire de Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique. Depuis mon arrivée à l'ICSM, j'ai mis en œuvre différentes techniques de modélisation multi-échelles pour la caractérisation :

- des microémulsions,
- des phases organiques impliquées dans les méthodes de séparation poussée des ions,
- des propriétés thermodynamiques d'électrolytes en solution.

Le contenu de ce mémoire est donc centré autour du développement et de l'utilisation de méthodes de modélisation multi-échelles différentes pour la description des propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des ions en solutions aqueuses et organiques et en milieu confiné. Pour cela, j'ai développé différentes techniques de modélisation allant de l'échelle moléculaire par des calculs *ab initio* et des simulations de dynamique moléculaire (classique et quantique) vers l'échelle macroscopique, en passant par l'échelle mésoscopique (simulations sur réseaux de type Lattice-Boltzmann et « gros grains »).

Dans la suite de mon manuscrit, un résumé de l'ensemble de mes activités de recherche par thématique est présenté, de la modélisation à l'échelle moléculaire vers la modélisation à l'échelle macroscopique, afin de mettre en évidence les différents passages d'échelle. Enfin, plusieurs projets

c. Anciennement Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques (PECSA)

de recherche à court et long termes sont proposés en se focalisant sur la compréhension des phénomènes intervenant aux interfaces (liquide – liquide et solide – liquide) pour la description de :

- l'extraction liquide – liquide dans une optique de valorisation de métaux d'intérêt (tels que les lanthanides et l'uranyle),
- la transition sol-gel dans une optique d'optimisation des procédés de formulation impliqués dans le domaine des fluides aluminosilicatés.

Chapitre 1

Etude des trications lanthanide en solution aqueuse par dynamique moléculaire

(Résumé des travaux de thèse, octobre 2004 – octobre 2007)

Doctorat de l'Université Paris Sud 11

Laboratoire d'Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE), UMR 8587, Université d'Evry Val d'Essonne

Directeur de thèse : Pr. Thierry Cartailier (Université d'Evry Val d'Essonne)

Co-encadrants : Dr. P. Vitorge (CEA Saclay) et Dr. R. Spezia (CNRS)

Collaboration : Pr. P. D'Angelo (Sapienza, Università di Roma, Italie)

Mon sujet de thèse s'inscrivait dans le contexte de gestion des déchets radioactifs en vue d'un stockage géologique profond. Ces déchets radioactifs étant essentiellement des radionucléides issus du cycle du combustible, tels que les isotopes radioactifs des actinides responsables de la radioactivité potentielle à long terme des déchets de haute activité (e.g., Pu^{3+} , Am^{3+} et Cm^{3+}), l'étude de leur comportement en milieu naturel revêt un caractère crucial. Du fait de l'analogie chimique entre les actinides (An^{3+}) et les lanthanides (Ln^{3+}) quand ils sont au même degré d'oxydation, +3, l'étude des propriétés de solvation des Ln^{3+} est une première étape vers la compréhension des propriétés de solvation et de transport des An^{3+} en milieu géologique. Dans l'optique d'obtenir une représentation réaliste du comportement de tels cations en solution aqueuse et grâce au développement technologique et numérique actuel, les méthodes numériques s'avèrent être une technique de choix pour rendre compte de telles propriétés, les rendant aujourd'hui complémentaires des méthodes expérimentales.

Mes travaux de thèse reposaient sur le développement de champs de force polarisables pour modéliser les propriétés d'hydratation des lanthanides Ln^{3+} par simulations de dynamique moléculaire

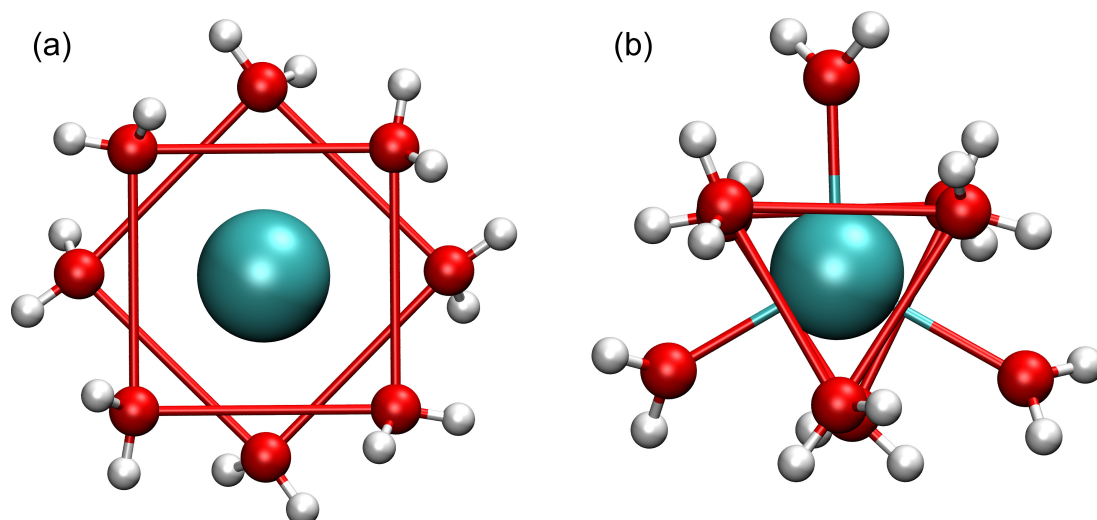


FIGURE 1.1 – Agrégats (a) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ dans la géométrie antiprisme à base carrée (D_{4d}) utilisé pour le paramétrage du champ de force polarisable de La^{3+} à partir de calculs *ab initio* et (b) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ dans la géométrie prisme trigonal tricoiffe (D_{3h}) calculé par simulations de dynamique moléculaire classique.

classique en tenant compte explicitement de la polarisation.

■ Développement du champ de force polarisable pour le premier lanthanide de la série, La^{3+}

L'objectif premier de ma thèse était le développement d'un champ de force polarisable pour décrire le premier des cations lanthanides, le lanthane La^{3+} , en phase aqueuse, et plus précisément dans l'eau pure (sans contre ions). Il avait été démontré dans le passé que la prise en compte explicite de la polarisation était cruciale pour décrire correctement les propriétés d'hydratation des lanthanides au degré d'oxydation +3 par simulations de dynamique moléculaire [1, 2]. Plusieurs méthodes pour développer un champ de force existent, e.g., à partir de calculs de chimie quantique ou par ajustement des propriétés structurales et/ou thermodynamiques, le choix dépendant entièrement du modélisateur, tout comme la forme du potentiel. Dans la mesure où nous voulions développer un champ de force polarisable à partir de calculs *ab initio*, nous nous sommes d'abord intéressés au lanthane La^{3+} , celui-ci étant le premier cation de la série des lanthanides au degré d'oxydation +3 possédant, par conséquent, une configuration électronique à couche fermée sans électrons f ($[\text{Xe}] 5d^0 6s^0 4f^0$), ce qui simplifie nettement les calculs *ab initio*.

Le premier champ de force polarisable que j'ai développé pour simuler le comportement du lanthane dans l'eau a été établi à partir de calculs *ab initio* effectués sur un agrégat composé de huit molécules d'eau, *i.e.*, $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, ceci permettant de prendre en compte les effets à n -corps notamment liés aux interactions entre les molécules d'eau dans l'agrégat (Fig. 1.1.a). Le potentiel d'interaction $\text{La}^{3+} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ a été calculé avec GAUSSIAN98 [3] au niveau de calcul MP2 (second-order Møller-Plesset perturbation) en faisant varier la distance $\text{La}^{3+} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, cette distance étant la même

pour les huit distances dans l'agrégat. Une fois l'énergie totale de l'agrégat connue en fonction de la distance $\text{La}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$, la seconde étape consistait alors à reproduire au mieux cette énergie en l'ajustant par la bonne forme analytique.

Le code de dynamique moléculaire classique utilisé au cours de ma thèse était le code MDVRY [4] développé au sein du Laboratoire Analyses et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement (LAMBE UMR 8587) où j'ai effectué ma thèse. L'avantage de ce code de dynamique moléculaire classique réside dans le fait que différentes formes analytiques peuvent être utilisées pour décrire les interactions entre les atomes/molécules. Revenons tout d'abord sur l'énergie totale du système modélisé par dynamique moléculaire. Elle se décompose en une somme de différents termes :

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{elec}} + V_{\text{O-O}}^{\text{LJ}} + V_{\text{La-O}}, \quad (1.1)$$

où V_{elec} est l'énergie électrostatique composée de termes d'énergie d'interaction charge-charge (coulombien), charge-dipôle et dipôle-dipôle

$$V_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j;i \neq j} \left[\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}^3} (-q_i \mathbf{p}_j + q_j \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{p}_i \cdot \overline{\overline{\mathbf{T}}}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \right] + \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\overline{\overline{\alpha}}_i)^{-1} \cdot \mathbf{p}_i, \quad (1.2)$$

avec

$$\overline{\overline{\mathbf{T}}}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\overline{\overline{\mathbf{1}}} - 3 \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right). \quad (1.3)$$

Suivant le modèle de dipôles induits introduit par Thole [5], chaque atome i possède une charge fixe q_i et un dipôle induit \mathbf{p}_i associés au tenseur de polarisabilité atomique $\overline{\overline{\alpha}}_i$ et l'énergie de polarisation s'écrit $1/2 \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\overline{\overline{\alpha}}_i)^{-1} \cdot \mathbf{p}_i$.

L'énergie d'interaction entre les molécules d'eau ($\text{O}_{\text{H}_2\text{O}} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$) était décrite par un potentiel 12-6 de Lennard-Jones (LJ)

$$V_{\text{O-O}}^{\text{LJ}} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (1.4)$$

Les molécules d'eau étaient décrites par le modèle d'eau polarisable TIP3P/P [6] développé au cours de ma thèse à partir du modèle d'eau non polarisable TIP3P [7]. En effet, dans la mesure où la polarisation était explicitement prise en compte, nous avons dû modifier les charges partielles atomiques sur $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ et $\text{H}_{\text{H}_2\text{O}}$, ainsi que les paramètres LJ, pour éviter de surestimer le moment dipolaire de l'eau. Connaissant donc le terme électrostatique, le potentiel d'interaction entre les molécules et l'énergie totale de l'agrégat (obtenue par calculs *ab initio*), la seule inconnue restante dans l'équation de l'énergie totale (Eq. 1.1) était donc le terme représentant les interactions entre La^{3+} et les molécules d'eau. Il appartenait alors de trouver la forme analytique la plus judicieuse pour décrire cette interaction. Nous avons donc utilisé différentes formes de potentiels afin de déterminer la forme analytique la plus pertinente :

- un potentiel Exponentiel (Exp) composé uniquement d'un terme répulsif

$$V_{ij}^{\text{Exp}} = A_{ij}^{\text{Exp}} \exp \left(-B_{ij}^{\text{Exp}} r_{ij} \right), \quad (1.5)$$

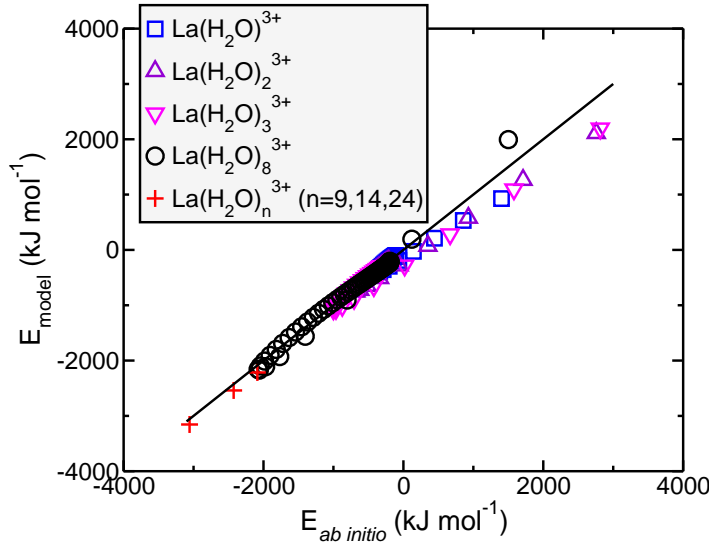


FIGURE 1.2 – Energie totale interne calculée par le modèle polarisable Buck6 en fonction de l'énergie totale calculée par calculs *ab initio* (PM2) pour différents agrégats $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ ($n = 1 - 24$).

- un potentiel de Buckingham (Buck6) composé d'un terme exponentiel répulsif et d'un terme attractif en $1/r^6$

$$V_{ij}^{\text{Buck6}} = A_{ij}^{\text{Buck6}} \exp(-B_{ij}^{\text{Buck6}} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{\text{Buck6}}}{r_{ij}^6}, \quad (1.6)$$

- un potentiel de Tosi-Fumi (TF) composé d'un terme exponentiel répulsif et de termes attractifs en $1/r^6$, $1/r^8$ et $1/r^{10}$

$$V_{ij}^{\text{TF}} = A_{ij}^{\text{TF}} \exp(-B_{ij}^{\text{TF}} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{\text{TF}}}{r_{ij}^6} - \frac{C_{8,ij}^{\text{TF}}}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10,ij}^{\text{TF}}}{r_{ij}^{10}}. \quad (1.7)$$

Cette étude a montré que le potentiel Buck6 était le potentiel le plus approprié pour décrire correctement les propriétés d'hydratation de La^{3+} , bien que les deux autres potentiels développés (Exp et TF) permettaient également d'obtenir des résultats en accord avec les propriétés d'hydratation de La^{3+} disponibles dans la littérature. Nous avons ainsi obtenu un très bon recouvrement entre les énergies totales calculées par notre modèle (Buck6) et par calculs *ab initio* (Fig. 1.2).

Des simulations de dynamique moléculaire classique d'un cation La^{3+} dans une boîte d'eau effectuées en tenant compte explicitement de la polarisation et en utilisant ce potentiel, ont montré que le potentiel de Buckingham permettait d'obtenir les propriétés structurales et dynamiques d'hydratation de La^{3+} en très bon accord avec les données théoriques [8–10] et expérimentales déterminées par EXAFS [11–14] et DRX [15–17] disponibles dans la littérature, c'est-à-dire 9,02 molécules d'eau à 2,52 Å avec un temps de résidence moyen dans sa première sphère de coordination de l'ordre de la nanoseconde. Cette étude nous a également permis de mettre en lumière que l'utilisation explicite de la polarisation était nécessaire pour décrire correctement les propriétés d'hydratation de La^{3+} . Ceci s'explique par le fait que, dans le cas de l'utilisation de champs de force polarisables, les effets à n -corps sont directement pris en compte, et notamment les interactions $\text{H}_2\text{O} - \text{H}_2\text{O}$.

D'un point de vue structural, nos résultats théoriques ont été confortés par des mesures EXAFS. Grâce à une collaboration avec Pr. P. D'Angelo (Università di Roma La Sapienza), nous avons pu comparer les spectres EXAFS calculés à partir des simulations de dynamique moléculaire à ceux

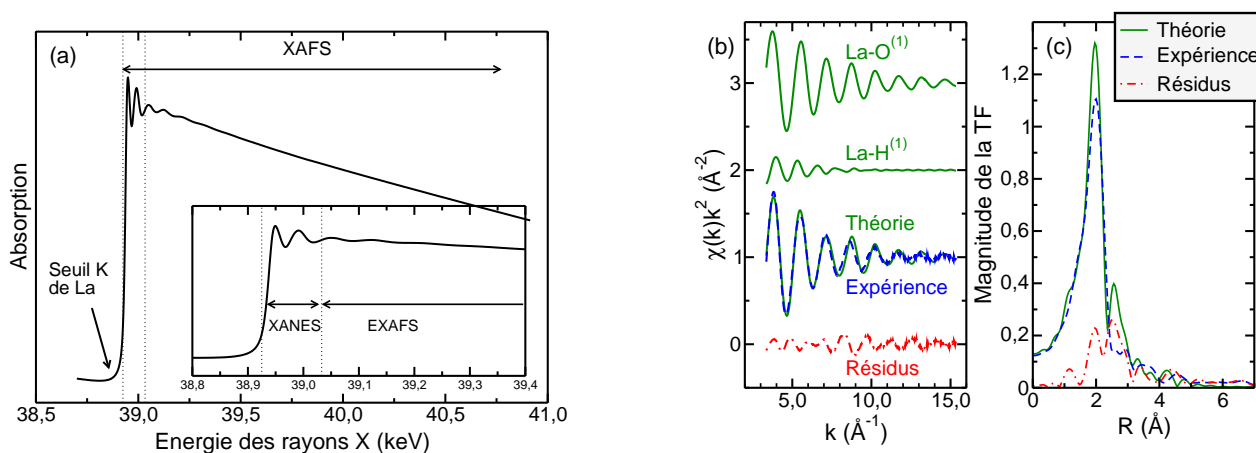


FIGURE 1.3 – (a) Spectre d’absorption de rayons X du seuil K du lanthane. (b) Signaux EXAFS calculés à partir des simulations de dynamique moléculaire avec le potentiel d’interaction Buck6 (trait plein) et obtenu expérimentalement (tirets). Le signal résiduel est également montré (traits mixtes). (c) Transformées de Fourier du signal calculé (trait plein), expérimentale (tirets) et résiduelle (traits mixtes).

obtenus expérimentalement [18]. En effet, la relation entre le signal EXAFS $\chi(k)$ et la structure locale est calculée à partir des fonctions de distribution radiales. Ce signal s’exprime alors de la façon suivante

$$\chi(k) = \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 g(r) A(k, r) \sin [2kr + \phi(k, r)], \quad (1.8)$$

où $A(k)$ et $\phi(k, r)$ représentent, respectivement, l’amplitude et la phase du signal, ρ la densité des atomes diffusés et $g(r)$ est la fonction de distribution radiale. Les signaux EXAFS peuvent ainsi être reconstruits théoriquement à partir des fonctions de distribution radiale La-O et La-H calculées par simulations de dynamique moléculaire à l’aide du programme GNXAS [19] (Fig. 1.3). Cette étude couplée entre expériences et théorie nous a permis d’identifier clairement deux distances différentes entre La^{3+} et H_2O correspondant à deux populations différentes de molécules d’eau dans la première sphère de coordination de La^{3+} . En effet, la géométrie de $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ correspond à une géométrie D_{3h} de type Prisme Trigonal Tricoiffé (TTP)^a (Fig. 1.1.b), ce qui implique que les distances calculées avec les molécules d’eau se trouvant dans le plan médian du prisme (3 molécules d’eau « tricoiffées ») sont légèrement plus grandes (2,58 Å) que celles calculées avec les molécules dans le prisme (2,50 Å).

D’un point de vue dynamique, cette étude nous a également permis de proposer un mécanisme d’échange concerté des molécules d’eau entre la première sphère et la deuxième sphère d’hydratation de La^{3+} montrant que celui-ci se produisait par la formation d’un complexe composé de dix molécules dans la première sphère de La^{3+} et s’effectuait au niveau des molécules d’eau se trouvant dans le plan médian du prisme (Fig. 1.4). La dynamique d’échange des molécules au sein de la première sphère de coordination de La^{3+} trouve donc son origine dans la géométrie même du complexe $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$, c’est-à-dire de type Prisme Trigonal Tricoiffé. En effet, dans la mesure où, comme nous l’avons mis en évidence d’un point de vue structural, les trois molécules d’eau se trouvant dans le

a. de l’anglais « Tricapped Trigonal Prism »

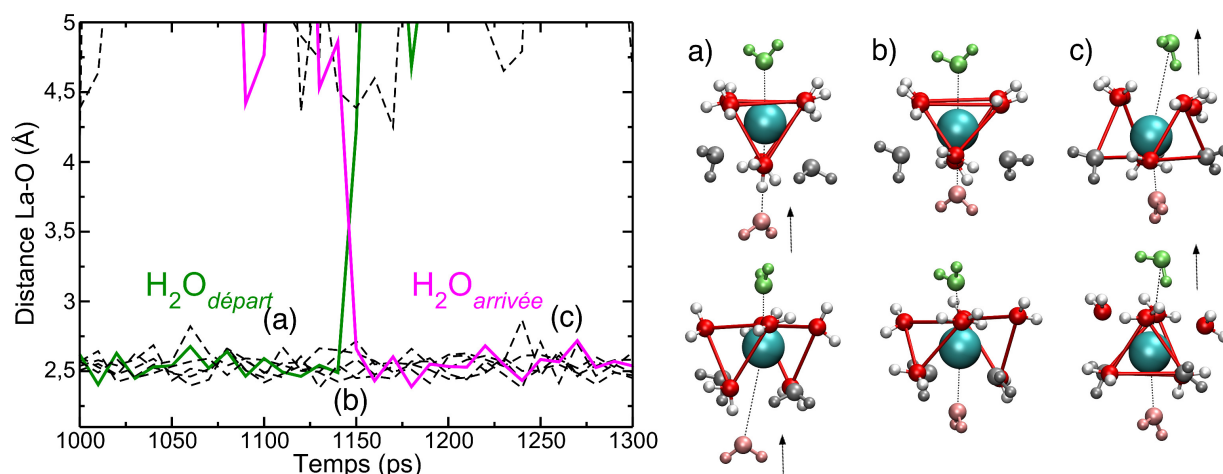


FIGURE 1.4 – Distances $\text{La}^{3+} - \text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ en fonction du temps de simulation montrant un échange entre deux molécules d'eau (représentées en vert et rose) : (a) avant, (b) pendant et (c) après l'échange.

plan médian du prisme sont plus éloignées de La^{3+} , elles sont par conséquent plus mobiles.

Il apparaissait donc, à travers cette étude, qu'un champ de force relativement simple, composé uniquement, outre les termes électrostatiques, d'un terme répulsif exponentiel et d'un terme de dispersion en $1/r^6$, permettait de décrire correctement les propriétés d'hydratation de La^{3+} en phase aqueuse. Cette simplicité dans la forme du potentiel nous a permis, par la suite, de pouvoir assez facilement extrapoler ce champ de force à la série complète des lanthanides en considérant, bien évidemment, les paramètres physiques pertinents qui évoluent dans la série des lanthanides.

■ Extension du champ de force à la série des lanthanides Ln^{3+}

Il est vrai que pour le paramétrage des potentiels d'interaction entre les lanthanides Ln^{3+} et l'eau, nous aurions pu utiliser la même démarche que celle développée pour le paramétrage du champ de force $\text{La}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$, c'est-à-dire effectuer de nouveau un paramétrage à partir de calculs *ab initio*. Cependant, bien que les calculs *ab initio* soient plus aisés pour les configurations électroniques à couche fermée (La^{3+} et Lu^{3+} : $[\text{Xe}] 5d^0 6s^0 4f^{14}$), il n'en est pas de même pour les configurations électroniques à couche ouverte (de Ce^{3+} à Yb^{3+}). Dans ce contexte, nous avons choisi de déterminer les paramètres $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ de la série des lanthanides directement à partir de ceux définis pour l'interaction $\text{La}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$. Il était donc nécessaire de trouver le(s) paramètre(s) physico-chimique(s) pertinent(s) variant au sein de la série des lanthanides et ayant une influence sur les interactions. Par le passé, Kowall *et al.* [1, 20] et Miyakawa *et al.* [21] avaient montré, qu'au sein de la série des lanthanides, les énergies d'interaction $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ étaient du même ordre de grandeur et translatées les unes des autres de la différence de rayons ioniques. Partant de cette idée, nous avons décidé d'introduire la variation des rayons ioniques dans la série des lanthanides dans les paramètres d'interaction $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$. La variation des rayons ioniques a été prise en compte dans les paramètres du potentiel de Buckingham dépendant de la distance r entre le lanthanide et l'eau, c'est-à-dire les paramètres $B_{\text{LnO}}^{\text{Buck6}}$ et

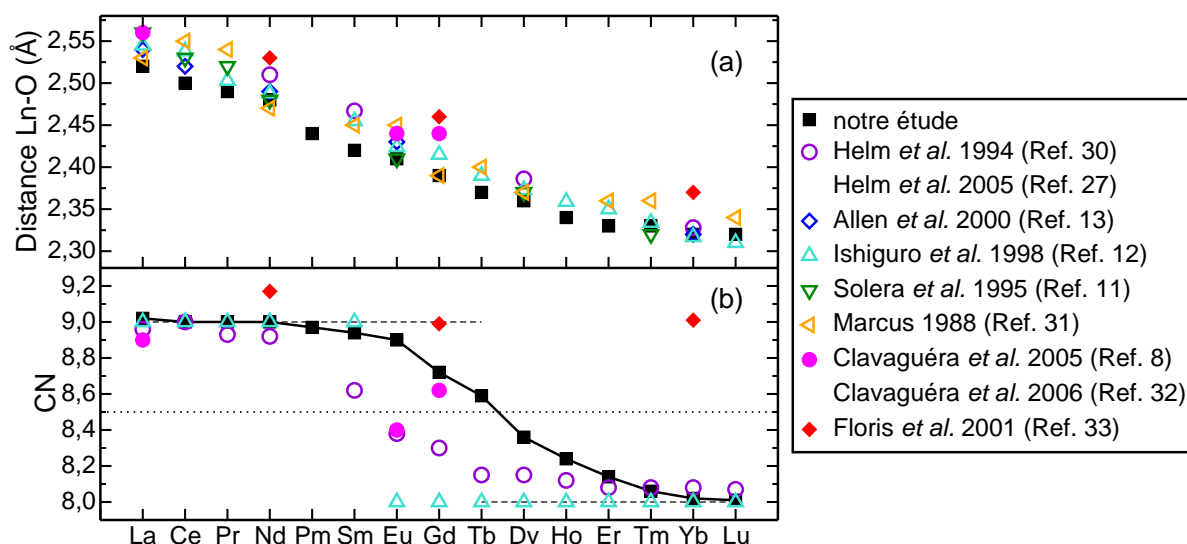


FIGURE 1.5 – Variations (a) de la distance Ln-O et (b) du nombre de coordination en première sphère de coordination au sein de la série des lanthanides comparée aux données expérimentales (symboles ouverts) et théoriques (symboles fermés) issues de la littérature.

$C_{6, \text{LnO}}^{\text{Buck6}}$ [22] :

$$B_{\text{LnO}}^{\text{Buck6}} = B_{\text{LaO}}^{\text{Buck6}} + k_B \Delta r \quad (1.9)$$

et

$$C_{\text{LnO}}^{\text{Buck6}} = C_{\text{LaO}}^{\text{Buck6}} - k_{C_6} \Delta r, \quad (1.10)$$

où Δr correspond à la différence de rayons ioniques [23] entre le lanthanide simulé (Ln^{3+}) et le lanthane La^{3+} ($\Delta r = r_{\text{La}^{3+}} - r_{\text{Ln}^{3+}}$). Dans la mesure où le paramètre $A_{\text{LnO}}^{\text{Buck6}}$ ne dépend pas de la distance r , nous avons choisi de le garder constant au sein de la série des lanthanides. La validité de cette hypothèse concernant l'extension du champ de force a été, dans un premier temps, effectuée sur le dernier cation de la série des lanthanides, c'est-à-dire Lu^{3+} , pour lequel la vérification des énergies calculées par calculs *ab initio* est plus aisée en raison de sa configuration électronique à couche fermée.

Une fois la validité du modèle confirmée pour Lu^{3+} , cette extension a été utilisée pour déterminer les paramètres des potentiels d'interaction pour l'ensemble des cations de la série des lanthanides. Une étude comparative des propriétés structurales et dynamiques des lanthanides en phase aqueuse nous a permis de mettre en évidence le mécanisme associé au passage de 9 à 8 molécules d'eau dans la première sphère de coordination des lanthanides de La^{3+} à Lu^{3+} . La question s'est alors posée de savoir s'il s'agissait d'un passage brutal au milieu de la série des lanthanides de type « Gadolinium break » [24–26] ou d'un passage continu plus lisse et moins marqué au niveau du milieu de la série des lanthanides [27, 28].

Par simulations de dynamique moléculaire, nous avons montré que le phénomène de « Gadolinium break » ne pouvait pas expliquer la diminution de 9 à 8 molécules d'eau dans la première sphère de coordination au sein de la série des lanthanides [22, 29]. En effet, bien que nous ayons calculé une variation linéaire de la distance Ln-O au sein de la série, comme ce qui avait déjà été ob-

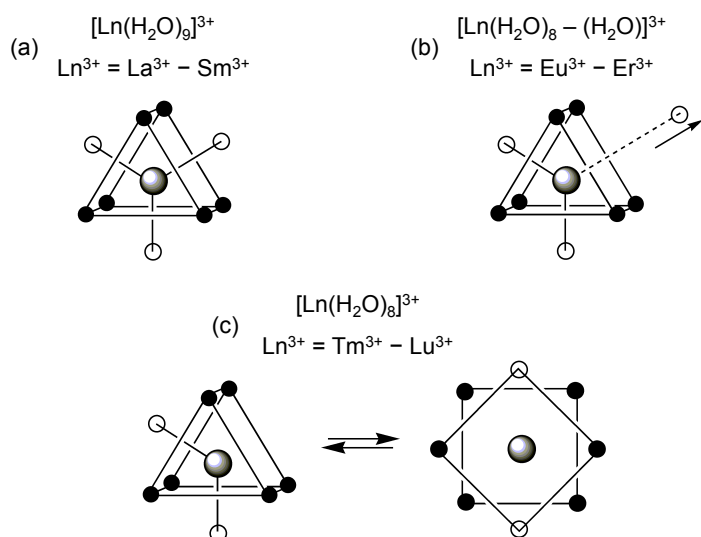
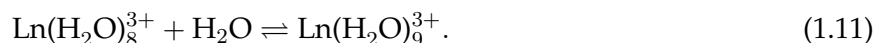


FIGURE 1.6 – Schéma simplifié expliquant le passage de $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ (TTP) à $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ (SAP).

servé tant d'un point de vue expérimental [11–13, 27, 30, 31] que théorique [8, 32, 33], la variation du nombre de coordination calculée est de type sigmoïde (Fig. 1.5). L'observation d'une variation sigmoïdale du nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination des Ln³⁺ signifiait alors, qu'au sein de la série des lanthanides, survenait une modification progressive et continue de la géométrie de cette sphère de coordination. Cette variation sigmoïdale du nombre de coordination dans la série des lanthanides a pu être expliqué à partir d'une étude thermodynamique en fonction de la température qui nous a permis de calculer le $\Delta_r G_{9,298}^0$ associé à la réaction



La variation linéaire du $\Delta_r G_{9,298}^0$, et par conséquent de $\log(K_{9,298})$, au sein de la série des lanthanides nous a permis d'expliquer, de façon mathématique, la sigmoïde obtenue [34]

$$\text{CN}(\text{Ln}^{3+}) = 9 - \frac{1}{K_{9,298}(\text{Ln}^{3+}) + 1}. \quad (1.12)$$

Parallèlement, dans la mesure où nous avons montré par une approche couplée dynamique moléculaire / spectroscopie EXAFS que, pour La³⁺, les échanges de molécules d'eau entre sa première et sa deuxième sphère de coordination se faisaient au niveau des molécules d'eau plus labiles présentes dans le plan du prisme de la géométrie TTP, nous nous sommes intéressés au réarrangement de ces molécules d'eau au sein de la série des lanthanides. En effet, sachant que la géométrie de la première sphère de La³⁺ était connue pour être de type Prisme Trigonal Tricoiffe TTP (CN = 9) et que celle de Lu³⁺ était de type antiprisme à base carrée SAP (CN = 8), la question était de savoir comment passer continument de la géométrie TTP à la géométrie SAP. La réponse se trouvait dans le réarrangement, à la fin de la série des lanthanides, des molécules dans la géométrie de type Prisme Trigonal Bicoiffe BTP^b, géométrie très similaire à la géométrie TTP mais pour laquelle le nombre de coordination est de 8. Ainsi, au sein de la série des lanthanides, nous avons proposé le schéma suivant pour expliquer le passage de 9 à 8 molécules d'eau dans la première sphère de coordination

b. De l'anglais « Bicapped Trigonal Prism »

des Ln^{3+} au sein de la série (Fig. 1.6). Ces observations concernant le changement de géométrie de la première sphère de coordination des Ln^{3+} dans la série a également été mis en évidence en utilisant une approche couplée dynamique moléculaire / spectroscopie EXAFS [35, 36].

■ Conclusions

Le développement de champs de force polarisables pour décrire les ions lanthanides Ln^{3+} par dynamique moléculaire classique a montré que les interactions entre les lanthanides et les molécules d'eau pouvaient être décrites par un champs de force relativement simple composé uniquement d'un terme répulsif exponentiel et un terme attractif en $1/r^6$, en plus des termes coulombien et de polarisation.

De plus, grâce à la validation de l'extension du champ de force développé pour La^{3+} , premier cation lanthanide de la série, aux autres cations lanthanides de la série, une dépendance des interactions $\text{Ln}^{3+} - \text{H}_2\text{O}$ en fonction du rayon ionique du lanthanide a été mise en évidence. L'étude de l'hydratation des Ln^{3+} a donc été la première étape pour la compréhension des phénomènes de solvation des lanthanides.

Références

- [1] T. Kowall, F. Foglia, L. Helm and A. E. Merbach. « Molecular Dynamics Simulations Study of Lanthanides Ions Ln^{3+} in Aqueous Solutions Including Water Polarization. Change in Coordination Number from 9 to 8 along the Series. » *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3790 (1995).
- [2] L. Helm and A. Merbach. « Water exchange on metal ions : experiments and simulations ». *Coord. Chem. Rev.* **187**, 151 (1999).
- [3] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. M. Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle and J. A. Pople. « Gaussian 98, Revision A.9 » (1998). Gaussian, Inc., Pittsburgh PA.
- [4] M. Souaille, H. Loirat, D. Borgis and M. Gageot. « MDVRY : a polarizable classical molecular dynamics package for biomolecules ». *Comput. Phys. Commun.* **180**, 276 (2009).
- [5] B. T. Thole. « Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction ». *Chem. Phys.* **59**, 341 (1981).

- [6] M. Duvail, M. Souaille, R. Spezia, T. Cartailleur and P. Vitorge. « Pair interaction potentials with explicit polarization for molecular dynamics simulations of La^{3+} in bulk water ». *J. Chem. Phys.* **127**, 034503 (2007).
- [7] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey and M. L. Klein. « Comparison of simple potential functions for simulating liquid water ». *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [8] C. Clavaguéra, R. Pollet, J. M. Soudan, V. Brenner and J. P. Dognon. « Molecular Dynamics Study of the Hydration of Lanthanum(III) and Europium(III) Including Many-Body Effects ». *J. Phys. Chem. B* **109**, 7614 (2005).
- [9] T. Ikeda, M. Hirata and T. Kimura. « Hydration structure of Y^{3+} and La^{3+} compared : An application of metadynamics ». *J. Chem. Phys.* **122**, 244507 (2005).
- [10] B. M. Rode and T. S. Hofer. « How to access structure and dynamics of solutions : The capabilities of computational methods ». *Pure & Appl. Chem.* **78**, 525 (2006).
- [11] J. A. Solera, J. Garcia and M. G. Proietti. « Multielectron excitations at the L edges in rare-earth ionic aqueous solutions ». *Phys. Rev. B* **51**, 2678 (1995).
- [12] S.-I. Ishiguro, Y. Umebayashi, K. Kato, R. Takahashi and K. Ozutsumi. « Strong and weak solvation steric effects on lanthanoid(III) ions in N,N-dimethylformamide/N,N-dimethylacetamide mixtures ». *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 3607 (1998).
- [13] P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein and I. Craig. « Coordination Chemistry of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Dilute and Concentrated Chloride Solutions ». *Inorg. Chem.* **39**, 595 (2000).
- [14] J. Näslund, P. Lindqvist-Reis, I. Persson and M. Sandström. « Steric Effects Control the Structure of the Solvated Lanthanum(III) Ion in Aqueous, Dimethyl Sulfoxide, and N,N'-Dimethylpropyleneurea Solution. An EXAFS and Large-Angle X-ray Scattering Study ». *Inorg. Chem.* **39**, 4006 (2000).
- [15] L. S. Smith and D. L. Wertz. « Solute structuring in aqueous lanthanum(III) chloride solutions ». *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2365 (1975).
- [16] A. Habenschuss and F. H. Spedding. « The coordination (hydration) of rare earth ions in aqueous chloride solutions from X-ray diffraction. II. LaCl_3 , PrCl_3 , and NdCl_3 ». *J. Chem. Phys.* **70**, 3758 (1979).
- [17] G. Johansson and H. Wakita. « X-ray Investigation of the Coordination and Complex Formation of Lanthanoid Ions in Aqueous Perchlorate and Selenate Solutions ». *Inorg. Chem.* **24**, 3047 (1985).
- [18] M. Duvail, P. D'Angelo, M.-P. Gageot, P. Vitorge and R. Spezia. « What first principles molecular dynamics can tell us about EXAFS spectroscopy of radioactive heavy metal cations in water ». *Radiochim. Acta* **97**, 339 (2009).
- [19] A. Filipponi, A. Di Cicco and C. R. Natoli. « X-ray-absorption spectroscopy and n -body distribution functions in condensed matter. I. Theory ». *Phys. Rev. B* **52**, 15122 (1995).

- [20] T. Kowall, F. Foglia, L. Helm and A. E. Merbach. « Molecular Dynamics Simulations Study of Lanthanides Ions Ln^{3+} in Aqueous Solutions. Analysis of the Structure of the First Hydration Shell and of the Origin of Symmetry Fluctuations ». *J. Phys. Chem.* **99**, 13078 (1995).
- [21] K. Miyakawa, Y. Kaizu and H. Kobayashi. « An electrostatic approach to the structure of hydrated lanthanoid ions. $[\text{M}(\text{OH}_2)_9]^{3+}$ versus $[\text{M}(\text{OH}_2)_8]^{3+}$ ». *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **84**, 1517 (1988).
- [22] M. Duvail, P. Vitorge and R. Spezia. « Building a polarizable pair interaction potential for lanthanoids(III) in liquid water : A molecular dynamics study of structure and dynamics of the whole series ». *J. Chem. Phys.* **130**, 104501 (2009).
- [23] R. D. Shannon. « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides ». *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).
- [24] G. R. Choppin and W. F. Strazik. « Complexes of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. I. Outer-Sphere Ion Pairs ». *Inorg. Chem.* **4**, 1250 (1965).
- [25] G. R. Choppin and A. J. Graffeo. « Complexes of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. II. Inner-Sphere Complexes ». *Inorg. Chem.* **4**, 1254 (1965).
- [26] S. L. Bertha and G. R. Choppin. « Hydration thermodynamics of the lanthanide ions ». *Inorg. Chem.* **8**, 613 (1969).
- [27] L. Helm, and A. E. Merbach. « Inorganic and Bioinorganic Solvent Exchange Mechanisms ». *Chem. Rev.* **105**, 1923 (2005).
- [28] C. Cossy, L. Helm and A. E. Merbach. « Oxygen-17 nuclear magnetic resonance kinetic study of water exchange on the lanthanide(III) aqua ions ». *Inorg. Chem.* **27**, 1973 (1988).
- [29] M. Duvail, R. Spezia and P. Vitorge. « A Dynamic Model to Explain Hydration Behaviour along the Lanthanide Series ». *ChemPhysChem.* **9**, 693 (2008).
- [30] L. Helm, F. Foglia, T. Kowall and A. E. Merbach. « Structure and dynamics of lanthanide ions and lanthanide complexes in solution ». *J. Phys. : Condens. Matter* **6**, A137 (1994).
- [31] Y. Marcus. « Ionic radii in aqueous solutions ». *Chem. Rev.* **88**, 1475 (1988).
- [32] C. Clavaguéra, F. Calvo and J.-P. Dognon. « Theoretical study of the hydrated Gd^{3+} ion : Structure, dynamics, and charge transfer ». *J. Chem. Phys.* **124**, 074505 (2006).
- [33] F. M. Floris and A. Tani. « A study of aqueous solutions of lanthanide ions by molecular dynamics simulation with ab initio effective pair potentials ». *J. Chem. Phys.* **115**, 4750 (2001).
- [34] M. Duvail, P. Vitorge and R. Spezia. « Temperature influence on lanthanoids (III) hydration from molecular dynamics simulations ». *Chem. Phys. Lett.* **498**, 90 (2010).
- [35] R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge and P. D'Angelo. « Molecular dynamics to rationalize EXAFS experiments : A dynamical model explaining hydration behaviour across the lanthanoid(III) series ». *J. Phys. : Conf. Ser.* **190**, 012056 (2009).
- [36] P. D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie and R. Spezia. « Revised Ionic Radii of Lanthanoid(III) Ions in Aqueous Solution ». *Inorg. Chem.* **50**, 4572 (2011).

Chapitre 2

Modélisation à l'échelle moléculaire : développement de champs de force

Ces travaux ont été effectués à la suite de ma thèse (jusqu'en 2011), au cours de mon stage post-doctoral CEA Marcoule (2008 – 2010) et à l'ICSM (depuis 2012).

Projet : ANR-07-BLAN-0295 AMPLI (Approche Multi-échelles du Partage de soluté entre phases LIquides)

Collaborations : Dr. R. Spezia (LAMBE, UMR 8587, Université d'Evry Val d'Essonne); Dr. P. Vitorge (CEA Saclay, DEN/DPC); Pr. P. D'Angelo (Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza"); Dr. Ph. Guilbaud et Dr. D. Guillaumont (CEA Marcoule, DEN/DRCP); Dr. J.-P. Simonin (PHENIX, UMR 8234, UMPC)

Dans un contexte quasi mondial de raréfaction de la production des terres rares, la valorisation et recyclage des déchets, et notamment des ions lanthanides (Ln^{3+}), représentent un enjeu économique majeur. Ces ions ont été et sont toujours au cœur des études que j'ai menées, et ceci aussi bien dans des contextes de stockage des déchets issus du combustible nucléaire en site géologique profond, de chimie séparative ou de recyclage de métaux stratégiques.

La compréhension des phénomènes de solvation des ions permet de mieux appréhender et comprendre les procédés dans lesquels ils sont impliqués. Il est donc nécessaire, afin de représenter au mieux le comportement des ions en solutions, de les décrire le plus finement possible. Ainsi, l'emploi de méthodes de simulations de type dynamique moléculaire classique (CLMD) nécessite l'utilisation de champs de force les plus précis possibles permettant de reproduire au mieux la majorité de leurs propriétés de solvation, c'est-à-dire structurales, dynamiques et thermodynamiques. Cependant, il reste assez difficile de développer des champs de force pour la dynamique moléculaire classique permettant d'obtenir toutes ces propriétés à la fois. Et ceci est d'autant plus vrai que ces

champs de force peuvent prendre différentes formes analytiques, e.g. potentiels de Lennard-Jones [1] (12-6, 14-7, ...), Tosi-Fumi [2, 3], Buckingham [4], et bien d'autres encore, en fonction du code de dynamique moléculaire utilisé. Il existe donc autant de champs de force que de développeurs de champs de force !

Au cours de mes travaux de recherche, j'ai utilisé plusieurs codes de dynamique moléculaire impliquant donc le développement de différents types de champs de force qui dépendent du code utilisé. Plusieurs méthodes ont également été développées pour le calcul des paramètres de ces champs de force, que ce soit à partir de calculs *ab initio* ou à partir de champs de force déjà existants dans la littérature. De plus, la compréhension des phénomènes de solvation des cations en phases aqueuse et organique ne serait pas complète sans la compréhension des phénomènes de solvation et complexation des contre-ions (anions) présents en solutions.

Ce chapitre présente mes travaux de recherche concernant le développement de champs de force pour la description des cations lourds en solution : lanthanides Ln³⁺, actinides An³⁺ (analogues chimiques des Ln³⁺) et uranyle UO₂²⁺, et également de quelques anions rencontrés dans le cycle du combustible : Cl⁻, NO₃⁻, ClO₄⁻ et SO₄²⁻. Par la suite, les différentes méthodes que nous avons utilisées pour développer ces champs de force seront détaillées. L'objectif de ce chapitre est donc de présenter deux approches différentes pour le développement de champs de force : (i) l'une basée sur des calculs de chimie quantique, et (ii) l'autre basée sur l'ajustement sur les propriétés d'hydratation des ions.

■ Développement de champs de force pour la série des actinides An³⁺

Comme présenté précédemment dans le résumé de mes travaux de thèse, étendre un champ de force au sein d'une série d'éléments est relativement simple à condition que cette extension repose sur une évolution physique et pertinente des paramètres du champ de force. L'importance de bien décrire les propriétés de solvation des lanthanides réside dans le fait que ceux-ci sont généralement utilisés expérimentalement pour « simuler » les actinides, qui leur sont analogues quand ils sont au même degré d'oxydation c'est-à-dire +3 [5–7], mais qui sont plus difficiles à manipuler du fait de leur radioactivité et de leur faible abondance, tels que l'américium Am³⁺ ou le curium Cm³⁺. Cependant, nous pouvons nous demander quelle est la nature de cette analogie Ln³⁺ / An³⁺ : « Dans la classification des éléments, les lanthanides sont-ils les analogues des actinides se trouvant juste en dessous d'eux, ou y a-t-il un décalage dans cette analogie ? » Dans la continuité de ma thèse, nous avons alors construit les champs de force An³⁺ – H₂O en utilisant le même raisonnement que celui fait au sein de la série des lanthanides : l'extrapolation du champ de force de la série des lanthanides vers la série des actinides [8] a donc été basée sur (i) les différences de rayons ioniques entre les Ln³⁺ et les An³⁺ et (ii) la variation du rayon au sein de la série des actinides [9]

$$V_{AnO}^{Buck6} = A_{AnO}^{Buck6} \exp\left(-B_{AnO}^{Buck6} r_{AnO}\right) - \frac{C_{6,AnO}^{Buck6}}{r_{AnO}^6}, \quad (2.1)$$

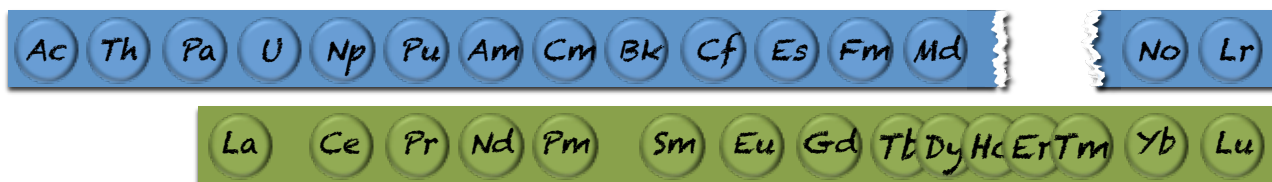


FIGURE 2.1 – Schéma simplifié expliquant l’analogie entre les séries des lanthanides(III) et des actinides(III) déterminée à partir de simulations de dynamique moléculaire classique.

avec

$$\begin{aligned} B_{\text{AnO}}^{\text{Buck6}} &= B_{\text{LaO}}^{\text{Buck6}} + k_B \Delta r_{\text{AnO}} \\ C_{\text{AnO}}^{\text{Buck6}} &= C_{\text{LaO}}^{\text{Buck6}} - k_{C_6} \Delta r_{\text{AnO}}. \end{aligned} \quad (2.2)$$

Cette extension du champ de force vers la série des actinides nous a permis de calculer les propriétés structurales et dynamiques des An^{3+} en phase aqueuse pour *tous* les actinides au degré d’oxydation +3 de la série, en précisant que seules les propriétés d’hydratation de U^{3+} à Cf^{3+} sont connues expérimentalement. Au cours de cette étude, nous avons clairement mis en évidence l’analogie entre les lanthanides(III) et actinides(III) en montrant que des similarités mais également quelques différences existaient entre les deux séries. En effet, nous avons montré que les actinides légers, du début de la série, avaient un comportement similaire aux lanthanides dans l’eau, ceci étant dû à la nature essentiellement électrostatique des interactions entre les lanthanides(III) / actinides(III) et les molécules d’eau. Cependant, nous avons également mis en lumière que l’analogie entre les deux séries n’était pas « linéaire », c’est-à-dire qu’il n’y a pas forcément une correspondance entre un actinide(III) et son « analogue direct » lanthanide(III) (se trouvant juste au-dessus dans la classification périodique). Ceci pouvant s’expliquer par une contraction au sein de la série des actinides plus importante que celle de la série des lanthanides, comme nous avons pu la quantifier à partir de nos simulations de dynamique moléculaire (Fig. 2.1).

Cette étude nous a permis de mettre en évidence la similarité entre les séries des Ln^{3+} et des An^{3+} , reflétant ainsi la nature essentiellement électrostatique des interactions entre les ions et les molécules d’eau. Cette étude pourra alors servir de base à la meilleure compréhension du comportement des actinides An^{3+} en phase aqueuse que ce soit en terme d’interprétation des expériences ou en terme d’utilisation de façon plus quantitative de l’analogie entre les deux familles d’ions lourds.

■ Développements de champs de force polarisable pour décrire le comportement des solutions aqueuses concentrées en électrolytes

Dans tous les procédés, ainsi que dans les milieux naturels (e.g., la biologie), les cations se trouvent en présence de contre-ions, les anions, afin de respecter l’électroneutralité globale. Il est donc aussi crucial de comprendre les propriétés de solvation des anions que des cations. Au cours de mon

stage postdoctoral effectué au CEA Marcoule (2008 – 2010) et encore aujourd’hui à l’ICSM, j’ai eu l’occasion de développer plusieurs champs de force polarisables pour décrire le comportement de quelques anions en solution par simulations de dynamique moléculaire. Ces anions sont essentiellement les petits anions rencontrés dans le cycle du combustible électronucléaire aussi bien à l’aval (nitrate NO_3^- ou perchlorate ClO_4^-), qu’à l’amont (sulfate SO_4^{2-}).

Comme nous l’avons vu dans le cas de la modélisation des Ln^{3+} et An^{3+} en solution aqueuse, l’utilisation d’un champ de force ayant la forme du potentiel Buck6 (un terme exponentiel et un terme en $1/r^6$) semble bien appropriée pour décrire les propriétés structurales et dynamiques d’hydratation de ces ions. Cependant, l’utilisation de cette forme de potentiel n’est pas forcément implémentée dans les codes de dynamique moléculaire, et notamment dans certains codes payants (ou très utilisés) tel qu’AMBER [10]. Si cette forme de potentiel est disponible, la polarisation, indispensable pour décrire correctement le comportement de ces ions lourds en solution, n’est pas forcément implémentée. Il devient alors nécessaire de développer des champs de force ayant une forme analytique plus communément utilisée, comme, par exemple, le potentiel 12-6 Lennard-Jones

$$V_{ij}^{\text{LJ}} = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (2.3)$$

C’est ainsi que j’ai été amenée à simuler par dynamique moléculaire le comportement de solutions concentrées en sels de lanthanides Ln^{3+} et d’uranyle UO_2^{2+} afin de caractériser ces solutions et de comprendre le rôle de l’eau dans de tels systèmes.

A partir d’un champ de force polarisable 12-6 Lennard-Jones développé par Guilbaud *et al.* pour Dy^{3+} [11], et en utilisant la même approche que celle développée lors de ma thèse pour étendre le champ de force le long de la série de lanthanides, c’est-à-dire basée sur la variation du rayon ionique au sein de la série des lanthanides, nous avons alors défini les paramètres du potentiel 12-6 Lennard-Jones pour toute la série des éléments $4f$ [12]. Bien que des différences aient été observées par rapport aux simulations faites à partir des champs de force ayant une forme analytique de type Buckingham-6, ces champs de force nous ont permis de calculer des propriétés structurales et dynamiques des lanthanides en phase aqueuse en accord avec les données expérimentales et de retrouver la diminution du nombre de coordination dans la première sphère des Ln^{3+} de 9 à 8.

Dans la mesure où une part importante de ce stage postdoctoral était dédiée à la caractérisation structurale des solutions concentrées en électrolytes, il était nécessaire d’avoir des champs de force polarisables réalistes pour décrire correctement le comportement des anions qui nous intéressaient, c’est-à-dire les chlorure Cl^- , perchlorate ClO_4^- et nitrate NO_3^- , en phase aqueuse. Hormis pour l’ion Cl^- pour lequel un champ de force polarisable de type 12-6 Lennard-Jones existait déjà dans la littérature [13], nous avons développé nos champs de force polarisables pour décrire les anions à partir de champs de force non polarisables existant dans la littérature. Pour tous les champs de force des anions développés, la même méthode a été utilisée afin de reproduire les propriétés d’hydratation des ions (distances et nombres de coordination) :

- Ajustement des paramètres du potentiel 12-6 Lennard-Jones non polarisables (ClO_4^- [14] et NO_3^- [15]) pour prendre en compte la polarisation,

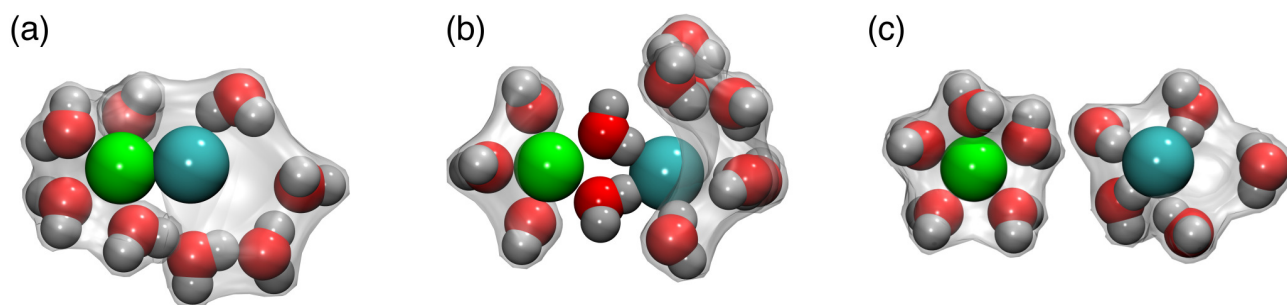


FIGURE 2.2 – Vues instantanées issues de simulations de dynamique moléculaire présentant les différentes configurations obtenues pour la paire $\text{Nd}^{3+} - \text{Cl}^-$: (a) CIP, (b) SSIP et (c) SIP. Pour l'illustration, Nd^{3+} est représenté en vert, Cl^- en turquoise, les atomes d'oxygène en rouge et d'hydrogène en blanc.

- Calcul des charges partielles atomiques à partir de calculs *ab initio* en utilisant la méthode RESP (Restricted Electrostatic Potential) [16].

Ceci a également été le cas pour le champ de force polarisable pour décrire l'anion sulfate SO_4^{2-} en solution et développé récemment [17].

Grâce au développement de champs de force polarisables pour modéliser les propriétés structurales et dynamiques des électrolytes en phase aqueuse, nous avons donc pu caractériser ces solutions concentrées.

Des solutions aqueuses de sels de lanthanides (Nd^{3+} et Dy^{3+}) et d'actinide(VI) (UO_2^{2+}) en présence d'ions chlorure (Cl^-), nitrate (NO_3^-) et perchlorate (ClO_4^-) ont alors été simulées par dynamique moléculaire traitant explicitement de la polarisation à différentes concentrations en sels allant d'une concentration infiniment diluée jusqu'à 3 mol kg^{-1} de solvant (ici l'eau) [12]. La première étape de cette étude résidait dans la caractérisation de ces solutions et la comparaison des résultats obtenus avec ceux obtenus expérimentalement par spectroscopie UV-visible. Les résultats étaient en accord avec ceux obtenus lors d'une précédente étude [11] et avec les expériences de spectroscopie UV-Visible. Cette étude nous a permis de mettre en évidence que, pour ces trois anions, les paires formées avec les lanthanides et l'uranyle UO_2^{2+} se faisaient sous forme dissociée, c'est-à-dire que nous observions essentiellement des paires d'ions séparées par une couche d'eau SSIP^a (Fig. 2.2.b) ou plusieurs couches d'eau SIP^b (Fig. 2.2.c). En revanche, nous avons par la suite montré que les paires d'ions formées avec les sulfates étaient du type paire au contact CIP^c [17], comme montré sur la figure 2.2.(a).

Grâce à cette étude, nous avons pu mettre en lumière des phénomènes d'association des ions en solutions différentes en fonction de la nature des ions constituant la paire et ainsi en fonction de la nature des interactions mises en jeu. Cette étude constitue la première étape vers la compréhension des propriétés thermodynamiques des électrolytes en solution.

a. de l'anglais « Solvent Shared Ion Pair »

b. de l'anglais « Solvent separated Ion Pair »

c. de l'anglais « Contact Ion Pair »

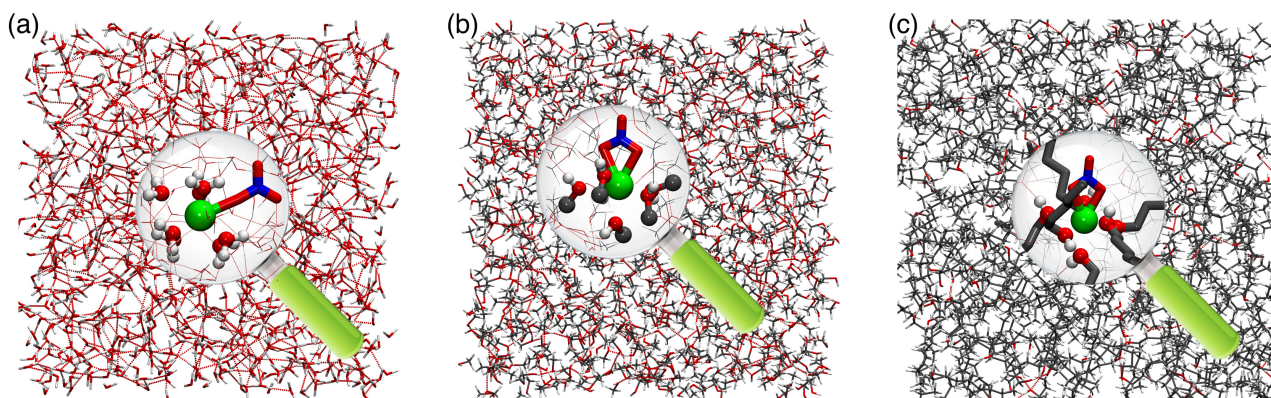


FIGURE 2.3 – Vues instantanées issues de simulations de dynamique moléculaire montrant la coordination de NO_3^- dans la première sphère de Eu^{3+} en fonction du solvant : (a) dans l'eau, (b) dans le méthanol et (c) dans l'octanol. Pour l'illustration, Eu^{3+} est représenté en vert, l'atome d'azote de NO_3^- en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'hydrogène en blanc et de carbone en noir.

■ Développement de champs de force pour la description des solutés en phase organique

Comme nous l'avons montré, le développement de champs de force polarisables pour décrire les ions en phase aqueuse est un enjeu crucial et constitue la première étape nécessaire à la compréhension des propriétés de solvation des ions. Dans un contexte de modélisation des phénomènes impliqués dans les processus de séparation poussée des ions, notamment dans le cadre de l'extraction liquide-liquide, il est également important de comprendre les propriétés de solvation des solutés en phase organique et également les propriétés de complexation entre solutés et molécules extractantes, molécules nécessaires à l'extraction des solutés de la phase aqueuse vers la phase organique. Il est alors nécessaire de développer de nouveaux champs de force polarisables. Dans ce cadre, la coordination du nitrate en première sphère de Eu^{3+} dans différents solvants (eau, méthanol et octanol) fut un objet d'étude afin d'en appréhender l'influence.

Pour plus de simplicité et également dans une optique de transférabilité des champs de force précédemment développés (lanthanides, uranyle et anions), nous avons utilisé, en phase organique, les mêmes champs de forces que ceux développés en phase aqueuse. Pour le développement des champs de force polarisables des solvants méthanol et octanol, la même procédure que celle décrite pour développer les champs de force polarisables des anions a été utilisée, c'est-à-dire le calcul des charges partielles atomiques grâce à la méthode RESP et l'utilisation de paramètres de champs de force déjà existant dans la littérature. Il faut noter que, dans le cas où aucun champ de force, pas même non polarisable, n'existait, les paramètres optimisés pour les simulations en milieu liquide disponibles dans AMBER (Optimized Potentials for Liquid Simulations all-atom OPLS-AA AMBER force field) [18] ont été considérés. En ce qui concerne les solvants, la validation des champs de force ainsi développés s'est faite sur la comparaison entre la densité du solvant calculée et expérimentale, ainsi que le calcul des coefficients d'auto-diffusion des molécules de solvant au sein de ce même solvant.

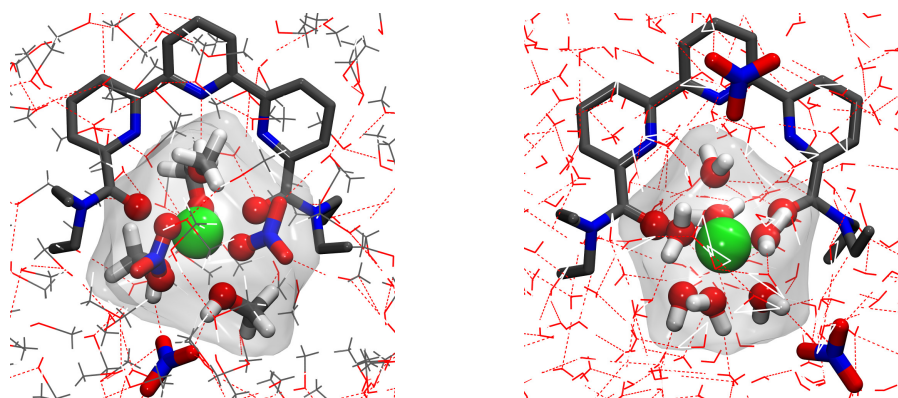


FIGURE 2.4 – Vues instantanées issues de simulations de dynamique moléculaire montrant la complexation de $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ avec une terpyridinediamide dans (gauche) le méthanol et (droite) l'eau. Pour l'illustration, Nd^{3+} est représenté en vert, les atomes d'azote en bleu, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'hydrogène en blanc et de carbone en noir.

Le développement de nouveaux champs de force polarisables pour décrire les solvants organiques nous ont permis de mettre en évidence une influence non négligeable de la nature du solvant sur les propriétés de solvation et complexation des ions en solutions. Ainsi, l'étude de la coordination des ions nitrate en première sphère de coordination des lanthanides (ici Eu^{3+}) dans différents solvants a montré que le caractère hydrophile/hydrophobe du solvant avait une influence sur l'interaction $\text{Eu}^{3+}/\text{NO}_3^-$ (Fig. 2.3) [19]. En effet, nous avons observé un changement de coordination de NO_3^- en première sphère de Eu^{3+} allant d'un mode bidentate dans l'octanol vers un mode monodentate (voire même dissocié) dans l'eau en passant par une probabilité presque identique de trouver les configurations bi- et monodentates dans le méthanol. De plus, une étude complémentaire de la coordination du nitrate autour de Eu^{3+} avait également montré que l'augmentation de la concentration en eau dans une solution d'octanol avait tendance à diminuer l'affinité entre les deux ions du fait de la présence des molécules d'eau dans le système, l'affinité $\text{Eu}^{3+} / \text{H}_2\text{O}$ étant plus importante qu'entre les deux ions. Il est donc important de garder à l'esprit que les molécules constituantes du solvant dans lequel les simulations sont faites doivent également être considérées comme des « réactifs » à part entière, et même dans le cas de l'eau (l'un des solvants les plus simples).

Parallèlement à cette étude, nous nous sommes également intéressés aux propriétés de complexation entre une molécule de terpyridinediamide et un sel de nitrate de lanthanide dans l'eau et le méthanol. Tout comme dans le cas précédent, la nature du solvant a montré un rôle crucial sur les propriétés de complexation d'une telle molécule (Fig. 2.4) [20]. En effet, il apparaît, au travers de ces deux études, que la complexation des ions lourds comme les lanthanides et l'uranyle avec les molécules extractantes est d'autant plus favorisée dans les solvants organiques. Ceci est dû à la présence des contre ions dans le voisinage direct du cation (première sphère de coordination), ce qui n'est plus le cas dans l'eau (la paire d'ions étant généralement dissociée) dans la mesure où la compétition anion/solvant vis-à-vis de la complexation avec le cation est du même ordre de grandeur.

Ces études concernant le développement de champs de force polarisables pour la description des solvants organiques et des molécules extractantes nous ont montré que la compétition

molécules de solvant / solutés présents en solution avait son importance sur les propriétés de solvation puisque, même dans un solvant bien défini, la concentration en eau dans celui-ci peut avoir des conséquences sur l'association cation / anion.

■ Conclusions

Toutes ces études, réalisées depuis ma thèse, montrent combien il est important de développer des champs de force robustes pour la dynamique moléculaire capables de reproduire les propriétés structurales et dynamiques des ions en solutions (aqueuse et/ou organique).

Cette étape constitue la première marche vers la compréhension des propriétés thermodynamiques des ions en solutions par l'utilisation de démarches multi-échelles alliant la modélisation moléculaire à des modèles aux échelles mésoscopiques.

Références

- [1] J. E. Jones. « On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas ». *Proc. R. Soc. Lond. A* **106**, 463 (1924).
- [2] F. G. Fumi and M. P. Tosi. « Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-Type alkali – I : The Huggins-Mayer and Pauling forms ». *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 31 (1964).
- [3] M. P. Tosi and F. G. Fumi. « Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-Type alkali – II : The Huggins-Mayer and Pauling forms ». *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 45 (1964).
- [4] R. A. Buckingham. « The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon ». *Proc. R. Soc. Lond. A* **168**, 264 (1938).
- [5] R. Wietzke, M. Mazzanti, J.-M. Latour, J. Pécaut, P.-Y. Cordier and C. Madic. « Lanthanide(III) Complexes of Tripodal N-Donor Ligands : Structural Models for the Species Involved in Solvent Extraction of Actinides(III) ». *Inorg. Chem.* **37**, 6690 (1998).
- [6] V. Philippini, T. Vercoouter and P. Vitorge. « Evidence of Different Stoichiometries for the Limiting Carbonate Complexes across the Lanthanide(III) Series ». *J. Solution Chem.* **39**, 747 (2010).
- [7] P. D'Angelo and R. Spezia. « Hydration of Lanthanoids(III) and Actinoids(III) : An Experimental/Theoretical Saga ». *Chem. Eur. J.* **18**, 11162 (2012).
- [8] M. Duvail, F. Martelli, P. Vitorge and R. Spezia. « Polarizable interaction potential for molecular dynamics simulations of actinoids(III) in liquid water ». *J. Chem. Phys.* **135**, 044503 (2011).
- [9] R. D. Shannon. « Revised effective ionic radii and systematic studies of interatomic distances in halides and chalcogenides ». *Acta Cryst. A* **32**, 751 (1976).

- [10] D. A. Case, V. Babin, J. T. Berryman, R. M. Betz, Q. Cai, D. S. Cerutti, T. E. Cheatham, III, T. A. Darden, R. E. Duke, H. Gohlke, A. W. Goetz, S. Gusarov, N. Homeyer, P. Janowski, J. Kaus, I. Kolossváry, A. Kovalenko, T. S. Lee, S. LeGrand, T. Luchko, R. Luo, B. Madej, K. M. Merz, F. Paesani, D. R. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, R. Salomon-Ferrer, G. Seabra, C. L. Simmerling, W. Smith, J. Swails, R. C. Walker, J. Wang, R. M. Wolf, X. Wu and P. A. Kollman. « AMBER 14 » (2014). University of California, San Francisco, URL <http://ambermd.org/>.
- [11] A. Ruas, P. Guilbaud, C. den Auwer, C. Moulin, J.-P. Simonin, P. Turq and P. Moisy. « Experimental and Molecular Dynamics Studies of Dysprosium(III) Salt Solutions for a Better Representation of the Microscopic Features Used within the Binding Mean Spherical Approximation Theory ». *J. Phys. Chem. A* **110**, 11770 (2006).
- [12] M. Duvail, A. Ruas, L. Venault, P. Moisy and P. Guilbaud. « Molecular Dynamics Studies of Concentrated Binary Aqueous Solutions of Lanthanide Salts : Structures and Exchange Dynamics ». *Inorg. Chem.* **49**, 519 (2010).
- [13] D. E. Smith and L. X. Dang. « Computer simulations of NaCl association in polarizable water ». *J. Chem. Phys.* **100**, 3757 (1994).
- [14] X. Liu, S. Zhang, G. Zhou, G. Wu, X. Yuan and X. Yao. « New Force Field for Molecular Simulation of Guanidinium-Based Ionic Liquids ». *J. Phys. Chem. B* **110**, 12062 (2006).
- [15] G. F. Velardez, S. Alavi and D. L. Thompson. « Molecular dynamics studies of melting and solid-state transitions of ammonium nitrate ». *J. Chem. Phys.* **120**, 9151 (2004).
- [16] C. I. Bayly, P. Cieplak, W. Cornell and P. A. Kollman. « A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges : the RESP model ». *J. Phys. Chem.* **97**, 10269 (1993).
- [17] M. Duvail, A. Villard, T.-N. Nguyen and J.-F. Dufrêche. « Thermodynamics of Associated Electrolytes in Water : Molecular Dynamics Simulations of Sulfate Solutions ». *J. Phys. Chem. B* **119**, 11184 (2015).
- [18] W. L. Jorgensen, D. S. Maxwell and J. Tirado-Rives. « Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids ». *J. Am. Chem. Soc.* **118**, 11225 (1996).
- [19] M. Duvail and P. Guilbaud. « Understanding the nitrate coordination to Eu^{3+} ions in solution by potential of mean force calculations ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5840 (2011).
- [20] C. Marie, M. Miguiriditchian, D. Guillaumont, A. Tosseng, C. Berthon, P. Guilbaud, M. Duvail, J. Bisson, D. Guillaneux, M. Pipelier and D. Dubreuil. « Complexation of Lanthanides(III), Americium(III), and Uranium(VI) with Bitopic N,O Ligands : an Experimental and Theoretical Study ». *Inorg. Chem.* **50**, 6557 (2011).

Chapitre 3

Propriétés thermodynamiques des ions en phase aqueuse

Ces travaux ont été effectués au cours de mon stage post-doctoral CEA Marcoule (2008 – 2010) et à l'ICSM (depuis 2012)

Projet : ANR-07-BLAN-0295 AMPLI (Approche Multi-échelles du Partage de soluté entre phases LIquides)

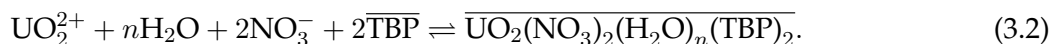
Collaborations : Dr. P. Vitorge (CEA Saclay, DEN/DPC) ; Dr. Ph. Guilbaud (CEA Marcoule, DEN/DRCP) ; Dr. J.-P. Simonin et Dr. O. Bernard (PHENIX, UMR 8234, UMPC) ; Pr. J.-F. Dufrêche (ICSM)

La compréhension des propriétés thermodynamiques des ions en solutions revêt un caractère important dans une optique d'optimisation des procédés utilisés en génie chimique, tels que les procédés de séparation poussée des ions basés sur le principe de l'extraction liquide-liquide entre deux phases non-miscibles. Comme nous l'avons vu précédemment, le choix des potentiels d'interaction pour modéliser le comportement des ions en solution est crucial et doit, afin de donner l'image la plus claire possible des ions en solution, aussi bien reproduire les propriétés structurales et dynamiques des ions en solution, mais aussi leurs propriétés thermodynamiques, ces propriétés étant à la base de la majorité des procédés de génie chimiques industriels utilisés. Il convient donc de vérifier que les potentiels d'interaction développés pour la modélisation à l'échelle moléculaire sont valides pour le calcul de ces dans une optique future de prédiction directement à partir de modèles théoriques, dans la mesure où pour un certain nombre de solutés, notamment ceux composés d'éléments *5f* comme les actinides An^{3+} , An^{4+} , AnO_2^+ ou AnO_2^{2+} , la détermination des propriétés thermodynamiques peut s'avérer compliquée du fait de leur radioactivité et/ou faible abondance. En effet, en raison de la forte concentration des solutions impliquées dans les procédés d'extraction liquide – liquide, il est nécessaire de connaître ces propriétés thermodynamiques, et plus précisément les

coefficients d'activité des ions γ_i ainsi que la valeur des constantes d'équilibre K_0 . Par exemple, dans le cas du procédé PUREX [1], plusieurs équilibres et lois d'action de masse associées interviennent. Pour les ions uranyle UO_2^{2+} , la relation la plus importante s'écrit

$$K_0 = \frac{[\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{TBP})_2}]}{[\text{UO}_2^{2+}][\text{H}_2\text{O}]^n[\text{NO}_3^-]^2[\overline{\text{TBP}}]^2} \frac{\gamma_{\overline{\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_n(\text{TBP})_2}}}{\gamma_{\text{UO}_2^{2+}}\gamma_{\text{H}_2\text{O}}^n\gamma_{\text{NO}_3^-}^2\gamma_{\overline{\text{TBP}}}^2}. \quad (3.1)$$

Elle est associée à la réaction



La grandeur clé à laquelle nous nous sommes intéressés pour représenter les coefficients d'activité est le coefficient osmotique, celui-ci étant au coefficient d'activité moyen d'un électrolyte par la relation de Gibbs-Duhem

$$\ln \gamma_{\pm} = \phi - 1 + \int_0^m dm \frac{\phi - 1}{m}, \quad (3.3)$$

où m est la molalité de solution. Il devient crucial de développer de nouvelles méthodologies pour la prédiction de ces propriétés, compte tenu de la difficulté des mesures expérimentales notamment pour les actinides.

Ce chapitre décrit les méthodologies que nous avons mises en œuvre pour déterminer les propriétés thermodynamiques des électrolytes en solution aqueuse, que ce soit dans le cas d'électrolytes « simples » (c'est-à-dire des électrolytes composés d'ions monoatomiques) ou dans le cas d'électrolytes moléculaires (c'est-à-dire où au moins un des deux solutés est une molécule). Cette thématique de recherche s'est initialement inscrite dans le cadre du projet ANR « AMPLI (Approche Multi-échelle du Partage de solutés entre phases LIquides) » entre le Laboratoire PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux PHENIX^a (UMR 8234), le laboratoire d'Electrochimie, Chimie des Interfaces et modélisation pour l'énergie (Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris) et l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM) lors de mon stage postdoctoral au CEA Marcoule (2008 – 2010), et continue au sein de l'ICSM.

Plusieurs approches ont été utilisées pour la détermination des propriétés thermodynamiques de ces ions en phase aqueuse, toutes ayant comme point de départ des simulations de dynamique moléculaire permettant de prendre en compte dans les modèles mésoscopiques le caractère moléculaire des solutions.

■ Approche phénoménologique

La première partie de cette étude concernait la détermination des propriétés thermodynamiques de sels (Cl^- , NO_3^- et ClO_4^-) de lanthanides (Nd^{3+} et Dy^{3+}) en phase aqueuse faisant suite à des travaux réalisés précédemment dans le cadre d'une collaboration entre le CEA Marcoule et le PHENIX [2, 3].

a. Anciennement Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques (PECSA)

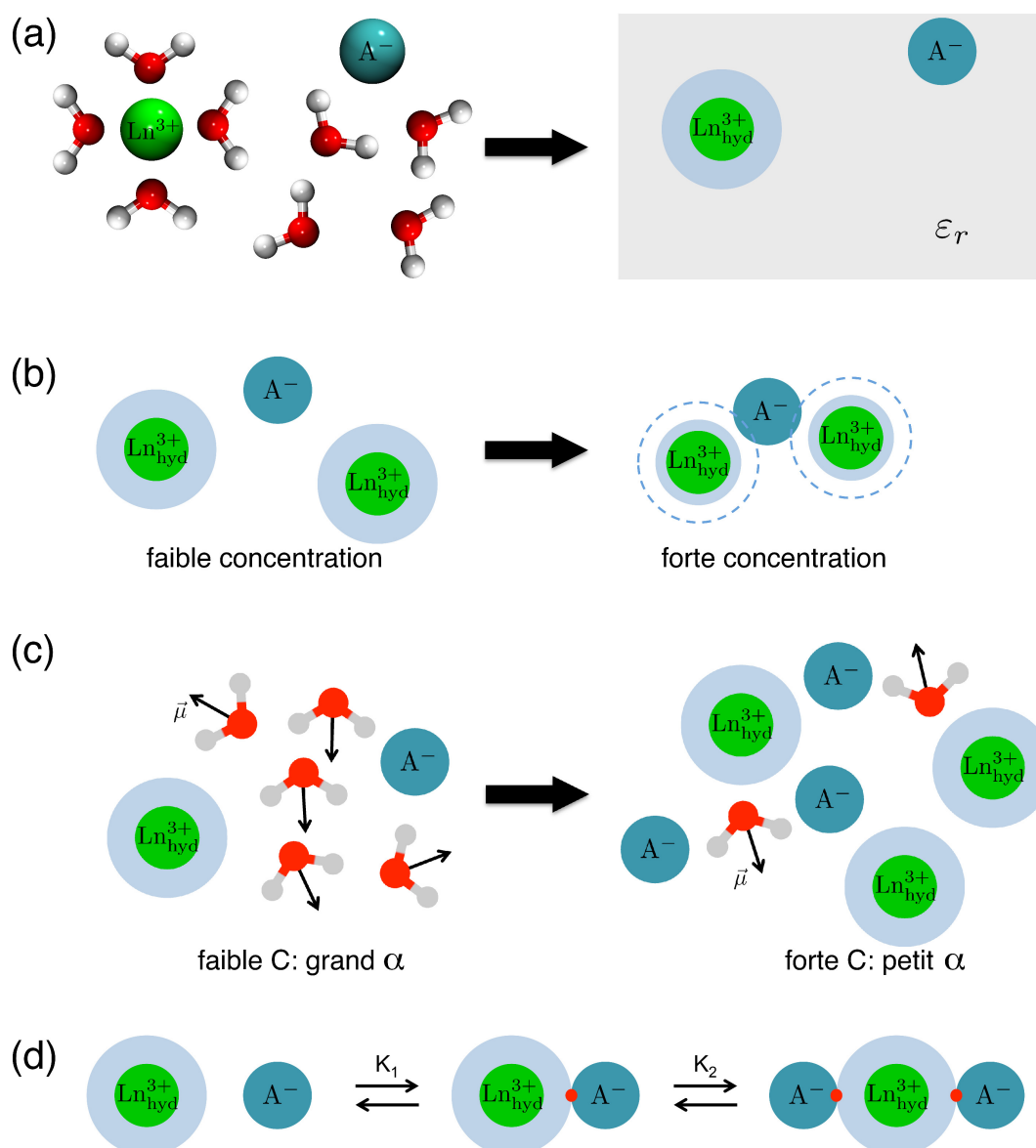


FIGURE 3.1 – Schémas représentant l’approche BiMSA : (a) Construction d’un modèle primitif, Prises en compte de (b) la diminution de la taille du cation hydraté et (c) la diminution de la permittivité en fonction de la concentration et (d) prise en compte de l’association cation/anion.

Pour cela, nous avons couplé des simulations de dynamique moléculaire à une approche basée sur l’Approximation Sphérique Moyenne MSA^b prenant en compte l’association cation/anion BiMSA (Binding MSA) [2–5]. Tout comme dans la théorie MSA, l’approche BiMSA est basée sur le modèle primitif dans lequel le solvant est considéré comme un milieu continu de constante diélectrique ϵ_r et les ions i (cations hydratés et anions) sont représentés par des sphères dures chargées de charges z_i et de rayons $\sigma_i^{(0)}$. En plus de ce modèle primitif, l’approche BiMSA introduit des paramètres supplémentaires afin d’améliorer le modèle et de tenir compte de l’évolution de paramètres physiques en fonction de la concentration (Fig. 3.1) :

b. De l’anglais « Mean Spherical Approximation »

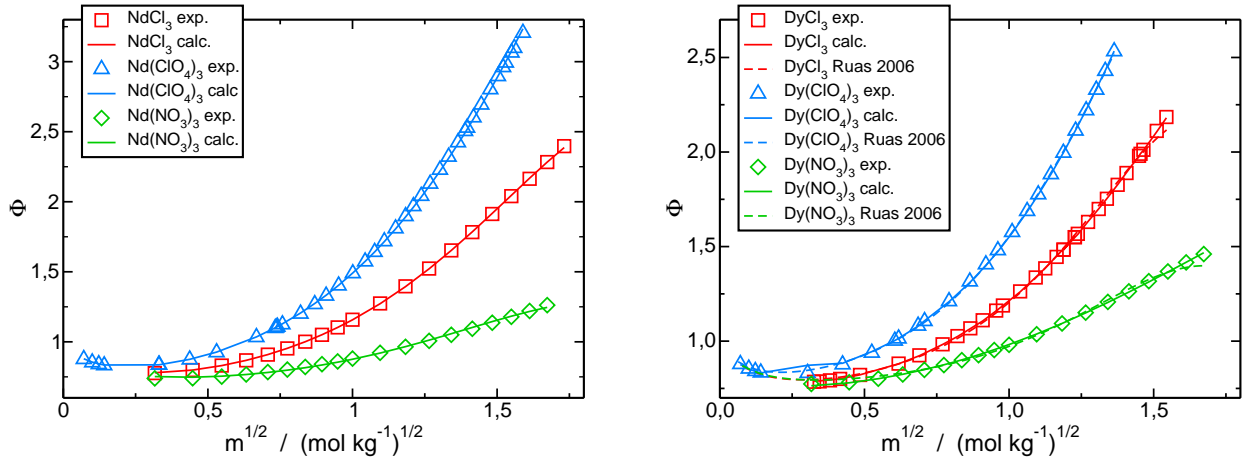


FIGURE 3.2 – Variation du coefficient osmotique en fonction de la racine carrée de la molalité déterminée pour les chlorure (rouge), perchlorate (bleu) et nitrate (vert) de (gauche) néodyme Nd^{3+} et (droite) dysprosium Dy^{3+} . Les symboles représentent les données expérimentales [6–9], les traits les coefficients calculés par notre approche et les pointillés les valeurs calculées par Ruas *et al.* [3].

- la diminution de la taille du cation hydraté σ_+ en fonction de la concentration

$$\sigma_+ = \sigma_+^{(0)} + \sigma^{(1)}C_s, \quad (3.4)$$

où C_s est la concentration en sel,

- la diminution de la permittivité en fonction de la concentration due à la diminution de la disponibilité des molécules dipolaires (l'eau) à forte concentration, représentée par un coefficient α ,
- la prise en compte de l'association cation/anion et plus particulièrement les premières (K_1) et seconde (K_2) constantes d'association, considérant que la troisième association est généralement extrêmement faible.

Ainsi, par l'approche BiMSA, nous étions à même de déterminer les coefficients osmotiques ϕ des solutés présents en solution en fonction de plusieurs paramètres macroscopiques

$$\phi = f \left[z_+, z_-, \sigma_+^{(0)}, \sigma_-^{(0)}, C_s, \alpha, K_1, K_2 \right]. \quad (3.5)$$

Dans la mesure où nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire sur les solutions binaires aqueuses de sels de chlorure de lanthanides en fonction de la concentration, la question était ici de savoir s'il était possible de déterminer certains de ces paramètres directement à partir des résultats de simulations, et plus particulièrement les tailles des cations hydratés. Pour y répondre, il a donc été nécessaire de comprendre et surtout de définir la notion de « cation hydraté » : s'agissait-il de prendre en compte uniquement des critères géométriques (cation entouré de sa première sphère d'hydratation ? ses deux premières sphères ? ...), des critères uniquement énergétiques ? ou un mélange des deux ?

Il s'est avéré, en réalité, assez difficile de répondre à cette question en analysant directement nos résultats de dynamique moléculaire. En effet, il était généralement admis dans la communauté qu'au sein de la série des lanthanides, le rayon du cation hydraté devait augmenter [10, 11]. Or, nous

n'avons *jamais* observé, quels que soient les critères pris en considération, une augmentation de la taille du lanthanide hydraté au sein de la série. Cette hypothèse avait été formulée par extrapolation des observations faites dans la série des alcalins qui avait effectivement montré une augmentation du rayon dans la série. Ceci a été confirmé par des simulations de dynamique moléculaire que nous avons effectuées dans la série des alcalins montrant effectivement cette augmentation. Appliquant cette méthode d'analyse dans la série des alcalino-terreux et des lanthanides, nous avons observé :

- une très faible augmentation de la taille du cation hydraté dans la série des alcalino-terreux, du moins beaucoup plus faible que celles publiées [12],
- une diminution de la taille du cation hydraté dans la série des lanthanides.

Nous avons tout de même déterminé, à partir de nos simulations de dynamique moléculaire effectuées en fonction de la concentration sur les solutions binaires aqueuses de sels ($A^- = Cl^-, NO_3^-$ et ClO_4^-) de lanthanides ($Ln^{3+} = Nd^{3+}$ et Dy^{3+}), les tailles des cations hydratés en tenant compte uniquement de critères géométriques, que nous avons ensuite utilisés dans l'approche BiMSA. Cette approche, bien que donnant des résultats en très bon accord avec les données expérimentales (Fig. 3.2), s'est avérée quelque peu délicate dans la mesure où elle reposait sur la détermination arbitraire de la taille du cation hydraté ainsi que sur la diminution de celle-ci en fonction de la concentration à partir de résultats de simulations de dynamique moléculaire. Dans une optique de reproductibilité des résultats, il était donc difficile d'utiliser cette approche, étant donné sa grande part d'arbitraire (propre à chaque utilisateur) : plusieurs jeux de paramètres permettent de retrouver les données expérimentales.

Dans la mesure où aucune définition de la notion de « cation hydraté » n'a été clairement établie, ce qui reste encore vrai à l'heure actuelle, nous avons choisi d'utiliser une autre approche pour la détermination des coefficients osmotiques de ces solutions reposant toujours sur des considérations moléculaires, l'approche à gros grains.

■ Approche « gros grains »

Le développement de cette méthode repose sur la théorie de McMillan-Mayer [13] et a été, dans un premier temps, utilisé pour décrire les propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses de chlorure de lanthanides, ces deux ions étant monoatomiques, ce qui permet de s'affranchir du caractère moléculaire de ces ions. Au niveau « gros grains », il a donc été plus simple de les considérer comme des sphères dures chargées. Il faut noter que, bien que cette théorie ait été développée dans les années 1940, ce n'est que dans les années 1990 qu'elle a été mise en œuvre, pour la première fois, pour le calcul des coefficients osmotiques de NaCl à partir d'une base moléculaire [14, 15].

Grâce à une collaboration avec J.-F. Dufrêche (ICSM), nous avons calculé ces propriétés thermodynamiques à l'aide de simulations Monte Carlo en solvant implicite (Fig. 3.3). Pour cette modélisation en solvant continu (implicite), il était donc nécessaire de connaître les interactions entre les ions moyennées sur les configurations du solvant, ou plus précisément le **potentiel d'interaction effec-**

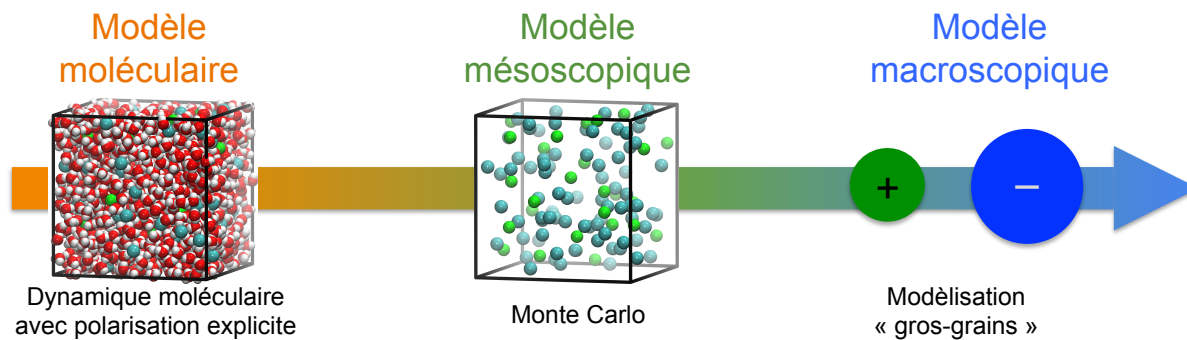


FIGURE 3.3 – Schéma illustrant le couplage entre les modélisations moléculaire et mésoscopique utilisé pour la description des propriétés thermodynamiques des électrolytes en solution.

tif McMillan-Mayer (MM) $V_{ij}^{\text{MM}}(r)$ [13], qui est directement accessible à partir des simulations de dynamique moléculaire. En effet, celui-ci représente le potentiel de force moyenne à dilution infinie entre solutés. Il peut être assimilé à un potentiel de paires si la solution n'est pas trop concentrée. Nous avons donc utilisé les fonctions de distributions radiales entre solutés $g_{ij}(r)$ calculées à partir des simulations de dynamique moléculaire pour calculer ces potentiels en utilisant l'équation intégrale HNC^c permettant de relier le potentiel MM à ces fonctions [16]

$$\beta V_{ij}^{\text{MM}}(r_1, r_2) = h(r_1, r_2) - c^{\text{eff}}(r_1, r_2) - \ln [h(r_1, r_2) + 1], \quad (3.6)$$

où $h_{ij}(r) = g_{ij}(r) - 1$, c_{ij}^{eff} est la fonction de corrélation directe effective et $\beta = (k_{\text{B}}T)^{-1}$. Cependant, dans la mesure où le potentiel effectif MM est assimilable à un potentiel de paires seulement si la solution n'est pas trop concentrée, il est préférable d'utiliser des fonctions de distribution radiales calculées pour des systèmes dilués afin d'éviter de prendre en compte des phénomènes à n -corps dus uniquement à la forte concentration des solutions. Or, la modélisation de solutions diluées tend à augmenter le bruit sur les fonctions de distribution radiales en raison de la plus faible statistique, ce qui rend plus délicat le calcul du potentiel MM à partir de ces fonctions.

Pour s'affranchir de ce problème de statistique sur les fonctions de distribution radiales, nous avons aussi calculé le potentiel MM à partir de simulations de dynamique moléculaire biaisées de type « umbrella sampling », qui a pour avantage de pouvoir calculer directement le profil d'énergie libre entre solutés. Cette méthode de simulation introduit un potentiel de biais harmonique dans le champ de force afin d'explorer les régions de l'espace autour d'une coordonnée de réaction ξ , ici la distance entre les solutés

$$V_{ij}^{\text{biais}}(\xi) = \frac{1}{2}k(\xi - \xi_0)^2, \quad (3.7)$$

où k est la constante de raideur, ξ et ξ_0 sont respectivement les coordonnées de réaction calculée et choisie. Le potentiel de force moyenne entre solutés est défini à partir de la distribution d'équilibre $P(\xi)$ par

$$F(\xi) = F(\xi_0) - k_{\text{B}}T \ln \frac{P(\xi)}{P(\xi_0)}. \quad (3.8)$$

c. De l'anglais « hypernetted-chain »

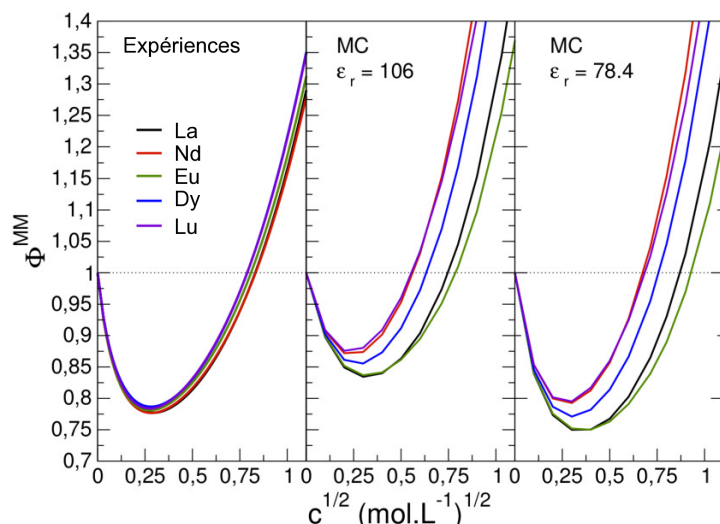


FIGURE 3.4 – Variation du coefficient osmotique en fonction de la racine carrée de la concentration déterminé (gauche) expérimentalement et (milieu et droite) calculés par simulations Monte Carlo pour LaCl_3 (noir), NdCl_3 (rouge), EuCl_3 (vert), DyCl_3 (bleu) et LuCl_3 (violet).

Afin de calculer le potentiel de force moyenne réel entre solutés (non biaisé), il est nécessaire de « débiaiser » le potentiel calculé. Pour cela, la méthode Weighted Histogram Analysis Method (WHAM), introduite par Kumar *et al.*, est généralement utilisée [17, 18]. Une dernière étape, correspondant à la prise en compte de la correction entropique dans le calcul du potentiel de force moyenne^d, nous permet alors d'accéder au potentiel McMillan-Mayer $V_{ij}^{\text{MM}}(r)$

$$\beta V_{ij}^{\text{MM}}(r) = \beta V_{ij}^{\text{PMF}}(r) + 2 \ln r + \text{cst.} \quad (3.9)$$

Connaissant le potentiel effectif MM, il est alors possible d'accéder aux propriétés thermodynamiques des ions en solution, comme les coefficients osmotiques.

Outre le calcul du coefficient d'activité, le potentiel effectif MM peut être utilisé pour quantifier la constante d'association de la paire d'ions $K_0(d)$ par l'équation généralisée de Bjerrum [19]

$$K_0(d) = \int_0^d dr 4\pi r^2 \exp(-\beta V_{ij}^{\text{MM}}(r)), \quad (3.10)$$

où d correspond à une distance caractéristique arbitraire permettant de distinguer la paire d'ions des ions libres en solution. d est généralement choisi de telle sorte que les coefficients d'activité sont les plus bas possibles, ce qui correspond typiquement au point d'inflexion.

■ Cas des électrolytes simples

Les potentiels MM décrivant les interactions entre les lanthanides (La^{3+} , Nd^{3+} , Eu^{3+} , Dy^{3+} et Lu^{3+}) et les ions chlorures Cl^- ont donc été calculés en utilisant les deux méthodes citées précédemment : (i) à partir des fonctions de distribution radiales issues des simulations de dynamique moléculaire et de l'équation intégrale HNC [20], et (ii) à partir de simulations de dynamique moléculaire biaisées et de la méthode « umbrella sampling » [21]. Il faut noter que ces deux méthodes ont donné les mêmes résultats. Les propriétés thermodynamiques des ions en solution, comme les

d. Ce terme représente le fait que le nombre de configurations possibles à une distance r est proportionnel à $4\pi r^2$ et augmente donc avec r .

coefficients osmotiques, ont été, par la suite, calculées à partir de simulations Monte Carlo en solvant continu. En effet, dans la mesure où ces simulations sont réalisées en solvant continu et que les potentiels d'interaction prennent en compte les propriétés moléculaires du solvant (puisque déterminés au niveau moléculaire), les coefficients osmotiques sont directement reliés à la pression (osmotique) et sont calculés grâce à la relation pression–énergie pour les systèmes ioniques [22]

$$\Phi = \frac{\beta P}{\rho_N} = 1 + \frac{1}{3N} \left[- \left\langle \sum \frac{\partial V^{\text{SR}}}{\partial \mathbf{r}_i} \cdot \mathbf{r}_i \right\rangle + \langle V^{\text{LR}} \rangle \right], \quad (3.11)$$

où $V_{ij}^{\text{SR}}(r)$ et $V_{ij}^{\text{LR}}(r)$ sont respectivement les interactions à courte et longue portées et

$$V_{ij}^{\text{MM}}(r) = V_{ij}^{\text{SR}}(r) + V_{ij}^{\text{LR}}(r). \quad (3.12)$$

L'interaction à longue portée $V_{ij}^{\text{LR}}(r)$ est égale au potentiel électrostatique

$$V_{ij}^{\text{LR}}(r) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (3.13)$$

avec ϵ_r est la constante diélectrique du milieu, ici l'eau. Comme les potentiels effectifs MM ont été déterminés à partir des simulations de dynamique moléculaire, la question s'est alors posée de savoir quelle valeur constante diélectrique devait être considérée pour le calcul de l'interaction électrostatique : la valeur expérimentale ($\epsilon_r = 78.4$) ou celle du modèle d'eau utilisé pour les simulations de dynamique moléculaire (ϵ_r^{POL3}) ? Afin de répondre à cette question, nous avons utilisé différentes valeurs de constantes diélectriques pour représenter l'eau :

- $\epsilon_r = 78,4$ correspondant à la valeur expérimentale de la constante diélectrique [23],
- $\epsilon_r = 106$ correspondant à la valeur calculée pour le modèle d'eau polarisable RPOL [24], ce modèle étant similaire à POL3 que nous avons utilisé pour nos simulations.

La comparaison entre les coefficients osmotiques calculés théoriquement et les coefficients osmotiques expérimentaux montre un très bon accord (Fig. 3.4). Bien que des différences existent entre les coefficients théoriques et expérimentaux, essentiellement dues à la valeur de la constante diélectrique choisie pour le solvant et à une légère surestimation de l'interaction cation – anion dans le modèle moléculaire, il faut noter qu'**aucun paramètre ajustable** (hormis la constante diélectrique) **n'a été utilisé pour le calcul des coefficients osmotiques** en utilisant cette approche à « gros grains » couplant simulations de dynamique moléculaire et Monte Carlo. **Le modèle moléculaire nous a donc permis de retrouver l'activité de l'électrolyte.**

■ Cas des électrolytes moléculaires

Dans le cadre de la thèse de Thanh-Nghi Nguyen (thèse CFR CEA/DEN, 2012 – 2015) que j'ai co-encadrée, nous nous sommes intéressés à la détermination des propriétés thermodynamiques des sels d'uranyne UO_2^{2+} , dans une optique de comprendre les effets de la nature moléculaire du cation sur ces propriétés. Une démarche similaire à celle précédemment décrite a été utilisée pour déterminer les propriétés thermodynamiques de ces sels (UO_2Cl_2 , $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ et $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$) :

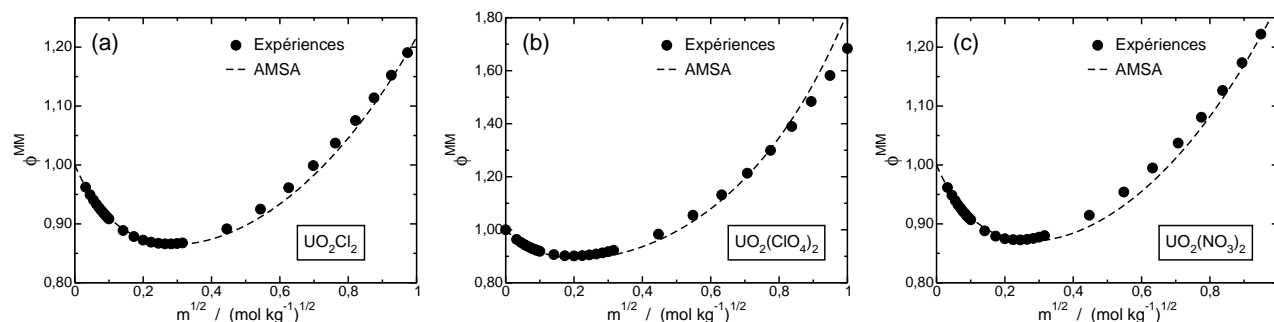


FIGURE 3.5 – Variations des coefficients osmotiques au niveau MM en fonction de la racine carrée de la molalité déterminés expérimentalement (symboles) et calculés par l'approche AMSA (pointillés) pour (a) UO_2Cl_2 , (b) $\text{UO}_2(\text{ClO}_4)_2$ et (c) $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$.

1. Détermination du potentiel effectif McMillan-Mayer à partir des simulations de dynamique moléculaire biaisées,
2. Simulations Monte Carlo à partir du potentiel McMillan-Mayer afin de déterminer les coefficients osmotiques.

En plus des simulations Monte Carlo, nous avons également utilisé une démarche basée sur l'approche MSA, AMSA^e, pour le calcul des coefficients osmotiques [25]. Cette approche AMSA, similaire à l'approche BiMSA, prend en compte la taille de la paire d'ions (σ_{ij}) et la constante d'association (K_0) dans le calcul des coefficients osmotiques. Pour cette étude, ces derniers paramètres (σ_{ij} et K_0) ont été déterminés à partir du potentiel effectif MM calculé par simulations de dynamique moléculaire biaisées suivant l'équation 3.10 pour K_0 et pour σ_{ij} suivant l'expression du second coefficient du viriel

$$\sigma_{ij}^3 = -3 \int_0^\infty (\exp(-\beta V_{ij}^{\text{SR}}(r)) - 1) r^2 dr. \quad (3.14)$$

Les coefficients osmotiques calculés à partir des simulations Monte Carlo et de l'approche AMSA pour les trois sels d'uranyle étaient en bon accord avec les données expérimentales mais toujours dépendants de la valeur de la constante diélectrique choisie pour représenter l'eau : $\epsilon_r = 78,4$, 106 (RPOL) ou 126 [23] (POL3^f). Une correction de la valeur de la constante diélectrique dans le modèle basé sur l'approche AMSA nous a permis de reproduire presque parfaitement les coefficients osmotiques expérimentaux de ces trois sels (Fig. 3.5).

Suite à cette étude, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature moléculaire non sphérique de l'uranyle (sous forme de bâtonnet) sur les propriétés thermodynamiques des sels d'uranyle. Ainsi, les potentiels effectifs MM ont été calculés en fonction de la distance cation / anion et également en fonction de l'angle entre la liaison -yl (U = O) de l'uranyle et l'anion étudié (Fig. 3.6). Une procédure de type « umbrella sampling » a été proposée et mise en œuvre. Nous avons pu ainsi mettre en lumière des chemins réactionnels qui n'étaient pas accessibles en étudiant uniquement les propriétés thermodynamiques suivant une seule coordonnée de réaction, la distance [26]. Cette

e. De l'anglais « Associated Mean Spherical Approximation »

f. En 2012, une nouvelle étude concernant le calcul des constantes diélectriques de plusieurs champs de force polarisables a été menée et a montré que la valeur de la constante diélectrique du modèle POL3 était plutôt 126 que 106.

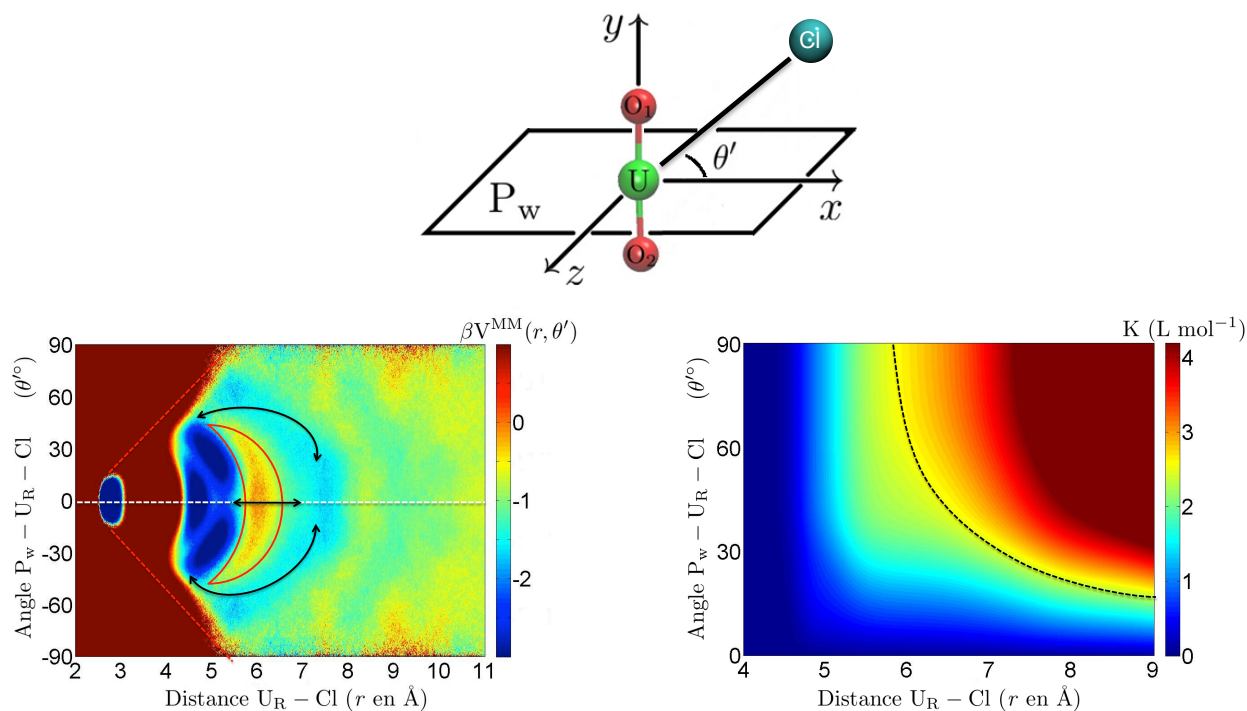


FIGURE 3.6 – (Haut) Schéma représentant les distances et les angles utilisés pour les calculs des potentiels en fonction de la distance et de l'angle.

(Bas) (Gauche) Potentiel McMillan-Mayer $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ $V_{\text{UCl}}^{\text{MM}}(r, \theta)$ calculé en fonction de la distance r et de l'angle θ . (Droite) Evolution de la constante d'association déterminée à partir du potentiel effectif MM $\text{UO}_2^{2+} - \text{Cl}^-$ à dilution infinie en fonction de la distance et de l'angle.

étude nous a également permis de montrer combien le caractère moléculaire linéaire de l'uranyle pouvait influencer sur l'association cation – anion.

■ Conclusions

Le choix d'une méthode multi-échelle « gros grains » basée sur un couplage entre simulations de dynamique moléculaire, permettant de prendre en compte le caractère moléculaire des ions et du solvant, et simulations Monte Carlo en solvant continu couplées à une approche de type AMSA s'est avérée judicieuse et pertinente pour le calculs des propriétés thermodynamiques des ions en solutions.

Le développement et la validation de cette stratégie de modélisation ont ouvert la voie à une meilleure compréhension des phénomènes de solvation des ions en solution aqueuse, qui reste une étape majeure dans l'optique de comprendre le comportement des ions aux interfaces.

Références

- [1] J. M. McKibben. « Chemistry of the Purex Process ». *Radiochim. Acta* **36**, 3 (1984).

- [2] A. Ruas, P. Moisy, J.-P. Simonin, O. Bernard, J.-F. Dufrêche and P. Turq. « Lanthanide Salts Solutions : Representation of Osmotic Coefficients within the Binding Mean Spherical Approximation ». *J. Phys. Chem. B* **109**, 5243 (2005).
- [3] A. Ruas, O. Bernard, B. Caniffi, J.-P. Simonin, P. Turq, L. Blum and P. Moisy. « Uranyl(VI) Nitrate Salts : Modeling Thermodynamic Properties Using the Binding Mean Spherical Approximation Theory and Determination of "Fictive" Binary Data ». *J. Phys. Chem. B* **110**, 3435 (2006).
- [4] J.-P. Simonin, O. Bernard and L. Blum. « Ionic Solutions in the Binding Mean Spherical Approximation : Thermodynamic Properties of Mixtures of Associating Electrolytes ». *J. Phys. Chem. B* **103**, 699 (1999).
- [5] O. Bernard, J. Torres-Arenas and J.-P. Simonin. « Multiply associating electrolytes in the binding mean spherical approximation : Thermodynamic properties and speciation ». *J. Chem. Phys.* **140**, 034502 (2014).
- [6] F. H. Spedding, H. O. Weber, V. W. Saeger, H. H. Petheram, J. A. Rard and A. Habenschuss. « Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25°C. 1. The rare earth chlorides ». *J. Chem. Eng. Data* **21**, 341 (1976).
- [7] J. A. Rard, H. O. Weber and F. H. Spedding. « Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25°C. 2. The rare earth perchlorates ». *J. Chem. Eng. Data* **22**, 187 (1977).
- [8] J. A. Rard, D. G. Miller and F. H. Spedding. « Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25°C. 4. Lanthanum nitrate, praseodymium nitrate, and neodymium nitrate ». *J. Chem. Eng. Data* **24**, 348 (1979).
- [9] J. A. Rard and F. H. Spedding. « Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare-earth electrolyte solutions at 25°C. 5. Dysprosium trinitrate, holmium trinitrate, and lutetium trinitrate ». *J. Chem. Eng. Data* **26**, 391 (1981).
- [10] F. David, V. Vokhmin and G. Ionova. « Water characteristics depend on the ionic environment. Thermodynamics and modelisation of the aquo ions ». *J. Mol. Liq.* **90**, 45 (2001).
- [11] J. Torres-Arenas, J.-P. Simonin, O. Bernard, A. Ruas and P. Moisy. « Thermodynamics of Binary and Ternary Solutions of Multivalent Electrolytes with Formation of 1 :1 and 1 :2 Complexes, within the Mean Spherical Approximation ». *Ind. Eng. Chem. Res.* **49**, 1937 (2010).
- [12] E. R. Nightingale Jr. « Phenomenological Theory of Ion Solvation. Effective Radii of Hydrated Ions ». *J. Phys. Chem.* **63**, 1381 (1959).
- [13] W. G. McMillan and J. E. Mayer. « The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems ». *J. Chem. Phys.* **13**, 276 (1945).
- [14] A. P. Lyubartsev and A. Laaksonen. « Calculation of effective interaction potentials from radial distribution functions : A reverse Monte Carlo approach ». *Phys. Rev. E* **52**, 3730 (1995).
- [15] A. P. Lyubartsev and A. Laaksonen. « Osmotic and activity coefficients from effective potentials for hydrated ions ». *Phys. Rev. E* **55**, 5689 (1997).
- [16] J.-P. Hansen and I. R. McDonald. *Theory of Simple Liquids*. Academic Press, London (1986).

- [17] S. Kumar, J. M. Rosenberg, D. Bouzida, R. H. Swendsen and P. A. Kollman. « The weighted histogram analysis method for free-energy calculations on biomolecules. I. The method ». *J. Comput. Chem.* **13**, 1011 (1992).
- [18] S. Kumar, J. M. Rosenberg, D. Bouzida, R. H. Swendsen and P. A. Kollman. « Multidimensional free-energy calculations using the weighted histogram analysis method ». *J. Comput. Chem.* **16**, 1339 (1995).
- [19] Y. Marcus and G. Hefter. « Ion Pairing ». *Chem. Rev.* **106**, 4585 (2006).
- [20] J. J. Molina, M. Duvail, P. Guilbaud and J.-F. Dufrêche. « Coarse-grained lanthanoid chloride aqueous solutions ». *J. Mol. Liq.* **153**, 107 (2010).
- [21] J. J. Molina, M. Duvail, J.-F. Dufrêche and P. Guilbaud. « Atomistic Description of Binary Lanthanoid Salt Solutions : A Coarse-Graining Approach ». *J. Phys. Chem. B* **115**, 4329 (2011).
- [22] G. Hummer, N. Grønbech-Jensen and M. Neumann. « Pressure calculation in polar and charged systems using Ewald summation : Results for the extended simple point charge model of water ». *J. Chem. Phys.* **109**, 2791 (1998).
- [23] J. Wang, P. Cieplak, Q. Cai, M.-J. Hsieh, J. Wang, Y. Duan and R. Luo. « Development of Polarizable Models for Molecular Mechanical Calculations. 3. Polarizable Water Models Conforming to Thole Polarization Screening Schemes ». *J. Phys. Chem. B* **116**, 7999 (2012).
- [24] D. E. Smith and L. X. Dang. « Computer simulations of NaCl association in polarizable water ». *J. Chem. Phys.* **100**, 3757 (1994).
- [25] T.-N. Nguyen, M. Duvail, A. Villard, J. J. Molina, P. Guilbaud and J.-F. Dufrêche. « Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions ». *J. Chem. Phys.* **142**, 024501 (2015).
- [26] T.-N. Nguyen, M. Duvail, P. Guilbaud and J.-F. Dufrêche. « Multiscale modelling of the angular dependence of the thermodynamics properties of uranyl electrolytes ». *J. Chem. Phys.* **In preparation** (2016).

Chapitre 4

Description multi-échelle des phases organiques

Ces travaux sont effectués à l'ICSM (depuis 2011)

Projets : ERC-2012-AdG 320915 REE-CYCLE ; SACSESS ; « Grand Défi NEEDS – Consortium de Compétences Physicochimie pour l'Energie Nucléaire »

Collaborations : Pr. L. Arleth (Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Danemark) ; Dr. S. Marčelja (Department of Applied Mathematics, Australian National University, Canberra) ; Dr. Ph. Guilbaud (CEA Marcoule, DEN/DRCP)

Le recyclage des métaux se fait couramment par des méthodes basées sur l'extraction liquide-liquide où les divers composés métalliques ioniques sont sélectivement transférés d'une phase aqueuse à une phase organique. La modélisation de ce procédé est une tâche complexe en raison des divers phénomènes mis en jeu : complexation, solvatation, interactions électrostatiques, forces de polarisation, etc. Cette modélisation est particulièrement ardue en raison du caractère multi-échelle des phénomènes impliqués lors de l'extraction liquide-liquide, les interactions agissant sur des distances assez variées [1, 2]. En effet, des expériences et des simulations récentes ont mis en évidence la présence d'agrégats supramoléculaires, similaires à des micelles inverses, dont la taille caractéristique de plusieurs nanomètres laisse entrevoir un processus d'extraction complexe. En effet, il repose sur la formation sélective de ces composés : dans chaque agrégat, un cœur polaire est entouré d'une interface courbe plus ou moins étirée et constituée de molécules extractantes [3, 4]. La modélisation de ces processus rend donc nécessaire le calcul de l'énergie libre des différents agrégats formés. Un terme important dans ce procédé est l'énergie libre des chaînes carbonées qui sélectionnent spontanément une certaine courbure et un certain étirement, mais dont l'intensité et le rôle sont encore très mal connus.

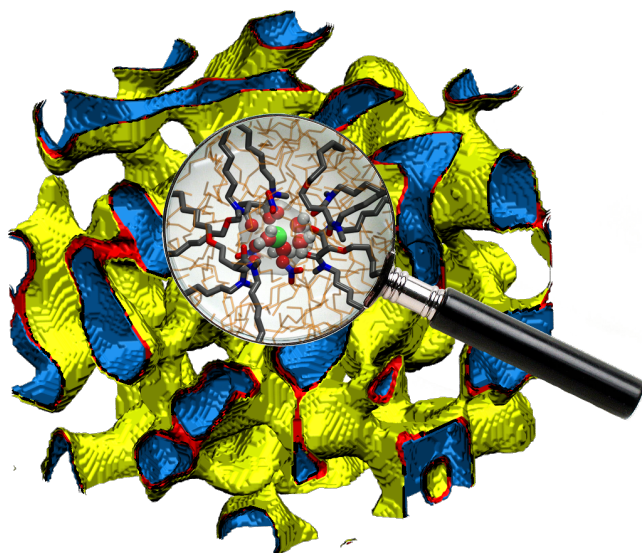


FIGURE 4.1 – Représentation des phases organiques impliquées dans les procédés d'extraction liquide-liquide dans lesquelles se trouvent des domaines aqueux représentant les agrégats contenant les métaux stratégiques valorisables.

Ce chapitre illustre le développement de nouvelles méthodes pour décrire les phases organiques impliquées dans les procédés basés sur l'extraction liquide-liquide. Lors de ce procédé, les ions sont sélectivement transférés de la phase aqueuse vers la phase organique par la formation de micelles inverses composées de molécules extractantes, généralement amphiphiles, se trouvant à l'interface liquide-liquide. Les agrégats ainsi formés en phase organique se composent d'une partie polaire dans laquelle se trouvent les cations métalliques, comme les lanthanides Ln^{3+} , les contre-ions (par exemple les nitrates) et les têtes polaires des molécules extractantes et d'une partie apolaire composée des chaînes hydrophobes des molécules extractantes. En extrapolant cette représentation moléculaire de la phase organique vers un modèle mésoscopique, on peut considérer que la phase organique se compose des zones polaires et apolaires, ou plus simplement de domaines aqueux dans une phase huileuse (Fig. 4.1). Connaissant les propriétés physico-chimiques de l'interface entre les domaines aqueux et huileux, c'est-à-dire celles des molécules extractantes, les propriétés macroscopiques de ces solutions sont alors accessibles. C'est ce passage d'échelle, de la représentation moléculaire explicite à la représentation de type « gros grains », que nous allons décrire dans cette partie.

■ Approche mésoscopique pour décrire les phases organiques

Depuis le milieu des années 1950, les systèmes biphasiques composés d'eau et d'huile ont été largement étudiés pour des applications diverses, allant de l'agro-alimentaire à l'hydrométallurgie en passant par la pharmacologie et l'industrie cosmétique [5, 6]. Ces systèmes biphasiques composés d'au moins deux phases non miscibles (typiquement eau/huile) sont généralement considérés comme des émulsions. Plusieurs types d'émulsions existent :

- les macroémulsions, généralement appelées émulsions, qui sont seulement cinétiquement stables et essentiellement composées de gouttes sphériques d'eau (ou d'huile) dans l'huile (ou l'eau),
- les microémulsions, qui sont thermodynamiquement stables, et pour lesquelles les morphologies des domaines d'eau et d'huile sont plus complexes que celles observées dans les macro-

émulsions (gouttelettes connectées ou non, systèmes bicontinus, *etc.*).

Ces dernières (les microémulsions), du fait de la taille de leur domaine (de l'ordre du nanomètre) sont plus communément formées dans les procédés basés sur l'extraction liquide-liquide pour la séparation poussée des ions. En effet, comme nous l'avons mentionné, le transfert des ions de la phase aqueuse vers la phase organique se fait par la formation de micelles inverses dans la phase organique. Ces micelles, composées d'un cœur polaire et d'une couronne apolaire, peuvent être assimilées à des gouttelettes d'eau de taille nanométrique et thermodynamiquement stables dans une phase huileuse et peuvent ainsi être considérées comme des microémulsions. Pour décrire les phases organiques impliquées dans le procédé d'extraction liquide-liquide, nous avons donc tout naturellement décrit ces phases comme des microémulsions contenant deux phases non miscibles, une phase polaire et une apolaire, séparées par un film de surfactant. Partant de cette hypothèse pour la description des phases organiques, nous avons alors utilisé le formalisme de Helfrich [7] pour calculer l'énergie libre de ces phases, et ainsi déterminer les grandeurs thermodynamiques associées.

■ Théorie des microémulsions

Nous rappelons ici brièvement le formalisme de Helfrich [7]. Dans cette description, initialement développée pour les solides, le film de surfactant séparant les deux phases est modélisé par une couche solide flexible infiniment fine caractérisée par sa courbure spontanée et sa rigidité. Dans ce formalisme, l'énergie libre du film de surfactant par unité de surface (F_{libre}) s'exprime suivant

$$F_{\text{libre}} = 2\kappa(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}(K - K_0), \quad (4.1)$$

où κ et $\bar{\kappa}$ sont respectivement les constantes élastiques de courbure et gaussienne, et H et K sont les courbures moyenne et gaussienne, ces courbures étant définies par les courbures locales principales du film.

Il est courant, dans le domaine des microémulsions et des émulsions plus généralement, de considérer le film de surfactant séparant les deux phases d'un point de vue moléculaire et ainsi d'introduire la notion de « paramètre d'empilement^a » à la place des paramètres du Hamiltonien de Helfrich [8]. Le paramètre d'empilement, noté p , permet de relier directement la forme de la molécule de surfactant à sa courbure (Fig. 4.2), et dépend du volume molaire V_m , de la surface de la tête polaire de la molécule de surfactant a_0 et de l'épaisseur de la queue apolaire du surfactant l_s

$$p = \frac{V_m}{a_0 l_s}. \quad (4.2)$$

Il peut être exprimé en fonction de la courbure du film de surfactant H par la relation

$$p = 1 + Hl_s + \frac{1}{3}Kl_s^2. \quad (4.3)$$

Considérant alors l'expression du paramètre d'empilement en fonction de la courbure de surfactant, l'énergie libre du film peut donc s'écrire en fonction de p et d'une constante de rigidité effective du

a. Plus connu sous le nom de *packing parameter*

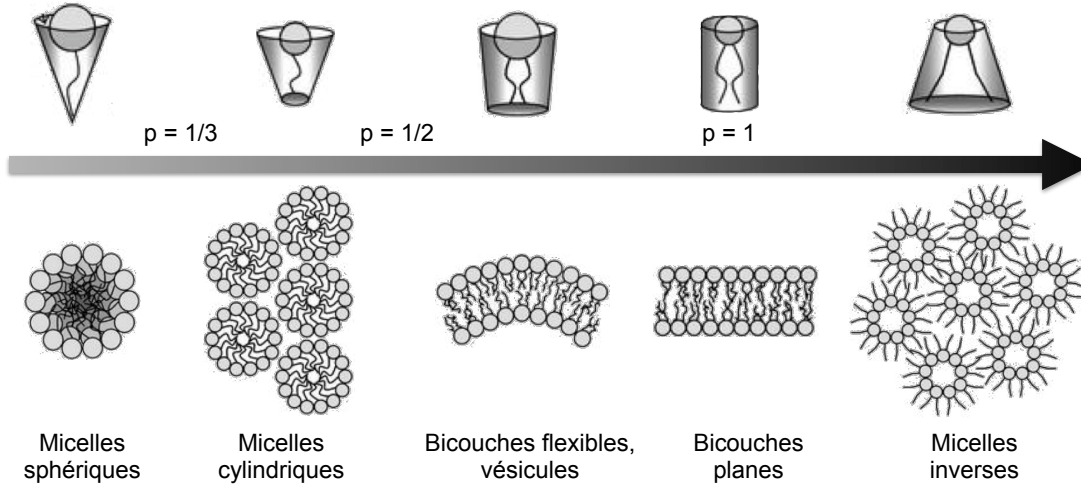


FIGURE 4.2 – Schéma représentant la géométrie du film de surfactant en fonction de la valeur du paramètre d'empilement p .

film κ^*

$$F_{\text{libre}} = \frac{1}{2} \kappa^* (p - p_0)^2, \quad (4.4)$$

où p_0 est le paramètre d'empilement spontané de la molécule de surfactant, et la rigidité effective κ^* peut s'exprimer en fonction des deux rigidités définies dans le formalisme de Helfrich [9, 10]

$$\kappa^* = 2\kappa + \bar{\kappa}. \quad (4.5)$$

La méthode numérique que nous avons utilisée pour calculer l'énergie libre du film de surfactant, et ainsi résoudre le Hamiltonien de Helfrich

$$\mathcal{H} = \int_S dS [2\kappa(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}K], \quad (4.6)$$

repose sur le modèle de champs de gaussiennes aléatoires (GRF pour Gaussian random field) développé par Arleth *et al.* [11]. Ce modèle est basé sur les idées de Cahn [12] et Berk [13] qui ont suggéré que la structure de microémulsions bicontinues pouvait être décrite par une distribution gaussienne de vecteurs d'onde ayant une amplitude, une direction et une phase aléatoires. Au cours des années 1990, ce modèle a été constamment amélioré afin de caractériser au mieux l'énergie du film de surfactant [14–16]. Ainsi, Marčelja *et col.* a montré que la physique de systèmes composés d'interfaces molles, comme les systèmes que nous modélisons, était régie par le Hamiltonien de l'interface de surfactant et que, par conséquent, le formalisme de Helfrich s'appliquait bien à de tels systèmes. Son modèle reposait donc sur un modèle de champs de gaussiennes aléatoires avec un niveau de coupure, cette coupure permettant de définir les régions de l'espace où se situent les phases polaire (composée d'eau et de la tête hydrophile du surfactant) et apolaire (composée de l'huile et la queue hydrophobe du surfactant) de la microémulsion définies par leurs fractions volumiques ϕ_p et ϕ_a , respectivement [15]. Ce n'est qu'au début des années 2000 que le modèle que nous avons utilisé a été développé en prenant en compte, cette fois, deux niveaux de coupure permettant ainsi de simuler une transition continue de la courbure moyenne allant d'une courbure négative (correspondant, par convention, à une courbure vers l'huile) vers une courbure positive (courbure vers l'eau) [11].

Dans notre modèle, l'énergie libre de Helfrich est calculée par minimisation variationnelle et se compose d'un terme de contribution de la surface dans l'expression de l'énergie et d'un terme entropique

$$f_{\text{libre}} = \frac{S}{V} [2\kappa\langle(H - H_0)^2\rangle + \bar{\kappa}\langle K\rangle] - \frac{1}{2\pi^2} \int_k dk k^2 \ln \nu(k), \quad (4.7)$$

où S/V est le rapport surface/volume du surfactant et est égal à ϕ_s/l_s où ϕ_s est la fraction de volume du surfactant. Dans cette représentation, le terme $\nu(k)$ présent dans le terme entropique ajouté à l'énergie libre de Helfrich représente le spectre de diffusion $-k$ étant le vecteur d'onde- et s'exprime selon

$$\nu(k) = \frac{a}{k^4 - bk^2 + c}, \quad (4.8)$$

Il a une forme analytique similaire à celle définie dans le modèle de Teubner-Strey [17], cette expression étant généralement utilisée pour l'ajustement des spectres de diffusion expérimentaux

$$I(q) = \frac{1}{c_2 q^4 + c_1 q^2 + a_2}. \quad (4.9)$$

Grâce au calcul des fonctions de diffusion par notre modèle, nous avons alors directement accès aux distances caractéristiques des microémulsions :

- la distance de persistance ξ qui correspond à la distance moyenne entre deux domaines différents

$$\xi = \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_2}{c_2}} + \frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} \right]^{-1/2}, \quad (4.10)$$

- la distance inter-domaine D^* qui représente la taille moyenne de la phase minoritaire

$$D^* = 2\pi \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_2}{c_2}} - \frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} \right]^{-1/2}. \quad (4.11)$$

L'utilisation de ce modèle de microémulsions nous a donc permis de calculer les propriétés structurales des microémulsions [18] et d'accéder ainsi

- aux représentations 3D (dans l'espace direct),
- aux fonctions de diffusion directement comparables aux expériences de diffraction-diffusion (dans l'espace réciproque).

De plus, par le calcul de l'énergie libre des configurations générées par le modèle, nous avons également pu accéder directement aux propriétés thermodynamiques de ces systèmes, et plus précisément calculer la localisation des instabilités spinodales dans les diagrammes de phase ternaires eau/huile/surfactant [19].

■ Propriétés structurales et thermodynamiques des microémulsions

Les microstructures calculées à partir de notre modèle sont un compromis entre l'énergie libre minimale prenant en compte l'énergie de courbure et l'entropie de dispersion. En fonction de la quantité de phase polaire (ou apolaire), de la rigidité et de la courbure du film de surfactant, différentes microstructures ont pu être mises en évidence, allant de microstructures composées de gouttelettes d'eau (ou d'huile) vers des systèmes lamellaires apparentés à des microémulsions multiples de type eau/huile/eau (ou huile/eau/huile) en passant par des configurations bicontinues (Fig. 4.3).

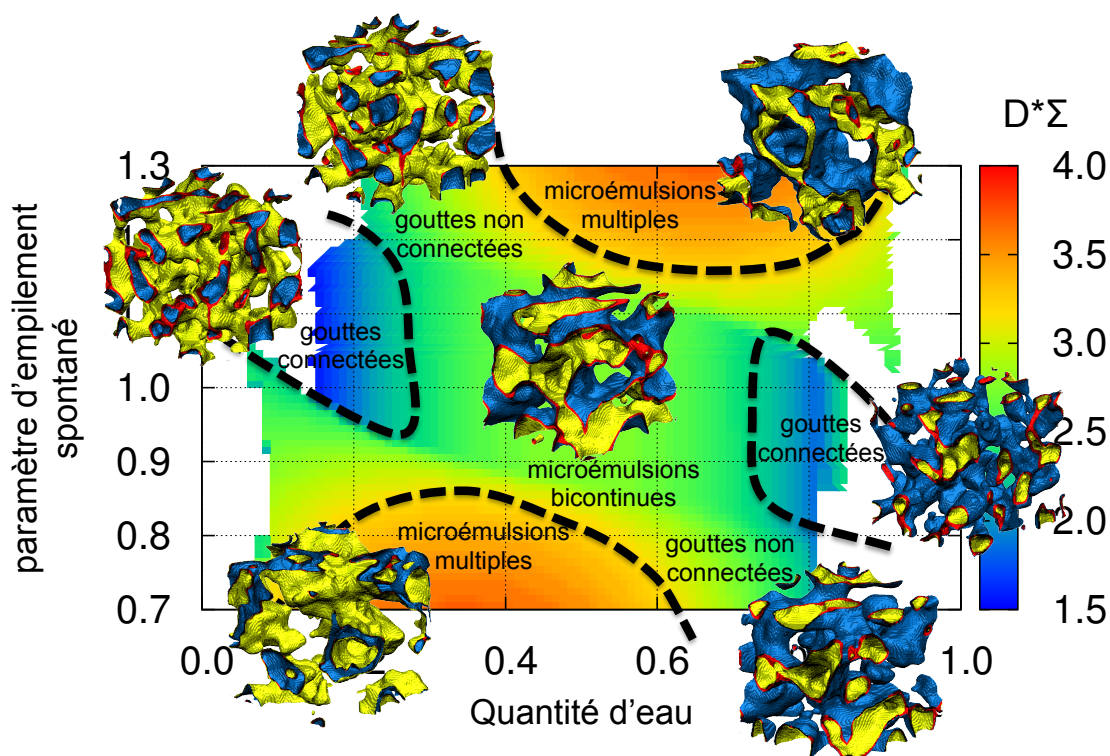


FIGURE 4.3 – Evolution de la distance caractéristique des microémulsions calculées en fonction de la teneur en eau dans le système et du paramètre d'empilement spontané. Les représentations tridimensionnelles associées sont également présentées.

Une première étude concernant les propriétés structurales de gonflement des microémulsions a été mise en œuvre afin de comprendre les paramètres clés contrôlant les microstructures de ces systèmes [18]. En effet, l'avantage du modèle que nous avons utilisé est de pouvoir accéder directement aux représentations dans l'espace direct (représentations 3D) et dans l'espace réciproque (spectre de diffusion), ce qui nous a permis de mettre en évidence une forte dépendance des propriétés structurales des microémulsions en fonction des paramètres du formalisme de Helfrich (rigidité et courbure) et également en fonction du rapport eau/huile dans le système considéré (Fig. 4.4). Nous avons alors montré que **chaque microstructure calculée possédait sa propre signature en terme de fonction de diffusion, ce qui permet de les différencier assez simplement**. La connaissance des propriétés structurales des microémulsions, et plus particulièrement la prédiction des spectres de diffusion-diffraction de ces systèmes, nous a ouvert la voie vers une **meilleure compréhension des paramètres physiques influant sur leur stabilité**. Il apparaît désormais possible, à partir d'un spectre de diffusion obtenu expérimentalement, de remonter aux paramètres physiques du modèle de Helfrich.

Parallèlement à cette étude, nous nous sommes également intéressés aux propriétés thermodynamiques des microémulsions, notamment par le calcul des instabilités spinodales dans les diagrammes de phase ternaires eau/huile/surfactant. En effet, connaissant l'énergie libre du système en fonction de la fraction volumique du surfactant et de la phase apolaire, *i.e.*, $g(\phi_s, \phi_a)$, il est possible de déterminer les zones d'instabilité spinodale dans le diagramme ternaire grâce à la valeur du

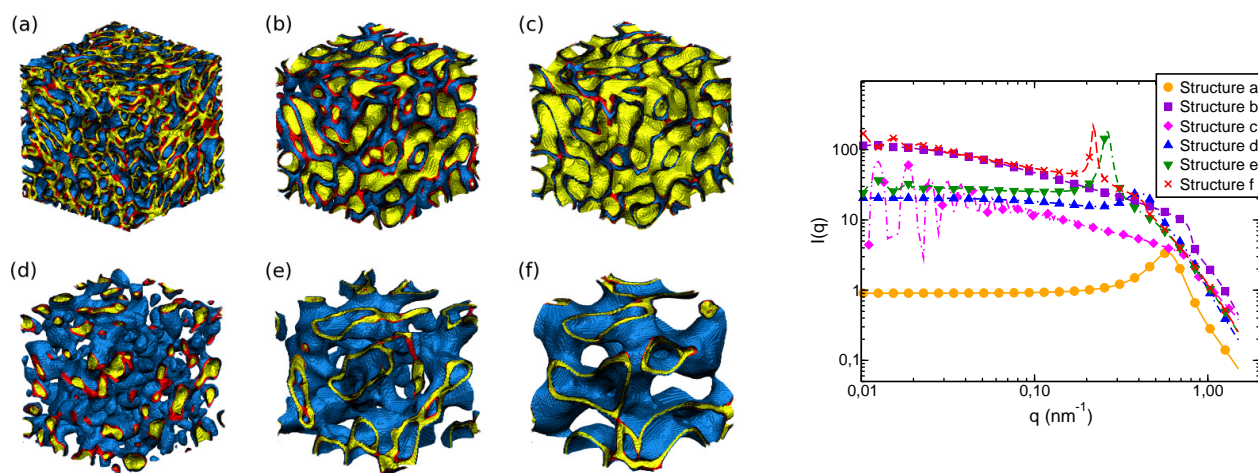


FIGURE 4.4 – (Gauche) Représentations tridimensionnelles de microémulsions calculées pour différentes compositions (en huile, eau et surfactant) et pour différents paramètres du formalisme de Helfrich avec une courbure spontanée nulle. Pour l'illustration, l'eau est représentée en bleue, l'huile en jaune et le surfactant en rouge
(Droite) Fonctions de diffusion calculées pour les différentes microémulsions présentées ci-contre. .

déterminant de la matrice du Hessian

$$H(g(\phi_s, \phi_a)) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g(\phi_s, \phi_a)}{\partial \phi_s^2} & \frac{\partial^2 g(\phi_s, \phi_a)}{\partial \phi_s \partial \phi_a} \\ \frac{\partial^2 g(\phi_s, \phi_a)}{\partial \phi_a \partial \phi_s} & \frac{\partial^2 g(\phi_s, \phi_a)}{\partial \phi_a^2} \end{vmatrix}. \quad (4.12)$$

Nous avons pu ainsi mettre en évidence une dépendance de la localisation des zones d'instabilité dans le diagramme ternaire en fonction des paramètres de Helfrich [20]. Ainsi, nous avons montré que, bien que la rigidité du film de surfactant ait une influence –relativement faible– sur ces zones d'instabilité, la courbure du surfactant est un paramètre clé dans la compréhension de la localisation des instabilités dans le diagramme de phase ternaire, ceci s'expliquant par le fait que la courbure du film de surfactant, telle que définie dans le modèle, peut être interprétée en terme de différents paramètres d'un point de vue expérimental : nature du surfactant, salinité de la solution [21] (pouvant avoir une influence sur la forme de celui-ci), température [22, 23]. L'analyse détaillée des microstructures calculées au sein d'un même diagramme de phase ternaire, ainsi que l'étude de l'influence de la courbure spontanée du film de surfactant (ou du paramètre d'empilement) nous ont donc permis de mettre en lumière des transitions « continues » entre les différentes microstructures calculées (Fig. 4.3). Du fait de la grande polydispersité des microstructures calculées en fonction de la teneur en eau (ou en huile), de la teneur en surfactant et des paramètres physiques décrivant le film de surfactant (rigidité et courbure), il apparait essentiel de connaître ces différents paramètres afin de caractériser le plus finement possible les phases organiques et ceci dans une optique d'optimisation des procédés. Cependant, comme nous l'avons mentionné, il est difficile, d'un point de vue expérimental, d'accéder à ces paramètres physiques. En effet, bien qu'il soit possible, expérimentalement, de calculer la rigidité associée à la courbure à partir des spectres de diffraction [24], il n'existe pas,

à ma connaissance, de techniques expérimentales permettant de déterminer la rigidité gaussienne ainsi que le paramètre d'empilement (hormis dans le cas des surfactants linéaires de type C_iE_j pour lesquels on peut considérer $p_0 \sim 1$).

Nous nous sommes alors posé la question de savoir comment il était possible de déterminer, ou du moins estimer un ordre de grandeur de ces paramètres, par l'utilisation de méthodes de modélisation à l'échelle moléculaire pour la chimie séparative.

■ Description de la phase organique à l'échelle moléculaire

Dans une optique de meilleure compréhension des systèmes biphasiques complexes tels que les microémulsions, et dans une démarche d'optimisation des procédés industriels dans lesquels sont impliqués ces systèmes, il est nécessaire de développer des méthodes pertinentes permettant de déterminer les paramètres physiques des interfaces eau/huile, ceux-ci étant difficilement voire impossible à déterminer expérimentalement. Nous avons choisi d'utiliser une approche basée sur des simulations de dynamique moléculaire, cette méthode nous permettant de déterminer les propriétés thermodynamiques des ions en prenant en compte le caractère moléculaire des agrégats dans lesquels se trouvent les ions en phase organique. En effet, comme nous l'avons montré pour la détermination des propriétés thermodynamiques des solutions aqueuses (Chapitre 3), ces méthodes sont bien adaptées à la détermination des propriétés thermodynamiques des ions, quel que soit le solvant considéré.

Partant du principe que les micelles inverses peuvent être simulées par le modèle des microémulsions présenté auparavant (le cœur polaire des micelles pouvant être considéré comme la phase aqueuse et la couronne apolaire et le solvant comme la phase organique), l'objectif était ici de mettre au point une méthode permettant de calculer la rigidité et la courbure spontanée des molécules extractantes à partir d'une base moléculaire, ces paramètres étant les deux inconnues dont nous avons besoin dans le modèle mésoscopique des microémulsions basé sur le formalisme de Helfrich. Dans cette étude, nous avons modélisé les agrégats les plus fréquemment rencontrés dans les procédés d'extraction liquide-liquide comme le procédé DIAMEX [25] « DIAMide EXtraction », en sachant que cette méthode peut être utilisée pour un grand nombre de systèmes. La formation d'un agrégat dont le cœur polaire se compose d'un ion lanthane La^{3+} , de trois nitrates NO_3^- , d'un nombre variable de molécules d'eau (allant de 0 à 5) et des têtes polaires des molécules extractantes de DMDOHEMA dans l'heptane a donc été modélisée (Fig 4.5). Il faut noter que les procédés principalement basés sur l'extraction liquide-liquide se font entre une phase aqueuse et une phase organique dont les diluants sont généralement des coupes pétrolières (kérosène, isopar ...) ou des diluants purs (TPH, dodécane ...). Or, la modélisation par simulations de dynamique moléculaire de tels solvants (à très longues chaînes aliphatiques) est très coûteuse en temps de calcul. Pour cette raison, afin de garder tout de même une chaîne aliphatique longue pour simuler correctement l'interpénétration entre les chaînes des molécules extractantes et le solvant, nous avons simulé la formation de ces agrégats dans l'hep-

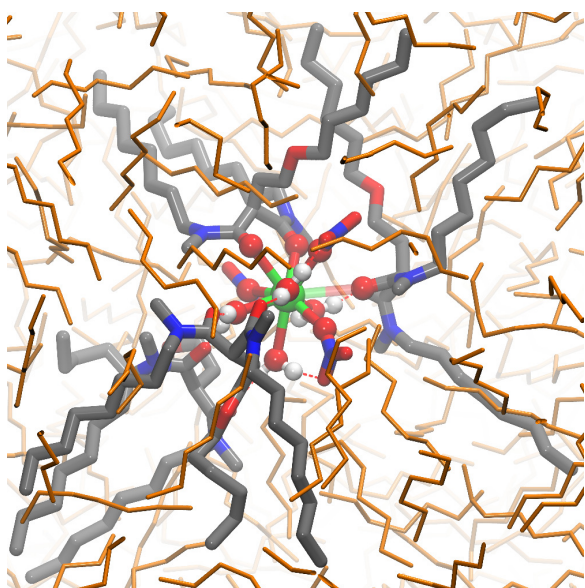


FIGURE 4.5 – Vue instantanée issue de simulations de dynamique moléculaire effectuées dans l’heptane représentant une micelle inverse composée de 4 DMDOHEMA, 4 molécules d’eau et un sel $\text{La}(\text{NO}_3)_3$.

tane (C_7), ce solvant étant un bon compromis entre la longueur des chaînes aliphatiques et le coût en temps de calcul.

Nous nous sommes intéressés à l’équilibre suivant



où D représente la molécule extractante DMDOHEMA et la barre indique que les espèces sont en phase organique (heptane). Pour connaître les propriétés d’affinité et de sélectivité des ions entre les phases organique et aqueuse, il est nécessaire de calculer la constante d’extraction K_0 relative à cette réaction (Eqn. 4.13)

$$K_0 = \frac{[\overline{\text{La}(\text{NO}_3)_3\text{D}_y(\text{H}_2\text{O})_x}]}{[\text{La}^{3+}][\text{NO}_3^-]^3[\text{H}_2\text{O}]^x[\overline{\text{D}}]^y}. \quad (4.14)$$

Afin de reproduire au mieux les propriétés de sélectivité des ions entre phases aqueuse et organique, il est donc crucial de

1. comprendre la stabilité des micelles inverses formées en phase organique, notamment par le calcul de la ou des configuration(s) la(les) plus stable(s) en fonction du nombre de molécules d’eau dans la micelle,
2. déterminer les propriétés élastiques de l’interface entre le cœur polaire et la couronne apolaire de la micelle.

Ces travaux ont fait l’objet de deux stages postdoctoraux que j’ai co-encadrés. La première étude, correspondant au stage postdoctoral de Steven van Damme (2012 – 2013) et centrée autour du calcul des propriétés élastiques de l’interface cœur polaire/chaîne apolaire au sein des micelles inverses par une approche moléculaire, a été effectuée dans le cadre du projet « Grand Défi NEEDS – Consortium de Compétences Physicochimie pour l’Energie Nucléaire ». La seconde étude, effectuée dans le cadre du projet européen « SACSESS », correspond au stage postdoctoral de Yushu S. Chen (2013 – 2015) concernant la stabilité des micelles en phase organique.

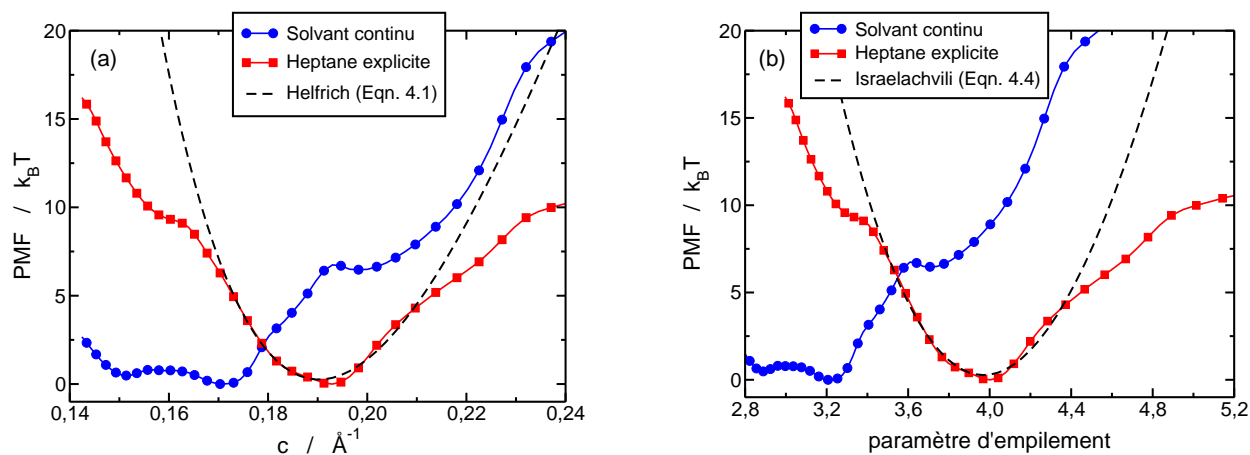


FIGURE 4.6 – Profils d'énergie libre calculés en solvant continu (bleu) et solvant explicite (rouge) en fonction (a) de la courbure c et (b) du paramètre d'empilement p .

■ Propriétés élastiques des micelles

Dans un premier temps, nous nous sommes attachés à déterminer les propriétés élastiques de l'interface autour du cœur polaire d'une micelle inverse, c'est-à-dire la rigidité et la courbure, en utilisant une approche moléculaire. Cette étude a été réalisée dans lors du stage postdoctoral de S. van Damme (2012 – 2013). Expérimentalement, il avait été montré que, pour des faibles concentrations en nitrate de lanthanide en phase aqueuse, les agrégats formés en phase organique se composaient de 4 molécules de DMDOHEMA avec un cœur polaire contenant entre 3 et 4 molécules d'eau et un sel de nitrate de lanthane $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ [1, 26]. Cette composition expérimentale composée de 4 molécules d'eau a donc été le point de départ pour nos simulations de dynamique moléculaire (Fig 4.5).

Comme nous l'avons montré précédemment dans le cas du modèle des microémulsions, l'énergie libre dépend de la courbure et de la rigidité du surfactant que ce soit dans le formalisme de Helfrich [7] (Eqn. 4.1) ou dans celui défini par Israelichvili *et al.* [8] (Eqn. 4.4). Afin de déterminer les propriétés élastiques de l'interface cœur polaire/chaine apolaire au sein des micelles inverses, nous avons donc eu besoin de connaître le profil d'énergie libre associée à cette interface. Nous nous sommes alors demandé comment, à partir de simulations de dynamique moléculaire, il était possible d'accéder à cette énergie libre. En utilisant une démarche similaire à celle utilisée pour déterminer les propriétés thermodynamiques des ions en phase aqueuse par une approche moléculaire, nous avons effectué des simulations de dynamique moléculaire de type « umbrella sampling » permettant, alors, de calculer les profils de force moyenne (Fig. 4.6) en fonction (i) de la courbure du film c (formalisme de Helfrich), et (ii) du paramètre d'empilement p (définition de Israelichvili *et al.*) [27]. Nous avons ainsi choisi de faire varier le volume du cœur polaire et de calculer le propriétés thermodynamiques associées. Pour des raisons de référence dans nos calculs, nous n'avons fait varier que la taille du cœur polaire sans en modifier la composition : le nombre d'électrolytes (1) et de molécules d'eau (4) à l'intérieur restant le même.

Ainsi, en considérant la variation de l'énergie libre de la micelle en fonction du paramètre d'empilement calculée en tenant compte explicitement le solvant, nous avons calculé des paramètres de

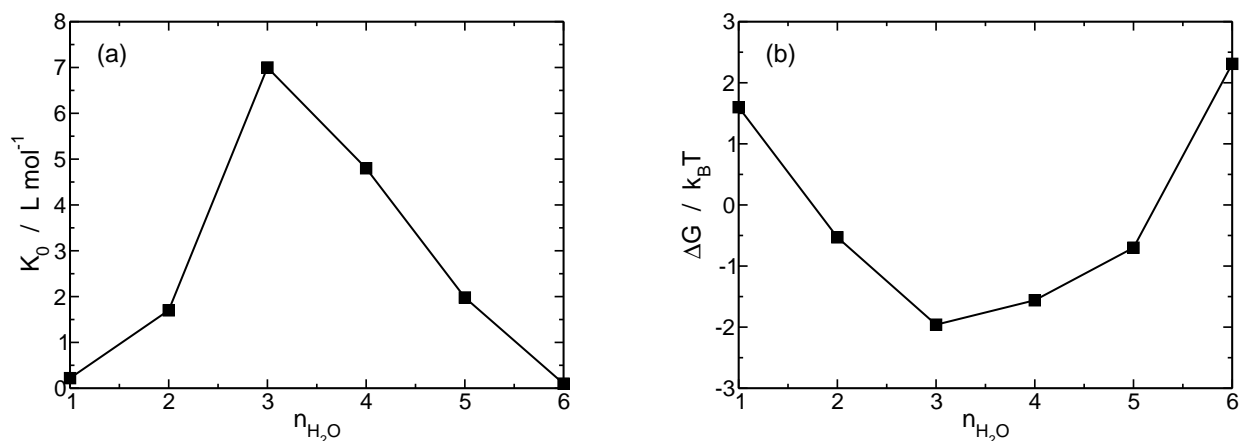


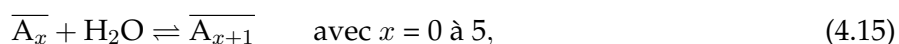
FIGURE 4.7 – Variations en fonction du nombre de molécules d’eau dans la micelle (a) de la constante d’association K_0 et (b) de l’énergie libre de l’agrégat ΔG .

Helfrich ($\kappa^* \simeq 15 k_B T / \text{DMDOHEMA}$ et $p_0 \simeq 4$) relativement différents de ceux généralement rencontrés dans la littérature ($\kappa^* \simeq 2,5 k_B T / \text{DMDOHEMA}$ et $p_0 \simeq 2,5$) [28]. Il nous restera donc à déterminer dans quelle mesure ces valeurs sont cohérentes avec les données expérimentales.

Cette étude a permis de montrer qu’il était **nécessaire de tenir compte explicitement du solvant dans la modélisation moléculaire pour être en mesure de déterminer les paramètres du formalisme de Helfrich**, ceci étant dû au fait que **l’interpénétration des chaînes de surfactant avec le solvant est crucial pour comprendre les propriétés élastiques de l’interface des micelles**. En effet, l’énergie libre du film de surfactant dépend non seulement de la rigidité de courbure, due aux propriétés élastiques propres de la molécule de surfactant, mais également à la rigidité gaussienne qui est reliée à l’environnement du surfactant et à l’interpénétration entre les chaînes des molécules de surfactant et le solvant.

■ Stabilité des micelles

A la suite de cette étude sur les propriétés élastiques de l’interface cœur polaire/couronne apolaire des micelles inverses, nous nous sommes intéressés, dans le cadre du stage postdoctoral de Yushu S. Chen (CEA/ DEN 2013 – 2015), à la stabilité de ces micelles en phase organique, et plus particulièrement à leur formation [29]. Afin de déterminer la constante d’extraction K_0 définie par l’équation 4.14, nous avons utilisé une approche basée sur des simulations de dynamique moléculaire biaisées de type « umbrella sampling » et nous avons étudié la réaction suivante



où \overline{A}_x représente la micelle inverse telle que définie dans l’Eqn. 4.13 et x correspond au nombre de molécules d’eau dans la micelle. En calculant les profils d’énergie libre associés à ces réactions successives d’ajout de molécules d’eau dans le cœur polaire de la micelle inverse, nous avons pu calculer les constantes d’extraction successives en fonction du nombre de molécules d’eau (Fig. 4.7). Cette étude a permis de mettre en évidence que la configuration la plus stable se composait de trois molécules

d'eau dans le cœur polaire, ce qui est accord avec les données disponibles dans la littérature (4) [2, 4]. Nous avons également pu noter que la différence d'énergie libre entre la configuration la plus stable obtenue par notre modèle (3) et celle déterminée expérimentalement (4) n'était que d'environ $0,4 k_B T$, ce qui reste relativement faible et inférieur à l'agitation thermique et pouvant expliquer les différences entre les simulations de dynamique classique et les expériences. Parallèlement à cette étude, nous avons commencé à nous intéresser à la stabilité de ces micelles en fonction du nombre de molécules de surfactant. Cette étude préliminaire, combinée à la précédente en fonction du nombre de molécules d'eau dans la micelle, nous permettra d'obtenir une représentation à plusieurs dimensions de la stabilité de ce type de micelles inverses en phase organique, i.e., $\Delta G^0(n_{H_2O}, n_{DMDOHEMA})$, ce qui pourra ensuite nous servir pour comprendre les différences de sélectivité observées entre différents ions par l'utilisation de modèles mésoscopiques.

Ces études de stabilité des micelles inverses composées de sels de nitrate de lanthanides et de molécules extractantes de type DMDOHEMA a montré que les méthodes numériques basées sur les simulations de **dynamique moléculaire** sont **bien adaptées pour déterminer les propriétés thermodynamiques d'objets supramoléculaires** que sont les micelles en phase organique.

■ Conclusions

A travers ces études effectuées à la fois aux échelles mésoscopique (modèle des microémulsions) et moléculaire (dynamique moléculaire), nous avons pu montrer que le passage entre ces deux échelles se faisait de façon assez simple à condition d'avoir les mêmes références énergétiques de part et d'autre.

De plus, nous avons pu mettre en évidence, grâce aux études à l'échelle moléculaire sur la stabilité et la détermination des propriétés élastiques des micelles en phase organique, que la description explicite du solvant était nécessaire pour modéliser correctement le comportement de ces objets supra-moléculaires, tout comme nous l'avons vu précédemment dans le cas de la modélisation des électrolytes en phase aqueuse. Ceci est d'autant plus vrai pour l'étude des micelles en phase organique que le terme de chaîne (apolaire de la micelle) est primordial en raison de l'interpénétration entre les molécules du solvant et les chaînes aliphatiques des molécules de surfactant.

Références

- [1] R. J. Ellis, Y. Meridiano, J. Muller, L. Berthon, P. Guilbaud, N. Zorz, M. R. Antonio, T. Demars and T. Zemb. « Complexation-Induced Supramolecular Assembly Drives Metal-Ion Extraction ». *Chem. Eur. J.* **20**, 12796 (2014).
- [2] G. Ferru, D. Gomes Rodrigues, L. Berthon, O. Diat, P. Bauduin and P. Guilbaud. « Elucidation

- of the Structure of Organic Solutions in Solvent Extraction by Combining Molecular Dynamics and X-ray Scattering ». *Angew. Chem. Int. Ed.* **53**, 5346 (2014).
- [3] F. Testard and T. Zemb. « Excess of Solubilization of Lindane in Nonionic Surfactant Micelles and Microemulsions ». *Langmuir* **14**, 3175 (1998).
- [4] P. Guilbaud and T. Zemb. « Solute-Induced Microstructural Transition from Weak Aggregates towards a Curved Film of Surface-Active Extractants ». *ChemPhysChem.* **13**, 687 (2012).
- [5] H. Wennerström, O. Söderman, U. Olsson and B. Lindman. « Macroemulsions versus microemulsions ». *Colloids Surfaces A : Physicochem. Eng. Aspects* **123–124**, 13 (1997).
- [6] J.-L. Salager, A. Forgiarini, L. Márquez, A. Peña, A. Pizzino, M. P. Rodriguez and M. Rondón-González. « Using emulsion inversion in industrial processes ». *Adv. Colloid Interface Sci.* **108–109**, 259 (2004).
- [7] W. Helfrich. « Elastic Properties of Lipid Bilayers - Theory and Possible Experiments ». *Z. Naturforsch. C* **28**, 693 (1973).
- [8] J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell and B. W. Ninham. « Theory of self-assembly of hydrocarbon amphiphiles into micelles and bilayers ». *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 2* **72**, 1525 (1976).
- [9] S. A. Safran, P. A. Pincus, D. Andelman and F. C. MacKintosh. « Stability and phase behavior of mixed surfactant vesicles ». *Phys. Rev. A* **43**, 1071 (1991).
- [10] P. Pieruschka and S. Marčelja. « Monte Carlo Simulation of Curvature-Elastic Interfaces ». *Langmuir* **10**, 345 (1994).
- [11] L. Arleth, S. Marčelja and T. Zemb. « Gaussian random fields with two level-cuts—Model for asymmetric microemulsions with nonzero spontaneous curvature? » *J. Chem. Phys.* **115**, 3923 (2001).
- [12] J. W. Cahn. « Phase Separation by Spinodal Decomposition in Isotropic Systems ». *J. Chem. Phys.* **42**, 93 (1965).
- [13] N. F. Berk. « Scattering properties of the leveled-wave model of random morphologies ». *Phys. Rev. A* **44**, 5069 (1991).
- [14] P. Pieruschka and S. A. Safran. « Random Interfaces and the Physics of Microemulsions ». *Europhys. Lett.* **22**, 625 (1993).
- [15] P. Pieruschka, S. Marčelja and M. Teubner. « Variational theory of undulating multilayer systems ». *J. Phys. II France* **4**, 763 (1994).
- [16] P. Pieruschka and S. A. Safran. « Random Interface Model of Sponge Phases ». *Europhys. Lett.* **31**, 207 (1995).
- [17] M. Teubner and R. Strey. « Origin of the scattering peak in microemulsions ». *J. Chem. Phys.* **87**, 3195 (1987).
- [18] M. Duvail, J.-F. Dufrêche, L. Arleth and T. Zemb. « Mesoscopic modelling of frustration in microemulsions ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7133 (2013).

- [19] M. Duvail, L. Arleth, T. Zemb and J.-F. Dufrêche. « Predicting for thermodynamic instabilities in water/oil/surfactant microemulsions : A mesoscopic modelling approach ». *J. Chem. Phys.* **140**, 164711 (2014).
- [20] M. Duvail, J.-F. Dufrêche, L. Arleth and T. Zemb. « Stiff and Flexible Water-Poor Microemulsions : Disconnected and Bicontinuous Microstructures, their Phase Diagrams and Scattering Properties ». In « Colloid and Interface Chemistry for Nanotechnology », (Editeurs P. Kralchevsky, R. Miller and F. Ravera), Progress in Colloid and Interface Science, Chap. 21, pp. 503–528. CRC Press, Boca Raton, FL (2014).
- [21] W. Kunz, F. Testard and T. Zemb. « Correspondence between Curvature, Packing Parameter, and Hydrophilic-Lipophilic Deviation Scales around the Phase-Inversion Temperature ». *Langmuir* **25**, 112 (2009).
- [22] L. Lee, D. Langevin, J. Meunier, K. Wong and B. Cabane. « Film bending elasticity in microemulsions made with nonionic surfactants ». *Progr. Colloid Polym. Sci.* **81**, 209 (1990).
- [23] R. Strey. « Microemulsion microstructure and interfacial curvature ». *Colloid Polym. Sci.* **272**, 1005 (1994).
- [24] T. Sottmann, R. Strey and S.-H. Chen. « A small-angle neutron scattering study of nonionic surfactant molecules at the water–oil interface : Area per molecule, microemulsion domain size, and rigidity ». *J. Chem. Phys.* **106**, 6483 (1997).
- [25] G. Modolo, H. Vijgen, D. Serrano-Purroy, B. Christiansen, R. Malmbeck, C. Sorel and P. Baron. « DIAMEX Counter-Current Extraction Process for Recovery of Trivalent Actinides from Simulated High Active Concentrate ». *Sep. Sci. Technol.* **42**, 439 (2007).
- [26] Y. Meridiano, L. Berthon, X. Crozes, C. Sorel, P. Dannus, M. R. Antonio, R. Chiarizia and T. Zemb. « Aggregation in Organic Solutions of Malonamides : Consequences for Water Extraction ». *Solvent Extr. Ion Exch.* **27**, 607 (2009).
- [27] M. Duvail, S. van Damme, P. Guilbaud, Y. Chen, T. Zemb and J.-F. Dufrêche. « The Role of Chain Configurations for Liquid-Liquid Extraction ». *Chem. Phys. Lett.* **In preparation**.
- [28] J.-F. Dufrêche and T. Zemb. « Effect of long-range interactions on ion equilibria in liquid–liquid extraction ». *Chem. Phys. Lett.* **622**, 45 (2015).
- [29] Y. Chen, M. Duvail, P. Guilbaud and J.-F. Dufrêche. « Water Concentration in Organic Phase for Solvent Extraction : a Chemical Model based on a Molecular Approach ». *Angew. Chem. Int. Ed.* **In preparation**.

Chapitre 5

Modélisation du transport d'électrolytes en milieux confinés

Ces travaux ont été effectués au cours de mon stage post-doctoral ANDRA – PHENIX (2010 – 2011) et à l'ICSM (depuis 2013)

Projet : Groupement de Laboratoires « Transfert »

Collaborations : Dr. B. Rotenberg et Pr. M. Jardat (PHENIX, UMR 8234) ; Dr. D. Coelho (ANDRA) ; Dr. S. Békri (IFPEN) ; Pr. D. Frenkel (Department of Chemistry, University of Cambridge) ; Pr. I. Pagonabarraga (Departament de Física Fonamental, University of Barcelona) ; Dr. B. Coasne (MultiScale Material Science for Energy and Environment, CNRS/MIT – UMI 3466, Cambridge, MA, Etats-Unis)

La modélisation du transport de solutés dans les milieux confinés est un enjeu fondamental à l'évaluation des processus de transfert aux échelles macroscopiques. Du fait des propriétés multi-échelle des matériaux considérés (argiles, silices mésoporeuses, géopolymères, ...), différentes méthodes de modélisation sont généralement employées, allant de la modélisation moléculaire (e.g., dynamique moléculaire) [1–3] à la modélisation macroscopique (e.g., éléments finis) [4, 5], en passant par la modélisation à l'échelle mésoscopique [6–8] (Fig. 5.1).

En effet, ces matériaux mésoporeux connaissent un essor considérable ces dernières années dans des domaines d'application très variés, comme le stockage des déchets radioactifs à haute activité et vie longue dans les argilites du Callovo-Oxfordien, la purification de l'eau, le stockage d'énergie, ou bien dans la mise en œuvre de nouveaux liants moins toxiques que sont les géopolymères. Il apparaît donc essentiel de comprendre les propriétés thermodynamiques et de transport de solutés dans ces matériaux afin de les utiliser de la façon la plus adaptée et d'utiliser le maximum de leur potentialité.

Je présente dans ce chapitre les approches multi-échelles que nous avons développées pour caractériser les propriétés de transport des ions dans de tels milieux confinés. Comme nous l'avons

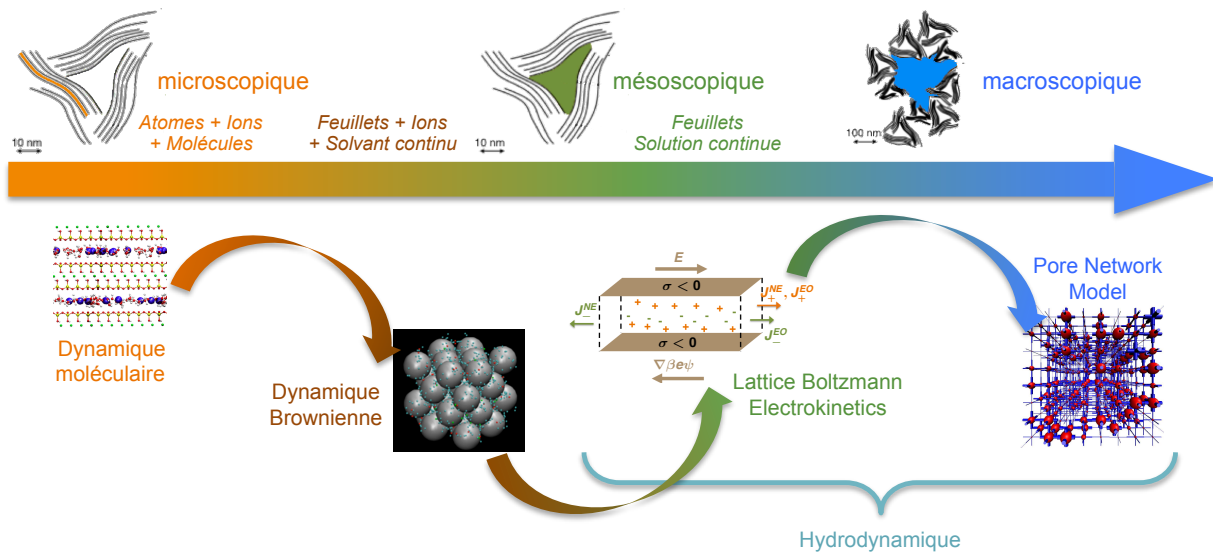


FIGURE 5.1 – Représentation schématique des différentes méthodes de simulation employées pour modéliser le transport de solutés dans les matériaux mésoporeux.

montré précédemment, le passage par l'échelle mésoscopique est indispensable pour correctement faire le lien entre les propriétés moléculaires et les propriétés macroscopiques, directement mesurables à l'échelle du laboratoire. Une partie importante de ce chapitre est donc dédiée à mes travaux de recherche portant sur la modélisation du transport des ions dans des argiles mésoporeuses chargées en utilisant une approche mésoscopique multi-échelle couplant des simulations sur réseaux de type Lattice-Boltzman et des simulations de type Pore Network Model. Ces travaux ont été faits dans le cadre de mon stage postdoctoral effectué au Laboratoire Laboratoire PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux PHENIX (UMR 8234)^a (Université Pierre et Marie Curie) et financé par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (ANDRA).

■ Propriétés de transport des ions dans des argiles chargées

Une compréhension approfondie du transport aux échelles sub-nanométriques et pluri-micro-métriques a été acquise ces dernières années mais il n'existe, en l'état actuel des connaissances, aucun moyen de faire le lien quantitatif entre les propriétés locales des argiles, liées à leur charge de surface, et les propriétés de la matrice argileuse. Cette limitation s'explique par l'absence de représentation tridimensionnelle du milieu aux échelles intermédiaires (entre 1 nm et 10 μm), les données acquises ne suffisant pas à représenter explicitement le matériau ni à le reconstruire à partir de mesures tomographiques.

Il apparaît donc crucial de développer un modèle représentatif, à l'échelle de la mésoporosité, des principales caractéristiques physiques de la matrice argileuse : porosité, rayon des pores, connectivité et surface spécifique, tout en tenant compte des propriétés de transport locales dans les argiles et donc des phénomènes électrocinétiques intervenant à l'échelle du pore :

a. Anciennement Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques (PECSA)

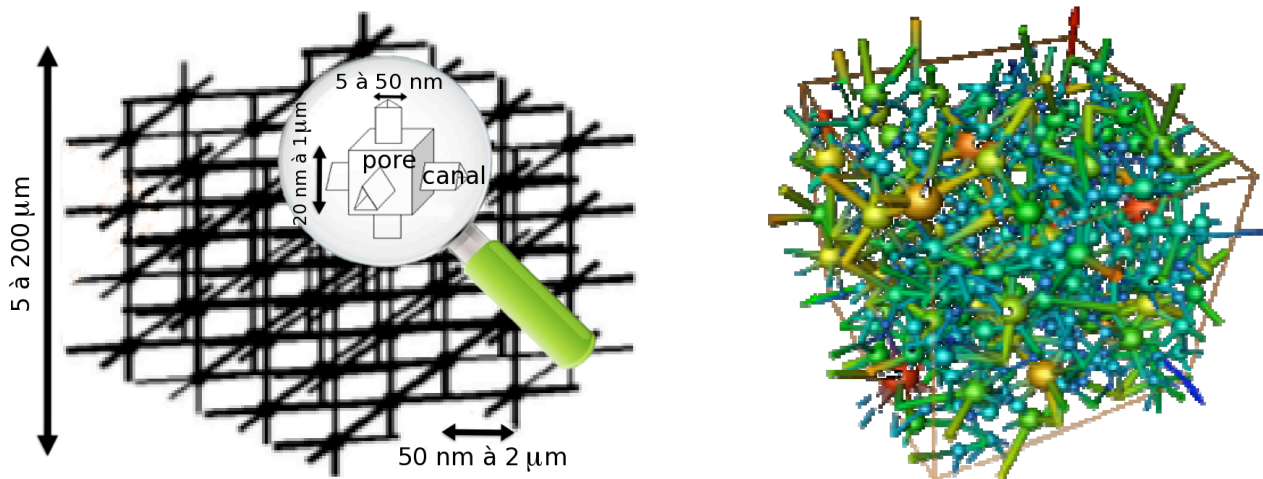


FIGURE 5.2 – Schémas représentant le « Pore Network Model » et la cellule unité (zoom) dans le cas d'une approche stochastique (gauche) et déterministe (droite).

- l'électro-diffusion qui représente la migration des solutés présents dans le fluide sous l'action d'un champ électrique extérieur,
- l'électro-osmose qui, sous l'action d'un champ électrique extérieur, met en mouvement le solvant qui entraîne les solutés.

Dans notre modèle, les propriétés macroscopiques du transfert de solutés dans la matrice argileuse sont calculées à partir de simulations effectuées à l'échelle du réseau de pores. Dans la mesure où l'échantillon d'argile est représenté par un réseau de pores dans lequel chaque pore est connecté à un autre par un canal, la compréhension des propriétés de transfert des solutés au sein du réseau de pores nécessite de connaître les propriétés de transport de ces solutés au sein du canal interporel (Fig. 5.2). Ces propriétés, calculées au niveau du canal interporel, nous ont servi de base d'entrée pour décrire les propriétés de transport à plus grande échelle, c'est-à-dire à l'échelle du réseau de pores. Du fait d'échelles de modélisation différentes, i.e., de l'ordre de 5 à 50 nm pour la modélisation du transport à l'échelle du canal interporel, et de l'ordre de 5 à 200 μm à l'échelle du réseau de pores, différentes méthodes ont été utilisées :

- des simulations sur réseaux de type « Lattice-Boltzmann Electrokinetics » (LBE) pour la modélisation à l'échelle du canal interporel [9, 10],
- des simulations de type « Pore Network Model » (PNM) pour simuler le transport des solutés au sein du réseau de pores [11].

D'un point de vue macroscopique, et donc expérimental, l'écoulement d'un fluide dans un milieu poreux est décrit par la loi de Darcy

$$Q = -\frac{KA}{\mu} \nabla P, \quad (5.1)$$

où Q est le débit, K la perméabilité, A l'aire du milieu poreux, μ la viscosité du fluide, et ∇P le gradient de pressions appliqué de part et d'autre du milieu poreux. A l'échelle de la mésoporosité, nous avons considéré notre fluide, composé d'un solvant et de solutés, comme un milieu continu.

La dynamique du fluide est décrite par l'équation de Navier-Stokes

$$\partial(\rho\mathbf{u}) + \nabla \cdot (\rho\mathbf{u}\mathbf{u}) = \eta\Delta\mathbf{u} - \nabla p + f^{\text{ext}}, \quad (5.2)$$

où η est la viscosité du fluide, \mathbf{u} la vitesse hydrodynamique, f^{ext} la force extérieure agissant sur le fluide et ∇p le gradient de pression locale. Les ions, présents dans le fluide, sont représentés comme des densités de charges continues dont la dynamique est décrite par la théorie Poisson-Nernst-Planck (PNP). Considérons un canal dans lequel s'écoule le fluide. Cette théorie permet de combiner l'équation de Nernst-Planck (NP), utilisée pour décrire le mouvement des ions dans un fluide, et l'équation de Poisson permettant de calculer le champ électrique à l'intérieur du canal. Selon la théorie de Nernst-Planck, le flux d'ions j_k sous l'action d'un champ de potentiel chimique $\nabla\mu_k$ s'exprime comme la somme entre les termes d'advection et de diffusion-migration

$$j_k = \rho_k\mathbf{u} - D_k\rho_k\nabla\beta\mu_k, \quad (5.3)$$

avec $\beta = (k_B T)^{-1}$, k_B étant la constante de Boltzmann et T la température, D_k le coefficient de diffusion moléculaire de l'espèce k et ρ_k la densité de l'espèce k . Le gradient de potentiel chimique (Eqn. 5.3) se compose de deux termes : un terme idéal ($\ln \rho_k$) et un d'excès ($\beta\mu_k^{\text{ex}}$)

$$\beta\mu_k = \ln \rho_k + \beta\mu_k^{\text{ex}}, \quad (5.4)$$

avec

$$\mu_k^{\text{ex}} = ze\Psi, \quad (5.5)$$

où z la charge de l'espèce k et Ψ est le potentiel électrostatique satisfaisant l'équation de Poisson

$$\Delta\Psi = -\frac{\rho_{\text{el}}}{\varepsilon_0\varepsilon_r}, \quad (5.6)$$

avec Δ est l'opérateur Laplacien ($\Delta\Psi = \nabla \cdot (\nabla\Psi) = \nabla^2\Psi$), ρ_{el} est la densité de charge, ε_r la constante diélectrique du fluide et ε_0 la permittivité du vide. Ainsi, par décomposition, le flux d'ions local est calculé selon

$$j_k = \rho_k\mathbf{u} - D_k[\nabla\rho_k + z\rho_k\nabla\psi], \quad (5.7)$$

où ψ est un potentiel sans dimension défini tel que $\psi = \beta e\Psi$.

Nous nous sommes donc intéressés à la résolution de ces équations pour décrire les phénomènes de transfert des solutés présents dans l'eau porale de l'argilite, i.e., allant des équations couplées Navier-Stokes et Poisson-Nernst-Planck pour la description des propriétés locales des solutés à l'échelle du pore, à des lois analogues à la loi de Darcy décrivant le transfert de solutés dans un échantillon d'argilite numérique [12, 13]. L'objectif de cette étude consistait donc à calculer les propriétés de transport des solutés en fonction des propriétés du canal (forme, charge surfacique, ...) et des propriétés du pore (concentration en sel, potentiel électrostatique, ...) afin de déterminer les expressions du flux en fonction d'un gradient de concentration (loi de Fick) et d'un gradient de potentiel (électro-osmose et électrophorèse) à l'échelle du canal interporal pour, ensuite, les intégrer à l'échelle du réseau de pores (Fig. 5.3). La loi générale du milieu à retrouver était ainsi

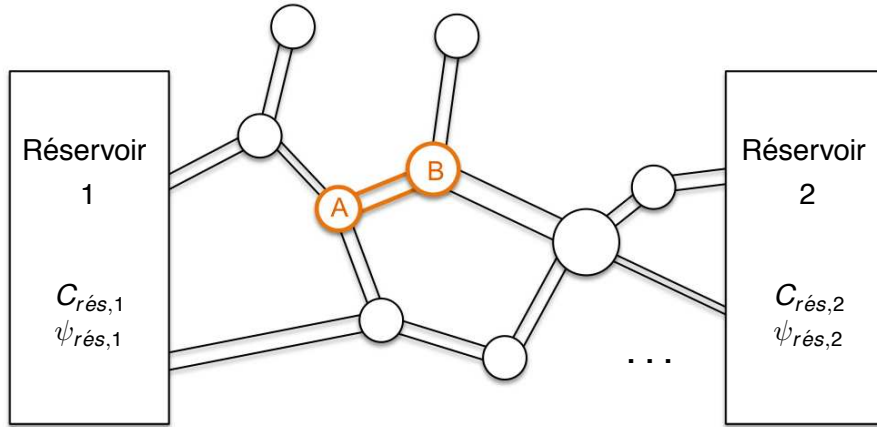


FIGURE 5.3 – Schéma représentant un échantillon numérique d'argile où les pores sont reliés entre eux par des canaux.

$$\begin{pmatrix} J_s \\ J_+ \\ J_- \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} K_S^P & K_S^\psi & K_S^\rho \\ K_+^P & K_+^\psi & K_+^\rho \\ K_-^P & K_-^\psi & K_-^\rho \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \nabla P \\ \nabla \psi \\ k_B T \nabla \ln \rho \end{pmatrix}. \quad (5.8)$$

■ Diffusion des ions au sein des canaux interporaux

La méthode de simulation que nous avons choisie pour déterminer les propriétés des ions au sein du canal interporal était une méthode de simulation sur réseaux de type « Lattice-Boltzmann Electrodynamics » LBE. Cette méthode, dérivant de la méthode de simulation « Lattice gas », est une méthode de simulation généralement utilisée pour simuler l'écoulement de fluides et modéliser la physique de ces fluides [14–16]. Elle permet de construire des modèles cinétiques prenant en compte la physique des processus microscopiques et mésoscopiques de telle sorte que les propriétés moyennées obéissent aux équations macroscopiques. Ainsi, la méthode LBE nous a permis de résoudre les équations couplées du transport, i.e., les équations de Navier-Stokes (pour le solvant) et Nernst-Planck (pour les solutés), mais également d'accéder aux propriétés de diffusion des solutions, comme le coefficient de diffusion.

La méthode Lattice Boltzmann consiste à résoudre une version discrétisée de l'équation de Boltzmann en prenant en compte les collisions entre particules et l'action de forces extérieures. Dans cette méthode, la quantité centrale que nous faisons évoluer est la fonction de distribution à une particule $f_i(\mathbf{r}, t)$ qui représente la probabilité de trouver une particule à la position \mathbf{r} avec la vitesse \mathbf{c}_i au temps t . Bien que cette fonction de distribution à une particule ne soit pas directement une observable, il est possible de reconstruire la densité (ρ) et le flux (\mathbf{j}) qui sont des observables

$$\begin{aligned} \rho(\mathbf{r}, t) &= \sum_i f_i(\mathbf{r}, t), \\ \mathbf{j}(\mathbf{r}, t) &= \sum_i \mathbf{c}_i f_i(\mathbf{r}, t), \end{aligned} \quad (5.9)$$

avec

$$f_i(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i, t + 1) = f_i(\mathbf{r}, t) + \mathcal{L}_{ij} [f_i(\mathbf{r}, t) - f_i^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t)] + F^{\text{ext}}, \quad (5.10)$$

où \mathcal{L}_{ij} est l'opérateur linéaire de collision Bhatnagar-Gross-Krook (BGK), $f_i^{\text{eq}}(\mathbf{r}, t)$ la distribution

d'équilibre, et F^{ext} les forces extérieures. Cette méthode nous a donc permis de décrire la dynamique d'un fluide en terme de densités de particules passant d'un nœud du réseau à un nœud voisin avec une vitesse discrétisée c_i . Pour nos simulations, il était nécessaire de définir deux types de nœuds dans notre réseau : les nœuds solides et les nœuds représentant le fluide. Dans cette étude, nous ne nous sommes intéressés qu'à ce qu'il se passait dans le fluide, tout transfert de fluide dans le solide étant interdit.

Généralement, les simulations Lattice Boltzmann se composent en trois étapes successives :

1. Equilibration du système : la résolution des équations de Poisson et Nernst-Planck, sans flux de solvant ni forces extérieures, permet d'accéder la distribution de Poisson-Boltzmann. Les profils de densité en ions sont alors connus.
2. Application des forces extérieures : la résolution des équations couplées de Nernst-Planck et Navier-Stokes sous l'action de forces extérieures permet de calculer la densité en ions et d'en déduire la vitesse locale du fluide [9]. Les forces extérieures sont appliquées jusqu'à l'atteinte de l'état stationnaire.
3. Etat stationnaire : le système n'évolue plus et la méthode de propagations des moments est utilisée pour déterminer les coefficients de diffusion de traceurs en fonction du temps. Les coefficients de diffusion des traceurs sont calculés à partir de la fonction d'auto-corrélation des vitesses $Z(t)$. En calculant toutes les probabilités de transition $p_i(\mathbf{r}, t)$ pour un traceur situé à la distance r d'aller vers un nœud voisin direct, nous pouvons calculer l'évolution de la quantité à propager $P(\mathbf{r}, t)$ [10] :

$$P(\mathbf{r}, t + 1) = \sum_i P(\mathbf{r} - \mathbf{c}_i \Delta t, t) p_i(\mathbf{r} - \mathbf{c}_i \Delta t, t) + P(\mathbf{r}, t) \left(1 - \sum_i p_i(\mathbf{r}, t) \right), \quad (5.11)$$

où $p_i(\mathbf{r}, t)$ dépend du potentiel chimique d'excès (ici le potentiel électrostatique). Comme dans le cas du calcul des densités et des vitesses, un traceur ne peut se déplacer que d'un nœud à un nœud voisin direct avec une probabilité p_i . Nous pouvons ainsi propager n'importe quelle quantité relative aux particules de traceurs (concentration, vitesse, ...). La fonction d'auto-corrélation des vitesses [10] s'écrit alors

$$Z(t) = \langle v(t)v(0) \rangle, \quad (5.12)$$

et le coefficient de diffusion effectif se calcule par

$$D_{\text{eff}} = \int_0^{\infty} Z(t) dt. \quad (5.13)$$

Cette méthode de modélisation nous a alors permis d'établir les expressions des flux ioniques entre deux pores séparés par un canal en fonction de la géométrie du canal, qu'il s'agisse de sa longueur mais également de sa forme, i.e., à base rectangulaire, prismatique ou circulaire, ces expressions étant essentielles pour la modélisation du transport de solutés à l'échelle du réseau de pores.

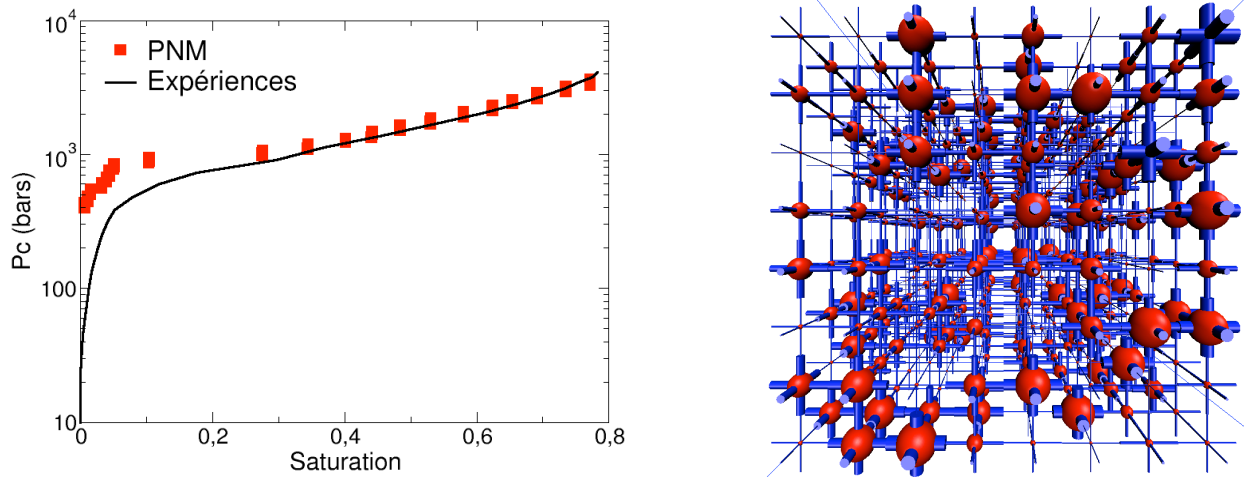


FIGURE 5.4 – (Gauche) Comparaison des pressions capillaires obtenues expérimentalement par injection de mercure (ligne noire) et calculées à partir du PNM (carrés rouges). (Droite) Pore Network Model permettant de retrouver la courbe expérimentale de pressions capillaires. Pour des raisons de clarté, la taille du réseau est de $8 \times 8 \times 8$ pores.

■ Propriétés de transfert des ions à l'échelle du réseau de pores

La méthode de simulation de type « Pore Network Modeling » (PNM) est généralement utilisée pour décrire et prédire les écoulements au sein d'un réseau poreux représentatif d'un matériau [11]. Le PNM est une représentation conceptuelle d'un milieu poreux, dont le but est de rendre compte de la physique des écoulements sans s'attacher à la morphologie réelle du milieu. La structure est modélisée par un réseau de pores, tous interconnectés les uns avec les autres par un canal (Fig. 5.2).

Le calcul du flux dans le PNM se fait par une méthode similaire à celle utilisée pour le calcul de la conductivité électrique où la tension est remplacée par la pression P et la conductance électrique par la conductance hydraulique g . Le flux local, correspondant au rapport entre le débit total et l'aire du milieu poreux, entre deux pores i et j pour un fluide α s'écrit

$$q_{ij}^{\alpha} = g_{ij}^{\alpha} (P_i^{\alpha} - P_j^{\alpha}). \quad (5.14)$$

Connaissant les expressions des flux ioniques au sein d'un canal interporel (Eqn. 5.8), nous pouvons alors déterminer les propriétés de transport des solutés au sein d'un réseau de pores ayant les mêmes caractéristiques physiques que la matrice argileuse que nous voulons modéliser. La première étape de la modélisation du Pore Network Model réside donc dans la construction de ce modèle de réseau de pores. Pour cela, le réseau de pores est construit de façon itérative de manière à reproduire la variation de la pression capillaire au sein de la matrice argileuse obtenue expérimentalement par injection de mercure, cette pression dépendant directement de la distribution de taille de pores au sein de l'argile (Fig. 5.4). Une fois le PNM construit et les expressions de transport des ions connues et implémentées dans le PNM, nous pouvons alors calculer les propriétés de transport de ces ions au sein du matériau, ces propriétés étant directement comparables aux valeurs déterminées expérimentalement (Fig. 5.5). Cette étude nous a permis de mettre en lumière un paramètre très important dans les propriétés de diffusion des ions en milieu confiné : la charge de surface du matériau. En ef-

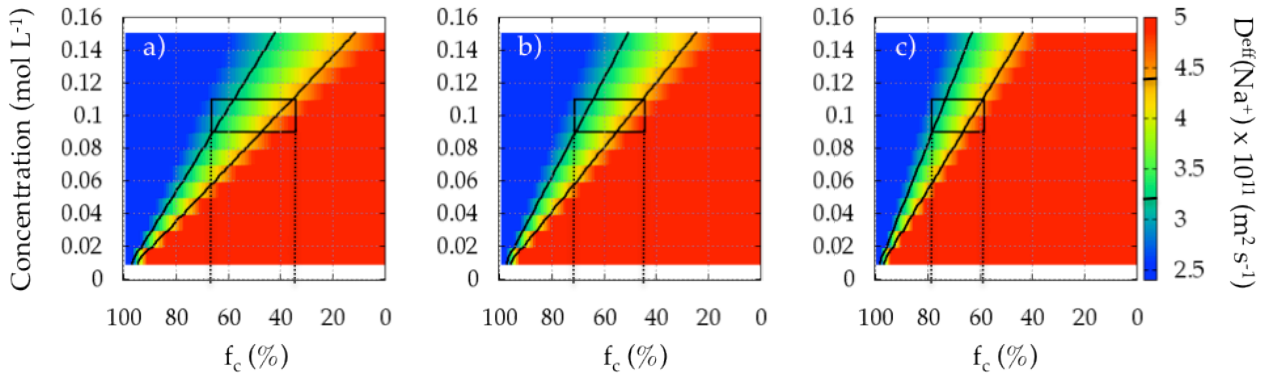


FIGURE 5.5 – Variations du coefficient de diffusion effectif de Na^+ en fonction de la concentration et du taux de condensation d’ions à la surface f_c pour différentes valeurs de charge surfacique totale : (a) $-0,8$, (b) $-0,94$ et (c) $-1,25$ e nm^{-2} . Pour indication, la gamme de coefficients de diffusion de Na^+ au sein de la matrice argileuse est représentée par des traits noirs sur l’échelle des coefficients de diffusion ($3,2 \times 10^{-11} \leq D_{\text{Na}^+}^{\text{exp}} \leq 4,4 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$).

fet, nous avons montré que la diffusion des ions était fortement dépendante de cette charge effective de surface σ_{eff} , celle-ci étant difficilement accessible expérimentalement (Fig. 5.5). D’un point de vue expérimental, il est communément admis que le taux de condensation des ions f_c à la surface d’une matrice argileuse est de l’ordre de 80%, c’est-à-dire que 80% des ions se trouvent dans la couche de Stern écrantant ainsi directement la charge totale de la surface σ_{tot} . Ainsi, la charge effective de la surface dépend de deux paramètres presque totalement inconnus expérimentalement : la charge totale de la surface (bien que pouvant être déterminée de façon approximative par mesures de capacités d’échanges d’ions et par mesure de surface spécifique) et le taux de condensation des ions dans la couche de Stern. Par notre modèle, nous avons pu montrer que plusieurs jeux de paramètres (σ_{tot}, f_c) nous permettaient de retrouver les coefficients de diffusion des ions dans les matrices argileuses.

Il apparait donc **nécessaire de prendre en compte les phénomènes de condensation des ions au voisinage de surfaces** solides chargées afin de reproduire correctement les propriétés de transport des solutés dans de tels matériaux. Ceci implique, par conséquent, de **connaître les propriétés de sorption des solutés** sur les surfaces mésoporeuses chargées.

■ Phénomènes de sorption des ions au voisinage de surfaces chargées

Pour prendre en compte ces effets de condensation des ions au voisinage de surfaces solides chargées, et plus particulièrement les phénomènes d’adsorption et de désorption d’ions sur la surface, nous avons implémenté dans le code de simulation de type « Lattice Boltzmann » une interface dans laquelle pouvait se produire ces phénomènes [7]. Nous avons alors ajouter un terme de potentiel chimique associé au phénomène d’adsorption / désorption au terme de potentiel chimique total (Eqn. 5.4), ce qui nous a permis de déterminer la concentration en ions de surface dépendant de la position et du temps $\Gamma(\mathbf{r}, t)$ en fonction des constantes cinétiques d’adsorption (k_a) et de désorption

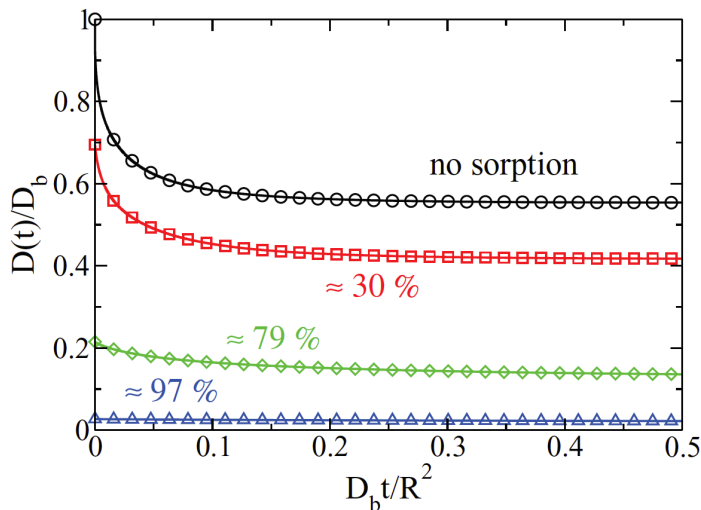


FIGURE 5.6 – Variations du coefficient de diffusion d'un traceur $D(t)$ normalisé par le coefficient de diffusion dans l'eau *bulk* D_b en fonction du temps (unités réduites) calculées à partir de simulations de type « Lattice Boltzmann » pour différentes quantités d'ions sorbés à la surface.

(k_d)

$$\Gamma(\mathbf{r}, t) = -k_d \Gamma(\mathbf{r}, t) + k_a \rho(\mathbf{r}, t) \quad (5.15)$$

où $\rho(\mathbf{r}, t)$ est la densité à une particule à la position \mathbf{r} et au temps t . Cependant, bien que la prise en compte des phénomènes de sorption dans le code Lattice-Boltzmann soit désormais implémentée, il reste tout de même à quantifier les valeurs des constantes cinétiques d'adsorption et de désorption des ions à la surface de l'argile, ce qui n'est pas accessible expérimentalement (Fig. 5.6).

La question de l'association des ions à la surface des matériaux mésoporeux revêt donc un caractère important si on veut être en mesure de comprendre et prédire les propriétés de transport des ions dans de tels systèmes. L'utilisation de méthodes de modélisation moléculaire, comme la dynamique moléculaire, semble donc tout à fait adaptée pour estimer cette association, comme nous avons pu le voir précédemment.

Comme dans le cas des électrolytes en solutions (Chap. 3), le calcul des constantes d'association entre paires d'ions est directement accessibles à partir de simulations de dynamique moléculaire biaisée de type « umbrella sampling » par le calcul des profils d'énergie libre [17, 18]. Cette approche peut donc tout naturellement être utilisée pour estimer l'association entre les ions présents en solution et la surface du milieu confiné. Bien que le système soit différent de celui présenté précédemment (la matrice argileuse), je présente ici quelques résultats que nous avons obtenus concernant le calcul de l'association entre des ions alcalins et une surface de silice mésoporeuse chargée [3], cette méthode étant tout à fait transférable à la matrice argileuse, à condition d'avoir le champ de force approprié pour décrire ce matériau.

Il est bien connu qu'au sein d'une même famille d'éléments, ici les alcalins, des différences de propriétés de sorption sont observées, ceci étant dû à des propriétés d'hydratation différentes au sein de la série [19, 20]. Dans le cadre de la thèse de Sarah Hocine (2014 – 2017) que je co-encadre sous la direction de Pr. J.-F. Dufrêche, nous avons étudié les différences de propriétés de sorption entre le lithium Li^+ (le plus petit alcalin) et le césium Cs^+ (le plus gros) au voisinage de surfaces de silices mésoporeuses chargées possédant différentes concentrations en silanols à la surface, ce qui

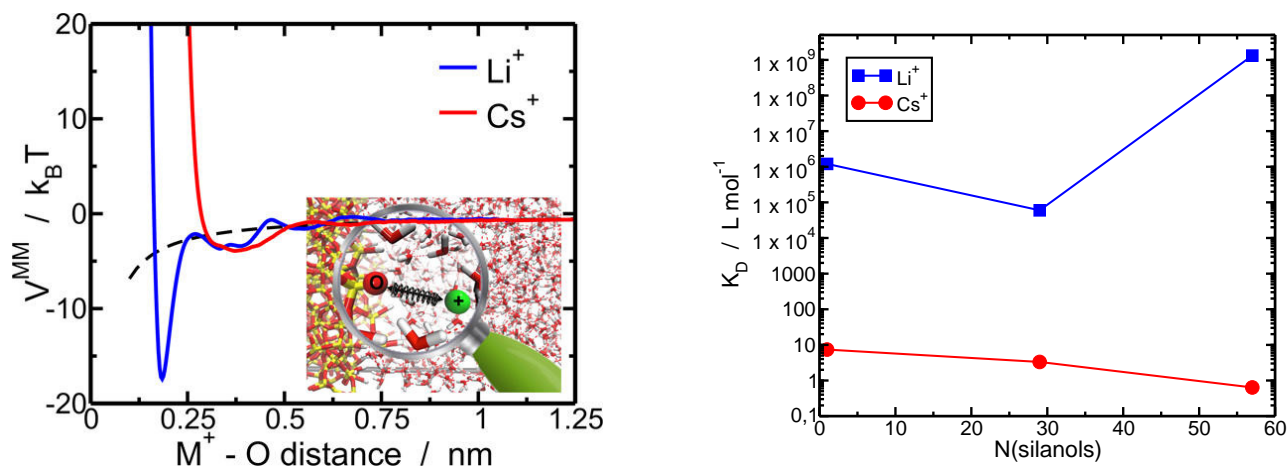


FIGURE 5.7 – (Gauche) Potentiels McMillan-Mayer entre Li^+ (bleu) et Cs^+ (rouge) et un atome d'oxygène de la surface de silice. (Droite) Variations des constantes d'adsorption sur une surface de silice mésoporeuse chargée en fonction du nombre de silanols à la surface calculées à partir de simulations de dynamique moléculaire pour Li^+ (bleu) et Cs^+ (rouge).

avait pour conséquence d'augmenter l'hydrophilicité de la surface. Nous avons ainsi pu calculer l'interaction moyenne sur le solvant entre un ion alcalin et la surface en développant une méthode basée sur des simulations de type « umbrella sampling » en milieu confiné. Grâce aux calculs des profils d'énergie libre entre le cation alcalin étudié et la surface de silice chargée, nous avons pu mettre en évidence des différences notables entre ces deux cations (Fig. 5.7). En effet, par cette étude, nous avons pu :

- observer des différences structurales de la couche de Stern en fonction du cation étudié, Li^+ étant plus fortement associé à la surface que Cs^+ , ainsi que de l'état de la surface,
- quantifier l'adsorption des ions à la surface de silice chargée par le calcul la constante d'adsorption.

La **prise en compte des propriétés moléculaires des ions aux voisinages des surfaces** de silices mésoporeuses chargées par, notamment la détermination des constantes d'adsorption ou par la caractérisation structurale de la couche de Stern, ouvre donc la voie pour une **meilleure compréhension des phénomènes de sorption** qui pourront être par la suite intégrés aux modèles mésoscopiques à solvant continu.

■ Conclusions

Les études concernant le transport de solutés en milieu confiné menées aux échelles mésoscopiques et microscopiques ont montré que seul un couplage multi-échelle entre les deux échelles était à même de reproduire les propriétés macroscopiques de transport des ions dans les matériaux mésoporeux.

Références

- [1] M. Jardat, J.-F. Dufrêche, V. Marry, B. Rotenberg and P. Turq. « Salt exclusion in charged porous media : a coarse-graining strategy in the case of montmorillonite clays ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, 2023 (2009).
- [2] B. Rotenberg, V. Marry, N. Malikova and P. Turq. « Molecular simulation of aqueous solutions at clay surfaces ». *J. Phys. : Condens. Matter* **22**, 284114 (2010).
- [3] S. Hocine, R. Hartkamp, B. Siboulet, M. Duvail, B. Coasne, P. Turq and J.-F. Dufrêche. « How Ion Condensation Occurs at a Charged Surface : A Molecular Dynamics Investigation of the Stern Layer for Water–Silica Interfaces ». *J. Phys. Chem. C* **120**, 963 (2016).
- [4] L. Dormieux, E. Lemarchand and O. Coussy. « Macroscopic and Micromechanical Approaches to the Modelling of the Osmotic Swelling in Clays ». *Transport Porous Med.* 75–91 (2003).
- [5] C. Pisano and L. Figiel. « Modelling of morphology evolution and macroscopic behaviour of intercalated PET–clay nanocomposites during semi-solid state processing ». *Compos. Sci. Technol.* **75**, 35 (2013).
- [6] A. Obliger, M. Duvail, M. Jardat, D. Coelho, S. Békri and B. Rotenberg. « Numerical homogenization of electrokinetic equations in porous media using lattice-Boltzmann simulations ». *Phys. Rev. E* **88**, 013019 (2013).
- [7] M. Levesque, M. Duvail, I. Pagonabarraga, D. Frenkel and B. Rotenberg. « Accounting for adsorption and desorption in lattice Boltzmann simulations ». *Phys. Rev. E* **88**, 013308 (2013).
- [8] P. Leroy, C. Tournassat, O. Bernard, N. Devau and M. Azaroual. « The electrophoretic mobility of montmorillonite. Zeta potential and surface conductivity effects ». *J. Colloid Interface Sci.* **451**, 21 (2015).
- [9] F. Capuani, I. Pagonabarraga and D. Frenkel. « Discrete solution of the electrokinetic equations ». *J. Chem. Phys.* **121**, 973 (2004).
- [10] B. Rotenberg, I. Pagonabarraga and D. Frenkel. « Dispersion of charged tracers in charged porous media ». *Europhys. Lett.* **83**, 34004 (2008).
- [11] S. Békri, C. Laroche and O. Vizika. « Pore-network models to calculate transport properties in homogeneous and heterogeneous porous media ». In « Computational Methods in Water Resources (Vols 1 et 2) », Developments in Water Science Series, 1115–1122. Elsevier Science BV (2002).
- [12] D. Coelho, M. Shapiro, J. Thovert and P. Adler. « Electroosmotic Phenomena in Porous Media ». *J. Colloid Interface Sci.* **181**, 169 (1996).
- [13] A. Gupta, D. Coelho and P. Adler. « Universal electro-osmosis formulae for porous media ». *J. Colloid Interface Sci.* **319**, 549 (2008).
- [14] A. Ladd and R. Verberg. « Lattice-Boltzmann Simulations of Particle-Fluid Suspensions ». *J. Stat. Phys.* **104**, 1191 (2001).
- [15] F. Capuani, I. Pagonabarraga and D. Frenkel. « Lattice-Boltzmann simulation of the sedimentation of charged disks ». *J. Chem. Phys.* **124**, 124903 (2006).

-
- [16] B. Rotenberg, I. Pagonabarraga and D. Frenkel. « Coarse-grained simulations of charge, current and flow in heterogeneous media ». *Faraday Discuss.* **144**, 223 (2010).
- [17] J. J. Molina, M. Duvail, J.-F. Dufrêche and P. Guilbaud. « Atomistic Description of Binary Lanthanoid Salt Solutions : A Coarse-Graining Approach ». *J. Phys. Chem. B* **115**, 4329 (2011).
- [18] M. Duvail, A. Villard, T.-N. Nguyen and J.-F. Dufrêche. « Thermodynamics of Associated Electrolytes in Water : Molecular Dynamics Simulations of Sulfate Solutions ». *J. Phys. Chem. B* **119**, 11184 (2015).
- [19] S. Dewan, V. Carnevale, A. Bankura, A. Eftekhari-Bafrooei, G. Fiorin, M. L. Klein and E. Borguet. « Structure of Water at Charged Interfaces : A Molecular Dynamics Study ». *Langmuir* **30**, 8056 (2014).
- [20] R. Hartkamp, B. Siboulet, J.-F. Dufrêche and B. Coasne. « Ion-specific adsorption and electroosmosis in charged amorphous porous silica ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 24683 (2015).

Chapitre 6

Projet de recherche : Modélisation multi-échelle pour le transfert aux interfaces

Dans le cadre des études que j'ai menées depuis ma thèse, nous avons pu mettre en évidence l'importance de comprendre les propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques des ions en solutions, que ce soit dans une logique cognitive des phénomènes associés à la séparation poussée des ions, basée sur des procédés d'extraction liquide-liquide, ou pour mieux cerner les phénomènes de transfert des ions en milieux confinés. La compréhension des phénomènes intervenant aux interfaces, liquide-liquide et/ou solide-liquide, revêt par conséquent un caractère primordial. Cependant, il reste crucial, avant de comprendre la complexité des phénomènes aux interfaces, de décrire correctement les phénomènes intervenant dans les différentes phases.

Cette partie présente les projets de recherche que je souhaite développer et les démarches employées afin de comprendre les **phénomènes de transfert de solutés aux interfaces**. Une première partie est consacrée aux phénomènes à l'**interface liquide – liquide** entre phases aqueuse et organique, comme celles classiquement rencontrées dans les procédés hydrométallurgiques du cycle du combustible nucléaire ou du recyclage, mais également avec des milieux non usuels tels que les liquides ioniques, solvants ou diluants de plus en plus utilisés pour leurs propriétés éco-compatibles et qui ont montré, dans certains cas, de réelles efficacités pour la séparation des ions. Dans un second temps, je présente la méthodologie utilisée pour la caractérisation des propriétés des fluides Newtoniens que sont les solutions alcalines d'aluminosilicates et qui constituent la base des géopolymères, ces gels mésoporeux étant de plus en plus utilisés dans l'industrie pour les propriétés d'adaptabilité environnementale et d'éco-compatibilité. L'étude des processus de gélification de tels systèmes constitue un véritable challenge pour la compréhension des ions aux **interfaces solides – liquides**.

■ Modélisation pour le recyclage des terres rares

Projet : ERC-2012-AdG 320915 REE-CYCLE

Collaborations : Department of Mathematics (National University of Canberra, Australie)

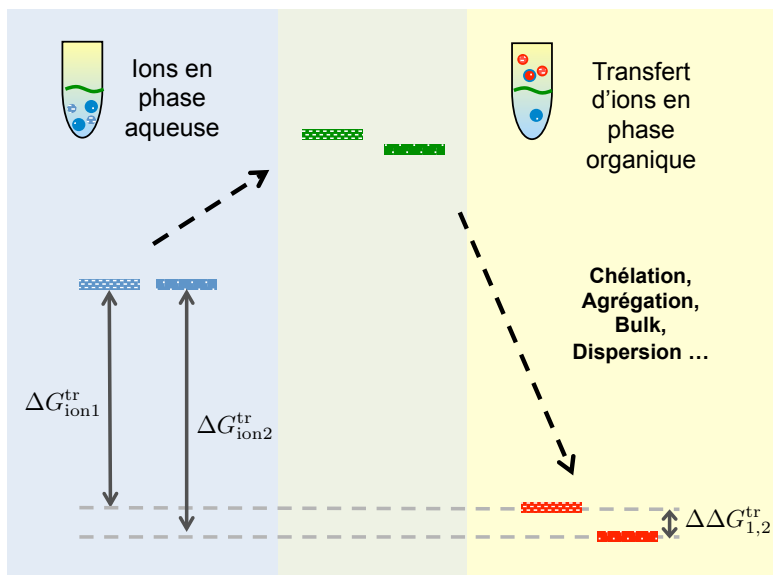


FIGURE 6.1 – Schéma représentant la sélectivité entre deux ions (ion 1 et ion 2) lors du procédé d'extraction liquide-liquide.

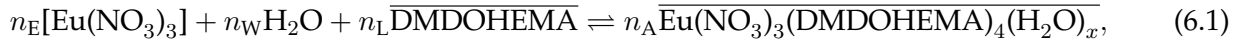
Dans une optique de compréhension des phénomènes intervenant lors de la séparation d'ions par l'utilisation de techniques basées sur l'extraction liquide – liquide, la question qui reste en suspens concerne la sélectivité et le partage des ions entre les deux différentes phases (Fig. 6.1). Cependant, avant de s'intéresser directement au transfert de solutés entre les deux phases, aqueuse et organique, la première étape, primordiale, consiste à comprendre le comportement des solutés dans les différentes phases et donc de développer des méthodes précises permettant d'accéder aux propriétés physico-chimiques pertinentes des solutés, dans une optique, à plus long terme, de prédiction de ces propriétés directement à partir des outils de simulation, qu'il s'agisse d'outils de simulation développés à l'échelle moléculaire et/ou à l'échelle mésoscopique.

Je présente dans cette partie les démarches que nous souhaitons employer pour comprendre et prédire les propriétés de sélectivité et de partage des ions entre une phase aqueuse et une phase organique, ces méthodes reposant aussi bien sur des théories moléculaires que mésoscopiques.

■ Phase organique : des microémulsions aux micelles inverses

Dans le cadre du projet européen ERC REECYCLE et du stage postdoctoral d'Anwesa Karmakar (2015 – 2016), nous nous intéressons à la modélisation thermodynamique du transfert de lanthanides entre une phase aqueuse et une phase organique grâce au développement d'un nouveau modèle thermodynamique basé sur les différences de potentiels chimiques entre ces deux phases permettant de calculer l'énergie libre de Gibbs d'une micelle inverse en phase organique. Ce nouveau modèle est développé, dans un premier temps, sur un système relativement simple dont nous avons déjà parlé

précédemment, c'est-à-dire la complexation de nitrate de lanthanides par des molécules extractantes de DMDOHEMA :



où n_E et n_W sont les nombres de molécules d'électrolytes et d'eau présents en phase aqueuse, n_L et n_A sont les nombres de molécules de type DMDOHEMA et de micelles inverses en phase organique et la barre indique que les espèces sont en phase organique. La compréhension de la sélectivité des ions nécessite de calculer la constante d'extraction globale

$$K^0 = \frac{[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_{\text{org}}}{[\text{Eu}(\text{NO}_3)_3]_{\text{aq}}}, \quad (6.2)$$

ce qui implique de **connaître les potentiels chimiques des ions dans chaque phase.**

Dans notre modèle, la micelle est en équilibre avec le ligand libre sous forme monomérique en phase organique, et l'eau et les électrolytes sont présents en phase aqueuse [1]. Ainsi, en phase aqueuse, le potentiel chimique μ_{aq} des ions et molécules d'eau de l'agrégat est

$$\mu_{\text{aq}} = n_W\mu_W + n_E\mu_E, \quad (6.3)$$

et peut être calculé à partir de la valeur du coefficient osmotique de la solution. Concernant la phase organique, l'énergie libre de la micelle dépend de différents termes d'énergie libre :

- un terme de cœur polaire μ_{polaire}

$$\mu_{\text{polaire}} = \mu_{\text{polaire}}^0 - n_W\mu_W - n_E\mu_E, \quad (6.4)$$

où μ_{polaire}^0 est le potentiel chimique standard dû au terme du cœur polaire et qui dépend d'un terme de *bulk* (associé à l'énergie libre de la phase aqueuse confinée dans le cœur polaire de la micelle) et d'un terme d'interface (associé à la polarisation du solvant et des ions),

- un terme de chaîne $\mu_{\text{chaîne}}$ qui dépend de la courbure du surfactant (ou du paramètre d'empilement) et de la rigidité du surfactant

$$\mu_{\text{chaîne}} = n_L \times \frac{1}{2} \kappa^* (p - p_0)^2, \quad (6.5)$$

où n_L correspond au nombre de ligands présents dans la micelle, κ^* et p_0 correspondent respectivement à la rigidité moyenne et au paramètre d'empilement spontané de la molécule de surfactant,

- un terme de complexation μ_{complex} .

Grâce au calcul de ces différents termes, nous pouvons calculer l'énergie libre totale de la micelle en phase organique, ce qui nous permet de calculer des grandeurs directement comparables aux expériences comme, par exemple, l'énergie libre d'extraction et donc la constante d'extraction [2] (Fig. 6.2).

Cependant, dans le cas de l'utilisation de molécules extractantes différentes de celles-ci dans les procédés d'extraction liquide-liquide, comme, par exemple, les molécules d'acide di(2-ethylhexyl)-phosphorique (HDEHP) [3–7], la modélisation du transfert d'ions entre les deux phases peut s'avérer

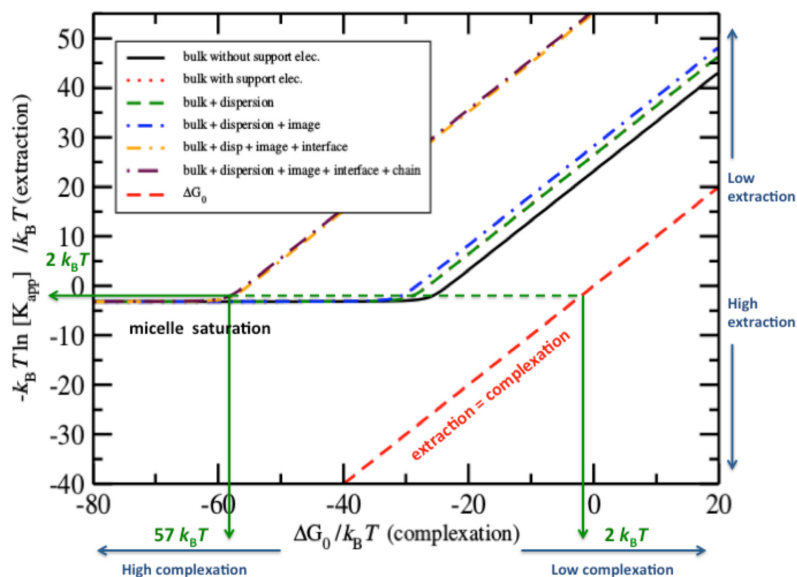
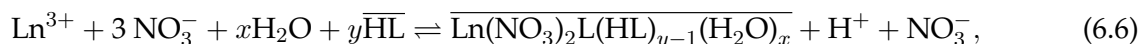


FIGURE 6.2 – Variation de l'énergie libre d'extraction apparente en fonction de l'énergie libre de complexation calculée à partir de notre modèle pour une molalité en électrolytes support de 3 mol kg^{-1} et une concentration en extractant de 1 mol L^{-1} en phase organique. Pour information, les différents termes impliqués dans l'énergie libre sont montrés.

plus complexe. En effet, comme nous l'avons vu, la sélectivité entre les ions dépend essentiellement de différents termes associés à la formation des micelles et notamment d'un terme de *bulk* dépendant de l'activité de l'eau dans le cœur polaire de la micelle inverse. L'utilisation de molécules de HDEHP, possédant une tête polaire chargée, pour l'extraction des lanthanides va donc faire intervenir des termes supplémentaires dans l'expression de l'énergie libre, et notamment concernant le potentiel chimique de la partie polaire, en raison de la réaction mise en œuvre



où $\overline{\text{HL}}$ représente la molécule extractante HDEHP protonée en phase organique et peut être considéré comme analogue de l'acide phosphorique (H_3PO_4) si on regarde la complexation de l'électrolyte depuis l'intérieur de la micelle inverse. Dans le cas précédent (DMDOHEMA), la présence de têtes polaires neutres et complexantes n'avait pas d'incidence sur le terme d'activité d'eau, et le terme d'énergie libre associé à la partie *bulk* pouvait être calculé à partir des coefficients osmotiques du sel considéré, ici des nitrates de lanthanides, disponibles dans la littérature [8, 9]. Cependant, dans le cas présent et du fait de la présence de sites chargés dans la micelle ainsi que la présence de H^+ , connaître les coefficients osmotiques de deux électrolytes différents pour le calcul de l'activité dans le cœur polaire de la micelle s'avère nécessaire. En considérant que la tête polaire de la molécule extractante HDEHP est assimilable à l'acide phosphorique $\text{H}_3\text{PO}_4 / \text{H}_2\text{PO}_4^-$, deux choix sont alors possibles en considérant soit les couples (i) $\text{Ln}^{3+} / \text{NO}_3^-$ et $\text{H}_2\text{PO}_4^- / \text{H}^+$, soit (ii) $\text{Ln}^{3+} / \text{H}_2\text{PO}_4^-$ et $\text{NO}_3^- / \text{H}^+$.

La compréhension de la formation de micelles inverses composées de mélanges d'électrolytes, notamment par le calcul de l'énergie libre, nous permettra donc d'accéder aux propriétés macroscopiques de stabilité de ces agrégats supra-moléculaires (par exemple par l'utilisation du modèle de microémulsions), l'énergie libre étant le paramètre clé à la base de la compréhension de tous les phénomènes physico-chimiques. Outre la comparaison avec les données expérimentales, deux questions

essentielles seront donc à résoudre :

- Comment prendre en compte la présence d'espèces chargées dans le modèle mésoscopique des microémulsions permettant d'accéder aux propriétés macroscopiques des microémulsions ?
- Comment calculer les propriétés thermodynamiques des mélanges d'électrolytes présents dans le cœur polaire de la micelle ?

■ Prise en compte de la présence d'espèces chargées dans le modèle des microémulsions

La démarche multi-échelle reposant sur des simulations de dynamique moléculaire et une modélisation « gros grains » pour la description des phases organiques a montré sa grande efficacité pour une meilleure compréhension des phénomènes intervenant lors des procédés d'extraction liquide-liquide. En effet, le modèle des microémulsions que nous avons utilisé nous a permis d'accéder aux propriétés macroscopiques des phases organiques directement comparables aux expériences. Cependant, la présence d'ions en solution peut induire des modifications des propriétés physiques de l'interface eau/huile, comme l'ont montré Kahlweit *et al.* sur les diagrammes de phases ternaires [10] ou encore Testard *et al.* sur la connectivité, donc sur la morphologie, au sein des microémulsions [11]. Il est donc nécessaire de prendre en compte, et donc d'implémenter, la présence de ces espèces chargées dans le modèle des microémulsions.

Comme nous l'avons vu précédemment (Chap. 4), dans notre modèle initialement développé pour des espèces neutres, l'énergie libre du film de surfactant s'écrit de la façon suivante

$$F_{\text{libre}} = 2\kappa(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}(K - K_0), \quad (6.7)$$

où κ et $\bar{\kappa}$ sont respectivement les constantes élastiques de courbure et gaussienne, et H et K sont les courbures moyenne et gaussienne. Pour la prise en compte d'espèces chargées dans ce modèle, deux approches sont possibles :

- soit prendre en compte la présence d'espèces chargées dans le Hamiltonien de Helfrich par l'ajout d'un terme électrostatique,
- soit garder le même Hamiltonien de Helfrich que celui défini pour des systèmes neutres et prendre en compte l'influence de la présence d'espèces chargées dans les paramètres de Helfrich (κ , $\bar{\kappa}$ et H_0).

Dans la mesure où la première option implique de modifier entièrement le code et d'intégrer un calcul de l'électrostatique, la deuxième solution semble la plus simple. En effet, Daicic *et al.* a montré qu'il était possible de quantifier la dépendance en espèces chargées sur les paramètres de Helfrich κ , κH_0 et $\bar{\kappa}$ en utilisant une méthode d'expansion perturbative de l'énergie libre de courbure (Fig. 6.3) [12]. Partant de l'équation de Poisson-Boltzmann pour un électrolyte 1:1 permettant de calculer le potentiel électrostatique Ψ

$$\nabla^2 \Psi = \frac{4\pi e}{\varepsilon} (n_-^c \exp(\beta e \Psi) - n_+^c \exp(-\beta e \Psi)), \quad (6.8)$$

où $\beta = (k_B T)^{-1}$, $\varepsilon = 4\pi \varepsilon_0 \varepsilon_r$ et n_{\pm}^c sont les densités des espèces ioniques de charge \pm pour $\Psi = 0$, il a montré que ces trois paramètres (κ , κH_0 et $\bar{\kappa}$) pouvaient s'écrire comme une somme de termes

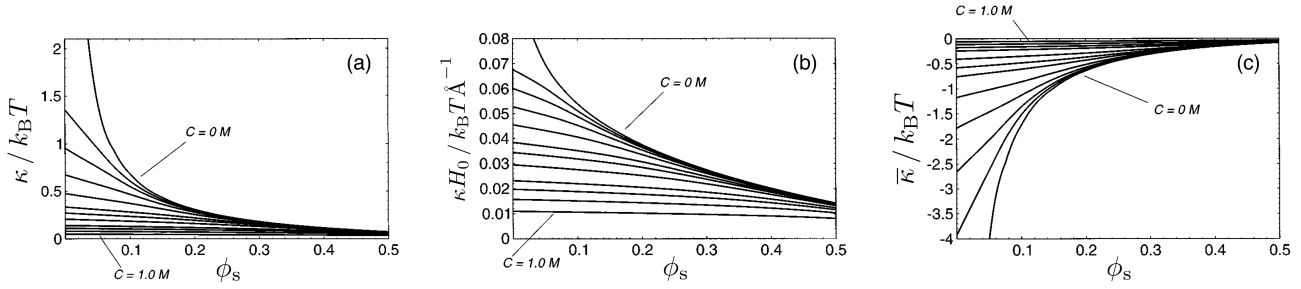


FIGURE 6.3 – Evolutions de paramètres de Helfrich : (a) κ , (b) κH_0 et (c) $\bar{\kappa}$ en fonction de de la fraction volumique de surfactant ϕ_s pour différentes concentrations en sels $C = 0; 2,5 \times 10^{-3}; 5 \times 10^{-3}; 1 \times 10^{-2}; 2 \times 10^{-2}; 4 \times 10^{-2}; 6 \times 10^{-2}; 0,1; 0,2; 0,3; 0,5$ et $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Ces figures sont issues de la Figure 3 de la Ref. [12].

électrostatique et non électrostatique :

$$\begin{aligned}
 \kappa H_0 &= \Delta_1^{\text{elec}} + \Delta_1^{\text{non elec}}, \\
 \kappa &= \kappa^{\text{elec}} + \kappa^{\text{non elec}}, \\
 \bar{\kappa} &= \bar{\kappa}^{\text{elec}} + \bar{\kappa}^{\text{non elec}},
 \end{aligned} \tag{6.9}$$

avec

$$\begin{aligned}
 \Delta_1^{\text{elec}} &= \frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2} \int_0^{d_0} dX X \left(\frac{d\Psi}{dX} \right)^2, \\
 \kappa^{\text{elec}} &= -\frac{\varepsilon_0 \varepsilon_r}{2} \int_0^{d_0} dX X \left[\frac{d\Psi}{dX} \frac{\partial}{\partial H} \left(\frac{d\Psi}{dX} \right) - X \left(\frac{d\Psi}{dX} \right)^2 \right], \\
 \bar{\kappa}^{\text{elec}} &= -\varepsilon_0 \varepsilon_r \int_0^{d_0} dX X^2 \left(\frac{d\Psi}{dX} \right)^2,
 \end{aligned} \tag{6.10}$$

où $2d_0$ correspond à la distance entre deux plans chargés et Ψ est le potentiel électrostatique à une distance X de la surface chargée [12, 13]. Dans la mesure où nous nous intéressons à la complexation de terres rares (Ln^{3+}) dans des micelles inverses, il s'agira de savoir dans quelle mesure cette expansion des paramètres de Helfrich, faite pour des électrolytes 1:1, sera valable pour notre système composé d'électrolytes 3:1, voire de mélanges d'électrolytes.

De plus, la prise en compte d'espèces chargées dans le modèle des microémulsions va également avoir des répercussions sur le terme entropique de l'énergie libre. Grâce à une collaboration avec Dr. S. Marčelja (Australian National University, Canberra), déjà mise en place depuis quelques années, nous comptons modifier ce terme entropique.

Ainsi, la **prise en compte des effets ioniques dans le modèle des microémulsions** nous permettra de comprendre les **propriétés de stabilité des microémulsions qui sont réellement rencontrées dans la majorité des procédés** (surfactant chargé, présence de sels en phase aqueuse, ...), aussi bien dans le domaine de l'hydrométallurgie [14, 15] que dans les domaines de l'industrie cosmétique [16] et pharmaceutique [17, 18], parmi d'autres.

■ Modélisation des mélanges d'électrolytes en phase aqueuse

Comme nous l'avons vu précédemment dans le cas de la modélisation mésoscopique des micelles inverses pour l'extraction liquide – liquide, il est nécessaire de déterminer les propriétés thermodynamiques des ions, comme les coefficients osmotiques, dans la micelle composée de mélange d'électrolytes. Parmi les différentes lois de mélanges des électrolytes en solution existantes dans la littérature [19–28], les relations de Zdanovskii-Stokes-Robinson (ZSR) [29, 30] et McKay-Perring simplifiée (MKPS) [31, 32] sont les plus connues et utilisées.

Dans le cas de la relation empirique ZSR, l'activité d'eau est calculée de la façon suivante

$$\ln a_w = -\phi M_{\text{eau}} \sum_i m_i, \quad (6.11)$$

où ϕ est le coefficient osmotique, M_{eau} est la masse molaire de l'eau et m_i la molalité de l'espèce i avec

$$\sum_i \frac{m_i}{m_i^0} = 1, \quad (6.12)$$

où m_i^0 est la molalité de l'espèce i seule dans une solution aqueuse de même activité d'eau. Or, il a été montré que cette relation est valide uniquement pour des faibles concentrations en électrolytes et que des écarts assez importants peuvent être observés pour les fortes concentrations [33], ce qui est le cas dans nos systèmes (typiquement de l'ordre de la molarité).

Concernant la relation MKPS, le coefficient d'activité du système binaire γ_i peut être connu à partir des coefficients d'activité des solutions pures γ_i^0 de même activité de solvant suivant

$$\gamma_i = \frac{m_i^0 \gamma_i^0}{m_1 + m_2}. \quad (6.13)$$

Cependant, comme dans le cas de la relation ZSR, cette loi ne semble valide qu'à faible concentration en électrolytes, ces électrolytes ayant, en plus, des faibles constantes d'association. En outre, elle est également valide pour les électrolytes symétriques, ce qui n'est pas le cas des systèmes que nous voulons modéliser, (mélanges d'électrolytes composés de lanthanides Ln^{3+} , de nitrates NO_3^- , de phosphates H_2PO_4^- et d'acide H^+).

Afin de **vérifier la validité de ces lois de mélanges pour les systèmes que nous voulons modéliser, et éventuellement de les améliorer**, nous envisageons d'utiliser une démarche similaire à celle développée pour un seul électrolyte en solution basée sur une **approche multi-échelle couplant des simulations de dynamique moléculaire et une approche « gros grains »** (simulations Monte Carlo et modélisation AMSA).

Dans le cadre du stage de Master 1 d'Amaury Coste (2015) qui portait sur la modélisation moléculaire de l'association ionique en solution pour la chimie séparative, nous nous sommes intéressés à l'influence de la présence d'anions en solution aqueuse sur l'association ionique. Ainsi, nous avons étudié le comportement des sels $\text{Eu}(\text{SO}_4)(\text{NO}_3)$, ces deux anions (SO_4^{2-} et NO_3^-) étant largement rencontrés dans le cycle du combustible (Fig. 6.4). Bien que ces anions ne soient pas tout à fait ceux rencontrés dans le cas de la formation de micelles inverses avec des molécules extractantes de type

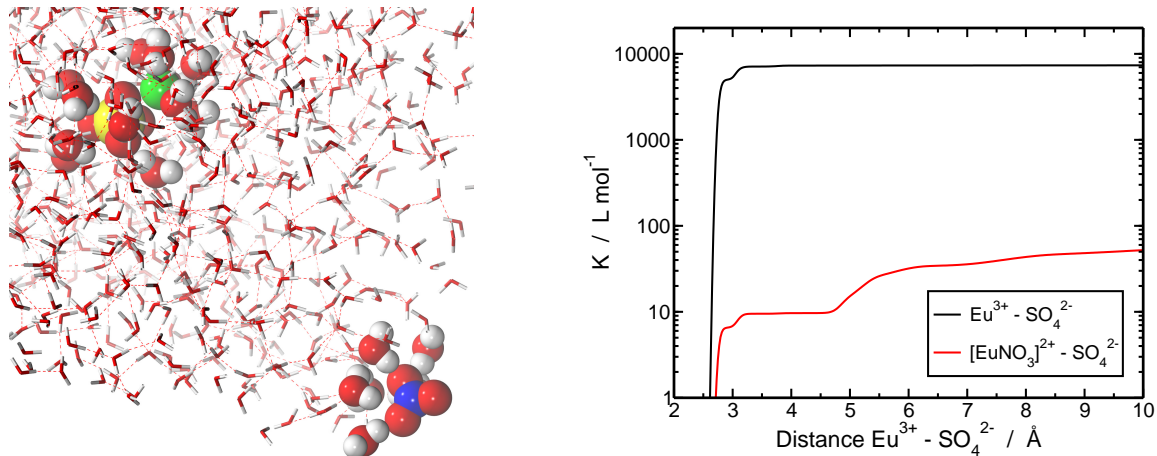


FIGURE 6.4 – (Gauche) Vue instantanée issue de simulations de dynamique moléculaire représentant le sel $\text{Eu}(\text{SO}_4)(\text{NO}_3)$ en phase aqueuse à dilution infinie. L'euprimum est en vert, l'azote en bleu et le soufre en jaune, l'oxygène en rouge et l'hydrogène en blanc.

(Droite) Evolutions des constantes d'association calculées pour les systèmes $\text{Eu}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$ et $[\text{EuNO}_3]^{2+} - \text{SO}_4^{2-}$ en fonction de la distance $\text{Eu}^{3+} - \text{SO}_4^{2-}$.

HDEHP, cette étude préliminaire faite sur le sel $\text{Eu}(\text{SO}_4)(\text{NO}_3)$ nous permettra de comprendre le comportement des ions dans des systèmes ternaires. Ainsi, cette étude nous a permis de mettre en évidence des différences notables sur les propriétés de complexation des anions dans la première sphère de coordination de Eu^{3+} . En effet, en fonction de l'anion déjà présent en première sphère de coordination de Eu^{3+} (NO_3^- ou SO_4^{2-}), l'association du deuxième anion (SO_4^{2-} ou NO_3^-) va être totalement modifiée par rapport à ce qu'elle était initialement sans anion (Fig. 6.4). Il apparait donc évident que la prise en compte de la compétition entre les anions présents dans les systèmes vis-à-vis de la complexation par rapport aux cations présents en solution sera un paramètre crucial pour la compréhension et la détermination des propriétés thermodynamiques des ions dans des solutions ternaires.

Cette étude préliminaire est une **première étape vers la compréhension et la prédiction des propriétés thermodynamiques de solutions ternaires**, ces propriétés étant essentielles pour comprendre la **stabilité des micelles inverses** en phase organique et la **sélectivité des ions** impliqués dans les procédés d'extraction liquide-liquide. L'**étude des lois de mélanges des électrolytes** (comme SZR ou MKPS) pour le calcul des propriétés thermodynamiques des ions à partir d'une approche moléculaire couplée à une modélisation de type « gros grains » s'avère donc nécessaire pour **comprendre les propriétés thermodynamiques du cœur polaire des micelles inverses**.

L'utilisation de méthodes de modélisation multi-échelle, allant de la description à l'échelle moléculaire (dynamique moléculaire) vers l'échelle mésoscopique (modélisation « gros grains », modèle des microémulsions) pour la description des phases aqueuses et organiques permettra d'apporter une image plus claire et plus précise des phénomènes mis en jeu lors des procédés d'extraction liquide-liquide.

Références

- [1] J.-F. Dufrêche and T. Zemb. « Effect of long-range interactions on ion equilibria in liquid–liquid extraction ». *Chem. Phys. Lett.* **622**, 45 (2015).
- [2] A. Karmakar, M. Duvail, M. Bley, T. Zemb and J.-F. Dufrêche. « Combined supramolecular and mesoscale modelling of liquid-liquid extraction of rare earth salts ». *J. Phys. Chem.* **Submitted** (2016).
- [3] R. D. Neuman, N.-F. Zhou, J. Wu, M. A. Jones, A. G. Gaonkar, S. J. Park and M. L. Agrawal. « General Model for Aggregation of Metal-extractant Complexes in Acidic Organophosphorus Solvent Extraction Systems ». *Separ. Sci. Technol.* **25**, 1655 (1990).
- [4] M. Nilsson and K. L. Nash. « Review Article : A Review of the Development and Operational Characteristics of the TALSPEAK Process ». *Solvent Extr. Ion Exc.* **25**, 665 (2007).
- [5] T. Sukhbaatar, S. Dourdain, R. Turgis, J. Rey, G. Arrachart and S. Pellet-Rostaing. « Ionic liquids as diluents in solvent extraction : first evidence of supramolecular aggregation of a couple of extractant molecules ». *Chem. Commun.* **51**, 15960 (2015).
- [6] O. Pecheur, S. Dourdain, D. Guillaumont, J. Rey, P. Guilbaud, L. Berthon, M.-C. Charbonnel, S. Pellet-Rostaing and F. Testard. « Synergism in a HDEHP/TOPO Liquid–Liquid Extraction System : An Intrinsic Ligands Property ? ». *J. Phys. Chem. B* **120**, 2814 (2016).
- [7] Y. Tasaki-Handa, Y. Abe, K. Ooi, H. Narita, M. Tanaka and A. Wakisaka. « Separation of neodymium and dysprosium by forming coordination polymers ». *Sep. Purif. Technol.* **157**, 162 (2016).
- [8] J. A. Rard, D. G. Miller and F. H. Spedding. « Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare earth electrolyte solutions at 25°C. 4. Lanthanum nitrate, praseodymium nitrate, and neodymium nitrate ». *J. Chem. Eng. Data* **24**, 348 (1979).
- [9] J. A. Rard and F. H. Spedding. « Isopiestic determination of the activity coefficients of some aqueous rare-earth electrolyte solutions at 25°C. 5. Dysprosium trinitrate, holmium trinitrate, and lutetium trinitrate ». *J. Chem. Eng. Data* **26**, 391 (1981).
- [10] M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomaecker and D. Haase. « General patterns of the phase behavior of mixtures of water, nonpolar solvents, amphiphiles, and electrolytes. 2 ». *Langmuir* **5**, 305 (1989).
- [11] F. Testard and T. Zemb. « Solute Effect on Connectivity of Water-in-Oil Microemulsions ». *Langmuir* **16**, 332 (2000).
- [12] J. Daicic, A. Fogden, I. Carlsson, H. Wennerström and B. Jönsson. « Bending of ionic surfactant monolayers ». *Phys. Rev. E* **54**, 3984 (1996).
- [13] I. Carlsson, A. Fogden and H. Wennerström. « Electrostatic Interactions in Ionic Microemulsions ». *Langmuir* **15**, 6150 (1999).
- [14] T. Zemb, C. Bauer, P. Bauduin, L. Belloni, C. Déjuginat, O. Diat, V. Dubois, J.-F. Dufrêche, S. Dourdain, M. Duvail, C. Larpent, F. Testard and S. Pellet-Rostaing. « Recycling metals by controlled transfer of ionic species between complex fluids : en route to “inaics” ». *Colloid Polym. Sci.* **293**, 1 (2015).

- [15] A. M. Wilson, P. J. Bailey, P. A. Tasker, J. R. Turkington, R. A. Grant and J. B. Love. « Solvent extraction : the coordination chemistry behind extractive metallurgy ». *Chem. Soc. Rev.* **43**, 123 (2014).
- [16] P. Boonme, N. Pakpayat, K. Yotmanee, S. Kunlawijitrungrsee and D. Maneenuan. « Evaluation of Shampoos Containing Silicone Quaternary Microemulsion ». *J. Appl. Pharm. Sci.* **01**, 59 (2011).
- [17] D. Castro, M. Moreno and J. Lastres. « First-derivative spectrophotometric and LC determination of nifedipine in Brij[®] 96 based oil/water/oil multiple microemulsions on stability studies ». *J. Pharm. Biomed. Anal.* **26**, 563 (2001).
- [18] F. Carli, E. Chiellini, B. Bellich, S. Macchiavelli and G. Cadelli. « Ubidecarenone nanoemulsified composite systems ». *Int. J. Pharm.* **291**, 113 (2005).
- [19] R. Robinson and V. E. Bower. « An Additive Rule for the Vapor Pressure Lowering of Aqueous Solutions ». *J. Res. Natl. Bur. Stand.* **69A**, 365 (1965).
- [20] H. P. Meissner and C. L. Kusik. « Aqueous Solutions of Two or More Strong Electrolytes Vapor Pressures and Solubilities ». *Ind. Eng. Chem. Process Des. Dev.* **12**, 205 (1973).
- [21] H. Chen, J. Sangster, T. T. Teng and F. Lenzi. « A General Method of Predicting the Water Activity of Ternary Aqueous Solutions from Binary Data ». *Can. J. Chem. Eng.* **51**, 234 (1973).
- [22] K. Teruya, S. Hosako, T. Nakano and I. Nakamori. « Estimation of Water Activities in Multi-component Electrolyte Solutions ». *J. Chem. Eng. Jpn.* **9**, 1 (1976).
- [23] V. S. Patwardhan and A. Kumar. « A Unified Approach for Prediction of Thermodynamic Properties of Aqueous Mixed-Electrolyte Solutions. Vapour Pressure and Heat of Vaporisation ». *AIChE J.* **32**, 1419 (1986).
- [24] V. S. Patwardhan and A. Kumar. « Thermodynamic Properties of Aqueous Solutions of Mixed Electrolytes : A New Mixing Rule ». *AIChE J.* **39**, 711 (1993).
- [25] G. R. Allakhverdov. « Calculation of the Osmotic Coefficient of a Multicomponent Solution ». *Dokl. Phys. Chem.* **376**, 31 (2001).
- [26] Z.-C. Wang. « Relationship among the Raoult Law, Zdanovskii-Stokes-Robinson Rule, and Two Extended Zdanovskii-Stokes-Robinson Rules of Wang ». *J. Chem. Eng. Data* **54**, 187 (2009).
- [27] D. Rowland and P. M. May. « JESS, a Joint Expert Speciation System - V : Approaching Thermodynamic Property Prediction for Multicomponent Concentrated Aqueous Electrolyte Solutions ». *Talanta* **81**, 149 (2010).
- [28] M. Memarnejad and M. R. Dehghani. « A modified mean spherical approximation model for prediction of mean ionic activity coefficient in mixed electrolyte solution at different temperatures ». *Fluid Phase Equilibria* **322–323**, 97 (2012).
- [29] A. B. Zdanovskii. « Regularities in the Property Variations of Mixed Solutions ». *Tr. Solyanoi Lab., Vses. Inst. Galurgii, Akad. Nauk SSSR* **6**, 5 (1936).
- [30] R. H. Stokes and R. A. Robinson. « Interactions in Aqueous Nonelectrolyte Solutions. I. Solute-Solvent Equilibria ». *J. Phys. Chem.* **70**, 2126 (1966).
- [31] H. A. C. McKay. « Thermodynamics of Three-Component Systems ». *Nature* **169**, 464 (1952).

-
- [32] H. A. C. McKay and J. K. Perring. « Calculations of the activity coefficients of mixed aqueous electrolytes from vapour pressures ». *Trans. Faraday Soc.* **49**, 163 (1953).
- [33] D. Rowland and P. M. May. « An Investigation of Zdanovskii's Rule for Predicting the Water Activity of Multicomponent Aqueous Strong Electrolyte Solutions ». *J. Chem. Eng. Data* **57**, 2589 (2012).

■ Mécanismes d'extraction de métaux d'intérêt en milieux usuels et non usuels

Projet : Projet Fédérateur Ressources de NEEDS « MINION : Mécanismes d'extraction de l'uranium en milieu liquide ionique »

Collaborations : ICSM/LTSM ; CEA Marcoule (DRCP)

Collaboration envisagée : PHENIX (UMR 8234)

Dans un contexte d'optimisation des procédés d'extraction afin de les rendre de plus en plus performants, et notamment dans le cas de l'extraction de l'uranium des mines, il est nécessaire de comprendre tous les paramètres physico-chimiques associés à cette extraction. Par exemple, l'extraction de l'uranium des minerais uranifères conventionnellement prévoit une attaque en milieu sulfurique avant purification. Après une première étape de purification effectuée soit par résines échangeuses d'ions soit par extraction liquide – liquide pour éliminer les impuretés présentes dans le minerai (aluminium, fer, silice, molybdène, titane, zirconium, cuivre, nickel, arsenic ...), deux procédés basés sur l'extraction liquide – liquide sont généralement utilisés :

- le procédé AMEX [1] « AMine EXtraction » qui utilise un mélange commercial d'amines tertiaires trialkylées (e.g., n-Tri Octyl Amine TOA) dont les chaînes sont en C_8 à C_{10} en solution dans un hydrocarbure de type kérosène (C_{10}/C_{14}) éventuellement additionné d'un alcool lourd (C_{10} à C_{13}) jouant le rôle de modificateur de phase,
- le procédé DAPEX [2] « DiAlkylPhosphoric acid EXtraction » utilisant comme extractant l'acide di(2-éthylexyl)phosphorique (HDEHP) en solution dans un hydrocarbure de type kérosène (C_{10}/C_{14}).

Cependant, aucun de ces procédés n'est totalement satisfaisant. En effet, dans le cas du procédé AMEX, la sélectivité vis-à-vis de l'uranium du mélange d'amines tertiaires n'est pas optimale, en particulier par rapport au molybdène et au vanadium. De plus, la dégradation des amines tertiaires en amines secondaires et primaires par hydrolyse acide induit, d'une part, une perte de sélectivité de l'extraction de l'uranium et conduit, d'autre part, à la formation de crasses interfaciales néfastes au bon fonctionnement du procédé. Concernant le procédé DAPEX, il utilise un extractant encore moins sélectif pour l'uranium(VI) que ne l'est le mélange d'amines tertiaires (du procédé AMEX) et ceci associé à une cinétique d'extraction lente.

Le développement de nouveaux extractants plus performants que ceux actuellement utilisés dans les procédés AMEX et DAPEX constitue donc un enjeu important. Pour cela, les mécanismes à la base des bonnes propriétés d'extraction nécessitent d'être compris. Cette compréhension peut non seulement permettre d'optimiser les systèmes existants, mais aussi permettre d'orienter la conception de nouvelles architectures moléculaires et de prédire de nouveaux systèmes d'extractants très efficaces.

Dans ce contexte, l'équipe du Tri ionique par Systèmes auto-assemblés (LTSM) de l'ICSM a synthétisé une nouvelle pince moléculaire de type oxydes d' amino-phosphine (OPA) considérée comme bifonctionnelle et qui a permis de mettre en évidence une augmentation considérable des proprié-

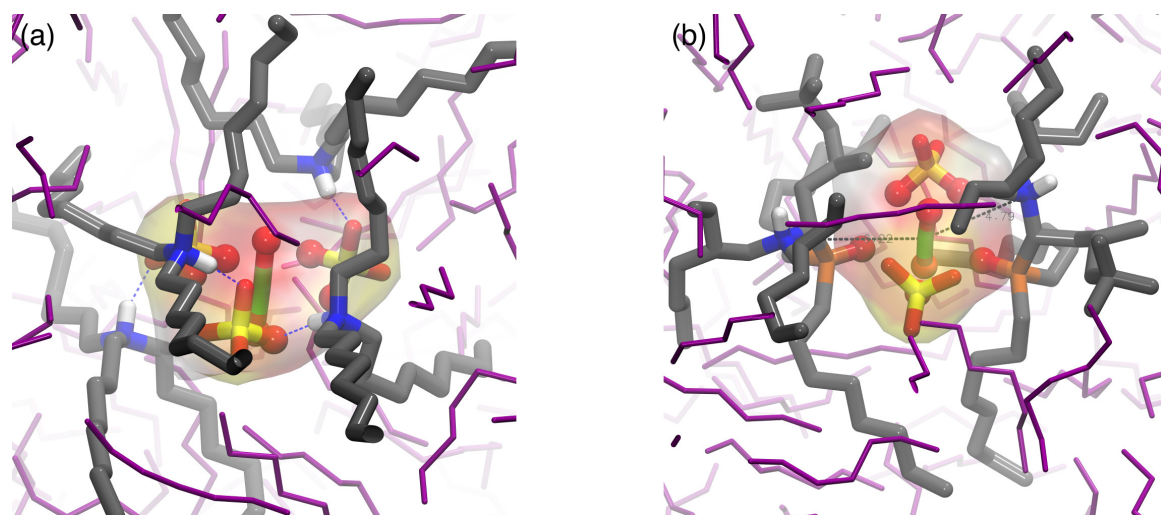
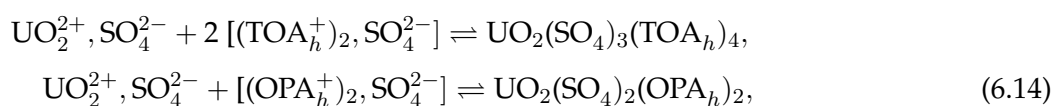


FIGURE 6.5 – Vues instantanées issues de simulations de dynamique moléculaire représentant (a) un complexe $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_3(\text{TOA})_4$ et (b) un complexe $\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{OPA})_2$ dans l’heptane (violet). L’atome d’uranium est représenté en vert, les oxygènes en rouge, les azotes en bleu, les sulfures en jaune, les phosphores en orange, les carbones en gris et les hydrogènes en blanc.

tés d’extraction et de sélectivité de l’uranium [3]. Cependant, l’origine de ces propriétés d’extraction remarquables est encore mal comprise, d’autant plus que très peu de données sur la structure moléculaire de l’uranium et des sulfates dans de tels milieux sont disponibles dans la littérature, la grande majorité des études étant réalisées en phase aqueuse [4–8].

Des études sur les mécanismes d’extraction de ces systèmes aux échelles moléculaire et supra-moléculaire par des techniques spectroscopiques (RMN, IR et ESI-MS) et de diffusion SANS et SAXS ont été initiées et ont montré un engagement des deux fonctions dans la complexation avec l’uranyle, mais sans que leur rôle précis dans l’extraction n’ait pu être déterminé. Afin de comprendre plus finement la nature des interactions entre la molécule extractante et l’uranyle, des études préliminaires par simulations de dynamique moléculaire classique ont été effectuées, d’une part entre l’uranyle et la molécule OPA mais également entre l’uranyle et la molécule de TOA afin de comprendre les différences éventuelles entre les mécanismes d’extraction associés (Fig. 6.5)



où l’indice h indique que les molécules se trouvent à l’état protoné, c’est-à-dire TOAH^+ et OPAH^+ . En complément de ces études expérimentales préliminaires, des expériences EXAFS ont également été réalisées afin de caractériser plus finement la structure du complexe autour de l’uranyle. Les premiers résultats de ces études couplant simulations de dynamique moléculaire et spectroscopie EXAFS nous ont permis de mettre en évidence des modes de complexation différents autour de l’uranyle :

- dans le cas de la complexation $\text{UO}_2^{2+}/\text{TOA}$, les sulfates (3) se trouvent en première sphère de coordination de l’uranyle, et les 4 TOA sont liées (par la fonction amine protonée) aux sulfates par liaisons hydrogène (Fig. 6.5.a),

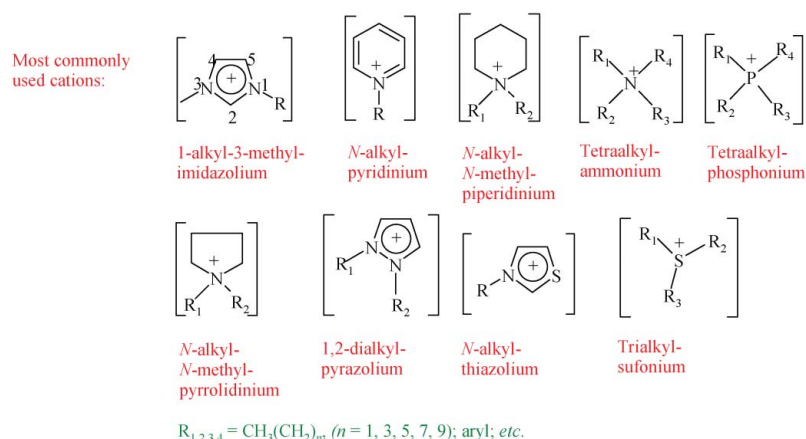


FIGURE 6.6 – Quelques ions des liquides ioniques les plus couramment utilisés. Cette figure est issue de la Figure 9 de la Ref. [11].



- dans le cas de la complexation $\text{UO}_2^{2+}/\text{OPA}$, les fonctions oxydes de phosphine des 2 OPA et les sulfates (2) se trouvent dans la première sphère de coordination de UO_2^{2+} (Fig. 6.5.b).

Cette étude nous a également montré que des ajustements dans les champs de force utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire étaient nécessaires, en particulier pour celui de l'uranyle UO_2^{2+} . La bonne description des complexes formés en milieu solvant organique usuel par simulations de dynamique moléculaire permettra de comprendre :

- les mécanismes liés à l'extraction de l'uranyle,
- les différences de sélectivité vis-à-vis de la molécule extractante choisie.

Parallèlement aux études menées en solvant organique classique de type alcane (heptane / dodécane), des expériences de spectroscopie EXAFS sur les mêmes complexes en milieu liquide ionique ont montré des différences notables dans la structure moléculaire du complexe, ce qui pourrait être à l'origine des différences de propriétés d'extraction observées entre ces deux milieux. Ainsi, dans une optique de compréhension des mécanismes d'extraction des métaux valorisables pour l'optimisation des procédés, il serait intéressant de comprendre le comportement de tels complexes dans ces milieux non usuels.

Dans la mesure où les liquides ioniques sont des solvants purement ioniques et polaires composés d'un cation et d'un anion, il existe un grand nombre de combinaisons pour créer ces associations [9–11]. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux phénomènes de solvations de ces complexes $\text{UO}_2^{2+}/\text{TOA}$ et $\text{UO}_2^{2+}/\text{OPA}$ dans les liquides ioniques les plus fréquemment utilisés, i.e., constitués généralement d'un cation de type ammonium (imidazolium, piperidinium, tetraalkyl-ammonium, ...) et d'un anion lipophile de type $[\text{PF}_6]^-$, $[\text{BF}_4]^-$, $[\text{NTf}_2]^-$, ... (Fig. 6.6). Bien que l'utilisation des liquides ioniques dans les procédés soit de plus en plus courante, leurs propriétés structurales et thermodynamiques sont encore très peu connues d'un point de vue théorique. Le challenge de cette étude résidera donc dans la bonne description de ces solvants par des mé-

thodes de modélisation moléculaire, et plus particulièrement dans l'utilisation et/ou le développement des champs de force pour décrire les liquides ioniques. En effet, ces dernières années, un grand nombre d'études concernant le développement de champs de force polarisables [12–14] et non polarisables [15–17] ont été effectuées pour la description des liquides ioniques par dynamique moléculaire et ont montré la grande complexité qu'il existait pour reproduire correctement les propriétés dynamiques de ces fluides. De plus, ces études ont également montré, qu'en raison de la nature presque purement électrostatique des interactions impliquées dans ces solutions, la prise en compte de la polarisation était essentielle [13, 14].

Ainsi, j'envisage d'établir une collaboration avec Dr. M. Salanne et Dr. Ch. Simon (PHENIX – UMR 8234) pour la réalisation de ce projet sur la description de complexes d'uranyle en présence de molécules extractantes et de liquides ioniques, Dr. M. Salanne et Dr. Ch. Simon étant des experts dans le développement de champs de force pour les liquides ioniques appliqués au stockage d'énergie dans les batteries [14, 18–20].

Dans un premier temps, nous nous intéresserons à la validation du champ de force utilisé pour décrire les liquides ioniques, notamment par la comparaison entre les spectres EXAFS expérimentaux^a et théoriques des complexes UO_2^{2+} / TOA et UO_2^{2+} / OPA dans ces milieux. Une fois les champs de force des liquides ioniques validés, nous pourrions alors calculer les grandeurs thermodynamiques associées à ces systèmes complexes, tels que, par exemple, les constantes d'association successives entre l'uranyle et les ions sulfate, et également entre l'uranyle et les molécules complexantes. Une étude en fonction de la nature du cation et de l'anion qui compose le liquide ionique sera également envisagée afin de comprendre les interactions entre toutes les espèces présentes en solution. Toutes ces grandeurs calculées nous permettront de **mieux cerner les mécanismes mis en jeu lors de l'extraction de l'uranyle dans de tels milieux.**

Le couplage entre méthodes de modélisation à l'échelle microscopique et techniques de spectroscopie EXAFS nous permettra de comprendre les propriétés d'extraction et de sélectivité des ions en phase organique classique et en milieux non usuels. Le développement et l'amélioration des champs de force existants pour la description des ions, molécules et solvants est une étape cruciale et nécessaire dans une optique de prédiction de ces propriétés de sélectivité et d'extraction.

Références

- [1] C. F. Coleman, K. B. Brown, J. G. Moore and D. J. Crouse. « Solvent Extraction with Alkyl Amines ». *Ind. Eng. Chem.* **50**, 1756 (1958).
- [2] C. A. Blake, D. J. Crouse, C. F. Coleman, K. B. Brown and A. D. Kelmers. « Further Studies of

a. Une première campagne EXAFS au synchrotron SOLEIL sur ces systèmes a été réalisée en 2015 et d'autres sont en préparation.

- the Dialkylphosphoric Acid Extraction (Dapex) Process for Uranium » (Dec. 18, 1956). USAEC Rep. ORNL-2172, Oak Ridge National Laboratory, Oak Ridge, TN.
- [3] A. Leydier, G. Arrachart, S. Pellet-Rostaing, R. Turgis and V. Dubois. « Composés à fonctions oxyde de phosphine et amine, utiles comme ligands de l'uranium(VI), et leurs utilisations, notamment pour extraire l'uranium(VI) de solutions aqueuses d'acide sulfurique » (Published Apr.3, 2015). Patent FR 15 52886.
- [4] H. Moll, T. Reich, C. Hennig, A. Rossberg, Z. Szabó and I. Grenthe. « Solution coordination chemistry of uranium in the binary $\text{UO}_2^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ and the ternary $\text{UO}_2^{2+}-\text{SO}_4^{2-}-\text{OH}^-$ system ». *Radiochim. Acta* **88**, 559 (2000).
- [5] J. Neufeind, S. Skanthakumar and L. Soderholm. « Structure of the $\text{UO}_2^{2+}-\text{SO}_4^{2-}$ Ion Pair in Aqueous Solution ». *Inorg. Chem.* **43**, 2422 (2004).
- [6] C. Hennig, K. Schmeide, V. Brendler, H. Moll, S. Tsushima and A. C. Scheinost. « EXAFS Investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) Sulfato Complexes in Aqueous Solution ». *Inorg. Chem.* **46**, 5882 (2007).
- [7] C. Hennig, A. Ikeda, K. Schmeide, V. Brendler, H. Moll, S. Tsushima, A. C. Scheinost, S. Skanthakumar, R. Wilson, L. Soderholm, K. Servaes, C. Görrler-Walrand and R. V. Deun. « The relationship of monodentate and bidentate coordinated uranium(VI) sulfate in aqueous solution ». *Radiochim. Acta* **96**, 607 (2008).
- [8] T. Vercouter, P. Vitorge, B. Amekraz and C. Moulin. « Stoichiometries and Thermodynamic Stabilities for Aqueous Sulfate Complexes of U(VI) ». *Inorg. Chem.* **47**, 2180 (2008).
- [9] T. Welton. « Room-Temperature Ionic Liquids. Solvents for Synthesis and Catalysis ». *Chem. Rev.* **99**, 2071 (1999).
- [10] P. Wasserscheid and W. Keim. « Ionic Liquids—New "Solutions" for Transition Metal Catalysis ». *Angew. Chem. Int. Ed.* **39**, 3772 (2000).
- [11] N. V. Plechkova and K. R. Seddon. « Applications of ionic liquids in the chemical industry ». *Chem. Soc. Rev.* **37**, 123 (2008).
- [12] O. Borodin. « Polarizable Force Field Development and Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids ». *J. Phys. Chem. B* **113**, 11463 (2009).
- [13] D. Bedrov, O. Borodin, Z. Li and G. D. Smith. « Influence of Polarization on Structural, Thermodynamic, and Dynamic Properties of Ionic Liquids Obtained from Molecular Dynamics Simulations ». *J. Phys. Chem. B* **114**, 4984 (2010).
- [14] M. Salanne. « Simulations of room temperature ionic liquids : from polarizable to coarse-grained force fields ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, 14270 (2015).
- [15] J. N. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua. « Molecular Force Field for Ionic Liquids Composed of Triflate or Bistriflylimide Anions ». *J. Phys. Chem. B* **108**, 16893 (2004).
- [16] J. N. Canongia Lopes, and A. A. H. Pádua. « Molecular Force Field for Ionic Liquids III : Imidazolium, Pyridinium, and Phosphonium Cations ; Chloride, Bromide, and Dicyanamide Anions ». *J. Phys. Chem. B* **110**, 19586 (2006).

-
- [17] J. N. Canongia Lopes and A. A. H. Pádua. « CL&P : A generic and systematic force field for ionic liquids modeling ». *Theor. Chem. Acc.* **131**, 1129 (2012).
- [18] M. Salanne, C. Simon, P. Turq and P. A. Madden. « Conductivity-Viscosity-Structure : Unpicking the Relationship in an Ionic Liquid ». *J. Phys. Chem. B* **111**, 4678 (2007).
- [19] S. Tazi, M. Salanne, C. Simon, P. Turq, M. Pounds and P. A. Madden. « Potential-Induced Ordering Transition of the Adsorbed Layer at the Ionic Liquid/Electrified Metal Interface ». *J. Phys. Chem. B* **114**, 8453 (2010).
- [20] C. Merlet, M. Salanne, B. Rotenberg and P. A. Madden. « Imidazolium Ionic Liquid Interfaces with Vapor and Graphite : Interfacial Tension and Capacitance from Coarse-Grained Molecular Simulations ». *J. Phys. Chem. C* **115**, 16613 (2011).

■ Dynamique des fluides aluminosilicatés

Projets : ANR-15-CE07-0013 DYNAMISTE (2015 – 2020), LabEx CheMISyst ANR-10-LABX-05-01

Collaborations : internes ICSM; CEA Marcoule (DEN/DTCD), Laboratoire Charles Coulomb (Université de Montpellier), Wöllner GmbH & Co.KG (Allemagne)

Cette étude est dédiée à la compréhension des propriétés physico-chimiques des fluides alcalins aluminosilicatés, ces fluides étant utilisés dans un grand nombre de procédés industriels et notamment dans le cas de la stabilisation des sols lors de chantiers, garantissant ainsi une bonne étanchéité entre le chantier et les nappes phréatiques éventuelles. En effet, grâce à leur adaptabilité environnementale, les solutions d'aluminosilicates sont de plus en plus utilisées. Au cours des dix dernières années, l'utilisation des solutions alcalines de silicate a connu un essor croissant en tant que liants inorganiques à base d'eau, et également en tant que matériaux écologiques pour la construction. Plus particulièrement, au cours des deux dernières années, les solutions alcalines de silicates sont devenues de plus en plus importantes pour les applications dans lesquelles sont impliquées les géopolymères, constituants essentiels de la chimie verte. Bien que ces solutions soient de plus en plus utilisées dans l'industrie, un certain nombre de questions reste en suspens concernant leur stabilité, et plus précisément concernant le processus de gélification, ce processus dépendant des paramètres de formulation (Fig. 6.7). Il est donc essentiel de fournir une description claire et réaliste de ces fluides pendant le processus de gélification qui reste assez méconnu et doit être confirmé tant d'un point de vue expérimental que théorique.

Cette étude s'inscrit dans le cadre du projet ANR DYNAMISTE dont je suis la coordinatrice. Il rassemble les compétences de trois laboratoires académiques reconnus dans le domaine de la chimie physique de la matière condensée :

- l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ayant des compétences dans le domaine de la chimie verte (ICSM – UMR 5257),
- le Département de Traitement et de Conditionnement des Déchets du CEA (CEA/DEN/DTCD Marcoule) qui est spécialisé dans la caractérisation et la formulation de matériaux cimentaires,

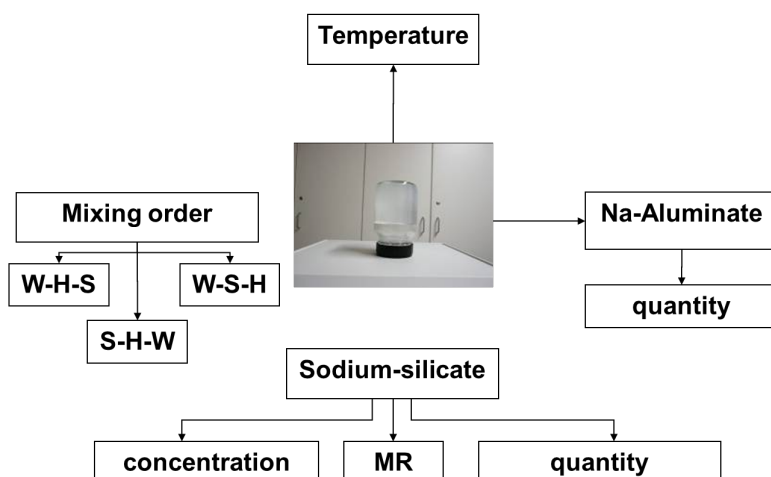


FIGURE 6.7 – Schéma représentant les paramètres de formulation impliqués dans le processus de gélification des géopolymères.

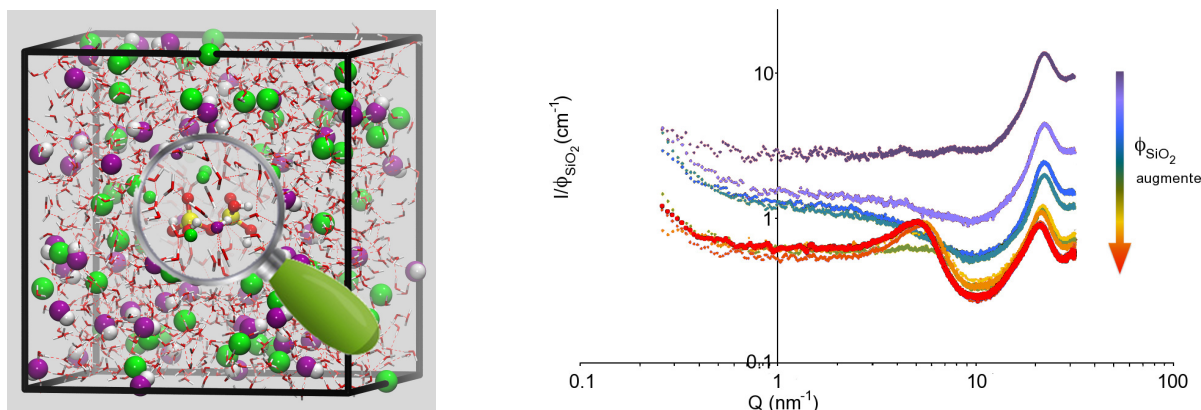


FIGURE 6.8 – (Gauche) Vue instantanée issue de simulations de dynamique moléculaire d'un ion $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ dans une solution de Na^+ (vert) OH^- (violet) à 3 mol L^{-1} . (Droite) Evolutions des spectres SWAS en fonction de la teneur en SiO_2 dans la solution.

– le Laboratoire Charles Coulomb (UMR 5221) expert en techniques multi-échelles de RMN, en collaboration avec un partenaire industriel allemand, Wöllner GmbH & Co. KG, qui est un des leaders dans le domaine de la production de solutions alcalines silicatées. DYNAMISTE repose donc sur une **approche synergétique couplant des méthodes expérimentales et théoriques** dans une optique d'optimisation des procédés industriels dans lesquels sont impliquées les solutions d'aluminosilicates, comme la liquéfaction de la céramique, les liants pour les peintures minérales, les mortiers réfractaires ou la stabilisation des sols, entre autres, dans une optique de développement d'industries propres. Afin d'accéder à tous les phénomènes spatio-temporels de ces systèmes, la partie expérimentale de ce projet reposera sur (i) des études basées sur des **techniques de rhéologie couplées à des techniques de diffusion** : Dynamic light scattering (DLS), small et wide angle x-ray et (ou) neutron scattering et diffraction (SWAXS, SANS et XRD) et (ii) une **approche multi-échelle par RMN** (de l'Å à quelques dizaines de μm). Dans le même temps, la partie théorique sera basée sur une **approche multi-échelle couplant les simulations de dynamique moléculaire** (au niveau microscopique) à **des simulations gros grains** (à l'échelle mésoscopique), ce qui permettra d'accéder aux propriétés structurales et dynamiques de ces fluides (Fig. 6.8).

Ces dernières années, les méthodes de modélisation basées sur des calculs de chimie quantique et de DFT [1–4] ainsi que de dynamique moléculaire [5–7] et de simulations Monte Carlo « gros grains » [8] se sont révélées très efficaces pour comprendre le comportement des silices à la fois en solutions mais aussi dans les solides, comme par exemple les zéolites et les verres. Cependant, ces études sont soit orientées vers des problématiques énergétiques liées aux phénomènes de déprotonation [9, 10] ou de dimérisation / oligomérisation [11–13] de certaines espèces présentes en solution, soit vers des caractérisations structurales et dynamiques des solutions sans réellement prendre en compte le caractère moléculaire des espèces [14]. Il apparaît donc clairement qu'un vide demeure entre les modélisations faites aux échelles moléculaire et macroscopique, c'est-à-dire à l'échelle mésoscopique. Afin de comprendre les propriétés structurales et dynamiques de ces fluides Newtoniens, il est alors crucial de développer de nouvelles approches multi-échelles permettant de prendre en compte le caractère moléculaire de ces systèmes pour la détermination de leurs proprié-

tés méso/macrosopiques. Bien que les propriétés d'hydratation des ions monoatomiques aient été largement étudiés ces dernières années par simulations de dynamique moléculaire [15–17], il est loin d'être évident de simuler correctement le comportement des ions moléculaires en solution [18, 19] comme, par exemple, des oligomères de silices [5] ou les anions hydroxydes OH^- [20], et d'autant plus pour ces derniers qui sont généralement décrits de façon quantique [21].

Nous proposons donc, dans le cadre de ce projet, de développer **une approche multi-échelle de la caractérisation de ces fluides**, aussi bien d'un point de vue théorique qu'expérimental, afin de **comprendre les paramètres contrôlant les processus de gélification de ces fluides**.

Une première partie sera alors consacrée à la caractérisation des solutions liquides par des simulations de dynamiques moléculaires couplées à des expériences de diffraction et de RMN. Les résultats obtenus par les différentes approches seront confrontés les uns aux autres. D'un point de vue théorique, nous nous intéresserons à la détermination des grandeurs physico-chimiques liées à l'état du fluide (liquide ou gel) par différentes méthodes de modélisations moléculaire et mésoscopique. Ainsi à l'échelle moléculaire, nous pourrions calculer, directement à partir de simulations de dynamique moléculaire, les compressibilités isotherme χ_T et isentropique χ_S

$$\begin{aligned}\chi_T &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, \\ \chi_S &= -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_S = \chi_T - \frac{\alpha_P^2}{C_P} TV,\end{aligned}\quad (6.15)$$

où α_P^2 est la dilatation thermique isobare et C_P est la capacité thermique isobare [22]. La conductivité et la viscosité seront, quand à elles, calculées au niveau mésoscopique afin d'analyser le régime dynamique aux temps longs par l'utilisation, par exemple, de simulation hors équilibre ou par des approches « gros grains ». Les grandeurs ainsi calculées seront directement comparées aux résultats expérimentaux ce qui nous permettra, si besoin, d'améliorer les modèles que nous aurons développés. Une seconde partie sera consacrée à la modélisation du transport de solutés dans les gels d'aluminosilicates en utilisant une approche similaire à celle utilisée pour décrire les propriétés de transport des solutés dans les silices mésoporeuses [7, 23], c'est-à-dire basée sur des simulations de dynamique moléculaire.

Toutes les méthodes expérimentales et théoriques développées au cours de ce projet dans le cadre de la stabilisation des sols pourront être transférables et adaptables à d'autres applications industrielles importantes comme la dispersion des argiles, les liants à base de géopolymères, les peintures écologiques et l'accélération des bétons.

D'un point de vue théorique, le développement et la mise en œuvre de méthodes multi-échelles pour la caractérisation des fluides aluminosilicatés nous permettront de faire des progrès significatifs dans le domaine de la modélisation des solutions complexes concentrées, ce type de solutions étant souvent rencontré dans la grande majorité des procédés industriels.

Références

- [1] J. C. G. Pereira, C. R. A. Catlow and G. D. Price. « Ab Initio Studies of Silica-Based Clusters. Part I. Energies and Conformations of Simple Clusters ». *J. Phys. Chem. A* **103**, 3252 (1999).
- [2] A. Pelmenschikov, J. Leszczynski and L. G. M. Pettersson. « Mechanism of Dissolution of Neutral Silica Surfaces : Including Effect of Self-Healing ». *J. Phys. Chem. A* **105**, 9528 (2001).
- [3] L. J. Criscenti, J. D. Kubicki and S. L. Brantley. « Silicate Glass and Mineral Dissolution : Calculated Reaction Paths and Activation Energies for Hydrolysis of a Q³ Si by H₃O⁺ Using Ab Initio Methods ». *J. Phys. Chem. A* **110**, 198 (2006).
- [4] C. L. Schaffer and K. T. Thomson. « Density Functional Theory Investigation into Structure and Reactivity of Prenucleation Silica Species ». *J. Phys. Chem. C* **112**, 12653 (2008).
- [5] M. Jorge, J. R. B. Gomes, M. N. D. S. Cordeiro and N. A. Seaton. « Molecular Dynamics Simulation of the Early Stages of the Synthesis of Periodic Mesoporous Silica ». *J. Phys. Chem. B* **113**, 708 (2009).
- [6] P. Beck, P. Brommer, J. Roth and H.-R. Trebin. « Ab initio based polarizable force field generation and application to liquid silica and magnesia ». *J. Chem. Phys.* **135**, 234512 (2011).
- [7] B. Siboulet, J. Molina, B. Coasne, P. Turq and J.-F. Dufrêche. « Water self-diffusion at the surface of silica glasses : effect of hydrophilic to hydrophobic transition ». *Mol. Phys.* **111**, 3410 (2013).
- [8] C. E. White, J. L. Provis, T. Proffen and J. S. J. van Deventer. « Molecular mechanisms responsible for the structural changes occurring during geopolymerization : Multiscale simulation ». *AIChE J.* **58**, 2241 (2012).
- [9] M. J. Mora-Fonz, C. R. A. Catlow and D. W. Lewis. « Modeling Aqueous Silica Chemistry in Alkali Media ». *J. Phys. Chem. C* **111**, 18155 (2007).
- [10] J. R. Gomes, M. N. D. Cordeiro and M. Jorge. « Gas-phase molecular structure and energetics of anionic silicates ». *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, 4421 (2008).
- [11] J. Tossell. « Theoretical study on the dimerization of Si(OH)₄ in aqueous solution and its dependence on temperature and dielectric constant ». *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**, 283 (2005).
- [12] T. T. Trinh, A. P. J. Jansen and R. A. van Santen. « Mechanism of Oligomerization Reactions of Silica ». *J. Phys. Chem. B* **110**, 23099 (2006).
- [13] C. E. White, J. L. Provis, G. J. Kearley, D. P. Riley and J. S. J. van Deventer. « Density functional modelling of silicate and aluminosilicate dimerisation solution chemistry ». *Dalton Trans.* **40**, 1348 (2011).
- [14] C. E. White. « Pair distribution function analysis of amorphous geopolymer precursors and binders : the importance of complementary molecular simulations ». *Z. Kristallogr.* **227**, 304 (2012).
- [15] M. Duvail, A. Ruas, L. Venault, P. Moisy and P. Guilbaud. « Molecular Dynamics Studies of Concentrated Binary Aqueous Solutions of Lanthanide Salts : Structures and Exchange Dynamics ». *Inorg. Chem.* **49**, 519 (2010).

- [16] M. Duvail, M. Souaille, R. Spezia, T. Cartailleur and P. Vitorge. « Pair interaction potentials with explicit polarization for molecular dynamics simulations of La^{3+} in bulk water ». *J. Chem. Phys.* **127**, 034503 (2007).
- [17] J. J. Molina, J.-F. Dufrêche, M. Salanne, O. Bernard, M. Jardat and P. Turq. « Models of electrolyte solutions from molecular descriptions : The example of NaCl solutions ». *Phys. Rev. E* **80**, 065103 (2009).
- [18] T.-N. Nguyen, M. Duvail, A. Villard, J. J. Molina, P. Guilbaud and J.-F. Dufrêche. « Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions ». *J. Chem. Phys.* **142**, 024501 (2015).
- [19] M. Duvail, A. Villard, T.-N. Nguyen and J.-F. Dufrêche. « Thermodynamics of Associated Electrolytes in Water : Molecular Dynamics Simulations of Sulfate Solutions ». *J. Phys. Chem. B* **119**, 11184 (2015).
- [20] Y. Guissani, B. Guillot and S. Bratos. « The statistical mechanics of the ionic equilibrium of water : A computer simulation study ». *J. Chem. Phys.* **88**, 5850 (1988).
- [21] D. Marx, A. Chandra and M. E. Tuckerman. « Aqueous Basic Solutions : Hydroxide Solvation, Structural Diffusion, and Comparison to the Hydrated Proton ». *Chem. Rev.* **110**, 2174 (2010).
- [22] D. V. Nichita, P. Khalid and D. Broseta. « Calculation of isentropic compressibility and sound velocity in two-phase fluids ». *Fluid Phase Equilib.* **291**, 95 (2010).
- [23] S. Hocine, R. Hartkamp, B. Siboulet, M. Duvail, B. Coasne, P. Turq and J.-F. Dufrêche. « How Ion Condensation Occurs at a Charged Surface : A Molecular Dynamics Investigation of the Stern Layer for Water–Silica Interfaces ». *J. Phys. Chem. C* **120**, 963 (2016).

Conclusion générale

Les projets de recherche que nous comptons développer montrent combien le développement et la mise en œuvre de méthodes de modélisation multi-échelles allant de la description au niveau moléculaire vers l'échelle macroscopique *via* le niveau mésoscopique, sont essentiels pour appréhender au mieux les phénomènes de transfert de solutés aux interfaces liquide – liquide et solide – liquide, ceux-ci étant à la base d'un grand nombre de procédés. Qu'il s'agisse d'études s'inscrivant dans des contextes de séparation d'ions, d'extraction ou de compréhension des phénomènes de transition sol-gel, il s'avère crucial, avant toute chose, de comprendre tous les mécanismes et phénomènes physico-chimiques mis en jeu de part et d'autre de l'interface. Ainsi, mes projets de recherche s'articulent autour de trois thématiques :

- la modélisation pour le recyclage des terres rares par l'utilisation de méthodes de modélisation aux échelles moléculaires et mésoscopiques pour caractériser les phases organique et aqueuse et également le cœur polaire des micelles dans lesquelles sont les ions métalliques,
- la compréhension des mécanismes d'extraction d'ions d'intérêt, tel que l'uranyle, en milieux usuels et non usuels par le couplage entre des approches théoriques et expérimentales,
- la compréhension des phénomènes intervenant lors de la transition sol-gel dans les fluides aluminosilicatés par la mise en œuvre d'une approche synergétique couplant des méthodes multi-échelles théoriques et expérimentales.

Ces projets de recherche me permettront de développer et renforcer des connaissances dans les phénomènes de transfert des ions aux interfaces par la collaboration avec des experts de différents horizons aussi bien des théoriciens pour la modélisation des liquides ioniques, des mathématiciens pour le développement de nouvelles méthodes de modélisation mésoscopique que des physico-

chimistes expérimentateurs experts en méthodes de caractérisation physico-chimiques et de spectroscopie.

Grâce à toutes ces collaborations, je pourrai élargir mes thématiques de recherche pour, *in fine*, comprendre quels sont les paramètres clés dont nous avons besoin pour le passage à l'échelle de modélisation macroscopique, c'est-à-dire pour la modélisation des procédés.

Annexe A

Publications significatives

Pair interaction potentials with explicit polarization for molecular dynamics simulations of La^{3+} in bulk water

Magali Duvail, Marc Souaille, Riccardo Spezia, and Thierry Cartailier
*Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, CNRS UMR 8587,
 Université d'Evry Val d'Essonne, Boulevard F. Mitterrand, 91025 Evry Cedex, France*

Pierre Vitorge^{a)}
CEA Saclay, DEN/DPC/SECR/LSRM, 91991 Gif Sur Yvette, France

(Received 3 April 2007; accepted 31 May 2007; published online 19 July 2007)

Pair interaction potentials (IPs) were defined to describe the La^{3+} - OH_2 interaction for simulating the La^{3+} hydration in aqueous solution. La^{3+} - OH_2 IPs are taken from the literature or parametrized essentially to reproduce *ab initio* calculations at the second-order Møller-Plesset level of theory on $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$. The IPs are compared and used with molecular dynamics (MD) including explicit polarization, periodic boundary conditions of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$ boxes, and TIP3P water model modified to include explicit polarization. As expected, explicit polarization is crucial for obtaining both correct La-O distances ($r_{\text{La-O}}$) and La^{3+} coordination number (CN). Including polarization also modifies hydration structure up to the second hydration shell and decreases the number of water exchanges between the La^{3+} first and second hydration shells. $r_{\text{La-O}}^{(1)} = 2.52 \text{ \AA}$ and $\text{CN}^{(1)} = 9.02$ are obtained here for our best potential. These values are in good agreement with experimental data. The tested La-O IPs appear to essentially account for the La-O short distance repulsion. As a consequence, we propose that most of the multibody effects are correctly described by the explicit polarization contributions even in the first La^{3+} hydration shell. The MD simulation results are slightly improved by adding a—typically negative $1/r^6$ —slightly attractive contribution to the—typically exponential—repulsive term of the La-O IP. Mean residence times are obtained from MD simulations for a water molecule in the first (1082 ps) and second (7.6 ps) hydration shells of La^{3+} . The corresponding water exchange is a concerted mechanism: a water molecule leaving $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ in the opposite direction to the incoming water molecule. $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ has a slightly distorted “6+3” tricapped trigonal prism D_{3h} structure, and the weakest bonding is in the medium triangle, where water exchanges take place. © 2007 American Institute of Physics.

[DOI: 10.1063/1.2751503]

I. INTRODUCTION

Lanthanide aqueous trications (Ln^{3+}) have similar chemical behaviors. Their hydration structure has been studied by means of classical,^{1–13} quantum mechanical/molecular mechanical (QM/MM),¹⁴ Car-Parinello molecular dynamics (CPMD),¹⁵ and Monte Carlo (MC) simulations.^{2,16} Classical molecular dynamics (CLMD) simulations can give realistic pictures of hydrated ion structures and dynamics with a relatively low computational cost for simulations up to nanoseconds, a long enough time scale to study exchanges of water molecules in the Ln^{3+} first hydration shell. The corresponding mean residence times (MRTs) are out of reach of QM/MM (Ref. 14) and CPMD (Ref. 15) simulations. CLMD is now able to settle such time scales using analytical interaction potentials (IPs) that need to be parametrized.

Such IPs can be built to reproduce *ab initio* calculations on systems containing only two molecules, namely, actual pair IPs as suggested in two recently published works,^{10,11}

where different sizes of La^{3+} water clusters were investigated. In Ref. 17, relatively small clusters (up to nine water molecules with one central Ln^{3+} cation) were studied. Unfortunately, this study did not reproduce the experimental coordination number (CN) of the cation in liquid water, while bigger systems were studied a little later by the same group¹⁰ using another force field which provided better results. To our best knowledge, IPs have not been used with explicit polarization and periodic boundary conditions, while such an approach has been limited to big clusters up to 128 water molecules with one central Ln^{3+} cation.^{10–12} The advantage of such physical approaches is to provide transferable atomic parameters, since these parameters correspond to atomic intrinsic properties. Nevertheless, in both force fields a short range repulsive term was empirically added.^{10–12} When parametrizing their potential for earlier MC simulations, Galera *et al.*² have pointed out that the $1/r^{12}$ term in the Lennard-Jones potentials leads to a repulsion that is too strong, whereas the exponential term in the second potential is too weak, albeit a globally good description of structural parameters for lanthanide aqua ions was obtained.

In another approach, the pair IPs have been parametrized to exactly reproduce *ab initio* calculations. For this, many

^{a)}Also at Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, CNRS UMR 8587, Université d'Evry Val d'Essonne, Boulevard F. Mitterrand, 91025 Evry Cedex, France. Electronic mail: pierre.vitorge@cea.fr

parameters were fitted, but this did not completely reproduce experimental results of $\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$ systems.⁸ Pair IPs have also been successfully parametrized to exactly reproduce the available macroscopic experimental results.^{9,13}

Actually, the first pleasing results for Ln^{3+} hydration MD simulations were obtained more than ten years ago by using a pragmatic mixed approach, where the model potentials were tentatively fitted on *ab initio* partial potential energy surfaces but further rescaled after short time trial simulations by comparison with macroscopic properties.^{3–5,7} Polarization effects were taken into account semiempirically to be within the reach of MD simulations carried out on workstations during 1994. The polarization procedure was scaled on *ab initio* calculations at the HF level of theory on $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ clusters and one second-order Møller-Plesset (MP2) calculation.⁵ As a result of such a rescaling, the fitting procedure provides phenomenological or bulk rather than actual ion pair and purely atomic physical parameters. However, such an approach is consistent with the use of well established water models, such as TIP3P, among the most simple ones. For consistency with the rescaling, the *ab initio* calculations were performed on $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ big enough clusters to parametrize the $\text{Ln}^{3+}-\text{OH}_2$ IP and not only on $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$.

Thus, as suggested by literature investigation, MD simulations should explicitly include all polarization effects. They should also be based on $\text{Ln}^{3+}-\text{OH}_2$ IPs parametrized (or checked) in order to reproduce high level quantum calculations of big enough clusters, typically of the $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ size, so that bulk effects can be correctly described. This is because there is no well established theoretical reason for choosing the mathematical form of the repulsion term—typically exponential or $1/r^n$. Supplementary physical terms are usually added as typically $1/r^6$ attractive ones for dispersion; unfortunately, they might as well compensate for systematic errors of the short range repulsion term (because the correct mathematical form of the repulsion term is not undebatable for the interaction of highly charged cations with water). However, the ingredients for realistic MD simulations have not really been put together for a single study on a $\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$ system, i.e., periodic boundary conditions, explicit polarization, and $\text{Ln}^{3+}-\text{OH}_2$ interaction potentials that reproduce high level quantum chemistry calculations. For this reason it is now tempting to gather the above simulation methodologies in a single approach and to compare the simulation results to well established experimental data. This approach is presented here. For this, we used our own MD code where all these features are implemented.¹⁸ An objective of this paper was to test the MD code with a highly charged Ln^{3+} cation and with a water maximum residence time that can be naturally observed during MD simulations. Thus, different IPs have also been compared.

To simplify the quantum chemistry calculations used to parametrize IPs, we have chosen La^{3+} , the lanthanide with the simplest electronic configuration, i.e., closed shell with no *f* electron. It is a chemical analog of the other lanthanides (III). Lanthanides are essentially stable at the +3 oxidation state and have similar behaviors in aqueous solutions. This analogy is usually attributed to the hardness of the Ln^{3+} ions: their coordinations mainly depend on the steric and electro-

static nature of the ligand interactions.¹⁹ For the same reason, the 4*f*-block lanthanide elements are also chemical analogs of the 5*f*-block actinide elements, when at the same oxidation state.^{20–25} Actually, in the nuclear fuel cycle industry, it is a challenge to separate the Am and Cm actinide activation products from (light) lanthanide fission products in an attempt to eliminate long live radionuclides from radioactive wastes. Furthermore, analogies between hard cations at the same oxidation states are currently used as rough estimates for the thermodynamic stabilities of their aqueous hydroxides and complexes with (inorganic) ligands of the underground waters about possible waste repositories.^{25–28} The stoichiometries and stabilities of aqueous chemical species are needed to model the solubilities and migrations of radionuclides. The knowledge of hydration is thus the first step needed for the theoretical studies of such chemical reactions.

The $\text{La}-\text{OH}_2$ distance ($r_{\text{La}-\text{O}}$) is well known in water and has been measured by extended x-ray absorption fine structure (EXAFS) spectroscopy in concentrated Cl^- and ClO_4^- aqueous solutions.^{22,29–31} Results are in the 2.54–2.56 Å range. This confirms earlier measurements (2.48–2.58 Å) by x-ray diffraction^{32–34} (XRD) but with slightly better accuracy. In the treatment of these XRD or EXAFS experimental data, values were fixed or fitted in the range of 8–12 for the CN of La^{3+} . The $r_{\text{La}-\text{O}}$ determinations do not seem to be especially correlated to such CN values, neither to the aqueous concentration of the Cl^- nor ClO_4^- counteranion (less than 2 mol kg^{-1}). This illustrates that the exact stoichiometry and structure of $\text{La}^{3+}(\text{aq})$ cannot be deduced from such experimental results alone; only $r_{\text{La}-\text{O}}$ is well established being in the range of 2.54–2.56 Å.

As outlined above, in published CLMD studies, the IPs have also been built on more qualitative—actually even quite speculative—experimental information and corresponding interpretation. This experimental information has recently been reviewed by Helm and Merbach (see Ref. 35 and reference therein). From such reviews it is concluded that the stoichiometry of the first La^{3+} hydration shell is $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ (hence CN=9) and that the MRT is not known for a water molecule in this first La^{3+} hydration shell. MRTs have been extracted from ^{17}O NMR measurements only for heavier lanthanides,^{3,19,35–40} whose stoichiometry is different [$\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$]. For this reason, such measurements cannot be extrapolated to $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$. However, similar water residence times were found for $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$ and $\text{LnSO}_4^+(\text{aq})$ as extracted from NMR (Refs. 37, 41, and 42) and ultrasonic absorption⁴³ (UA) measurements, respectively. For this reason, it has been suggested³⁶ that the residence time in $\text{LaSO}_4^+(\text{aq})$ is a good approximation of that in $\text{La}^{3+}(\text{aq})$, namely, 4.8 ns as reinterpreted from an original 1.9 ns value. Nevertheless, this hypothesis needs confirmation, since this analogy [between $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$ and $\text{LnSO}_4^+(\text{aq})$] was only observed when $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})=\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}(\text{aq})$, while experimental data are missing for $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})=\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}(\text{aq})$. Furthermore, shorter residence times are obtained from published MD as compared to the experimental values, as outlined above by Kowall *et al.*⁵ when discussing their pioneering results. The same effect is observed for the later MD published data,^{8,10} when compared with NMR (Refs. 36, 37, 42, and 44) or UA (Ref. 43) ex-

TABLE I. Parameters used for the CLMD simulations. Energies are in kJ mol⁻¹, distances in Å, and atomic polarizabilities in Å³.

Ion/water	IP	ϵ_{O-O}	σ_{O-O}	A_{ij}	B_{ij}	$C_{6,ij}$	$C_{8,ij}$	$C_{10,ij}$	q_i	α
La ³⁺	Exp			$5.111 \times 10^{+5}$	3.50				+3.000	1.41
La ³⁺	Exp _{up}			$5.805 \times 10^{+5}$	3.86				+3.000	1.41
La ³⁺	Buck6			$1.004 \times 10^{+6}$	3.48	$3.766 \times 10^{+4}$			+3.000	1.41
La ³⁺	Buck6 _{up}			$1.046 \times 10^{+6}$	3.50	$3.975 \times 10^{+4}$			+3.000	1.41
La ³⁺	TF			$-6.576 \times 10^{+3}$	1.27	$-9.206 \times 10^{+4}$	$1.234 \times 10^{+5}$	$-1.745 \times 10^{+4}$	+3.000	1.41
La ³⁺	TF _{up}			$6.474 \times 10^{+5}$	3.06	$1.322 \times 10^{+5}$	$-2.821 \times 10^{+5}$	$2.210 \times 10^{+5}$	+3.000	1.41
La ³⁺	Kit			2.309×10^6	4.119	3.843×10^3	9.205×10^3	2.976×10^4	+3.000	1.41
O _w	TIP3P/P	0.510	3.165						-0.658	0.85
O _w	TIP3P	0.649	3.165						-0.834	0.85
O _w	Kit			8.576×10^5	3.984	9.821×10^2	2.515×10^3	8.690×10^3	-0.834	0.85
H _w	TIP3P/P								+0.329	0.41
H _w	TIP3P								+0.417	0.41

perimental data. The origin of this problem is not clear. For this reason, we will not specially use MRTs to evaluate the quality of simulations. However, we can provide a dynamical picture based on an IP yielding reliable structural data.

The outline of the remainder of the text is as follows. We first describe the model potential forms used (Sec. II A), then the *ab initio* calculation procedure (Sec. II B), and we present the MD simulation details (Sec. II C). Results and discussion are presented in Sec. III, where we first discuss the different potentials used (Sec. III A) and then the influence of the polarization (Sec. III B). Finally, the hydration structure of La³⁺ at room temperature (Sec. III C) and its dynamics (Sec. III D) are described.

II. METHODS

A. Model potentials

The total energy of our system is modeled as a sum of potential energy terms,

$$V_{\text{tot}} = V_{\text{elec}} + V_{\text{O-O}}^{\text{LJ}} + V_{\text{La-O}}, \quad (1)$$

where V_{elec} is the electrostatic energy term composed of the solvent-solvent and solvent-solute interactions,

$$V_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \left[\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}^3} (-q_i \mathbf{p}_j + q_j \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{p}_i \cdot \bar{\mathbf{T}}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \right] + \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\bar{\alpha}_i)^{-1} \cdot \mathbf{p}_i, \quad (2)$$

where, following Thole's induced dipole model,⁴⁵ each atomic site i carries one permanent charge q_i and one induced dipole \mathbf{p}_i associated with an isotropic atomic polarizability tensor $\bar{\alpha}_i$, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$,

$$\bar{\mathbf{T}}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\bar{\mathbf{1}} - 3 \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right), \quad (3)$$

and $1/2 \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\bar{\alpha}_i)^{-1} \cdot \mathbf{p}_i$ is the polarization energy. As previously mentioned, we used Thole's model where the polarization catastrophe is avoided using a screening function for the dipole-dipole interactions at short distances. Here we adopted the exponential form among the originally proposed

screening functions because of its continuous character (also shared by its derivatives), so that the electrostatic potential is now

$$V_{\text{elec}} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} (q_i + \mathbf{p}_i \cdot \nabla_i)(q_j - \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j) \phi^s(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\bar{\alpha}_i)^{-1} \cdot \mathbf{p}_i, \quad (4)$$

where $\phi^s(r_{ij})$ is the screened electrostatic potential,

$$\phi^s(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}} \left[1 - \left(1 + \frac{au}{2} \right) e^{-au} \right], \quad (5)$$

with $u = r_{ij}/(\alpha_i \alpha_j)^{1/6}$ and $a = 2.1304 \text{ \AA}^{-1}$ as determined in the original work.⁴⁵ Isotropic polarizabilities are assigned at each atomic site. Here we used atomic polarizabilities determined by van Duijnen and Swart⁴⁶ for O (0.85 \AA^3) and H (0.41 \AA^3), and for La³⁺ the tabulated value⁴⁷ of 1.41 \AA^3 (see Table I). The induced dipoles are obtained through the resolution of the self-consistent equations

$$\mathbf{p}_i = \bar{\alpha}_i \cdot \left(\mathbf{E}_i + \sum_{i \neq j} \bar{\mathbf{T}}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \right). \quad (6)$$

The resolution of this self-consistent problem becomes rapidly extremely time consuming as the system grows. In order to reduce the computing time, we have used an alternative way of resolving such a problem for each time step of the dynamics. In particular, we have used a Car-Parrinello type of dynamics⁴⁸ of additional degrees of freedom associated with induced dipoles.⁴⁹ Thus, the Hamiltonian of the system is now

$$\mathcal{H} = V + \frac{1}{2} \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_{\mathbf{p}_i} \mathbf{v}_{\mathbf{p}_i}^2, \quad (7)$$

where V is the total potential, \mathbf{v}_i is the velocity of the atom i , $\mathbf{v}_{\mathbf{p}_i}$ is the velocity of the induced dipole \mathbf{p}_i treated as an additional degree of freedom in the dynamics, and $m_{\mathbf{p}_i}$ is its associated fictitious mass (identical for each atom). Dynamics of the induced dipole degrees of freedom is fictitious, such that it only serves the purpose of keeping the induced dipoles close to their values at the minimum energy (that would be obtained through the exact resolution of self-

consistent equations). Thus, induced dipole dynamics adiabatically follows the nuclei dynamics if a proper choice of the fictitious mass is done. A decoupling or at least a very weak coupling, between nuclei degrees of freedom and fictitious dipole degrees of freedom, is needed to maintain adiabaticity. Fictitious masses are connected to characteristic frequencies of the induced dipoles,

$$\omega_{\mathbf{p}_i} = \frac{2\pi}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{m_{\mathbf{p}_i} \alpha_i}}, \quad (8)$$

that are set here to be $\tau=0.005$ ps for each atomic site. Further details are given in Ref. 18.

$V_{\text{O-O}}^{\text{LJ}}$ in Eq. (1) is the 12-6 Lennard-Jones (LJ) potential⁵⁰ describing the O–O interaction of TIP3P water molecules.⁵¹

$$V_{ij}^{\text{LJ}} = \sum_{i,j} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right]. \quad (9)$$

The partial atomic charges in O and H of the original TIP3P water model had been optimized to reproduce water properties based on models without polarization,⁵¹ containing only an electrostatic term and a 12-6 LJ term. Introducing a polarization term in the model will overestimate the water dipole moment. Consequently, a scaling factor is introduced on the partial atomic charges to reproduce the experimental dipole moment of water as done by Caldwell *et al.*^{52,53} and Armunanto *et al.*⁵⁴ By recalculating this scaling factor, we obtained atomic partial charges on O and H of $-0.658e$ and $+0.329e$, respectively (Table I). This model is here called the TIP3P/P model. Namely, two water models were used: (i) the TIP3P/P model including the V_{pol} term and (ii) the original TIP3P model when polarization term is not added on the electrostatic interaction, i.e., in the latter case the electrostatic term is only composed of a Coulomb term.

$V_{\text{La-O}}$ account for the *nonelectrostatic* La–O interactions. Several potential forms were tested to describe these interactions. First, the purely repulsive exponential (Exp) potential,

$$V_{ij}^{\text{Exp}} = A_{ij}^{\text{Exp}} \exp(-B_{ij}^{\text{Exp}} r_{ij}), \quad (10)$$

where A_{ij}^{Exp} and B_{ij}^{Exp} are fitted parameters. Then, the Buckingham exponential-6 (Buck6) potential,⁵⁵

$$V_{ij}^{\text{Buck6}} = A_{ij}^{\text{Buck6}} \exp(-B_{ij}^{\text{Buck6}} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{\text{Buck6}}}{r_{ij}^6}, \quad (11)$$

where the fitted parameters are A_{ij}^{Buck6} , B_{ij}^{Buck6} , and $C_{6,ij}^{\text{Buck6}}$. Finally, the Tosi-Fumi (TF) potential,^{56,57}

$$V_{ij}^{\text{TF}}(r_{ij}) = A_{ij}^{\text{TF}} \exp(-B_{ij}^{\text{TF}} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{\text{TF}}}{r_{ij}^6} - \frac{C_{8,ij}^{\text{TF}}}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10,ij}^{\text{TF}}}{r_{ij}^{10}}, \quad (12)$$

where the fitted parameters are A_{ij}^{TF} , B_{ij}^{TF} , $C_{6,ij}^{\text{TF}}$, $C_{8,ij}^{\text{TF}}$, and $C_{10,ij}^{\text{TF}}$. For these three La–O IPs, the parameters were fitted on MP2 *ab initio* calculations of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ and/or $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ and eventually refined on MD simulations (see Secs. II B and III A for details). The resulting values are shown in Table I. We also tested the Kitaygorodsky (Kit) potential⁵⁸ describing both the La–water and the water–water *nonelectrostatic* interactions,

$$V_{\text{int}}^{\text{Kit}} = \sum_i \sum_j k_i k_j \left(G_{ij} C \exp(-\gamma z) - \left(\frac{C_6}{z^6} + \frac{C_8}{z^8} + \frac{C_{10}}{z^{10}} \right) + G_{ij} C^{de} \exp(-\gamma^{de} z) \right), \quad (13)$$

where

$$z = \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \quad (14)$$

and

$$r_{ij}^0 = \sqrt{(2R_i^w)(2R_j^w)}, \quad (15)$$

where R_i^w and R_j^w are the van der Waals radii. Here, the numerical values of the parameters are assumed to reflect actual atomic properties, for this reason they should be fitted on various molecules. Here we have used the original Derepas parameters.^{17,59} In the Kit expression

$$G_{ij} = \left(1 - \frac{q_i}{n_i^{\text{val}}} \right) \left(1 - \frac{q_j}{n_j^{\text{val}}} \right), \quad (16)$$

where q_i is the partial atomic charge of atom i and n_i^{val} is the number of valence electrons of atom i . Note that parameters C_6 , C_8 , C_{10} , C , C^{de} , γ , and γ^{de} are independent of the atomic species i and j (Table I). For comparing only the Kit La–O IP with our best potentials, we performed simulations with (i) the Kit potential for all interactions and (ii) the Kit only for the La^{3+} –O interaction and the TIP3P/P model for the O–O water interactions. This modified Kit potential is here called Kit-TIP3P/P potential.

We have also tested a 12-6 LJ potential [Eq. (9)] for the La–O IP. This gave poor results, and we finally did not use this kind of potential for the La–O interaction.

B. *Ab initio* calculations

The La–O interaction energies fitted by using the analytic functions described in Sec. II A were obtained from calculated *ab initio* potential energy surfaces (PES) scan. Symmetric model $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ clusters were built (Fig. 1), where the La–O distances were equal for the eight water molecules. The La–O distance was scanned with fixed TIP3P water geometry.

Ab initio calculations were performed using the GAUSSIAN-98 package.⁶⁰ The PES scan was performed at the MP2 perturbation level of theory. The La atom was described by the LanL2MB basis set and its associated pseudopotential.⁶¹ Hydrogen and oxygen atoms were described by the 6-31G* basis set.⁶² As usual, the size of the chosen basis set is a compromise between the accuracy of electronic calculation and the size of the clusters used to parametrize or check the La–O potential, namely, this level of theory allowed *ab initio* calculations on a $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{3+}$ cluster.

C. Molecular dynamics simulations

1. Simulation details

Simulations of the hydrated La^{3+} ion have been carried out in the microcanonical *NVE* ensemble with our own de-

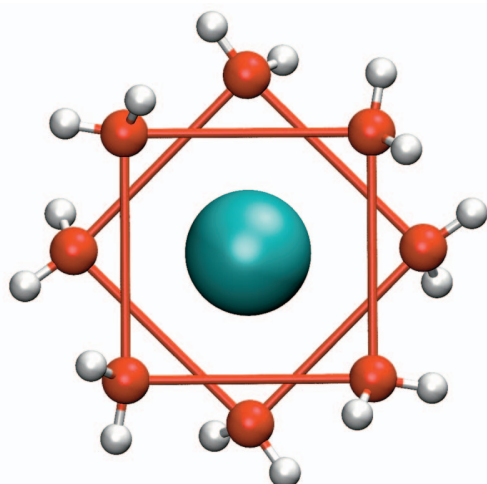


FIG. 1. (Color) Geometry of the La-(OH₂)₈³⁺ complex in the square antiprism (*D*_{4d}) geometry used to parametrize the interaction potentials from *ab initio* calculations.

veloped CLMD code.¹⁸ CLMD simulations were performed for 1 La³⁺ and 216 rigid water molecules in a cubic box at room temperature. A few tests with a larger simulation box (1000 water molecules) were performed. It gave virtually the same results, so that all the following reported results are for the former simulation box.

Periodic boundary conditions were applied to the simulation box. Long range interactions have been calculated by using the smooth particle mesh Ewald method.⁶³ The Coulombic energy divergence catastrophe is avoided by a *neutralizing plasma*^{64,65} implemented in Ewald summation by omitting the **k**=0 term in the reciprocal space sum.⁶⁶ The net charge of the system induces a charged system term [$U_c = |\sum_i^N q_i|^2 / (8\epsilon_0 V \alpha^2)$].⁶⁷ In our case, this term results in adding a constant contribution to the total energy (since the net charge *q* and the volume *V* are constant in our simulations) corresponding to 0.2% of the total energy. However, the corresponding forces are not affected by this charged system term. Simulations were performed using a velocity-Verlet-based multiple time scale for the simulations with the TIP3P/P water model. Equations of motion were numerically integrated using a 1 fs time step. The system was equilibrated at 298 K for 2 ps. Production runs were subsequently collected for 3 ns. Computing time for each 3 ns trajectory varied from 21 h without explicit polarization to 30 h with explicit polarization on a 2.4 GHz AMD Opteron CPU. The average temperature was 299 K with a standard deviation of 10 K. To check if the system was correctly thermalized, we have performed simulations at different temperatures (within the liquid water domain). This gave linear van't Hoff plots for the La(H₂O)_{*i*-1}³⁺/La(H₂O)_{*i*}³⁺ water exchange reactions of the first hydration shell. This reflects negligible heat capacity influence and thus correct thermalization of the system. However, temperature influence is out of the scope of the present paper and will be published elsewhere.⁶⁸

2. Radial distribution function (RDF)

La–O and La–H RDFs were determined for the first and the second hydration shells; the CN is obtained by integrating the RDF,

$$\text{CN} = 4\pi\rho \int_{r_{\min}}^{r_{\max}} g(r)r^2 dr, \quad (17)$$

where r_{\min} and r_{\max} are the first and the second minima of the RDF, respectively, and ρ the atomic density of the system.

3. Mean residence time of water molecules

The procedure of Impey *et al.*⁶⁹ is generally used to determine the MRT of ligands when all ligands of a given shell have been exchanged. As the MRT of water molecules with Ln³⁺ ions is quite long (about 1 ns for La³⁺ at room temperature¹⁰), the “direct” method⁷⁰ was used to determine the MRTs of water molecules. The MRTs were thus estimated from an average of the time spent by a water molecule in the first hydration shell. As in the procedure of Impey *et al.*, a minimum time parameter ($t^*=2.0$ ps) defining a real “exchange” was introduced. For consistency, the same protocol was used to estimate the MRTs for the second hydration shell.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Comparison of La–O interaction potentials

Three potentials were parametrized (see Sec. II A): Exp [Eq. (10)], Buck6 [Eq. (11)], and TF [Eq. (12)], while the Kit and Kit-TIP3P/P [Eq. (13)] potentials were used with published parameters (see Sec. II A). MD simulations were performed at room temperature with these potentials and explicit polarization. These results are here first compared with available published $r_{\text{La-O}}$ experimental values, and to be expected CN=9 (Table II). We will give more details on Buck6 MD simulations (i.e., MD simulations using the Buck6 potential) because it gives the best results (among our parametrized potentials), while the others (Exp, TF, Kit, and Kit-TIP3P/P) were used for comparison.

Quite surprisingly, the simplest (Exp) La–O pair IP gave relatively good results: $r_{\text{La-O}}^{(1)}=2.59$ Å to be compared with 2.54 Å (Ref. 22) and 2.56 Å (Ref. 29) average La–O distance obtained by EXAFS spectroscopy (Table II). The CN = 8.77 calculated coordination number is of the correct order of magnitude. The Exp potential was parametrized only on *ab initio* calculations of La(H₂O)³⁺, since this potential form cannot reproduce the shape of the energy curves of the bigger La(H₂O)₈³⁺ clusters, where a slightly attractive contribution is present in the 2.5–5.0 Å La–O distance range. Unfortunately, exponential function cannot account for such negative contributions. Nevertheless, note that the good results of the MD simulations indicate that polarization is enough to account for most of the multibody attractive effects, since Exp was parametrized on the La³⁺–OH₂ two-body system.

For the previously mentioned reasons, we kept the exponential repulsive term and added an ($-1/r^6$) attractive term: this is the Buck6 potential. We fitted all the parameters, now

TABLE II. Hydration properties of La^{3+} in aqueous solution at room temperature.

	$r_{\text{La-O}}^{(1) \text{ a}}$	CN ⁽¹⁾ ^b	MRT ⁽¹⁾ ^c	$r_{\text{La-O}}^{(2) \text{ a}}$	CN ⁽²⁾ ^b	MRT ⁽²⁾ ^c
Exp ^a	2.59	8.77	201	4.85	22.4	8.7
Buck6 ^d	2.52(2.50/2.58) ^e	9.02	1082	4.65	18.8	7.6
TF ^d	2.65	10.2	176	4.75	24.1	7.4
Kit ^d	2.55	8.76	207	4.83	21.4	5.7
Kit-TIP3P/P ^d	2.56	8.92	401	4.78	19.6	7.2
Exp _{up} ^f	2.46	9.02	610	4.60	18.1	7.5
Buck6 _{up} ^f	2.56	10.0	910	4.70	20.4	7.1
TF _{up} ^f	2.62	12.0	998	4.75	26.3	7.9
QM/MM MD ^g	...	9–10	>250	...	18–28	8.4
MD ^h	2.56	8.90	980	4.68	15.9	...
CPMD ⁱ	2.52	8.5
EXAFS ^j	2.54	9.20
EXAFS ^k	2.56(2.515/2.64) ^e	9(6+3)	...	4.63	18	...
EXAFS ^l	2.545	9
EXAFS ^m	2.56	12
XRD ⁿ	2.57	8	...	4.7	13	...
XRD ^o	2.58	9.13	...	5
XRD ^p	2.48	8	...	4.7

^aFirst ($r_{\text{La-O}}^{(1)}$) and second ($r_{\text{La-O}}^{(2)}$) maximum peak of La–O RDFs (in Å).

^bCoordination number of the first (CN⁽¹⁾) and second (CN⁽²⁾) hydration shells.

^cMRT of water molecule in the first (MRT⁽¹⁾) and second (MRT⁽²⁾) hydration shells (in ps).

^dPresent study with the TIP3P/P (polarizable) water model.

^eMean value of two different distances corresponding to a CN of 9=6+3.

^fPresent study with the TIP3P (unpolarizable) water model.

^gQM/MM MD (Ref. 14).

^hMD on the $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{60}^{3+}$ cluster (Ref. 10).

ⁱCPMD on LaCl_3 in aqueous solution (Ref. 15).

^jEXAFS ($L_{\text{II}}-L_{\text{III}}$ edge), 0.25 mol l⁻¹ Cl⁻ (Ref. 22).

^kEXAFS and LAXS (L_{II} edge), 3.856 mol l⁻¹ ClO₄⁻ (Ref. 29).

^lEXAFS (L_{III} edge), 0.8094 mol l⁻¹ La(ClO₄)₃ (Ref. 30).

^mEXAFS (L_{III} edge), 0.05–0.20 mol l⁻¹ LaCl₃ (Ref. 31).

ⁿXRD, 9.16 mol l⁻¹ ClO₄⁻ (Ref. 32).

^oXRD, 3.808 mol kg⁻¹ LaCl₃ (Ref. 33).

^pXRD, 1.54–2.67 mol kg⁻¹ LaCl₃ (Ref. 34).

also using $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ clusters. For this reason, these parameters also account for short range multibody effects. We then further slightly refined the parameters by using trial MD simulations. The obtained Buck6 La–O distance (2.52 Å) is in reasonable agreement with published EXAFS results [2.54 Å (Ref. 22) and 2.56 Å (Ref. 29)] and with a recent MD value obtained for $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{60}^{3+}$ clusters [2.56 Å (Ref. 10)]. The CN (9.02) of the first hydration shell is also in good agreement with experimental evidence and with the CN (8.9) obtained by Clavaguera *et al.*¹⁰ in their MD study of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{60}^{3+}$. Note that they have used a 14-7 repulsive-dispersion term, while we used an exponential-6 one.

The minimum energy of the $\text{La}^{3+}-\text{OH}_2$ two-body system is at about 2.3 Å, while the Buck6 potential is slightly attractive for distances greater than 2.6 Å. However, at these distances the Buck6 potential energy is less than 10% of the total energy and less than 6% at distances more than 4 Å that correspond to the beginning of the second hydration shell (Fig. 2). This confirms that most of the multibody effects are in the explicit polarization term and not in fitted parameters. Namely, La-water polarization energy is 42%, 43%, and 23% of the total energy at 2.3, 2.6, and 4 Å, respectively, while

for water-water interaction it is about 5%–10% of the total interaction.⁷¹ The Buck6 potential is an important contribution term to the total energy only at very short distances. It accounts for repulsion. Since the $1/r^6$ term is here attractive, most of this attraction is more of physical origin, i.e., dipole-dipole interactions rather than an empirical term for compensating the exponential one. This results in an overall attractive Buck6 potential at the distances indicated just above. This is in contrast with the always positive Kit IPs [Eq. (13)]. Nevertheless, for both (Buck6 and Kit) potentials the exponential term is shifted (by about 0.14 and 0.07 Å, respectively) to larger distances, as compared to the overall repulsive wall. This might very well reflect that the $(1/r^n)$ attractive terms also partially correct the shape of the repulsive term because its (exponential) form is not completely appropriate.

By comparing now the MRTs of water molecules in the first hydration shell, the Buck6 potential appears to give a MRT five times greater than that obtained with the Exp potential. Actually, the first peak of the La–O RDF obtained with the Buck6 potential is narrower and more symmetric than that obtained with the Exp potential (Fig. 2). This re-

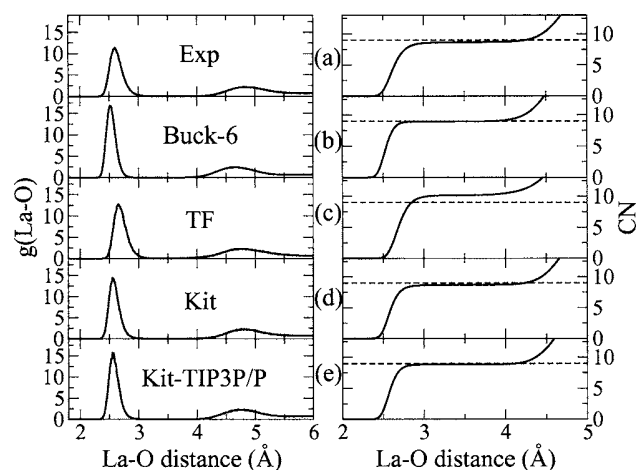


FIG. 2. La–O radial distribution functions (left panels) and coordination numbers (right panels) obtained for the different interaction potentials: (a) Exp, (b) Buck6, (c) TF, (d) Kit, and (e) Kit-TIP3P/P potentials.

flects that water molecules are more strongly bounded to La^{3+} and less likely to exchange when using the Buck6 potential.

The TF potential provided quite poor results. It overestimates the La–O distance of the first hydration shell by about 0.1 Å. It also overestimates the CN (see Table II). Attempts to slightly refine these parameters (as done for the Buck6 potential) did not improve the MD simulation results much. It seems surprising that adding terms to Buck6 for obtaining TF and refitting all of them did not improve the model. Actually, this is originated in the fitting, which results now in a $C_{6,ij}^{\text{TF}}/r^6$ repulsive term ($C_{6,ij}^{\text{TF}} < 0$). We did not attempt to add further constraints in the fitting procedure, as typically $C_{6,ij}^{\text{TF}} > 0$, because the Kit potential already has an attractive $1/r^6$ term (see below) and then we can only recover this potential. Furthermore, the TF potential has the most important attractive contribution among the tested potentials. This is rather a consequence of the incorrect mathematical form of the main repulsion term, which explains the poor results obtained with the TF potentials. Note that repulsive $C_{6,ij}$ terms are quite common and can provide good TF potentials for doubly charged transition metals.⁷²

In conclusion, among our three potentials, i.e., the Exp, the Buck6, and the TF potentials, MD simulations using the Buck6 potential with explicit polarization better reproduce available well established experimental information.

The Buck6 potential is now compared with the published Kit¹⁷ and the Kit-TIP3P/P potentials (Table II). The analytical expression of the Kit potential is similar to that of the TF potential, since the dispersion-exchange term is negligible, as compared to the repulsion and dispersion terms. However, the La–O distances and the CNs obtained for the first hydration shell by using the Kit and the Kit-TIP3P/P potentials are different from those obtained by using the TF potential. The La–O distance obtained with the Kit potential (2.55 Å) is in very good agreement with experimental values for the first hydration shell (Table II), whereas a La–O distance of 2.65 Å was calculated with the TF potential. Note that we did not optimize the Kit potential parameters: we took pub-

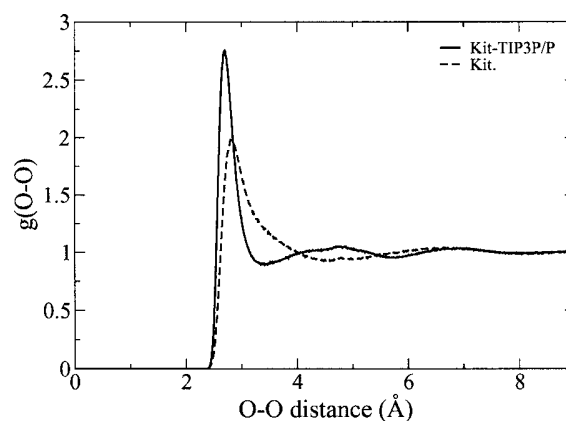


FIG. 3. O–O radial distribution functions obtained for $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$ MD simulations with the Kit-TIP3P/P (solid line) and the Kit (dash line) potentials.

lished values for C_6 , C_8 , C_{10} , C , C^{de} , γ , and γ^{de} (see Sec. II A), which, in principle, reflect atomic properties. This means that they were not specially fitted on $\text{La}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$ *ab initio* results. The Kit potential is thus only defined by a repulsion-dispersion term depending essentially on the van der Waals radii of interacting species. The Kit La–O IP curve appears to be between the Exp and Buck6 ones for $\text{La}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ (data not shown). Note that the Exp, Buck6, and Kit potentials give similar MD results for the structural properties of the first hydration shell (Table II). Furthermore, the Kit MRT is of the same order of magnitude as the Exp MRT, i.e., 200 ps. It is about five times smaller than the Buck6 MRT.

The difference might originate from the La–O IP or from the water model. To check this, the TIP3P/P water model was used, namely, MD simulations were performed by using the Kit-TIP3P/P potential. Indeed, instead of describing the O–O IP with the Kit potential, the O–O interaction was described with the TIP3P/P. This changed the MD simulation results (Table II). Namely, the Kit O–O RDF is composed of two peaks centered at 2.82 and at about 6.60 Å, while the Kit-TIP3P/P model gives three O–O RDF peaks at 2.70, 4.80, and about 6.80 Å (Fig. 3). These last results are in good agreement with neutron diffraction results obtained for liquid water at 298 K.⁷³ The repulsion term of the Kit potential for the water-water interaction is more important than that of the 12-6 LJ potential describing the water-water interaction in liquid water. The difference in the repulsion between the two models is also reflected in the MRT values for the first hydration shell, i.e., the Kit MRT is twice smaller than the Kit-TIP3P/P MRT. It appears that the Kit-TIP3P/P and the Buck6 MD simulations provide the closest results, as compared to those using the other tested potentials. Thus, the Buck6 and the Kit-TIP3P/P potentials provide better agreement with experimental data among the five potentials tested to simulate the La^{3+} hydration in aqueous solution with explicit polarization.

The Buck6 and Kit-TIP3P/P potentials nevertheless give slightly different results for the second hydration shell: the Buck6 MD simulations provide a slightly smaller second hydration shell La–O distance and CN. Compared with experi-

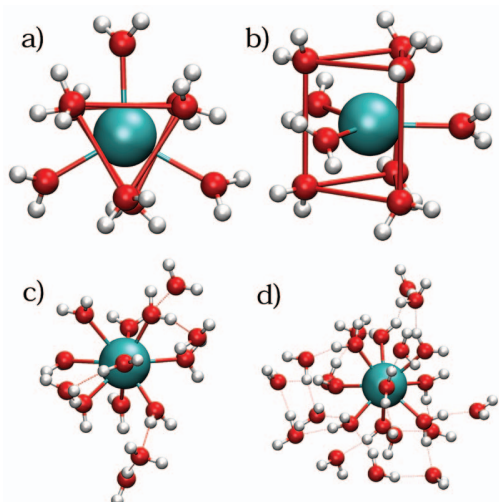


FIG. 4. (Color) Some snapshots of reduced hydrated La^{3+} ion clusters extracted from MD simulations done in bulk water: [(a) and (b)] $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$, (c) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{14}^{3+}$, and (d) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{3+}$.

mental data $r_{\text{La-O}}^{(2)}$, the Buck6 value (4.65 Å) is closer to recent EXAFS (4.63 Å) (Ref. 29) and older XRD (4.70 Å) (Ref. 32) data than the Kit-TIP3P/P one (4.78 Å). These small differences are also reflected in MRT⁽¹⁾, the water residence time in the first La^{3+} hydration shell. MRT⁽¹⁾ is correlated to the water exchange mechanism, which involves the second hydration shell. It is important to notice that the Buck6 potential has a simple analytical form that will allow us to easily extrapolate our results to other lanthanides. To illustrate that, we used published ionic radii⁷⁴ in an attempt to extrapolate the La–O Buck6 parameters to the other lanthanides; i.e., we changed parameters to visually shift the La–O IP by the difference between the ionic radii. The corresponding MD simulations reproduced published $r_{\text{Ln-O}}$ distances and the decrease in CN with atomic number in the Ln series (from CN=9 to 8).⁷⁵

Finally, we chose the Buck6 potential as our favorite potential since it provides correct structural and dynamical informations and can be extended to other atoms in the lanthanide series. Its validity was further evaluated by comparing the *ab initio* (MP2) and model calculated energies of small clusters, i.e., $(\text{La-OH}_2)_n^{3+}$ with $n=1,2,3,8$, and bigger clusters extracted from MD simulations, $(\text{La-OH}_2)_n^{3+}-(\text{H}_2\text{O})_m$ with $n=8$ or 9 and $n+m=9,14,24$ (Fig. 4). A good agreement between the MP2 and model energies is obtained for all the studied clusters with negative energies (Fig. 5). Some points are not on the $E_{\text{model}} = E_{\text{ab initio}}$ line: they correspond to positive energies calculated in the repulsion walls. We indeed endeavor to reproduce the energies corresponding to La–O distances more than 2 Å, since the closest observed La–O distance was 2.20 Å in our MD simulations at 299 K. Moreover, this comparison shows that the correlation between MP2 and model energies is better when increasing the number of water molecules, e.g., the relative difference between model and *ab initio* energies is 0.6% for the $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{3+}$ cluster. This also confirms the good transferability of the TIP3P/P water model together with the reliability of the implemented polarization.

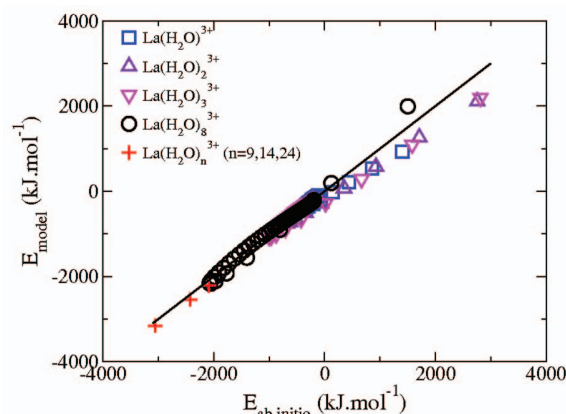


FIG. 5. (Color) *Ab initio* (MP2) vs polarizable Buck6 model total internal energies for various $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ clusters ($n=1-24$).

In conclusion, increasing the number of water molecules improves the correlation between MP2 and model energies. The Buck6 potential is thus appropriate to correctly describe the La–O interaction for simulations of La^{3+} in aqueous solution.

B. Polarization effects

As for the TIP3P/P water model, we compared several potential forms to describe the La–O interaction without explicit polarization and with the TIP3P water model (see Sec. II A), i.e., the Exp_{up} , the Buck6_{up} , and the TF_{up} potentials, where the subscript “up” is for unpolarizable. For the Exp_{up} potential, a La–O distance of 2.46 Å and a CN of 9 were found for the first hydration shell (Table II). The second hydration shell is centered at 4.60 Å with 18 water molecules: only the first shell is really incorrect, it is too small by at least 0.06 Å. For the Buck6_{up} potential, we have obtained a La–O distance of 2.56 Å and a CN of 10 (instead of the expected value of 9) for the first hydration shell and a La–O distance of 4.70 Å with 20 water molecules for the second hydration shell. For the TF_{up} potential, a La–O distance of 2.62 Å and a CN of 12 for the first hydration shell are obtained, and a La–O distance of 4.75 Å and a CN of 26 for the second hydration shell are also obtained. The results obtained with the TIP3P water model (Table II) are not consistent with those obtained with the TIP3P/P model, neither with experimental data. The Buck6_{up} potential is the only potential that gives results in good agreement with experimental La–O distance.^{22,29} However, with this potential, the CN is too large, i.e., a CN of 10 instead of 9. On the other hand, the Exp_{up} potential gives a consistent CN for the first hydration shell, as compared to the experimental and computed CN, but the calculated La–O distance is too small, i.e., the La–O distance is underestimated by about 0.1 Å. The TF_{up} does not give correct results at all (Table II). In conclusion, without explicit polarization we did not succeed to reproduce both correct distance and CN for the first hydration shell.

This strengthens the view that polarization holds an important role in the hydration of La^{3+} , and this is poorly ac-

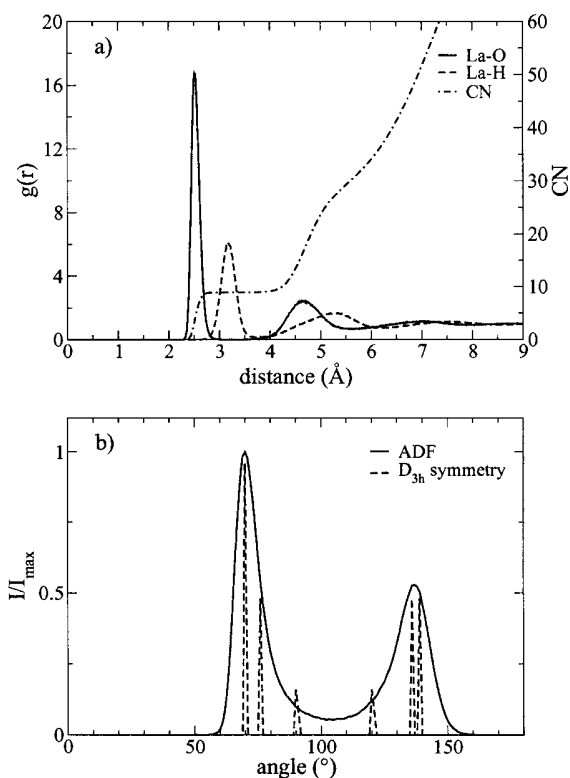


FIG. 6. Top: Radial distribution functions of La–O (solid line), La–H (dash line), and CN (dash-dot line). Bottom: Angular distribution function of O–La–O in the first hydration shell compared to ADF of the D_{3h} TTP geometry.

counted for by fitting pair IPs. Taking into account polarization explicitly is thus essential to describe correctly the hydration of La³⁺ in aqueous solution.

C. Structural properties

Here we describe in some detail the structural properties obtained with the Buck6-TIP3P/P model. La–O RDF shows two well-defined peaks corresponding to the first and the second hydration shells [Fig. 6(a)]. The first and second peaks are centered at 2.52 and at 4.65 Å, respectively (Table II), while the third hydration shell is not well defined. As the other hydration shells are not defined, we can conclude that La³⁺ has an effect only on the first three hydration shells (to about 8 Å). At 299 K, the calculated La–O distance of the first hydration shell is in good agreement with experimental and computed values shown in Table II. The mean associated coordination number of 9.02 is an average of different distribution complexes with CN=9 and 10. CN=9 is the most frequent, i.e., 98.1% and 1.9% for La(H₂O)₉³⁺ and La(H₂O)₁₀³⁺, respectively. Also the La–O distance and coordination number of the second hydration shell, i.e., 18.8 water molecules at 4.65 Å, are consistent with the experimental and computed values (Table II) as already outlined above. Angular distribution function (ADF) of O–La–O shows two peaks [Fig. 6(b)]. The first peak is located at 70° and the second at 137°. ADF obtained from MD simulations is consistent with ADF obtained from La(H₂O)₉³⁺ complex in the D_{3h} tricapped trigonal prism (TTP) geometry [Figs. 4(a) and

4(b)]. Fitting the La–O distances of the first hydration shell with two Gaussian distribution functions, two La–O distances of 2.50 and 2.58 Å (with corresponding CNs of 6 and 3) have been calculated corresponding to two different water molecule populations: the capping (3) and the prismatic (6) water molecules. ADF is also in good agreement with ADF for a TTP geometry obtained by Chaussedent *et al.*⁷⁶ for their MD study of Eu³⁺ in aqueous solution.

The La–H peak of the first hydration shell is centered at 3.17 Å. The number of H in the first hydration shell is 18.5 corresponding to about twice the number of water molecules in the first shell. It is less straightforward to determine the limit of the second hydration shell from La–H RDF, since the two corresponding peaks are not entirely separated.

The La–O and CN results we obtained by using the Buck6 potential for the second hydration shell (Table II) are consistent with experimental data obtained by large angle x-ray scattering (LAXS) spectroscopy,²⁹ i.e., a La–O distance of 4.63 Å and a CN of 18.

D. Dynamical properties

Water exchanges between the first and the second hydration shells obtained with Buck6-TIP3P/P MD simulations are observed and detailed as follows (16 water exchanges). The main reaction is the synchronous leaving and incoming of a water molecule (Fig. 7). A transient complex La(H₂O)₁₀³⁺ is observed during the exchange with a lifetime of up to 10 ps. The starting species is La(H₂O)₉³⁺ of approximately TTP D_{3h} structure composed of three parallel triangles. The top and bottom ones are symmetric, while the medium one is a little bigger and is opposite (rotation of 60°) to the two other ones. For this reason, this structure can be named “6+3.” Note that looking to a rectangle face of TTP, it can also be seen as a deformed D_{4d} square antiprism (SAP), the classical “2×4” geometry of Ln(H₂O)₈³⁺ with the ninth water molecule outside the center of one face, a “2×4+1” or a “4+(4+1)” geometry. In the medium triangle, the La–O distances are slightly bigger (Table II) corresponding to weaker bonds. Indeed, the exchanges are observed in this medium plane. The O_{in}–La–O_{leav} angle is about 180°, when the incoming water molecule (H₂O_{in}) is arriving and the leaving one (H₂O_{leav}) is still here. Resulting Ln(H₂O)₁₀³⁺ have a deformed D_{4d} SAP structure, i.e., the classical geometry of Ln(H₂O)₈³⁺ with now two supplementary water molecules outside the center of each square, a “2×(4+1)” geometry. These two extra molecules are actually the incoming and leaving water molecules. When the leaving water molecule has gone away, Ln(H₂O)₉³⁺ comes back to the TTP geometry.

Helm and Merbach³⁵ suggested a dissociative interchange for water exchanges on Nd(H₂O)₉³⁺, i.e., a concerted exchange with a weak dissociative character, via a Nd(H₂O)₈³⁺ transient complex. However, the water exchange reaction pathway for lanthanide ions is not clearly defined.^{7,19,35,40} Moreover, the reaction pathway we have observed could not be compared to the one suggested by Helm and Merbach since the two main configurations we have ob-

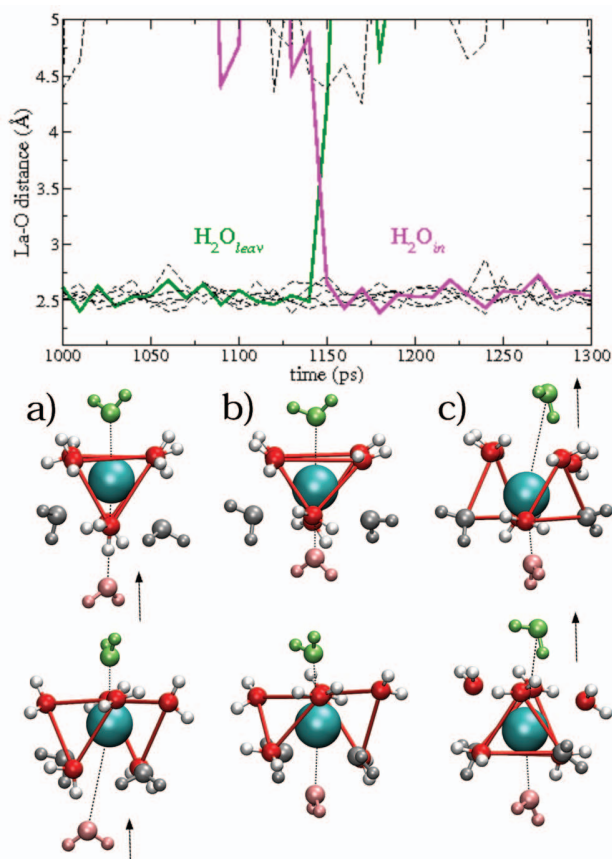


FIG. 7. (Color) La–O distance of selected water molecules as a function of the simulation time showing a synchronous water exchange between the *green* and the *pink* water molecules. (a) Before the water exchange, the *green* and the two *gray* water molecules are in the medium triangle. (b) During the water exchange, the *green* and the *pink* water molecules are at the same distance of La^{3+} . (c) After the water exchange, the two *gray* water molecules are now included in the prism, and the *pink* water molecule is in the medium triangle (for clarity, two orientation views are shown).

served are $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ and $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$. The reaction pathway proposed by Helm and Merbach is for the $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}/\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ exchange.

The calculated MRT of water molecules at 299 K is about 1 ns (Table II). Unfortunately, there are no experimental data of water molecule MRT in the aqueous solution of La^{3+} to compare with as already outlined in the Introduction. Water exchange rate constants have been extracted from ^{17}O NMR measurements of Ln^{3+} aqueous solutions.^{3,19,35–40} These rate constants appeared to decrease with the atomic number. Unfortunately, it could only be measured for heavy lanthanides, whose structure is $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$. The kinetic effect is indeed not sufficient to enable the determination of water exchange rate constants for light lanthanides ($\text{Ln}=\text{La}$ to Sm).^{5,35} For this reason, extrapolation down to light $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ species is highly hypothetical. Nevertheless, few authors proposed such extrapolation assuming a maximum value of the exchange rate constant and consequently a minimum value of MRT, for Gd^{3+} .³⁵ The ^{17}O NMR MRTs published for nine-coordinated Ln^{3+} are 2 ns [$\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$], 2.5 ns [$\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$],³⁵ 943 ps (Ref. 47) and 833 ps (Ref. 40) [$\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$], and 2.02 ns [$\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$].^{37,77,78} These values

indicate that MRTs are 1 ns to a few nanoseconds. A MRT of 980 ps has been obtained for a 1 ns MD simulation on a $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{60}^{3+}$ cluster,¹⁰ a value very similar to the one we obtained. Nevertheless, experimental confirmations are still needed.

IV. CONCLUSIONS AND OUTLOOKS

This work, as can be argued by a careful literature examination, clearly shows that explicit polarization is needed for studying La^{3+} in liquid water by means of CLMD simulations and that the parametrized La–O interactions should reproduce high level *ab initio* calculations, preferably on clusters with realistic multibody effects. However, to our best knowledge, these methodologies have not been used in a single study based on MD simulations with periodic boundary conditions to correctly simulate a liquid system. Taking into account all these aspects, we were able to correctly reproduce available experimental data, which strengthens the confidence in our approach and more precisely in pair IP energy forms and related parameters when combined with explicit polarization. Note that we used a simple model for water (TIP3P/P) and fixed atomic partial charges. Furthermore, we obtained from simulations supplementary insights on La^{3+} hydration for which there is still not undebated experimental information.

In the present work, several La–O IPs were parametrized in order to simulate the hydration of La^{3+} in aqueous solution: the Exp, Buck6, and TF potentials. The Buck6 potential is slightly negative in the 2.6–4.2 Å range for the two-body $\text{La}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ system. We should notice that potentials lacking this attractive contribution (Exp or Kit-TIP3P/P) are also able to provide reasonable results for the first hydration shell structure. The main difference is in the second hydration shell and associated properties, in particular, MRTs. The attractive contribution of Buck6 is associated with longer water residence times in the La^{3+} first hydration layer. That seems more in agreement with experimental information.

Most of the many-body effects were taken into account by explicit polarization, which was confirmed to be needed for reproducing both well established distances and CNs. Explicit polarization essentially decreases—and improves—the MD modeled La^{3+} first hydration shell coordination number and slightly decreases the size of the second hydration shell. It also increases the water molecule MRT in the first La^{3+} hydration shell. Note that other MD residence times obtained with other potentials described in this work are smaller and indeed probably too small. This reflects differences in the second hydration shell among MD results. We observed that the residence time essentially originates in the transient formation of $2 \times (4+1)$ $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ from $6+3$ $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ in the course of a concerted water exchange.

It appears that a simple potential form describes correctly the $\text{La}^{3+}-\text{OH}_2$ interaction: the Buck6 potential only composed of a repulsion and a dispersion term. This simplicity will facilitate, in the future, extrapolation of parameters we have determined for the La–O interaction to the other Ln–O interactions ($\text{Ln}=\text{Ce}$ to Lu), since the Ln^{3+} hydration

properties in aqueous solution depend essentially on the Ln³⁺ ionic radius, and our Buck6 potential indeed essentially reflects ionic radius.

The present study encourages us to proceed further with other lanthanide ion hydration studies and with La³⁺ solvation in aqueous solutions containing anions and other cations.

ACKNOWLEDGMENT

The authors are grateful to Dr. Marie-Pierre Gageot for helpful discussions and suggestions. She initiated the project that produced the computer program used in the present work.

- ¹ W. Meier, P. Bopp, M. M. Probst, E. Spohr, and J. L. Lin, *J. Phys. Chem.* **94**, 4672 (1990).
- ² S. Galera, J. M. Lluch, A. Oliva, J. Bertran, F. Foglia, L. Helm, and A. E. Merbach, *New J. Chem.* **17**, 773 (1993).
- ³ L. Helm, F. Foglia, T. Kowall, and A. E. Merbach, *J. Phys.: Condens. Matter* **6**, A132 (1994).
- ⁴ T. Kowall, F. Foglia, L. Helm, and A. E. Merbach, *J. Phys. Chem.* **99**, 13078 (1995).
- ⁵ T. Kowall, F. Foglia, L. Helm, and A. E. Merbach, *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3790 (1995).
- ⁶ S. Chaussement and A. Monteil, *J. Chem. Phys.* **105**, 6532 (1996).
- ⁷ T. Kowall, F. Foglia, L. Helm, and A. E. Merbach, *Chem.-Eur. J.* **2**, 285 (1996).
- ⁸ F. M. Floris and A. Tani, *J. Chem. Phys.* **115**, 4750 (2001).
- ⁹ A. Chaumont and G. Wipfl, *Inorg. Chem.* **43**, 5891 (2004).
- ¹⁰ C. Clavaguéra, R. Pollet, J. M. Soudan, V. Brenner, and J. P. Dognon, *J. Phys. Chem. B* **109**, 7614 (2005).
- ¹¹ S. R. Hughes, T.-N. Nguyen, J. A. Capobianco, and G. H. Peslherbe, *Int. J. Mass. Spectrom.* **241**, 283 (2005).
- ¹² C. Clavaguera, F. Calvo, and J.-P. Dognon, *J. Chem. Phys.* **124**, 074505 (2006).
- ¹³ A. Ruas, P. Guilbaud, C. Den Auwer, C. Moulin, J.-P. Simonin, P. Turq, and P. Moisy, *J. Phys. Chem. A* **110**, 11770 (2006).
- ¹⁴ B. M. Rode and T. S. Hofer, *Pure Appl. Chem.* **78**, 525 (2006).
- ¹⁵ T. Ikeda, M. Hirata, and T. Kimura, *J. Chem. Phys.* **122**, 244507 (2005).
- ¹⁶ H.-S. Kim, *Chem. Phys. Lett.* **330**, 570 (2000).
- ¹⁷ A.-L. Derepas, J.-M. Soudan, V. Brenner, and P. Millié, *J. Comput. Chem.* **23**, 1013 (2002).
- ¹⁸ M. Souaille, D. Borgis, and M.-P. Gageot, MDVRY, molecular dynamics program developed at the University of Evry, 2006 (for more information please contact Marie-Pierre Gageot at gageot@ccr.jussieu.fr).
- ¹⁹ L. Helm and A. E. Merbach, *Coord. Chem. Rev.* **187**, 151 (1999).
- ²⁰ J.-P. Blaudeau, S. A. Zygunt, L. A. Curtiss, D. T. Reed, and B. E. Bursten, *Chem. Phys. Lett.* **310**, 347 (1999).
- ²¹ T. Yang, S. Tsushima, and A. Susuki, *J. Phys. Chem. A* **105**, 10439 (2001).
- ²² P. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, and I. Craig, *Inorg. Chem.* **39**, 595 (2000).
- ²³ P. Lindqvist-Reis, R. Klenze, G. Schubert, and T. Fanghänel, *J. Phys. Chem. B* **109**, 3077 (2005).
- ²⁴ P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze, A. Eichhofer, and T. Fanghanel, *J. Phys. Chem. B* **110**, 5279 (2006).
- ²⁵ P. Vitorge, V. Phrommavanh, B. Siboulet, D. You, T. Vercouter, M. Descostes, C. J. Marsden, C. Beaucaire, and J.-P. Gaudet, *C. R. Chim.* (to be published).
- ²⁶ R. Silva, G. Bidoglio, M. Rand, P. Robouch, H. Wanner, and I. Puigdomenech, *Chemical Thermodynamics of Americium* (OECD NEA Data Bank, Issy-les-Moulineaux, 1995).
- ²⁷ P. Vitorge and H. Capdevila, *Radiochim. Acta* **91**, 623 (2003).
- ²⁸ P. Vitorge, *Chimie des Actinides (Chemistry of Actinides)* (Techniques de l'ingénieur, Paris, 1999), Vol. BN2.
- ²⁹ J. Näslund, P. Lindqvist-Reis, I. Persson, and M. Sandström, *Inorg. Chem.* **39**, 4006 (2000).
- ³⁰ S.-I. Ishiguro, Y. Umabayashi, K. Kato, R. Takahashi, and K. Ozutsumi, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **94**, 3607 (1998).
- ³¹ J. A. Solera, J. Garcia, and M. G. Proietti, *Phys. Rev. B* **51**, 2678 (1995).
- ³² G. Johansson and H. Wakita, *Inorg. Chem.* **24**, 3047 (1985).
- ³³ A. Habenschuss and F. H. Spedding, *J. Chem. Phys.* **70**, 3758 (1979).
- ³⁴ L. S. Smith and D. L. Wertz, *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2365 (1975).
- ³⁵ L. Helm and A. E. Merbach, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **105**, 1923 (2005).
- ³⁶ C. Cossy and A. E. Merbach, *Pure Appl. Chem.* **60**, 1785 (1988).
- ³⁷ C. Cossy, L. Helm, and A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **27**, 1973 (1988).
- ³⁸ P. Caravan and A. E. Merbach, *Chem. Commun. (Cambridge)* **1997**, 2147.
- ³⁹ H. Ohtaki, *Monatsch. Chem.* **132**, 1237 (2001).
- ⁴⁰ L. Helm and A. E. Merbach, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2002**, 633.
- ⁴¹ C. Cossy, L. Helm, and A. E. Merbach, *Inorg. Chim. Acta* **139**, 147 (1987).
- ⁴² C. Cossy, L. Helm, and A. E. Merbach, *Inorg. Chem.* **28**, 2699 (1989).
- ⁴³ D. P. Fay, D. Litchinsky, and N. Purdie, *J. Phys. Chem.* **73**, 544 (1969).
- ⁴⁴ R. V. Southwood-Jones, W. L. Earl, K. E. Newman, and A. E. Merbach, *J. Chem. Phys.* **73**, 5909 (1980).
- ⁴⁵ B. T. Thole, *Chem. Phys.* **59**, 341 (1981).
- ⁴⁶ P. van Duijn and M. Swart, *J. Phys. Chem. A* **102**, 2399 (1998).
- ⁴⁷ *Handbook of Chemistry and Physics* (CRC, Boca Raton, FL, 1996).
- ⁴⁸ R. Car and M. Parrinello, *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- ⁴⁹ M. Sprik, *J. Phys. Chem.* **95**, 2283 (1991).
- ⁵⁰ J. E. Lennard-Jones, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **106**, 463 (1924).
- ⁵¹ W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- ⁵² J. Caldwell, L. X. Dang, and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9144 (1990).
- ⁵³ J. W. Caldwell and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.* **99**, 6208 (1995).
- ⁵⁴ R. Armunanto, C. F. Schwenk, A. H. B. Setiaji, and B. M. Rode, *Chem. Phys.* **295**, 63 (2003).
- ⁵⁵ R. A. Buckingham, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **168**, 264 (1938).
- ⁵⁶ F. G. Fumi and M. P. Tosi, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 31 (1964).
- ⁵⁷ M. P. Tosi and F. G. Fumi, *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 45 (1964).
- ⁵⁸ A. I. Kitaygorodsky, *Tetrahedron* **14**, 230 (1961).
- ⁵⁹ A.-L. Derepas, Ph.D. thesis, Université Paris XI, 2001.
- ⁶⁰ M. Frisch, G. Trucks, H. Schlegel *et al.*, GAUSSIAN 98, Revision A.9, Gaussian, Inc., Pittsburgh, PA, 1998.
- ⁶¹ P. J. Hay and W. R. Wadt, *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- ⁶² P. C. Hariharan and J. A. Pople, *Theor. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- ⁶³ U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **103**, 8577 (1995).
- ⁶⁴ G. Hummer, L. Pratt, and A. Garcia, *J. Phys. Chem.* **100**, 1206 (1996).
- ⁶⁵ S. Bogusz, T. E. C. III, and B. R. Brooks, *J. Chem. Phys.* **108**, 7070 (1998).
- ⁶⁶ D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic, New York, 1996).
- ⁶⁷ T. Matthey, Plain Ewald and PME (2005), available at <http://protomol.sourceforge.net/ewald.pdf>
- ⁶⁸ M. Duvail, R. Spezia, T. Cartailier, and P. Vitorge *Chem. Phys. Lett.* (submitted).
- ⁶⁹ R. W. Impey, P. A. Madden, and I. R. McDonald, *J. Phys. Chem.* **87**, 5071 (1983).
- ⁷⁰ T. S. Hofer, H. T. Tran, C. F. Schwenk, and B. M. Rode, *J. Comput. Chem.* **25**, 211 (2004).
- ⁷¹ A. Amadei, M. Aschi, R. Spezia, and A. Di Nola, *J. Mol. Liq.* **101**, 181 (2002).
- ⁷² G. Chillemi, P. D'Angelo, N. Pavel, N. Sanna, and V. Barone, *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1968 (2002).
- ⁷³ A. K. Soper, *Chem. Phys.* **258**, 121 (2000).
- ⁷⁴ R. D. Shannon, *Acta Crystallogr., Sect. A: Cryst. Phys., Diffraction, Theor. Gen. Crystallogr.* **32**, 751 (1976).
- ⁷⁵ M. Duvail, Ph. D. thesis, Université Paris XI, (2007).
- ⁷⁶ S. Chaussement, A. Monteil, M. Ferrari, and L. D. Longo, *Philos. Mag. B* **77**, 681 (1998).
- ⁷⁷ H. Ohtaki and T. Radnai, *Chem. Rev. (Washington, D.C.)* **93**, 1157 (1993).
- ⁷⁸ G. Laurency and A. E. Merbach, *Helv. Chim. Acta* **71**, 1971 (1988).

Molecular Dynamics Studies of Concentrated Binary Aqueous Solutions of Lanthanide Salts: Structures and Exchange Dynamics

Magali Duvail, Alexandre Ruas, Laurent Venault, Philippe Moisy, and Philippe Guilbaud*

CEA, Nuclear Energy Division, RadioChemistry & Processes Department, F-30207 Bagnols sur Cèze, France

Received August 28, 2009

Concentrated binary aqueous solutions of lanthanide (Nd^{3+} and Dy^{3+}) salts (ClO_4^- , Cl^- , and NO_3^-) have been studied by means of classical molecular dynamics (MD) simulations with explicit polarization and UV–visible spectroscopy. Pair interaction potentials, used for the MD simulations, have been developed in order to reproduce experimental hydration properties. Nd^{3+} and Dy^{3+} have been chosen because of their position in the lanthanide series: Nd^{3+} being a light lanthanide and Dy^{3+} a heavy one. They are respectively coordinated to nine and eight water molecules, in pure water, involving changes in their salt hydration structures. Both MD simulations and UV–visible experiments highlight the stronger affinity of nitrate anions toward Ln^{3+} compared to perchlorates and chlorides. Dissociation/association processes of $\text{Nd}^{3+}-\text{Cl}^-$ and $\text{Nd}^{3+}-\text{NO}_3^-$ ion pairs in aqueous solution have been analyzed using potential of mean force profile calculations. Furthermore, from MD simulations, it appears that the affinity of anions (perchlorate, chloride, and nitrate) is stronger for Nd^{3+} than Dy^{3+} .

1. Introduction

Structural characterization remains full of twists and turns when it relates to water solutions. Actually, even for simple metallic cation salts, no single experiment allows provision of a full description of their first and second coordination shell structural properties (distances, coordination numbers, and coordination modes, etc.). Understanding the hydration structure of these metal ions in aqueous solution is, however, the first step to address their solvation properties and chemical reactivity.

Although a lot of experimental^{1–6} and theoretical^{7–11} studies on heavy atoms in aqueous solutions, such as lantha-

nides (Ln^{3+}) and actinides (An^{3+}), have been performed over the past decades, their characterization remains to be achieved, especially in the presence of counteranions. For instance, some questions have remained until now, without an unambiguous answer, about the geometries of common lanthanide salts with chloride, perchlorate, or nitrate in these solutions. Are these salts inner-sphere-associated in water? How does the increase of salt concentrations affect (i) this association and (ii) the two first cation coordination shell structures? Such matters may be addressed combining both theoretical calculations and experiments,^{12,13} as we previously did for DyCl_3 salt using molecular dynamic simulations, extended X-ray absorption fine structure (EXAFS), UV–visible/near-IR, and time-resolved laser-induced fluorescence spectroscopies.¹⁴ Although no influence of the concentration has been observed for this salt, the structural and thermodynamic properties of solutions with different counterions may change because of the very high concentrations of Ln^{3+} salts.^{15–17}

Molecular dynamics (MD), using the classical, ab initio, or mixed quantum/classical interaction potential, is a method of

*To whom correspondence should be addressed. E-mail: philippe.guilbaud@cea.fr.

(1) Cossy, C.; Helm, L.; Merbach, A. E. *Inorg. Chem.* **1988**, *27*, 1973–1979.

(2) Fanghänel, T.; Kim, J. I.; Klenze, R.; Kato, Y. *J. Alloys Compd.* **1995**, *225*, 308–311.

(3) Näslund, J.; Lindqvist-Reis, P.; Persson, I.; Sandström, M. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 4006–4011.

(4) Allen, P.; Bucher, J. J.; Shuh, D. K.; Edelstein, N. M.; Craig, I. *Inorg. Chem.* **2000**, *39*, 595–601.

(5) D'Angelo, P.; De Panfilis, S.; Filippini, A.; Persson, I. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 3045–3055.

(6) Skerenčak, A.; Panak, P. J.; Hauser, W.; Neck, V.; Klenze, R.; Lindqvist-Reis, P.; Fanghänel, T. *Radiochim. Acta* **2009**, *97*, 385–393.

(7) Kowall, T.; Foglia, F.; Helm, L.; Merbach, A. E. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117*, 3790–3799.

(8) Floris, F. M.; Tani, A. *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 4750–4765.

(9) Clavaguera, C.; Pollet, R.; Soudan, J. M.; Brenner, V.; Dognon, J. P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 7614–7616.

(10) Duvail, M.; Vitorge, P.; Spezia, R. *J. Chem. Phys.* **2009**, *130*, 104501–13.

(11) Villa, A.; Hess, B.; Saint-Martin, H. *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 7270–7281.

(12) Spezia, R.; Duvail, M.; Vitorge, P.; Cartailleur, T.; Tortajada, J.; D'Angelo, P.; Gaigeot, M.-P. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 13081–13088.

(13) Duvail, M.; D'Angelo, P.; Gaigeot, M.-P.; Vitorge, P.; Spezia, R. *Radiochim. Acta* **2009**, *97*, 339–346.

(14) Ruas, A.; Guilbaud, P.; Den Auwer, C.; Moulin, C.; Simonin, J.-P.; Turq, P.; Moisy, P. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 11770–11779.

(15) Silva, R.; Bidoglio, G.; Rand, M.; Robouch, P.; Wanner, H.; Puigdomenech, I. *Chemical Thermodynamics of Americium*; OECD, **2004**.

(16) Vitorge, P.; Capdevila, H. *Radiochim. Acta* **2003**, *91*, 623–631.

(17) Vitorge, P.; Phrommavanh, V.; Siboulet, B.; You, D.; Vercouter, T.; Descostes, M.; Marsden, C. J.; Beaucaire, C.; Gaudet, J.-P. *C. R. Chim.* **2007**, *10*, 978–993.

choice to determine structural and dynamical properties in solution since it is able to simulate real experimental conditions.^{12,18–22} It has been clearly established now that the average distance between Ln^{3+} and the water molecules of the first shell decreases continuously through the series, involving a change in the coordination number (CN), going from nine for the lightest Ln^{3+} to eight for the heaviest ones.^{7,23–25} Moreover, Helm and Merbach proposed water self-exchange mechanisms depending on the reaction pathway: (i) a concerted-associative one for the $9 \rightarrow 8$ reaction (predominant for heavy Ln^{3+}) and (ii) a concerted-dissociative one for the $8 \rightarrow 9$ reaction pathway.²³ Thus, different water self-exchange mechanisms may lead to changes in the Ln^{3+} salt hydration properties depending on the position of the studied Ln^{3+} in the series.

Classical^{7,8,10,14,23,26,27} and Car–Parrinello (CPMD)^{21,28} MD simulations have frequently been used as theoretical approaches in providing a representation of Ln^{3+} solvation properties in diluted aqueous solutions. A recent CPMD study on La^{3+} in a highly concentrated LiCl solution (14 mol L^{-1})²⁹ highlights the presence of two Cl^- anions in the La^{3+} first coordination shell in good agreement with published EXAFS data.⁴ However, at this LiCl concentration, the inner-sphere association between Cl^- anions and La^{3+} may be explained with the very high number of Cl^- 's in the solution (seven per Ln^{3+}). Some MD simulation studies are also reported in the literature for $\text{Ln}(\text{NO}_3)_3$ salts. Hirata and Dobler studied the complexation between Ln^{3+} and organic ligands in water and in organic solvent in the presence of nitrate counteranions.³⁰ Wipff and co-workers also did a lot of simulations including these salts in different media (water, water/chloroform interface, ionic liquids, supercritical CO_2).^{31–35} However, all of these MD simulations were performed with a force field that does not include explicit polarization, while it is now well-known that explicit polarization is crucial to have a good representation of Ln^{3+} hydration properties.^{7,27,36}

From an experimental point of view, Ln^{3+} complexations with anions, like chloride^{4,37–41} or nitrate,^{38,42–45} are often studied in order to determine stability constants. It is now established that lanthanide cations do not form inner-sphere complexes with perchlorate anions, which makes them suitable for EXAFS spectroscopy to determine ion hydration properties.^{3,46} Indeed, Näslund et al.³ determined by EXAFS spectroscopy the $\text{La}^{3+}-\text{O}_{\text{water}}$ distance from a $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ aqueous solution with a $[\text{ClO}_4^-]/[\text{La}^{3+}]$ ratio of 6 (concentration estimated at 1 mol kg^{-1} from the solution density using ref 47). Lindqvist-Reis et al. also determined EXAFS $\text{M}^{3+}-\text{O}_{\text{water}}$ distances from solutions with a $[\text{ClO}_4^-]/[\text{M}^{3+}]$ ratio of 3–3.5.⁴⁶ Thus, it should be kept in mind that ion structural properties are determined from solutions looking like the simulation box in Figure 1b), that is, with a rather high density of ions in water. For chloride anions, experimental data with Ln^{3+} cations show that (i) the $\text{Ln}-\text{Cl}$ interaction is weak and may involve an inner-sphere complexation only at high concentration^{14,41} and (ii) this interaction decreases in the lanthanide series.⁴ The case of nitrate ions is quite different. It is well-known that these anions coordinate lanthanide ions in their first coordination shell,³⁹ but their coordination mode (bi- versus monodentate) toward Ln^{3+} cations in aqueous solution is still debated^{42,45,48} since no experimental data allow today to give an irrevocable choice between these two modes.

However, although all of these experimental techniques provide reliable structural (distance in the first coordination shell) and thermodynamic (stability and association constants) data, there is still a lack of description of the microscopic environment of these ions in solution, especially of their second coordination shell.

Among the theories for describing thermodynamical properties (like the Pitzer theory, SIT model), the binding mean spherical approximation (BIMSA) is promising for its predictive capabilities for the description of binary solutions.^{49–51} An optimum use of the BIMSA theory requires a good understanding of the microscopic features of binary solutions, that is, an accurate description of the two first cation coordination shells. Experimental methods adapted for this description being scarce

(18) Hofer, T. S.; Tran, H. T.; Schwenk, C. F.; Rode, B. M. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25*, 211–217.

(19) Rode, B. M.; Hofer, T. S. *Pure Appl. Chem.* **2006**, *78*, 525–539.

(20) Duvail, M.; Spezia, R.; Cartailier, T.; Vitorge, P. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *448*, 41–45.

(21) Yazyev, O. V.; Helm, L. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 084506–8.

(22) Spezia, R.; Bresson, C.; Den Auwer, C.; Gaigeot, M.-P. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 6490–6499.

(23) Helm, L.; Merbach, A. E. *Chem. Rev.* **2005**, *105*, 1923–1960.

(24) Persson, I.; D'Angelo, P.; De Panfilis, S.; Sandström, M.; Eriksson, L. *Chem.—Eur. J.* **2008**, *14*, 3056–3066.

(25) Duvail, M.; Spezia, R.; Vitorge, P. *Chem. Phys. Chem.* **2008**, *9*, 693–696.

(26) Clavaguera, C.; Calvo, F.; Dognon, J.-P. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 074505.

(27) Duvail, M.; Souaille, M.; Spezia, R.; Cartailier, T.; Vitorge, P. *J. Chem. Phys.* **2007**, *127*, 034503–11.

(28) Ikeda, T.; Hirata, M.; Kimura, T. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 244507.

(29) Petit, L.; Vuilleumier, R.; Maldivi, P.; Adamo, C. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 10603–10607.

(30) Dobler, M.; Hirata, M. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2004**, *6*, 1672–1678.

(31) Beudaert, P.; Lamare, V.; Dozol, J.; Troxler, L.; Wipff, G. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1999**, 2515–2523.

(32) Schurhammer, R.; Berny, F.; Wipff, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2001**, *3*, 647–656.

(33) Baaden, M.; Berny, F.; Madic, C.; Schurhammer, R.; Wipff, G. *Solvent Extr. Ion Exch.* **2003**, *21*, 199–220.

(34) Chaumont, A.; Wipff, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2003**, *5*, 3481–3488.

(35) Diss, R.; Wipff, G. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 264–272.

(36) Salanne, M.; Simon, C.; Turq, P.; Madden, P. A. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1177–1183.

(37) Reidler, J.; Silber, H. B. *J. Phys. Chem.* **1974**, *78*, 424–428.

(38) Reuben, J. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 2154–2157.

(39) Annis, B. K.; Hahn, R. L.; Narten, A. H. *J. Chem. Phys.* **1985**, *82*, 2086–2091.

(40) Yaita, T.; Narita, H.; Suzuki, S.; Tachimori, S.; Motohashi, H.; Shiwaku, H. *J. Radioanal. Nucl. Chem.* **1999**, *239*, 371–375.

(41) Soderholm, L.; Skanthakumar, S.; Wilson, R. E. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 6391–6397.

(42) Bonal, C.; Morel, J.-P.; Morel-Desrosiers, N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1996**, *92*, 4957–4963.

(43) Bonal, C.; Morel, J.-P.; Morel-Desrosiers, N. *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **1998**, *94*, 1431–1436.

(44) Andersson, S.; Eberhardt, K.; Ekberg, C.; Liljenzin, J.-O.; Nilsson, M.; Skarnemark, G. *Radiochim. Acta* **2006**, *94*, 469–474.

(45) Rao, L.; Tian, G. *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 964–970.

(46) Lindqvist-Reis, P.; Munoz-Paez, A.; Diaz-Moreno, S.; Pattanaik, S.; Persson, I.; Sandstrom, M. *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 6675–6683.

(47) Spedding, F. H.; Shiers, L. E.; Brown, M. A.; Derer, J. L.; Swanson, D. L.; Habenschuss, A. *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 81–88.

(48) Dobler, M.; Guilbaud, P.; Dédieu, A.; Wipff, G. *New J. Chem.* **2001**, *25*, 1458–1465.

(49) Simonin, J.-P.; Bernard, O.; Blum, L. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 699–704.

(50) Ruas, A.; Moisy, P.; Simonin, J.-P.; Bernard, O.; Dufreche, J.; Turq, P. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 5243–5248.

(51) Ruas, A.; Bernard, O.; Caniffi, B.; Simonin, J.-P.; Turq, P.; Blum, L.; Moisy, P. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 3435–3443.

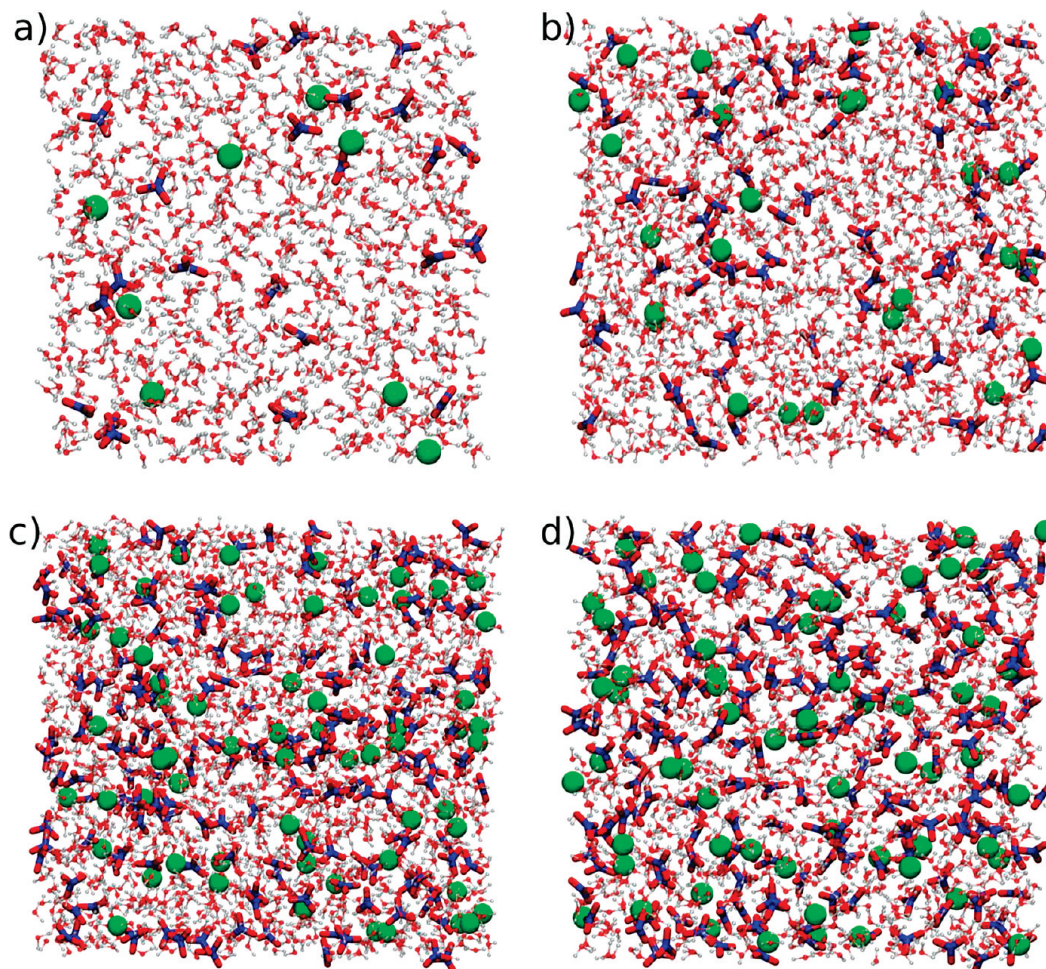


Figure 1. Nd^{3+} (green) nitrate salt simulation boxes at the different studied concentrations: (a) 0.5 mol kg^{-1} , (b) 1.0 mol kg^{-1} , (c) 2.0 mol kg^{-1} , and (d) 3.0 mol kg^{-1} .

and difficult to conduct, MD simulations are a promising alternative: they offer a global microscopic description of a given system, beyond the first coordination shell of a given ion.

In the present work, we report, for the first time, a molecular dynamics study, including explicit polarization, on binary aqueous solutions of two Ln^{3+} (Nd^{3+} and Dy^{3+}) salts (Cl^- , NO_3^- , and ClO_4^-) for concentrations varying from a “highly diluted” solution to 3 mol kg^{-1} of a solvent (i.e., close to the experimental saturation). Chloride, nitrate, and perchlorate anions have been chosen as counteranions since they are the most common counteranions used experimentally: chlorides and nitrates are actually involved in lanthanide separation processes, and perchlorates are generally used as reference (nonbonding) counterions for many experiments.^{3,46} As mentioned above, changes in the Ln^{3+} hydration properties (decrease of the coordination number, changes in water self-exchange mechanisms) through the series may lead to differences in the Ln^{3+} salt hydration properties. Thus, Nd^{3+} and Dy^{3+} have been chosen because of their position in the Ln^{3+} series: Nd^{3+} being a light lanthanide coordinated to nine water molecules and Dy^{3+} a heavy one coordinated to eight water molecules (in diluted aqueous solutions). Furthermore, since Nd^{3+} and Dy^{3+} absorb in the UV–visible/near-IR region, MD simulations were compared to UV–visible

experiments to check the validity of our model, as previously done on DyCl_3 .¹⁴

2. Methods

2.1. Molecular Dynamics Simulations. MD simulations of lanthanide ($\text{Ln}^{3+} = \text{Nd}^{3+}$ and Dy^{3+}) salt concentrated aqueous solutions have been carried out with SANDER8, a module of AMBER8,⁵² using explicit polarization in the *NPT* ensemble. Periodic boundary conditions were applied to the simulation box. Long-range interactions have been calculated using the particle-mesh Ewald method.⁵³ Equations of motion were numerically integrated using a 1 fs time step. Systems were previously equilibrated at room temperature over at least 100 ps, and production runs were subsequently collected for 2 ns.

The van der Waals energy is described here by a 12–6 Lennard-Jones (LJ) potential. The ϵ_{ij} and σ_{ij} LJ potential parameters were determined to reproduce experimental structural properties of ions in aqueous solutions, that is, Nd^{3+} , Dy^{3+} , Cl^- , NO_3^- , and ClO_4^- properties (Table 1).

Water molecules were described by the rigid POL3 model,^{54,55} which takes into account the polarization. LJ parameters for the

(52) Case, D. A. et al. *AMBER 8*; University of California: San Francisco, CA.

(53) Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 10089–10092.

(54) Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1995**, *99*, 6208–6219.

(55) Meng, E.; Kollman, P. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11460–11470.

Table 1. Parameters Used for the MD Simulations^a

ion/water	ϵ_{ii}	σ_{ii}	q_i	α
Nd ³⁺	0.297	3.430	+3.000	0.955 ^b
Dy ³⁺	0.331	3.118	+3.000	0.728 ^b
O _W ^c	0.625	3.204	-0.730	0.528
H _W ^c			+0.365	0.170
Cl ⁻	0.418	4.401	-1.000	3.235
N _N ^d	0.711	3.250	+0.896	0.530
O _N ^d	0.879	2.960	-0.632	0.434
Cl _P ^e	1.109	3.471	+0.580	1.910
O _P ^e	0.879	2.958	-0.395	0.434

^aEnergies are in kJ mol⁻¹, distances in Å, and atomic polarizabilities in Å³. ^bAtomic polarizabilities were taken from ref 63. ^cSubscript W for water. ^dSubscript N for nitrate. ^eSubscript P for perchlorate.

Ln³⁺ ions (Table 1) were determined to reproduce experimental hydration properties, that is, (i) for Nd³⁺, nine water molecules with a Nd–O_W distance in the range of 2.48–2.52 Å,^{4,5,24,56–61} and (ii) for Dy³⁺, eight water molecules with a Dy–O_W distance in the range 2.37–2.40 Å.^{5,39,59,61,62} Atomic polarizabilities used for the Ln³⁺ ions have been calculated by Clavaguéra and Dognon.⁶³ These sets of parameters for Nd³⁺ and Dy³⁺ provide results in good agreement with experimental data: 8.8 water molecules at 2.52 Å and eight water molecules at 2.39 Å for Nd³⁺ and Dy³⁺, respectively. Although no reliable experimental values are available for the Ln³⁺ second hydration shell properties, Ln–O distances and coordination numbers are consistent with other computed values,²⁵ that is, 20 water molecules at 4.73 Å and 18 water molecules at 4.59 Å, for Nd³⁺ and Dy³⁺, respectively. Mean residence times (MRTs) of water molecules in the Ln³⁺ first hydration shells, calculated using the same formalism as in ref 27, are also in good agreement with those calculated in refs 10 and 25, that is, on the order of a nanosecond.

The Cl⁻ anion was described by the polarizable model defined by Smith and Dang.⁶⁴ These parameters provide structural properties in good agreement with experimental structural data:^{65,66} seven water molecules with a Cl–O_W distance of 3.2 Å. The model defined by Velardez et al.⁶⁷ to describe the NO₃⁻ anion was used with partial atomic charges (q_{O_N} and q_{N_N}) calculated with the restricted electrostatic potential procedure of Bayly et al.⁶⁸ These parameters provide structural properties for NO₃⁻ in liquid water in reasonable agreement with experimental⁶⁹ and calculated⁷⁰ structural data (N_N–O_W = 3.4 Å), that is, six to seven water molecules in the nitrate first hydration

Table 2. Characteristics of the Simulation Boxes for Concentrated Aqueous Solutions of Lanthanide Salts

	N(Ln ³⁺) ^a	N(A ⁻) ^b	N(H ₂ O) ^c	R(H ₂ O/Ln ³⁺) ^d
Sim(D)	1	3	2138	2138
Sim(0.5)	8	24	887	111
Sim(1)	27	81	1498	55.5
Sim(2)	64	192	1776	27.75
Sim(3)	64	192	1184	18.5

^aNumber of Ln³⁺ ions in the simulation box. ^bNumber of anions (Cl⁻ or NO₃⁻ or ClO₄⁻) in the simulation box. ^cNumber of water molecules in the simulation box. ^dNumber of water molecules per Ln³⁺ ion.

shell at a N–O_W distance of 3.6 Å. To our knowledge, no polarizable model for the ClO₄⁻ anion is available in the literature; thus atomic partial charges (q_{Cl_P} and q_{O_P}) of the nonpolarizable models of the perchlorate anion used by Liu et al.⁷¹ were modified, as is generally done.^{27,54,72,73} From these parameters, we calculated six to seven water molecules in the perchlorate anion's first hydration shell with a Cl–O_W distance of 3.60 Å, consistent with an experimental value determined by large-angle X-ray scattering (3.66 Å).⁴⁶

Simulations of Ln³⁺ (Nd³⁺ and Dy³⁺) salt (Cl⁻, ClO₄⁻, and NO₃⁻) binary solutions were performed at different concentrations (from high dilution to 3 mol per kilogram of water, noted mol kg⁻¹) at room temperature. Simulations of the highly diluted solution (Sim(D)) were performed from different starting geometries, because the association or dissociation process of the anion in the vicinity of Ln³⁺ may occur at time scales longer than those easily reachable (some nanoseconds) in MD simulations. These simulation boxes were built from an equilibrated water box in which one Ln³⁺ and three anions were included. The anions may either be (i) in the Ln³⁺ first coordination shell or (ii) in the bulk (in the second coordination shell or at higher distances).

For the 0.5 (Sim(0.5)), 1.0 (Sim(1)), 2.0 (Sim(2)), and 3.0 mol kg⁻¹ (Sim(3)) concentrations, all of the lanthanide salts were built as first shell dissociated salts, that is, Ln³⁺, 3A⁻, because the total dissociation of the three anions occurs on a time scale longer than our simulation time (Table 2). Densities of the simulated binary solutions are in good agreement with the experimental ones^{47,74,75} (Supporting Information Tables S1 and S2).

2.2. Potentials of Mean Force. Potentials of mean force (PMFs) of Nd³⁺–Cl⁻ and Nd³⁺–NO₃⁻ in water were calculated from umbrella-sampling simulations.⁷⁶ The umbrella-sampling method introduces a biasing potential in the force field to sample some regions or windows around an “equilibrium” reaction coordinate. The reaction coordinate here is the solute–solute distance, that is, the Nd³⁺–Cl⁻ or Nd³⁺–N_{NO₃}⁻ distance. The umbrella-sampling molecular dynamics simulations were carried out with a harmonic restraining potential using a force constant equal to 3.4 k_BT Å⁻². The solute–solute “equilibrium” distance for a given window varies from 2.0 to 12.0 Å for Cl⁻, and from 2.0 to 11.0 Å for NO₃⁻, with a 0.5 Å step. For the Nd³⁺–Cl⁻ PMF calculations, some umbrella-sampling MD simulations had to be performed with a higher

(56) Habenschuss, A.; Spedding, F. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 3758–3763.

(57) Narten, A. H.; Hahn, R. L. *Science* **1982**, *217*, 1249–1250.

(58) Narten, A. H.; Hahn, R. L. *J. Phys. Chem. B* **1983**, *87*, 3193–3197.

(59) Helm, L.; Foglia, F.; Kowall, T.; Merbach, A. E. *J. Phys.: Condens. Matter* **1994**, *6*, A137–A140.

(60) Solera, J. A.; Garcia, J.; Proietti, M. G. *Phys. Rev. B* **1995**, *51*, 2678–2686.

(61) Ishiguro, S.-I.; Umebayashi, Y.; Kato, K.; Takahashi, R.; Ozutsumi, K. *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **1998**, *94*, 3607–3612.

(62) Habenschuss, A.; Spedding, F. H. *J. Chem. Phys.* **1979**, *70*, 2797–2806.

(63) Clavaguéra, C.; Dognon, J. *Chem. Phys.* **2005**, *311*, 169–176.

(64) Smith, D. E.; Dang, L. X. *J. Chem. Phys.* **1994**, *100*, 3757–3766.

(65) Caminiti, R.; Licheri, G.; Paschina, G.; Piccaluga, G.; Pinna, G. *J. Chem. Phys.* **1980**, *72*, 4522–4528.

(66) Mason, P. E.; Ansell, S.; Neilson, G. W.; Brady, J. W. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112*, 1935–1939.

(67) Velardez, G. F.; Alavi, S.; Thompson, D. L. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9151–9159.

(68) Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97*, 10269–10280.

(69) Caminiti, R.; Licheri, G.; Piccaluga, G.; Pinna, G. *J. Chem. Phys.* **1978**, *68*, 1967–1970.

(70) Dang, L. X.; Chang, T.-M.; Roeselova, M.; Garrett, B. C.; Tobias, D. J. *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 066101–3.

(71) Liu, X.; Zhang, S.; Zhou, G.; Wu, G.; Yuan, X.; Yao, X. *J. Phys. Chem. B* **2006**, *110*, 12062–12071.

(72) Caldwell, J.; Dang, L. X.; Kollman, P. A. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 9144–9147.

(73) Armunanto, R.; Schwenk, C. F.; Setiaji, A. H. B.; Rode, B. M. *Chem. Phys.* **2003**, *295*, 63–70.

(74) Spedding, F. H.; Saeger, V. W.; Gray, K. A.; Boneau, P. K.; Brown, M. A.; DeKock, C. W.; Baker, J. L.; Shiers, L. E.; Weber, H. O.; Habenschuss, A. *J. Chem. Eng. Data* **1975**, *20*, 72–81.

(75) Spedding, F. H.; Shiers, L. E.; Brown, M. A.; Baker, J. L.; Guitierrez, L.; McDowell, L. S.; Habenschuss, A. *J. Phys. Chem.* **1975**, *79*, 1087–1096.

(76) Torrie, G. M.; Valleau, J. P. *J. Comp. Phys.* **1977**, *23*, 187–199.

force constant ($16.8 k_B T \text{ \AA}^{-2}$) at the Nd–Cl = 3.25, 3.5, and 3.75 Å distances. These umbrella-sampling simulation protocols have been optimized to ensure a good overlap of the equilibrium windows, and therefore a good representation of the reaction pathways. All of these simulations have been performed with SANDER8⁵² in the *NVT* ensemble at 300 K. Systems were previously equilibrated at room temperature for at least 10 ps for each windows. Production runs were subsequently collected for 500 ps to 1 ns. Then, free-energy calculations were performed using the weighted histogram analysis method.^{77,78}

2.3. UV–Visible Experiments. Spectroscopic measurements were performed to study the first coordination sphere of Nd³⁺ and Dy³⁺, in particular for highly concentrated binary solutions. It is well-known that, according to the Judd–Ofelt theory, modification of the first coordination shell of a given ion can change the features of UV–visible/near-IR spectra (absorption wavelength, fwhm, and molar extinction coefficient).

NdCl₃, Nd(NO₃)₃, and Dy(NO₃)₃ concentrated solutions were prepared by dissolving, in deionized water, weighted quantities of the corresponding salts (Aldrich, 99.9% pure). A very low amount of acid (HCl or HNO₃) was added to obtain total dissolution. However, the added proportion of acid was weak enough to consider the NdCl₃, Nd(NO₃)₃, and Dy(NO₃)₃ solutions as binary solutions. The concentrations of these binary salt solutions were verified from UV–visible spectra of each sample, diluted in HClO₄ to 1 mol L⁻¹. Conversion from the moles per liter scale to moles per kilogram scale was done using density data from refs 74 and 75. The NdCl₃, Nd(NO₃)₃, and Dy(NO₃)₃ concentrations were respectively 3.1, 2.7, and 2.7 mol kg⁻¹. Nd(NO₃)₃ has been diluted to obtain solutions of concentrations 2.0, 1.0, and 0.6 mol kg⁻¹.

For comparison, ternary neodymium perchlorate–perchloric acid solutions (Aldrich, [Nd(ClO₄)₃] = 1.3 mol L⁻¹) and dysprosium perchlorate–perchloric acid solutions (Aldrich, [Dy(ClO₄)₃] = 1.5 mol L⁻¹) were used.

UV–visible–near-infrared absorption spectrophotometry measurements were performed using a dual-beam, double monochromator spectrophotometer (Shimadzu UVPC 3101) and using Hellma Suprasil quartz vessels (optical path length from 0.05 to 1 cm). The spectra were recorded at room temperature, between 300 and 1300 nm.

3. Results

3.1. Exchange Dynamics of Anions in Highly Diluted Solutions. Simulations of first-shell-associated lanthanide salts were first performed at a high dilution in order to estimate the salt dissociation time scale, and thus the exchange dynamics between water molecules and anions in the Ln³⁺ first coordination shell.

3.1.1. Lanthanide Perchlorates. Simulations starting from first-shell-associated perchlorate salts, for both Nd³⁺ and Dy³⁺, highlight three possible coordination modes in their first hydration shell, (i) tridentate with calculated Ln–Cl distances of 2.81 and 2.56 Å for Nd³⁺ and Dy³⁺, respectively, (ii) bidentate with calculated Ln–Cl distances of 3.05 and 2.96 Å for Nd³⁺ and Dy³⁺, respectively, and (iii) monodentate with calculated Ln–Cl distances of 3.82 and 3.78 Å for Nd³⁺ and Dy³⁺, respectively. Although the same coordination modes are observed for light and heavy lanthanides, ratios of these modes are different. At the end of the simulation (after 2 ns), the three perchlorate anions are still present in

the first hydration shell of Nd³⁺, whereas one perchlorate anion has left the Dy³⁺ first hydration shell after about 200 ps. It appears that the tridentate conformation might be more stable in the case of Nd³⁺ compared to Dy³⁺. Moreover, the departure of the perchlorate anion from the first hydration shell of Dy³⁺ shows that the ClO₄⁻ anion adopts the three mentioned conformations before it leaves, that is, tridentate, then bidentate, and finally monodentate. The ClO₄⁻ anion can be replaced by a water molecule only in the latter conformation, the exchange time being rather fast (1–2 ps). Although few monodentate conformations are observed for Nd³⁺ (about 4%), the probability of a (complete) dissociation of the salt is low within the simulation time range. Nevertheless, since this can be observed for Dy³⁺, we may suppose that, for longer simulations, perchlorate anions will be replaced one-by-one by water molecules, for both Nd³⁺ and Dy³⁺. Moreover, when starting the simulation from a first-shell-dissociated point, perchlorates are observed in the cation's second coordination shell, but they never enter its first shell. The absence of first shell association between Ln³⁺ and perchlorates is here not due to the slow diffusion of anions in the solution. Indeed, it takes up to 500 ps for a perchlorate anion to travel from the bulk (25–30 Å) to the Ln³⁺ second coordination shell. The dissociated salt might be then more stable than the first-shell-associated one in water.

3.1.2. Lanthanide Chlorides. Simulations of one LnCl₃ in water, as for lanthanide perchlorate, were performed in order to estimate the salt dissociation time scale. No dissociation was observed during the 2 ns simulation, neither for Nd³⁺ nor for Dy³⁺. In these simulations, the three Cl⁻ are located in the Ln³⁺ first coordination shell at 2.68 and 2.58 Å for Nd³⁺ and Dy³⁺, respectively, in good agreement with experimental values obtained for the Nd(bipy)₂Cl₃–CH₃OH solid (2.74–2.80 Å)⁷⁹ and molten salts of NdCl₃ (nine Cl⁻ at 2.87 Å and six Cl⁻ at 2.77 Å).⁸⁰ The presence of Cl⁻ anions in the Ln³⁺ first coordination shell results in a low number of water molecules in this shell, that is, three water molecules at 2.52 and 2.42 Å, for Nd³⁺ and Dy³⁺, respectively. Note that the total coordination number for both Ln³⁺ in these cases is six, but the Dy–O_w distance calculated here in the first coordination shell is larger than the one calculated for the octaqua ion in pure liquid water (2.39 Å). However, for both Ln³⁺, the total coordination number is smaller than those calculated in pure liquid water (nine for Nd³⁺ and eight for Dy³⁺). As observed for perchlorates when starting from a first-shell-dissociated salt, Cl⁻ anions are also found in the Ln³⁺ second coordination shell, without entering its first shell. As for perchlorates, chloride diffusion in solution is not responsible for the nonassociation between Cl⁻ and Ln³⁺, since it takes 100 and 200 ps to travel about 16 Å for Nd³⁺ and Dy³⁺, respectively.

3.1.3. Lanthanide Nitrates. First-shell-associated lanthanide nitrates were simulated to estimate the salt dissociation time scale. The three nitrate anions coordinated

(77) Kumar, S.; Rosenberg, J. M.; Bouzida, D.; Swendsen, R. H.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 1011–1021.

(78) Kumar, S.; Rosenberg, J. M.; Bouzida, D.; Swendsen, R. H.; Kollman, P. A. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1339–1350.

(79) Singh, U. P.; Kumar, R. *J. Mol. Struct.* **2007**, *837*, 214–223.

(80) Matsuura, H.; Watanabe, S.; Sakamoto, T.; Kanuma, T.; Naoi, K.; Hato, M.; Kitamura, N.; Akatsuka, H.; Adya, A.; Honma, T.; Uruga, T.; Umesaki, N. *J. Alloys Compd.* **2006**, *408–412*, 80–83; Proceedings of Rare Earths '04 in Nara, Japan, Proceedings of Rare Earths '04.

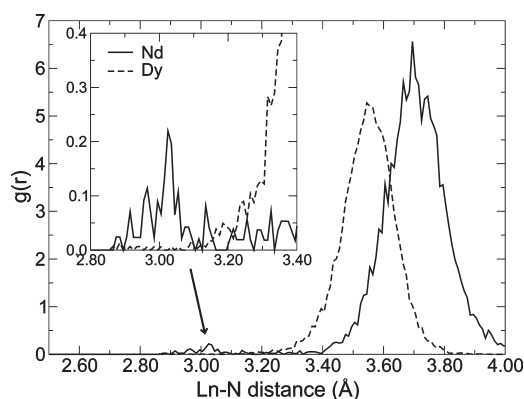


Figure 2. Ln–N radial distribution functions obtained from first shell associated lanthanide nitrate salts in highly diluted solution for Nd^{3+} (solid line) and Dy^{3+} (dashed line).

to Nd^{3+} leave its first hydration shell, respectively at 200, 500, and 1700 ps, leading to a total dissociated $\text{Nd}^{3+}/3\text{NO}_3^-$ salt after 1.7 ns. No salt dissociation has been observed for Dy^{3+} on our simulation time scale, certainly due to the slower dynamics of water molecules in the neighborhood of Dy^{3+} .

Analyzing the simulation part where the nitrate anions are coordinated to the lanthanide cation in highly diluted solution, we noticed two peaks corresponding to the first hydration shell on the Ln–N RDFs (Figure 2). As mentioned for perchlorate anions, nitrate anions are able to adopt different coordination modes with Ln^{3+} : (i) monodentate (with a Ln–N distance of 3.70 Å for Nd^{3+} and 3.57 Å for Dy^{3+}) and (ii) bidentate (with a Ln–N distance of about 3 Å for Nd^{3+} and 2.88 Å for Dy^{3+}). From the Ln–N RDFs, it appears clearly that the monodentate coordination is preferred by the NO_3^- anions. Indeed, Dobler et al. have shown, by quantum chemical investigation, that increasing the number of water molecules in the Ln^{3+} first coordination shell promotes the monodentate coordination of nitrate in the Ln^{3+} first coordination shell.⁴⁸ Furthermore, from MD simulations without polarization, the change from bidentate to monodentate coordination is also observed before the salt dissociation.⁴⁸

However, the RDFs also show that the bidentate mode is slightly more stable for Nd^{3+} than for Dy^{3+} . Simulations have also been performed for other Ln^{3+} cations, that is, La^{3+} , Eu^{3+} , and Lu^{3+} , in order to highlight the evolution of the nitrate affinity for Ln^{3+} ions in the series (Supporting Information Figure S1). These simulations show that going to the end of the lanthanide series decreases the ratio between bidentate and monodentate conformations, this ratio being equal to zero for the heaviest lanthanide, Lu^{3+} . Moreover, as observed for the lanthanide perchlorates, the monodentate conformation promotes the lanthanide nitrate salt dissociation. These results are consistent with the decrease of the experimental values of $\text{Ln}^{3+}\text{--NO}_3^-$ association constant in the lanthanide series:^{43,44} at the end of the lanthanide series, nitrate anions promote the monodentate conformation leading to the salt dissociation.

3.2. Structural Properties of Lanthanide Salt Concentrated Aqueous Solutions. We present here the first and second coordination shell structures obtained for the

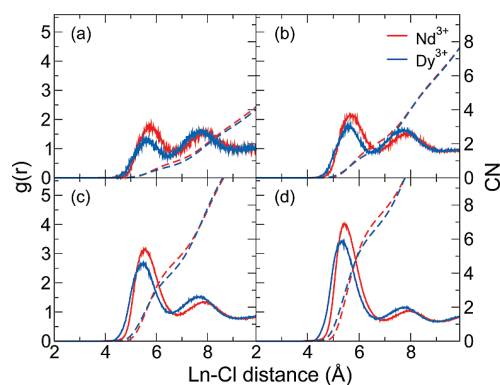


Figure 3. Ln–Cl radial distribution functions (solid lines) and coordination number (dashed lines) obtained for binary aqueous solutions of $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ (red) and $\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3$ (blue) at different concentrations: (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 2.0, and (d) 3.0 mol kg^{-1} .

Nd^{3+} and Dy^{3+} perchlorate, chloride, and nitrate salt concentrated aqueous solutions. As explained above, we simulated lanthanide salt solutions starting from a first-shell-dissociated conformation at different concentrations (Figure 1). Characteristics of the simulation boxes are given in Table 2. Note that, at the highest concentration (3.0 mol kg^{-1}), the total number of water molecules per Ln^{3+} ion (18.5) is smaller than the hydration number of Ln^{3+} in the two first hydration shells in pure water (28 and 26 for Nd^{3+} and Dy^{3+} , respectively).

3.2.1. Structural Properties of the First Coordination Shells. Nd^{3+} Salts. The presence of perchlorate anions in Nd^{3+} aqueous solutions has no influence on the Nd^{3+} first hydration shell structure (Figure 3). Indeed, no perchlorate anion has been observed in this shell, even at high concentrations (Table 3). Moreover, the $\text{Nd}\text{--O}_W$ distance and the number of water molecules in its first hydration shell do not vary as a function of the concentration, that is, 8.8–8.9 water molecules at 2.52 Å.

Nd^{3+} chloride salts are also mainly totally dissociated, with no anion in the cation first coordination shell (Figure 4); the $\text{Nd}\text{--O}_W$ distance and the CN in the first hydration shell (8.8 H_2O at 2.52 Å) do not vary. However, Cl^- anions are found in the Nd^{3+} first hydration shell at 3.0 mol kg^{-1} , but in small amounts: only one $\text{Nd}^{3+}\text{--Cl}^-$ inner-sphere pair, despite the 192 Cl^- 's present in solution, has been observed (Table 3), explaining the small peak at 2.68 Å on the $\text{Nd}\text{--Cl}$ RDF.

Simulations of Nd^{3+} nitrate solutions were performed at different concentrations using the same methodology. Contrary to the observations made for perchlorate and chloride salts, raising the Nd^{3+} nitrate concentration in solution has an effect on the Nd^{3+} first coordination shell properties (Figure 5). Indeed, the number of nitrates progressively increases in this shell from 0.1 at 0.5 mol kg^{-1} to 0.6 at 3.0 mol kg^{-1} (Table 3). However, we must notice that this association remains weak, since at the highest concentration the total number of nitrates in the Nd^{3+} first coordination shell is less than 1. This is consistent with small experimental values of the association constant of Nd^{3+} (0.8,⁴² 0.64⁴⁵) and others Ln^{3+} ⁸¹ with nitrate. This increase leads to a decrease in the number of water molecules in the first coordination

(81) Bünzli, J.-C. G.; Yersin, J.-R. *Inorg. Chem.* **1979**, *18*, 605–607.

Table 3. Hydration Properties of Nd³⁺ in Aqueous Solution at Room Temperature

Nd(ClO ₄) ₃									
	$r_{\text{Nd-O}_w}^{(1)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(1)b}$	$r_{\text{Nd-O}_w}^{(2)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(2)b}$	$r_{\text{Nd-Cl}}^{(1)c}$	$\text{CN}_{\text{PER}}^{(1)d}$	$r_{\text{Nd-Cl}}^{(2)c}$	$\text{CN}_{\text{PER}}^{(2)d}$	$\text{MRT}_{\text{PER}}^{(2)e}$
Sim(D)	2.52	8.7	4.72	18.9			5.5	0.1	16
Sim(0.5)	2.52	8.8	4.72	18.0			5.78	1.0	14
Sim(1)	2.52	8.8	4.71	16.6			5.69	2.1	16
Sim(2)	2.52	8.9	4.69	13.6			5.55	4.8	23
Sim(3)	2.53	8.9	4.68	9.8			5.45	7.7	38
NdCl ₃									
	$r_{\text{Nd-O}_w}^{(1)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(1)b}$	$r_{\text{Nd-O}_w}^{(2)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(2)b}$	$r_{\text{Nd-Cl}}^{(1)c}$	$\text{CN}_{\text{Cl}}^{(1)d}$	$r_{\text{Nd-Cl}}^{(2)c}$	$\text{CN}_{\text{Cl}}^{(2)d}$	$\text{MRT}_{\text{Cl}}^{(2)e}$
Sim(D)	2.52	8.8	4.72	18.0			5	0.2	26
Sim(0.5)	2.52	8.7	4.72	17.7			5.06	1.0	27
Sim(1)	2.52	8.7	4.72	16.4			5.05	2.0	33
Sim(2)	2.52	8.7	4.73	13.6			5.04	4.0	42
Sim(3)	2.51	8.6	4.72	11.3	2.68	<0.1	5.05	5.9	56
Nd(NO ₃) ₃									
	$r_{\text{Nd-O}_w}^{(1)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(1)b}$	$r_{\text{Nd-O}_w}^{(2)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(2)b}$	$r_{\text{Nd-N}}^{(1)c}$	$\text{CN}_{\text{NIT}}^{(1)d}$	$r_{\text{Nd-N}}^{(2)c}$	$\text{CN}_{\text{NIT}}^{(2)d}$	$\text{MRT}_{\text{NIT}}^{(2)e}$
Sim(D)	2.52	8.8	4.72	18.7			5.0–5.5	0.1	19
Sim(0.5)	2.52	8.7	4.72	17.5	3 ^{bi} /3.70 ^{mo}	0.1 ^{mo}	5.3–5.6	1.1	26
Sim(1)	2.52	8.7	4.72	15.9	3 ^{bi} /3.70 ^{mo}	0.1 ^{mo}	5.3–5.6	2.5	31
Sim(2)	2.53	8.5	4.71	13.1	3 ^{bi} /3.70 ^{mo}	0.4 ^{mo}	5.2–5.6	4.7	45
Sim(3)	2.53	8.4	4.71	10.4	3 ^{bi} /3.70 ^{mo}	0.6 ^{mo}	5.2–5.5	6.0	66

^a First ($r_{\text{Nd-O}_w}^{(1)}$) and second ($r_{\text{Nd-O}_w}^{(2)}$) maximum peaks of Nd–O_w RDFs (in Å). ^b Coordination number of the first ($\text{CN}_{\text{wat}}^{(1)}$) and the second ($\text{CN}_{\text{wat}}^{(2)}$) hydration shells. ^c First ($r_{\text{Nd-X}}^{(1)}$) and second ($r_{\text{Nd-X}}^{(2)}$) maximum peaks of Nd–X (X = Cl or N) RDFs (in Å). Superscripts bi and mo correspond to the bidentate and the monodentate nitrate conformations, respectively. ^d Number of anions in the first ($\text{CN}_{\text{A}}^{(1)}$) and the second ($\text{CN}_{\text{A}}^{(2)}$) hydration shells of Nd³⁺. Superscripts bi and mo correspond to the bidentate and the monodentate nitrate conformations, respectively. ^e Mean residence times of anions ($\text{MRT}_{\text{A}}^{(2)}$) in the Nd³⁺ second hydration shell (in ps).

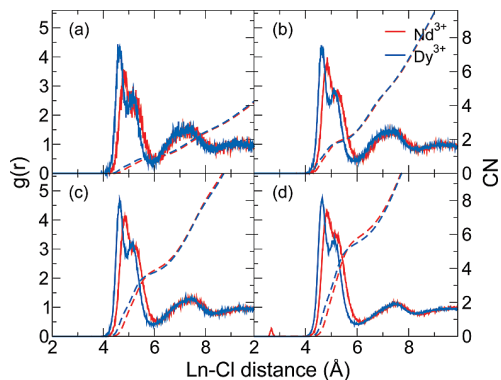


Figure 4. Ln–Cl radial distribution functions (solid lines) and coordination number (dashed lines) obtained for binary aqueous solutions of NdCl₃ (red) and DyCl₃ (blue) at different concentrations: (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 2.0, and (d) 3.0 mol kg⁻¹.

shell, without any modifications of the Ln–O_w distance (2.52 Å). Furthermore, from a dynamic point of view, NO₃⁻ exchange processes with water molecules have been observed at each concentration between the Nd³⁺ first and second coordination shells. As mentioned for highly diluted solutions, two nitrate anion binding modes are observed on the Nd–N RDFs (about 3 Å for the bidentate one and 3.7 Å for the monodentate one). However, very few bidentate conformations are observed (the integration of the RDFs for the bidentate conformation gives an average coordination number less than 0.1).

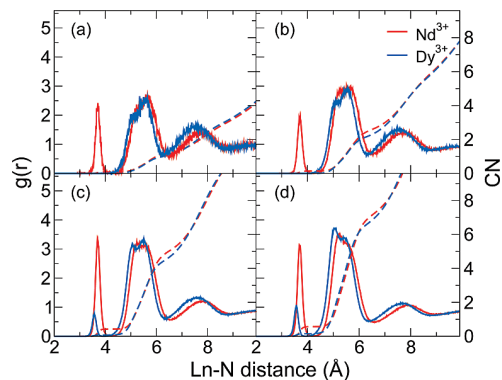


Figure 5. Ln–N radial distribution functions (solid lines) and coordination numbers (dashed lines) obtained for binary aqueous solutions of Nd(NO₃)₃ (red) and Dy(NO₃)₃ (blue) solutions at different concentrations: (a) 0.5, (b) 1.0, (c) 2.0, and (d) 3.0 mol kg⁻¹.

UV–visible experiments have been performed for a binary solution of Nd(NO₃)₃ and NdCl₃. Figure 6 compares the spectra obtained for these solutions to the spectrum of Nd³⁺ diluted in a HClO₄ solution. As previously observed for DyCl₃ binary salt solutions,¹⁴ even at high concentrations, there is no indication of inner-sphere complexation between Nd³⁺ and Cl⁻. However, for the binary Nd(NO₃)₃ solutions, the 574 and 732 nm transitions are modified (in terms of maximum absorption wavelength, fwhm, and molar extinction coefficient), showing the presence of nitrates in the Nd³⁺ first coordination sphere (Figure 7), in agreement with our MD simulations.

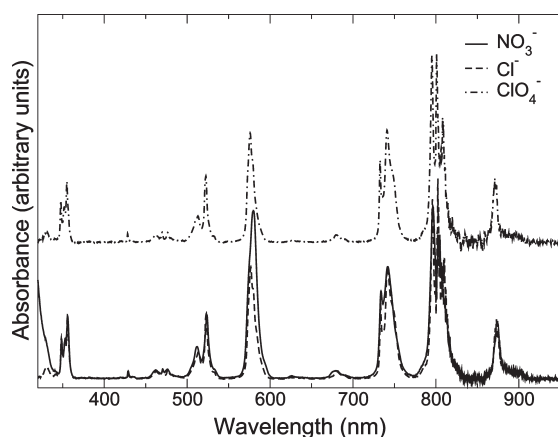


Figure 6. Normalized UV-visible/near-IR spectra: solutions of $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (2.7 mol kg^{-1} , solid line), NdCl_3 (3.1 mol kg^{-1} , dashed line), and $\text{Nd}(\text{ClO}_4)_3$ (dot dashed line). Assignments of the bands can be found in refs 84–86.

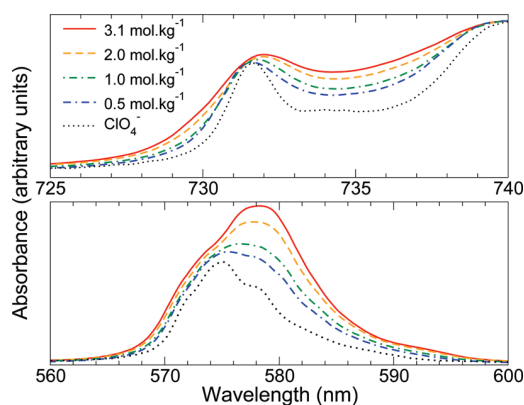


Figure 7. Normalized $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ UV-visible/near-IR spectra variation as a function of the concentration: 3.1 mol kg^{-1} (red), 2.0 mol kg^{-1} (orange), 1.0 mol kg^{-1} (green), and 0.5 mol kg^{-1} (blue), at 732 nm (top) and 574 nm (bottom). Nd^{3+} in HClO_4 medium UV-visible/near-IR spectrum (dots) is presented as a comparison. Assignments of the bands can be found in refs 84–86.

Dy³⁺ Salts. As observed for the Nd^{3+} perchlorate and chloride salts, these anions have no influence on the Dy^{3+} first coordination shell (Table 4). The $\text{Dy}-\text{O}_\text{W}$ distance does not vary whatsoever the concentration of the binary solution (2.39 \AA) or the number of water molecules (8.0) in this shell.

Contrary to Nd^{3+} nitrate salt solutions, the first shell association between Dy^{3+} and nitrate anions is only observed above the concentration of 2.0 mol kg^{-1} , with about 0.1 NO_3^- per Dy^{3+} at 2.0 mol kg^{-1} and 0.2 at 3.0 mol kg^{-1} . As for Nd^{3+} , the presence of nitrate anions in the Dy^{3+} first coordination shell leads to a small decrease in the average number of water molecules in that shell (from 8 to 7.9) with no change in the $\text{Dy}-\text{O}_\text{W}$ distance (2.39 \AA). Moreover, the fact that only one peak (centered at 3.57 \AA) is observed in the $\text{Dy}-\text{N}$ RDFs (Figure 5) is consistent with the nitrate ions binding exclusively monodentate to Dy^{3+} , as already mentioned for highly diluted solutions. However, even for the two highest concentrations, the calculated number of nitrate anions in the Dy^{3+} first coordination remains very small compared to what was observed for Nd^{3+} .

Concerning the UV-visible experiments, the $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$ spectrum analysis at a high concentration (2.7 mol kg^{-1}) and its comparison to the $\text{Dy}(\text{ClO}_4)_3-\text{HClO}_4$ solution spectrum show that the band properties are not modified. The similarity of the spectra indicates that nitrate ions do not form inner-sphere complexes with Dy^{3+} , even at high concentrations (Supporting Information Figure S2). The same observation was made for DyCl_3 in a previous work.¹⁴

3.2.2. Structural Properties of the Lanthanide Second Coordination Shells. Nd^{3+} Salts. For the three anions (perchlorate, chloride, and nitrates), the structural properties are very similar. Although the $\text{Nd}-\text{O}_\text{W}$ distance does not vary much as a function of the concentration in this shell, the number of water molecules decreases, going from about 20 to 10 . This decrease is due to the increasing number of anions in that shell, going from 0.1 to 8 , depending on the anion (Table 3). Note that the $\text{Nd}-\text{O}_\text{W}$ distances calculated in the second coordination shell for the three anions ($4.68\text{--}4.73 \text{ \AA}$) are almost the same as the one calculated in pure liquid water (4.73 \AA), pointing out the weak influence of anions on the water molecule structure in the Nd^{3+} second coordination shell.

However, contrary to perchlorates, $\text{Nd}-\text{Cl}$ RDFs reveal that at each concentration two peaks can be distinguished in the second coordination shell (Figure 4). These two peaks correspond to two different positions of chloride ions in this shell, which are hydrogen-bonded to the water molecules in the Nd^{3+} first coordination shell. At $4.78\text{--}4.79 \text{ \AA}$, the chloride anion forms two H bonds with two different water molecules of the first coordination shell, namely, “ $2\text{H}_\text{W}-1\text{Cl}$ ” (Figure 8c₁), whereas, at $5.25\text{--}5.29 \text{ \AA}$, Cl^- forms only one H bond with one water molecule of the first coordination shell, namely, “ $1\text{H}_\text{W}-1\text{Cl}$ ” (Figure 8c₂).

For $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ salts, a broad peak is observed on the $\text{Nd}-\text{N}$ RDFs, corresponding to the second coordination shell (Figure 5). This peak has been attributed to different orientations of nitrate anions in the second coordination shell. As observed for chloride, the location of nitrate in the second coordination shell depends on the number of oxygens of the nitrate anion involved in H bonds with Ln^{3+} first coordination shell water molecules. One nitrate oxygen makes (i) one H bond with one water molecule belonging to the Nd^{3+} first coordination shell (“ $1\text{H}_\text{W}-1\text{O}_\text{N}$ ”; Figure 9c₃), (ii) two H bonds with two different water molecules being in the Nd^{3+} first coordination shell (“ $2\text{H}_\text{W}-1\text{O}_\text{N}$ ”; Figure 9c₂). We also observed two nitrate oxygens making two H bonds with two different water molecules being in the Nd^{3+} first coordination shell (“ $2\text{H}_\text{W}-2\text{O}_\text{N}$ ”; Figure 9c₁). Note that the splitting (in two peaks), observed for nitrates and chlorides and not for perchlorates, points out a weaker H-bonding with perchlorate anions than with nitrate and chloride anions, confirming the spectator role of perchlorate anions.

Dy³⁺ Salts. As already observed for Nd^{3+} salts, increasing the concentration of the binary solutions leads to the increase of the number of anions in the Dy^{3+} second coordination shell. Structures obtained for Dy^{3+} perchlorate, chloride, and nitrate salts are almost the same. Indeed, for the three types of salts, the number of water molecules decreases as the number of anions increases in the second coordination shell, from 20 to about 10 .

Table 4. Hydration Properties of Dy³⁺ in Aqueous Solution at Room Temperature

Dy(ClO ₄) ₃									
	$r_{\text{Dy-O}_w}^{(1)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(1)b}$	$r_{\text{Dy-O}_w}^{(2)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(2)b}$	$r_{\text{Dy-Cl}}^{(1)c}$	$\text{CN}_{\text{PER}}^{(1)d}$	$r_{\text{Dy-Cl}}^{(2)c}$	$\text{CN}_{\text{PER}}^{(2)d}$	$\text{MRT}_{\text{PER}}^{(2)e}$
Sim(D)	2.39	8.0	4.59	18.1					
Sim(0.5)	2.39	8.0	4.58	17.0			5.68	0.6	12
Sim(1)	2.39	8.0	4.57	15.8			5.61	1.6	14
Sim(2)	2.39	8.0	4.55	13.0			5.46	4.0	21
Sim(3)	2.39	8.0	4.53	9.9			5.33	6.7	34
DyCl ₃									
	$r_{\text{Dy-O}_w}^{(1)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(1)b}$	$r_{\text{Dy-O}_w}^{(2)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(2)b}$	$r_{\text{Dy-Cl}}^{(1)c}$	$\text{CN}_{\text{Cl}}^{(1)d}$	$r_{\text{Dy-Cl}}^{(2)c}$	$\text{CN}_{\text{Cl}}^{(2)d}$	$\text{MRT}_{\text{Cl}}^{(2)e}$
Sim(D)	2.39	8.0	4.59	17.8			4.6–4.8	0.1	29
Sim(0.5)	2.39	8.0	4.59	16.0			4.90	1.0	45
Sim(1)	2.39	8.0	4.59	15.4			4.89	1.9	42
Sim(2)	2.39	8.0	4.59	13.2			4.89	3.8	54
Sim(3)	2.39	8.0	4.60	11.2			4.90	5.6	71
Dy(NO ₃) ₃									
	$r_{\text{Dy-O}_w}^{(1)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(1)b}$	$r_{\text{Dy-O}_w}^{(2)a}$	$\text{CN}_{\text{wat}}^{(2)b}$	$r_{\text{Dy-N}}^{(1)c}$	$\text{CN}_{\text{NIT}}^{(1)d}$	$r_{\text{Dy-N}}^{(2)c}$	$\text{CN}_{\text{NIT}}^{(2)d}$	$\text{MRT}_{\text{NIT}}^{(2)e}$
Sim(D)	2.39	8.0	4.58	19.9			5.0–5.5	0.2	60
Sim(0.5)	2.39	8.0	4.58	16.4			5.0–5.6	1.0	30
Sim(1)	2.39	8.0	4.57	15.0			5.0–5.5	2.2	33
Sim(2)	2.39	7.9	4.56	12.6	3.57 ^{mo}	0.1 ^{mo}	5.0–5.5	4.4	47
Sim(3)	2.39	7.9	4.55	9.8	3.57 ^{mo}	0.2 ^{mo}	5.0–5.5	6.6	67

^a First ($r_{\text{Dy-O}_w}^{(1)}$) and second ($r_{\text{Dy-O}_w}^{(2)}$) maximum peaks of Dy–O_w RDFs (in Å). ^b Coordination number of the first ($\text{CN}_{\text{wat}}^{(1)}$) and the second ($\text{CN}_{\text{wat}}^{(2)}$) hydration shells. ^c First ($r_{\text{Dy-X}}^{(1)}$) and second ($r_{\text{Dy-X}}^{(2)}$) maximum peaks of Dy–X (X = Cl or N) RDFs (in Å). Superscripts bi and mo correspond to the bidentate and the monodentate nitrate conformations, respectively. ^d Number of anions in the first ($\text{CN}_{\text{A}}^{(1)}$) and the second ($\text{CN}_{\text{A}}^{(2)}$) hydration shells of Dy³⁺. Superscripts bi and mo correspond to the bidentate and the monodentate nitrate conformations, respectively. ^e Mean residence times of anions ($\text{MRT}_{\text{A}}^{(2)}$) in the Dy³⁺ second hydration shell (in ps).

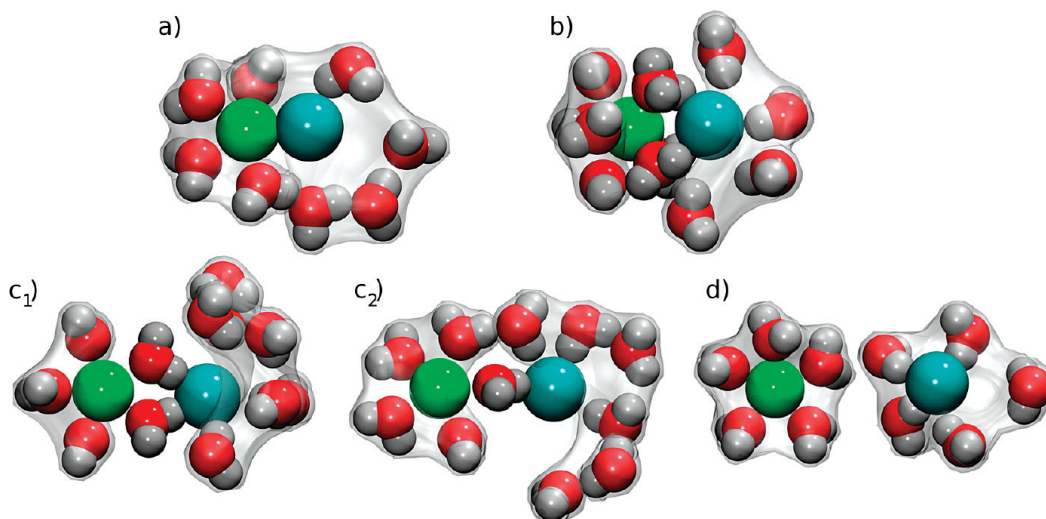


Figure 8. Characteristic locations of Cl[−] (blue) around Nd³⁺ (green) observed from the potential of mean force profile of Nd³⁺–Cl[−] in water (Figure 10): (a) in the first coordination shell (2.68 Å), (b) at the first maximum (3.35 Å), (c₁ and c₂) in the second coordination shell (4.74 and 5.32 Å), and (d) in the third coordination shell (7.67 Å).

For clarity reasons, the snapshots are represented like 2D snapshots. Therefore, only significant water molecules are represented.

For the chloride salts, the two positions of chloride in the second coordination shell are also observed: the “2H_w–1Cl” conformation is located at 4.64–4.65 Å and the “1H_w–1Cl” one at 5.10–5.12 Å.

For Dy(NO₃)₃, as for Nd³⁺, the Dy–N RDFs show also a broad peak describing the second coordination shell (Figure 5) and corresponding to the three previously

mentioned conformations of nitrates in the Ln³⁺ second coordination shell.

4. Discussions

The influence of the concentration of binary lanthanide salt solutions on the structural properties of Nd³⁺ and Dy³⁺ in aqueous solutions has been studied. We highlight

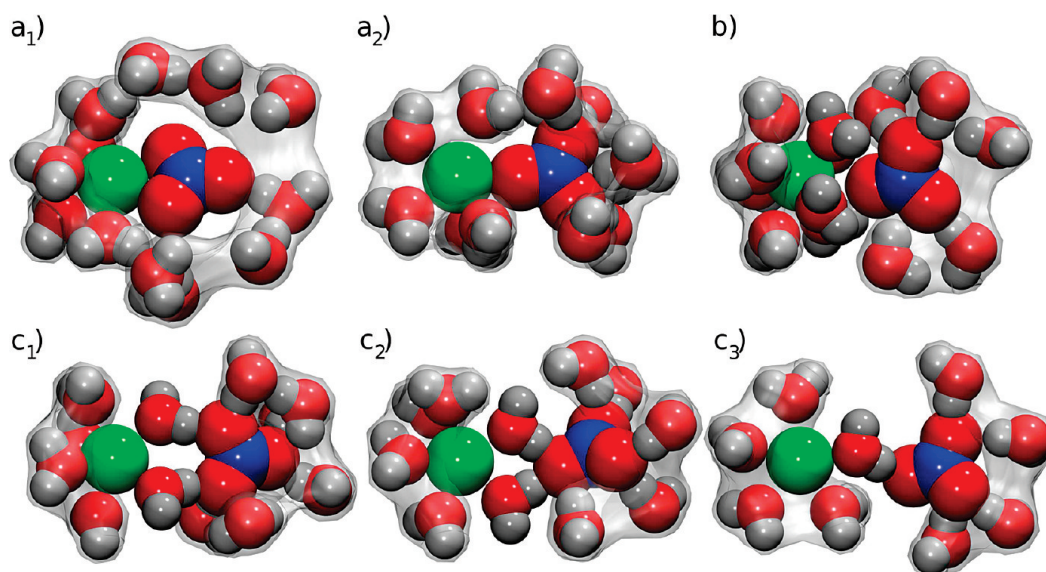


Figure 9. Characteristic locations of NO_3^- around Nd^{3+} (green) observed from the potential of mean force profile of $\text{Nd}^{3+}-\text{NO}_3^-$ in water (Figure 11): (a_1 and a_2) in the first coordination shell (3.01 and 3.70 Å), (b) at the first maximum (4.20 Å), (c_1 , c_2 , and c_3) in the second coordination shell (5.05, 5.40, and 5.75 Å, respectively).

For clarity reasons, the snapshots are represented like 2D snapshots. Therefore, only significant water molecules are represented.

differences and similarities in their first and second coordination shell structural properties.

Independently of the concentration, in the present MD simulations, no first shell association is observed between the Ln^{3+} ions and the chloride/perchlorate anions, which is in agreement with UV visible experiments. However, nitrate anions are observed in the Dy^{3+} first coordination shell above 2.0 mol kg^{-1} , and for all simulated solutions (from 0.5 mol kg^{-1} to 3.0 mol kg^{-1}) in the case of Nd^{3+} . The presence and increase of the first shell association between Nd^{3+} and nitrate, observed from MD simulations, are in good agreement with the UV visible results. For Dy^{3+} , the very weak first shell association with nitrate anions observed from the MD simulations is in a reasonable agreement with the UV visible experiments, indicating a negligible or very weak inner-sphere association with nitrate anions. The weaker first shell association between Dy^{3+} and nitrate can be explained by the total number of water molecules present in solution. Indeed, Dy^{3+} needs less water molecules than Nd^{3+} to complete its first hydration shells (the first and the second one). As the number of water molecules per lanthanide, at the highest concentration (3 mol kg^{-1}), is small (18.5), we may suppose that the competition between the nitrate hydration and the Ln^{3+} hydration is weaker in the case of Dy^{3+} than in that of Nd^{3+} . Thus, the number of water molecules in solution is almost sufficient to hydrate Dy^{3+} ions and nitrates, whereas that is not the case for Nd^{3+} , and consequently some nitrate anions enter the Nd^{3+} first coordination shell. The Nd^{3+} and Dy^{3+} first coordination shell structural properties allow then a highlighting of (i) the stronger affinity of nitrate anions toward Ln^{3+} ions compared to perchlorate and chloride anions and (ii) a stronger affinity of nitrates for Nd^{3+} than for Dy^{3+} , in agreement with experimental values of nitrate association constants determined by microcalorimetry,⁴³ extraction,⁴⁴ and the present UV visible study.

Looking at the Ln^{3+} second coordination shell structures, almost the same anion behaviors are observed, that is, an increase in the number of anions in the second coordination

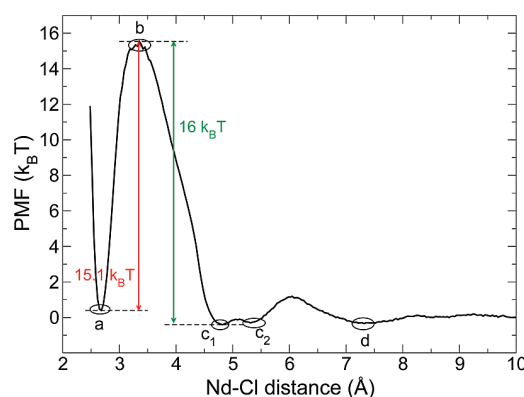


Figure 10. Potential of mean force profile of $\text{Nd}^{3+}-\text{Cl}^-$ in water and characteristic locations of Cl^- (Figure 8).

shell as a function of the concentration leading to a decrease in the number of water molecules in this shell without any change in the $\text{Ln}-\text{O}_W^{(2)}$ distance.

In order to cast light on the dissociation/association processes of these salts, some umbrella-sampling molecular dynamics simulations have been performed for $\text{Nd}^{3+}-\text{Cl}^-$ and $\text{Nd}^{3+}-\text{NO}_3^-$ ion pairs in aqueous solution. These simulations allow the construction of free energy PMF profiles and a correlation of these profiles with corresponding geometries. These PMFs could be used to evaluate ion pair association constants, but it would be difficult to relate them with pairing at a high concentration, since they are calculated at high dilution. The PMF issuings, reported in Figures 10 and 11, for $\text{Nd}^{3+}-\text{Cl}^-$ and $\text{Nd}^{3+}-\text{NO}_3^-$, respectively, clearly show the different behaviors of these two anions toward Nd^{3+} in aqueous solution.

For a chloride anion to move from the first to second coordination shell of Nd^{3+} , it requires crossing a 15.1 $k_B T$ barrier (Figure 10), whereas for a nitrate ion, this barrier is only 4.8 $k_B T$ (Figure 11). This difference may explain why the total dissociation was not observed in our simulation time

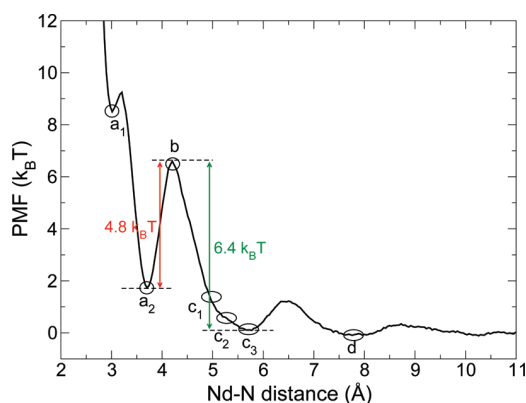


Figure 11. Potential of mean force profile of Nd^{3+} – NO_3^- in water and characteristic locations of NO_3^- (Figure 9). Note that the (d) location looks like the (d) one obtained for Cl^- (Figure 8).

range (2 ns) for NdCl_3 first-shell-associated salts. The reverse transition (from the second to its first coordination shell) presents also an important difference between both anions: $16 k_B T$ is needed for a chloride ion to enter the Nd^{3+} first coordination shell, while only $6.4 k_B T$ is sufficient for a nitrate anion.

The Nd^{3+} – Cl^- PMF profile shows that, for a chloride ion to enter the first coordination shell of Nd^{3+} , it must first move from a 1H_W – 1Cl conformation to that of a 2H_W – 1Cl (Figure 8c₁ and c₂). The latter conformation precludes the entrance into the Nd^{3+} first shell by stabilizing and moving closer the two water molecules located between the anion and the cation in the 2H_W – 1Cl conformation ($d_{\text{O}_W-\text{O}_W} = 2.8$ and 3 \AA for the 2H_W and 1H_W , respectively). For this transition of Cl^- from the second to the first cation shell, the energy barrier to cross is therefore more important than for NO_3^- . A conformational analysis for the identical nitrate ion transition shows that NO_3^- uses a series of energetically closed intermediate conformations to enter into the Nd^{3+} first shell. The geometry of that anion allows it to rotate around its central nitrogen in order to adopt successively the 1H_W – 1O_N or 2H_W – 2O_N conformation in the second shell, permitting a concomitant approach in the cation first shell (Figure 9c₁ and c₂). Furthermore, contrary to what is observed for Cl^- , this approach also involves an opening of the water molecules “sandwiched” between the two ions ($d_{\text{O}_W-\text{O}_W} = 2.9$ and 3.1 \AA for the 2H_W – 1O_N and 2H_W – 2O_N , respectively). These exchange processes using multiple intermediate conformations explain why, in the case of NO_3^- , the energy barriers are smaller than for Cl^- .

As mentioned above, the nitrate ion can adopt two different coordination modes as it binds to a Ln^{3+} ion: bidentate or monodentate. Although, in solid nitrate compounds of Ln^{3+} , the nitrate anion is mainly bidentate,^{82,83} its coordination mode has been the subject of controversial interpretations in aqueous solutions.^{40,45,48} Indeed, Yaita et al. suggest, from EXAFS spectroscopy, a bidentate nitrate

coordination for almost the entire series of Ln^{3+} ions (from Nd^{3+} to Lu^{3+}), but these results were obtained for a very high concentration of HNO_3 (13 mol L^{-1}).⁴⁰ Recently, Rao and Tian have also proposed a bidentate nitrate coordination through the Ln^{3+} series from luminescence spectroscopy.⁴⁵ On the other hand, Dobler et al. showed, from quantum calculations and MD simulations without explicit polarization, that the monodentate and bidentate coordinations become energetically similar, when the first coordination shell is saturated with water molecules.⁴⁸ They also pointed out a preference for the monodentate coordination mode when going to the end of the lanthanide series. Simulation of the monocomplex $\text{Nd}(\text{NO}_3)_2^{2+}$ has been performed in water in order to probe the nitrate anion coordination (mono- or bidentate) mode with Nd^{3+} when there is only one nitrate ion in Nd^{3+} first coordination shell. In this 2 ns simulation, the nitrate anion coordinates Nd^{3+} only in a monodentate fashion (over about 400 ps) and then dissociates. The average number of water molecules in the Nd^{3+} first coordination is 7.8 when (monodentate) NO_3^- is located in the first shell and 8.8 when it is not. This means that a monodentate nitrate substitutes one water molecule. The Nd^{3+} – NO_3^- PMF profile calculated here allows discriminating, within our model, in favor of the monodentate coordination mode (a₂ in Figure 9), which is $7.6 k_B T$ lower in energy than the bidentate one (a₁ in Figure 9), with a very small energy barrier between the two.

From Nd^{3+} – Cl^- and Nd^{3+} – NO_3^- PMFs, we observe that chloride and nitrate inner-sphere binding is energetically similar. The energy differences between the first and the second coordination shell states are in fact equivalent for both anions ($0.9 k_B T$ for Cl^- vs $1.6 k_B T$ for NO_3^-). From a kinetic point of view, these PMFs clearly point out slower dissociation/association processes for chloride than nitrate, since the barrier energy is 1.5–2 times higher for Cl^- than NO_3^- . On the other hand, for these three salts, evolutions of the structural characteristics with the increase of the concentration clearly show a stronger affinity of nitrates toward the two other anions for both Ln^{3+} cations. The affinity difference between chloride and perchlorate ions is more difficult to highlight; even in the case of Cl^- anions, some are found in the Nd^{3+} first coordination shell at the highest concentration (3.0 mol kg^{-1} , see Table 3). Nevertheless, we must remember that the strongest affinity involved in aqueous solution is the one with water molecules. Indeed, in all of the studied solutions, very little first shell association is observed, and although we observed a competition between the three studied anions, the strongest is the one with the water molecules.

Furthermore, for each of the three salts, our calculations point out a stronger affinity of the anions for Nd^{3+} above Dy^{3+} . Indeed, (i) there are always more nitrate anions in the Nd^{3+} first coordination sphere, (ii) chloride anions are present in the Nd^{3+} first coordination shell at the highest concentration, whereas none are in Dy^{3+} one, and (iii) some ClO_4^- 's locate in the Nd^{3+} second coordination shell from the highly diluted solution, whereas they are observed only above 0.5 L for Dy^{3+} .

5. Conclusions and Outlook

In this paper, we have presented a molecular dynamics study of concentrated binary aqueous solutions of lanthanide

(82) Rogers, R. D.; Rollins, A. N. *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *230*, 177–183.

(83) Lees, A. M.; Kresinski, R. A.; Platt, A. W. *Inorg. Chim. Acta* **2006**, *359*, 1329–1334.

(84) Carnall, W. T.; Goodman, G. L.; Rajnak, K.; Rana, R. S. *J. Chem. Phys.* **1989**, *90*, 3443–3457.

(85) Binnemans, K.; Gorlett-Warland, D. *Chem. Phys. Lett.* **1995**, *235*, 163–174.

(86) Peijzel, P.; Meijerink, A.; Wegh, R.; Reid, M.; Burdick, G. *J. Solid State Chem.* **2005**, *178*, 448–453.

salts (Nd^{3+} and Dy^{3+} perchlorate, chloride, and nitrate). From MD simulations, we highlight the strong affinity of nitrate anions for Ln^{3+} ions, compared to perchlorate and chloride anions, since only nitrate anions are observed in the Ln^{3+} first hydration shell. This was confirmed by UV–visible experiments. Indeed, UV–visible experiments highlight an increase of the inner-sphere association between Nd^{3+} and nitrate anions as a function of the concentration of the binary solution, whereas for perchlorate and chloride lanthanide salts, and dysprosium nitrate salts, no first shell association is observed. Nd^{3+} – Cl^- and Nd^{3+} – NO_3^- ion pair PMF calculations in aqueous solutions did not provide a clear answer on the chloride and nitrate affinity difference toward Nd^{3+} . Indeed, although from a kinetic point of view the inner-sphere association of Cl^- ($16 k_{\text{B}}T$) is less favorable than the monodentate NO_3^- one ($6.4 k_{\text{B}}T$), from a thermodynamic point of view, both are similar, within the PMF calculation uncertainty. However, since very little first shell association is observed between Nd^{3+} and Cl^- from MD simulations at 3.0 mol kg^{-1} , we may suppose that Cl^- has a slightly stronger affinity than ClO_4^- . Thanks to the nitrate first shell association, we also show that the affinity of the studied anions for the Nd^{3+} is stronger than for Dy^{3+} , in good

agreement with experimental values of complexation constants.^{43,44}

As we now have a better representation of concentrated binary aqueous solutions of lanthanide salts, the next step is a better description of such solutions in contact with organic solutions, like octanol solutions, in an attempt to better understand the solvation phenomena involved in the liquid–liquid extraction. Another direction is also the coupling between MD simulations and a thermodynamic model, like BIMSA, to improve the correlation between thermodynamics parameters (association constants, activity coefficients, etc.) and microscopic features (structures and dynamics), as previously done on DyCl_3 .¹⁴

Acknowledgment. This work was supported by the “Agence Nationale pour la Recherche” AMPLI (Approche Multi-échelle du Partage de solutés entre phases LIquides). We are grateful to Mireille Guigue for her help in UV–visible experiments.

Supporting Information Available: Tables S1 and S2 and Figures S1 and S2. This material is available free of charge via the Internet at <http://pubs.acs.org>.

Accounting for adsorption and desorption in lattice Boltzmann simulations

Maximilien Levesque,^{1,2,3,*} Magali Duvail,^{1,2,4} Ignacio Pagonabarraga,⁵ Daan Frenkel,⁶ and Benjamin Rotenberg^{1,2}

¹UPMC Univ Paris 06, UMR 7195, PECSA, F-75005, Paris, France

²CNRS, UMR 7195, PECSA, F-75005, Paris, France

³Department of Materials, University of Oxford, Parks Road, Oxford OX1 3PH, United Kingdom

⁴Institut de Chimie Séparative de Marcoule, UMR 5257, CEA-CNRS-Université Montpellier 2-ENSCM, Site de Marcoule, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

⁵Departament de Física Fonamental, Universitat de Barcelona, 08028 Barcelona, Spain

⁶Department of Chemistry, University of Cambridge, Lensfield Road, Cambridge CB2 1EW, United Kingdom

(Received 29 January 2013; published 19 July 2013)

We report a Lattice-Boltzmann scheme that accounts for adsorption and desorption in the calculation of mesoscale dynamical properties of tracers in media of arbitrary complexity. Lattice Boltzmann simulations made it possible to solve numerically the coupled Navier-Stokes equations of fluid dynamics and Nernst-Planck equations of electrokinetics in complex, heterogeneous media. With the moment propagation scheme, it became possible to extract the effective diffusion and dispersion coefficients of tracers, or solutes, of any charge, e.g., in porous media. Nevertheless, the dynamical properties of tracers depend on the tracer-surface affinity, which is not purely electrostatic and also includes a species-specific contribution. In order to capture this important feature, we introduce specific adsorption and desorption processes in a lattice Boltzmann scheme through a modified moment propagation algorithm, in which tracers may adsorb and desorb from surfaces through kinetic reaction rates. The method is validated on exact results for pure diffusion and diffusion-advection in Poiseuille flows in a simple geometry. We finally illustrate the importance of taking such processes into account in the time-dependent diffusion coefficient in a more complex porous medium.

DOI: [10.1103/PhysRevE.88.013308](https://doi.org/10.1103/PhysRevE.88.013308)

PACS number(s): 47.11.-j, 47.55.dr, 47.56.+r, 47.61.-k

I. INTRODUCTION

The dynamical properties of fluids in heterogeneous materials offer a great challenge and have implications in many technological and environmental contexts. Inherently multiscale in time and space, mesoscale properties such as the diffusion or dispersion coefficient reflect the nano- to microscopic geometry of the media and the interatomic interactions between flowing particles, or tracers, and surface atoms. Experimentally, information about the microstructure of porous media can be extracted from diffusion measurements by pulsed gradient spin echo nuclear magnetic resonance (PGSE-NMR) [1–3]. At short times, the dynamics of a pulse of tracers is connected to the geometry of the porous medium at the pore scale. At longer times, macroscale properties such as porosity and tortuosity come into play. Theoretically, stochastic approaches have been an important support to the understanding of the underlying phenomena [2–4] and have been used recently to show that adsorption and desorption processes may strongly modify the short and long time dynamics of the tracers [5,6].

In numerous, if not all, practical situations involving particle diffusion and advection, the carrier fluid is in contact with confining walls where adsorption may occur. These processes depend on the chemical nature of the solute, which explains why particles with the same charge may diffuse in the same medium with different effective diffusion coefficients. This species-dependent affinity is at the heart of all chromatographic techniques used in analytic and separation chemistry [7]. It also plays a crucial role in the dissemination

of toxic or radioactive pollutants in the environment and, conversely, in remediation strategies. Recently, the great interest in nanofluidic devices and in the transport in heterogeneous porous media has also raised the issue of the relevance of models which do not take into account these sorption processes. Moreover, it was recently shown that stochastic resonance between these processes and some external field may be of practical importance, e.g., for molecular sorting [5,8].

At the mesoscale, the dynamics of particles in a fluid can be described by the continuity equation

$$\partial_t \rho(\mathbf{r}, t) = -\nabla \cdot \mathbf{J}(\mathbf{r}, t), \quad (1)$$

where $\rho(\mathbf{r}, t)$ is the one-particle density at position \mathbf{r} and time t , $\partial_t \equiv \partial/\partial t$, and \mathbf{J} is the particle flux, which is a function of the velocity field of the carrier fluid, the bulk diffusion coefficient D_b of the particles, and, if any, their charge and the local electric field arising from their environment. If adsorption is taken into account, solid-liquid interfaces located at \mathbf{r} have a surface concentration $\Gamma(\mathbf{r}, t)$ (length⁻²) that evolves with time according to

$$\partial_t \Gamma(\mathbf{r}, t) = -k_d \Gamma(\mathbf{r}, t) + k_a \rho(\mathbf{r}, t), \quad (2)$$

where k_a (length time⁻¹) and k_d (time⁻¹) are kinetic adsorption and desorption rates. For molecules, the rates can vary widely. As an example, the dissociation rate of DNA double strands on a surface grafted with single-strand DNA ranges from 10⁻⁵ to 10⁻³ s⁻¹ for a few tens of base pairs [9]. Their adsorption rate can be adjusted by changing the grafting density. Finally, we assume that the tracers (the solutes) neither diffuse into the solid phase (even though that process can easily be accounted for using our algorithm) nor dissolve the surfaces [10].

*maximilien.levesque@gmail.com

The time-dependent diffusion coefficient $D(t)$ and the dispersion coefficient K of the tracers can be investigated by following the spreading of a tracer pulse in the fluid. This would amount to solving Eqs. (1) and (2), e.g., with a finite element method, for all possible initial conditions, which is computationally intractable for complex systems such as heterogeneous porous media. An alternative is to deduce K and $D(t)$ from the tracer velocity autocorrelation function (VACF) following [11–14]

$$D_\gamma(t) = \int_0^t Z_\gamma(t') dt', \quad (3)$$

$$K_\gamma = \int_0^\infty [Z_\gamma(t) - Z_\gamma(\infty)] dt, \quad (4)$$

where the VACF in the direction $\gamma \in \{x, y, z\}$ is

$$Z_\gamma(t) = \langle v_\gamma(0) v_\gamma(t) \rangle. \quad (5)$$

At long times $Z_\gamma(\infty) = \bar{v}_\gamma^2$, with \bar{v}_γ being the average velocity of the flow. The issue of averaging over initial conditions in Eq. (5) can be handled elegantly and efficiently using the moment propagation method [12,15,16], which was recently extended to charged tracers [14,17–21].

In order to compute the VACF of the tracers from Eq. (5), one has to keep track of their velocity. For this purpose, we use the underlying dynamics of the fluid given by Eq. (1), which does not rely on the velocity of individual particles but on the one-particle solvent density. Moreover, the simulation of heterogeneous multiscale media requires a numerically efficient method. The lattice Boltzmann (LB) method [22–28] offers a convenient framework to deal with such situations. In the LB approach, the fundamental quantity is a one-particle velocity distribution function $f_i(\mathbf{r}, t)$ that describes the density of particles with velocity \mathbf{c}_i , typically discretized over 19 values for three-dimensional LB, at a node \mathbf{r} , either fluid or solid, of a lattice of spacing Δx and at a time t discretized by steps of Δt . The dynamics of the fluid are governed by transition probabilities of a particle moving in the fluid from one node to the neighboring ones:

$$f_i(\mathbf{r} + \mathbf{c}_i \Delta t, t + \Delta t) = f_i(\mathbf{r}, t) + \Delta_i(\mathbf{r}, t), \quad (6)$$

where Δ_i , the so-called collision operator, is the change in f_i due to collisions at lattice nodes. This LB equation recovers the fluid dynamics of a liquid, and the moments of the distribution function are related to the relevant hydrodynamic variables. The reader is referred to Refs. [26] and [28] for reviews of the method.

II. ALGORITHM

In order to compute the dynamical properties of tracers evolving in a fluid described by the LB algorithm, i.e., to solve Eqs. (3)–(5), we use the moment propagation (MP) method [11,12]. Other methods could have been used, such as the numerical resolution of the macroscopic equations or Brownian dynamics to simulate the random walk of tracers biased by the LB flow [29]. The latter method has often been successfully used, e.g., by Boek and Venturoli [30]. Nevertheless, the MP method offers many advantages. First, MP relies on the same ground as LB. It is based on the propagation of a position and velocity distribution function [12,15], therefore

offering an elegant unified approach. Second, MP allows for the propagation of *any* moment of the distribution function $f_i(\mathbf{r}, t)$, which offers great opportunities. For example, Lowe *et al.* exploited these higher moments to compute self-dynamic structure factors [31]. The LB-MP method has been thoroughly validated by Merks for low Péclet and Reynolds numbers [16].

In the moment propagation algorithm, any quantity $P(\mathbf{r}, t)$ can be propagated between fluid nodes. This quantity will be modified by adsorption and desorption processes. In their absence, $P(\mathbf{r}, t + \Delta t) = P^*(\mathbf{r}, t + \Delta t)$, with

$$P^*(\mathbf{r}, t + \Delta t) = \sum_i [P(\mathbf{r} - \mathbf{c}_i \Delta t, t) p_i(\mathbf{r} - \mathbf{c}_i \Delta t, t)] + P(\mathbf{r}, t) \left(1 - \sum_i p_i(\mathbf{r}, t) \right), \quad (7)$$

where the first sum runs over all discrete velocities connecting adjacent nodes. The probability of leaving node \mathbf{r} along the direction \mathbf{c}_i is denoted $p_i(\mathbf{r}, t)$. The last term in Eq. (7) represents the fraction of particles that did not move from \mathbf{r} at the previous time step. The expression for p_i , which is central in the algorithm, depends on the nature of the tracers. It is given by

$$p_i(\mathbf{r}, t) = \frac{f_i(\mathbf{r}, t)}{\rho(\mathbf{r}, t)} - \omega_i + \frac{\omega_i \lambda}{2} Q, \quad (8)$$

where the first two terms account for advection and are obtained by coupling the tracer dynamics to that of the fluid evolving according to the LB scheme. The weights ω_i are constants depending upon the underlying LB lattice. The last term describes diffusive mass transfers. The dimensionless parameter λ determines the bulk diffusion coefficient $D_b = \lambda c_s^2 \Delta t / 4$, with $c_s = \sqrt{k_B T / m}$ being the sound velocity in the fluid. It also determines the mobility of tracers under the influence of chemical potential gradients (including the electrostatic contribution), which are accounted for in the Q term as described in Ref. [17]. For neutral tracers, $Q = 1$.

We now introduce a propagation scheme to account for adsorption and desorption at the solid-liquid interface. While Eq. (7) still holds for nodes \mathbf{r} which are in the fluid but not at the interface, for the fluid interfacial nodes we define a propagated quantity $P_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t)$ associated with adsorbed particles:

$$P_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t + \Delta t) = P(\mathbf{r}, t) p_a + P_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t) (1 - p_d), \quad (9)$$

where $p_a = k_a \Delta t / \Delta x$ is the probability for a tracer lying at an interface to adsorb and $p_d = k_d \Delta t$ is the probability for an adsorbed, immobile tracer to desorb. There is no restriction in the definition of k_a and k_d , so that they may depend on geometrical considerations and on the local tracer density. Finally, the evolution of the propagated quantity associated with free tracers now includes a term accounting for the desorption of adsorbed particles:

$$P(\mathbf{r}, t + \Delta t) = P^*(\mathbf{r}, t + \Delta t) + P_{\text{ads}}(\mathbf{r}, t) p_d, \quad (10)$$

where P^* is still given by Eq. (7). In order to compute the VACF of the tracers, one propagates as P the probability to arrive at position \mathbf{r} at time t , weighted by the initial velocity of tracers. Thus one needs to initialize, for each direction γ , a propagated quantity according to the Maxwell-Boltzmann

distribution. The Boltzmann weights for solid (\mathcal{S}), fluid (\mathcal{F}), and interfacial ($\mathcal{I} \subset \mathcal{F}$) nodes read

$$\begin{cases} 0 & \text{for } \mathbf{r} \in \mathcal{S}, \\ e^{-\beta\mu^{ex}(\mathbf{r})}/\mathcal{Z} & \text{for } \mathbf{r} \in \mathcal{F} \setminus \mathcal{I}, \\ e^{-\beta\mu^{ex}(\mathbf{r})}(1 + e^{-\beta\Delta\mu^{ads}(\mathbf{r})})/\mathcal{Z} & \text{for } \mathbf{r} \in \mathcal{I}, \end{cases} \quad (11)$$

where $e^{-\beta\Delta\mu^{ads}(\mathbf{r})} = k_a/(k_d\Delta x)$ corresponds to the sorption free energy for interfacial tracers, $\beta \equiv 1/k_B T$, with k_B being the Boltzmann's constant and T being the temperature, and \mathcal{Z} is the partition function of the tracers. The excess chemical potential $\mu^{ex}(\mathbf{r})$ includes in the case of tracers with charge q a mean-field electrostatic contribution $q\psi(\mathbf{r})$ with ψ the local electrostatic potential. The VACF is then simply given as in the no sorption case [17] by

$$Z_\gamma(t) = \sum_{\mathbf{r}} P(\mathbf{r}, t) \left(\sum_i p_i(\mathbf{r}, t) c_{i\gamma} \right). \quad (12)$$

III. VALIDATION

In order to validate this scheme, we compare numerical results and exact theoretical solutions of Eqs. (1) and (2). This allows us to assess the validity of our method independently of experimental results. We consider the diffusion and dispersion of tracers in a slit pore, i.e., between two walls at positions $x = 0$ and $x = L$. The time-dependent diffusion coefficient $D(t)$ in the direction normal to the wall is given by [6]

$$\frac{D(t)}{D_b} = \frac{1}{(2k_a + k_d L)} \mathcal{L}^{-1} \left[\frac{k_d L}{\chi^2} - \frac{2k_d(k_d + s) \sinh \kappa}{\chi^3 [(k_d + s) \cosh \kappa + k_a \chi \sinh \kappa]} \right], \quad (13)$$

where s is the Laplace conjugate of time t , \mathcal{L}^{-1} is the inverse Laplace transform, $\chi = \sqrt{s/D_b}$, and $\kappa = \chi L/2$.

In Fig. 1, we compare the exact time-dependent diffusion coefficient $D(t)$ of Eq. (13) with the one extracted from

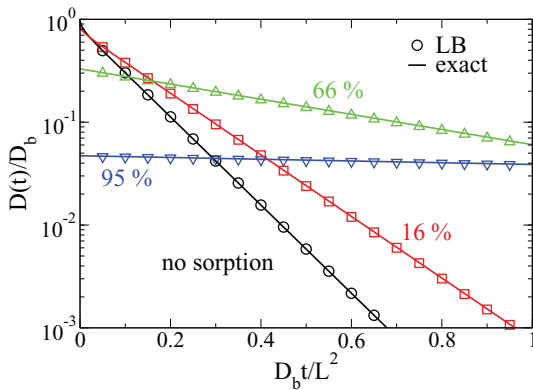


FIG. 1. (Color online) The time-dependent diffusion coefficient $D(t)$ normalized by the bulk diffusion coefficient D_b of neutral tracers in a slit pore, as extracted from lattice Boltzmann simulations using our scheme (symbols) and from the reference exact solution of Eq. (13) (lines). Several fractions of adsorbed tracers, or sorption strength, f_a , defined in Eq. (14), are presented: black circles, 0%; red squares, 16%; green upward triangles, 66%; and blue downward triangles, 95%.

lattice Boltzmann simulations for different sorption strength. This last quantity is defined by the fraction of adsorbed tracers. Unless otherwise stated, all simulations are performed within a slit pore of width $L = 100\Delta x$ and a bulk diffusion coefficient $D_b = 10^{-2}\Delta x^2/\Delta t$. These values are chosen very conservatively since the LB method is known to be efficient even in narrow slits (even for $L < 10\Delta x$) and for a wide range of magnitudes in the diffusion coefficients [16,25]. L and D_b therefore account for a negligible part of the difference with exact results. We can thus purposely assess the effect of the new algorithm only. In Fig. 1, we report time-dependent diffusion coefficients calculated by our method for a fixed sorption rate $k_a = 10^{-1}\Delta x/\Delta t$ and decreasing desorption rates $k_d\Delta t = 10^{-2}$, 10^{-3} , and 10^{-4} , resulting in an increasing fraction of adsorbed tracers f_a of approximately 16%, 66%, and 95%, respectively. This fraction is

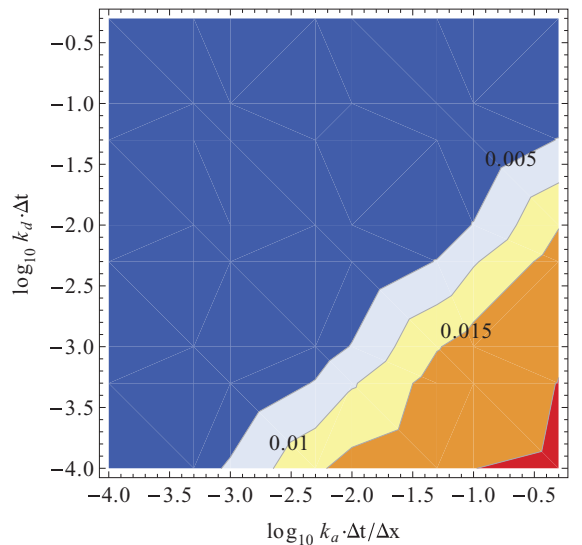
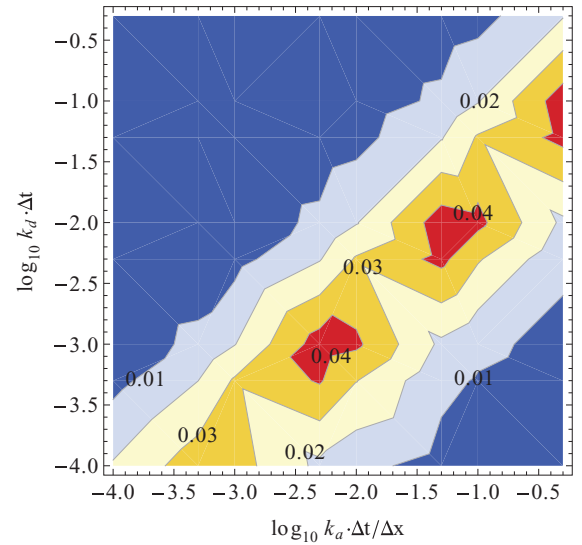


FIG. 2. (Color online) Contour plots of the relative error of our lattice Boltzmann scheme with respect to exact results, given by Eq. (13), on (top) the slope and (bottom) origin of the linear regression of the time-dependent diffusion coefficient of neutral tracers in a slit pore as a function of the adsorption and desorption rates k_a and k_d .

given by [6]

$$f_a = \left(1 + \frac{k_d L}{2k_a}\right)^{-1}. \quad (14)$$

Excellent agreement is found between exact solutions and our numerical results for all fractions of adsorbed tracers, i.e., for all ‘‘sorption strengths.’’

At the initial time, $D(t=0)$ is given by the fraction of mobile tracers. At intermediate times, sorption and desorption processes significantly decrease the slope of $D(t)$, as the partial immobilization at the surface slows down the exploration of the pore. We have shown recently that for this range of parameters, this slope is given by $k_d/(1 + k_a L/2D_b)$ [6]. In this illustration of diffusion between two walls, the confinement is total, so that for sufficiently long times, the effective diffusion coefficient tends to zero.

In order to quantify the error on $D(t)$ with respect to the exact result of Eq. (13), we plot in Fig. 2 the relative error on the slope and origin of the linear fit of $\log_{10} D(t)$ for long times, i.e., for $D_b t/L^2 > 0.5$, as a function of k_a and k_d . In the whole range of k_a and k_d , the relative errors on the slope and origin remain under 5% and 2%, respectively, which is highly satisfactory.

The effect of a pressure gradient has also been studied on the same system. The resulting Poiseuille flow induces Taylor-Aris dispersion [32,33] of the tracers with a dispersion coefficient K , which is known exactly in the presence of adsorption and desorption in the simple slit geometry [5]:

$$\frac{K}{D_b} = 1 + P_e^2 \left[\frac{102y^2 + 18y + 1}{210(1+2y)^3} + \frac{D_b}{L^2 k_d} \frac{2y}{(1+2y)^3} \right], \quad (15)$$

where $P_e = L\bar{v}/D_b$ is the Péclet number and $y = k_a/k_d L$.

In Fig. 3, we compare the dispersion coefficient as calculated by LB with the exact results of Eq. (15) for various sorption strengths as a function of the Péclet number. Adsorption significantly increases the dispersion, as it slows down part of the tracers. The agreement between our scheme

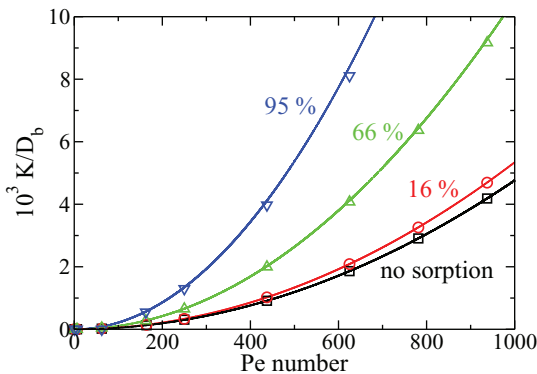


FIG. 3. (Color online) Dispersion coefficient of neutral tracers in a slit pore in the direction of the flux, normalized by the bulk diffusion coefficient, as a function of the Péclet number, as extracted from our lattice Boltzmann scheme (symbols) and from the exact results (lines). Several fractions of adsorbed tracers, or sorption strength, f_a , defined in Eq. (14), are presented: black squares, 0%; red circles, 16%; green upward triangles, 66%; and blue downward triangles, 95%.

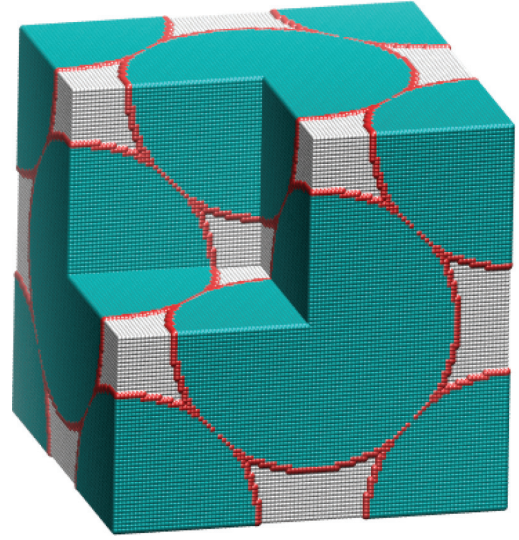


FIG. 4. (Color online) Perspective view of a unit cell of a fcc packing of spheres of lattice parameter $100\Delta x$. Solid nodes are colored in blue. Interfacial fluid nodes, where adsorption processes may occur, are colored in red. Noninterfacial fluid nodes are in white.

and the exact results is excellent, even for strong adsorption and Péclet numbers above 100.

As mentioned above, the time dependence of the diffusion coefficient is a signature of the intrinsic geometric properties of a porous medium. The simplest model of such media consists of a compact fcc lattice of spheres of radius R [34]. The porosity, i.e., the fraction of empty (or fluid) space, is $1 - \pi/(3\sqrt{2}) \approx 26\%$. The unit cell contains four octahedral cavities of radius $\approx 0.41R$ connected by eight smaller tetrahedral cavities of radius $\approx 0.22R$ by a small channels of radius $\approx 0.15R$. This fcc lattice is illustrated in Fig. 4 for a lattice parameter $L = 100\Delta x$.

We report the time-dependent diffusion coefficient for this model porous medium in Fig. 5. At $t=0$, the diffusion

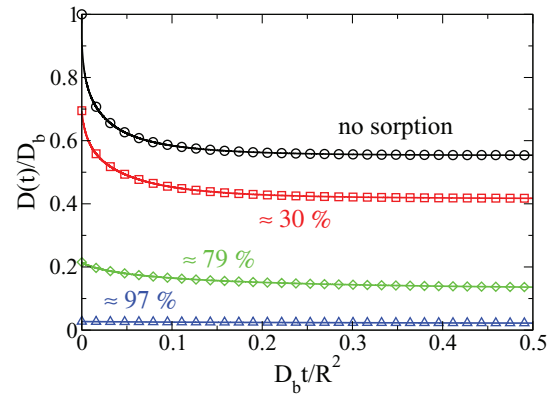


FIG. 5. (Color online) Diffusion coefficient $D(t)$ of a neutral tracer, normalized by the bulk diffusion coefficient D_b in the fcc packing of spheres with radius R illustrated in Fig. 4, as a function of the reduced time. Several fractions of adsorbed tracers, or sorption strength, f_a , defined in Eq. (14), are presented: black circles, 0%, i.e., without adsorption; red squares, 30%; green diamonds, 79%; and blue triangles, 97%.

coefficient is again given by the fraction of free particles times their bulk diffusion coefficient. After a reduced time $D_b t / R^2 = 0.5$, tracers have explored the whole porosity, and the diffusion coefficient tends toward the effective diffusion coefficient. The time dependence is strongly influenced by adsorption and desorption, as in the slit pore case. It is thus essential to consider these phenomena when interpreting experimental measurements of effective and time-dependent diffusion coefficients.

IV. CONCLUSION

In summary, we have proposed a scheme that accounts for adsorption and desorption in a generic lattice Boltzmann scheme, allowing for the calculation of mesoscale dynamical properties of tracers in media of arbitrary complexity. These processes are modeled by kinetic rates of adsorption and desorption taking place at interfacial, fluid nodes. The algorithm has been validated over a wide range of adsorption and desorption rates and Péclet numbers in the slit pore geometry where exact results are available. Finally, we have shown on a more complex porous medium that adsorption and desorption processes may not be neglected, as they strongly modify the short, intermediate, and long time behaviors of the diffusion coefficient as well as the dispersion coefficient. In turn, this demonstrates that neglecting interactions with the surface in the interpretation of $D(t)$ as a probe of the geometry of the porous medium, as measured experimentally, e.g., by PSGE-NMR, may lead to incorrect conclusions. This scheme may now be used in two ways. First, one could predict the effective diffusion coefficient in complex heterogeneous media for species with known adsorption and desorption rates

(from experiments or molecular simulations). Conversely, from reference measurements of the time-dependent diffusion coefficient in controlled geometries, one could extract the adsorption and desorption rates k_a and k_d . Moreover, in the case of diffusion in the solid stationary phase, the method would allow us to relate the relevant diffusion constant to the shape of the elution profile.

While the present method is very general and also applies in principle to the case of irreversible adsorption [$k_d = 0$, i.e., $p_d = 0$ in Eq. (10)], such a situation is of interest only outside of equilibrium. Indeed, in that case at equilibrium all the solute is adsorbed on the surface, and its VACF corresponds to the sorbed species only. The propagation scheme [Eqs. (7)–(10)] could nevertheless be used to investigate irreversible adsorption out of equilibrium by considering the density as the propagated quantity P (instead of the one described here to compute the VACF), as was done, e.g., by Warren to simulate electrokinetic phenomena [35]. As an example of practical application where (possibly irreversible) sorption is coupled to electrokinetic phenomena, we can, for example, mention the case of ion adsorption onto charged minerals such as clays.

ACKNOWLEDGMENTS

B.R. and M.L. acknowledge financial support from the French Agence Nationale de la Recherche under Grant No. ANR-09-SYSC-012. M.D. acknowledges the French Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA) for financial support. I.P. acknowledges Spanish MINECO (Project No. FIS2011-22603) and DURSI (SGR2009-634) for financial support. D.F. acknowledges a Wolfson Merit Award from the Royal Society of London.

-
- [1] P. P. Mitra, *Phys. A* **241**, 122 (1997).
 - [2] P. N. Sen, *J. Chem. Phys.* **119**, 9871 (2003).
 - [3] P. N. Sen, *Concepts Magn. Reson. A* **23**, 1 (2004).
 - [4] O. K. Dudko, A. M. Berezhkovskii, and G. H. Weiss, *J. Phys. Chem. B* **109**, 21296 (2005).
 - [5] M. Levesque, O. Bénichou, R. Voituriez, and B. Rotenberg, *Phys. Rev. E* **86**, 036316 (2012).
 - [6] M. Levesque, O. Bénichou, and B. Rotenberg, *J. Chem. Phys.* **138**, 034107 (2013).
 - [7] U. Tallarek, D. van Dusschoten, H. Van As, E. Bayer, and G. Guiochon, *J. Phys. Chem. B* **102**, 3486 (1998).
 - [8] D. Alcor, V. Croquette, L. Jullien, A. Lemarchand, and H. L. Swinney, *Proc. Natl. Acad. Sci. USA* **101**, 8276 (2004).
 - [9] A. Gunnarsson, P. Jonsson, R. Marie, J. O. Tegenfeldt, and F. Hook, *Nano Lett.* **8**, 183 (2007).
 - [10] R. Verberg and A. J. C. Ladd, *Phys. Rev. E* **65**, 056311 (2002).
 - [11] C. Lowe and D. Frenkel, *Phys. A* **220**, 251 (1995).
 - [12] C. P. Lowe and D. Frenkel, *Phys. Rev. Lett.* **77**, 4552 (1996).
 - [13] F. Capuani, D. Frenkel, and C. P. Lowe, *Phys. Rev. E* **67**, 056306 (2003).
 - [14] B. Rotenberg, I. Pagonabarraga, and D. Frenkel, *Faraday Discuss.* **144**, 223 (2010).
 - [15] M. A. van der Hoef and D. Frenkel, *Phys. Rev. A* **41**, 4277 (1990).
 - [16] R. Merks, A. Hoekstra, and P. Sloot, *J. Comput. Phys.* **183**, 563 (2002).
 - [17] B. Rotenberg, I. Pagonabarraga, and D. Frenkel, *Europhys. Lett.* **83**, 34004 (2008).
 - [18] I. Pagonabarraga, B. Rotenberg, and D. Frenkel, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 9566 (2010).
 - [19] M. Wang and Q. Kang, *Anal. Chem.* **81**, 2953 (2009).
 - [20] M. Wang and Q. Kang, *J. Comput. Phys.* **229**, 728 (2010).
 - [21] M. Wang, Q. Kang, H. Viswanathan, and B. A. Robinson, *J. Geophys. Res.* **115**, B10205 (2010).
 - [22] U. Frisch, B. Hasslacher, and Y. Pomeau, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1505 (1986).
 - [23] G. R. McNamara and G. Zanetti, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2332 (1988).
 - [24] A. J. C. Ladd, *J. Fluid Mech.* **271**, 285 (1994).
 - [25] A. J. C. Ladd, *J. Fluid Mech.* **271**, 311 (1994).
 - [26] S. Succi, *The Lattice Boltzmann Equation: For Fluid Dynamics and Beyond* (Oxford University Press, Oxford, 2001).
 - [27] C. K. Aidun and J. R. Clausen, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **42**, 439 (2010).
 - [28] S. Chen and G. D. Doolen, *Annu. Rev. Fluid Mech.* **30**, 329 (1998).

- [29] R. S. Maier, D. M. Kroll, H. T. Davis, and R. S. Bernard, *Int. J. Mod. Phys. C* **9**, 1523 (1998).
- [30] E. S. Boek and M. Venturoli, *Comput. Math. Appl.* **59**, 2305 (2010).
- [31] C. Lowe, D. Frenkel, and M. Hoef, *J. Stat. Phys.* **87**, 1229 (1997).
- [32] G. Taylor, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **219**, 186 (1953).
- [33] R. Aris, *Proc. R. Soc. London, Ser. A* **235**, 67 (1956).
- [34] R. J. Hill, D. L. Koch, and A. J. C. Ladd, *J. Fluid. Mech.* **448**, 213 (2001).
- [35] P. B. Warren, *Int. J. Mod. Phys. C* **8**, 889 (1997).

Predicting for thermodynamic instabilities in water/oil/surfactant microemulsions: A mesoscopic modelling approach

Magali Duvail,^{1,a)} Lise Arleth,² Thomas Zemb,¹ and Jean-François Dufrêche¹

¹Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), UMR 5257, CEA-CNRS-Université Montpellier

2-ENSCM, Site de Marcoule, Bâtiment 426, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

²Niels Bohr Institute, University of Copenhagen, Thorvaldsensvej 40, DK-1871 Frederiksberg C, Denmark

(Received 4 December 2013; accepted 7 April 2014; published online 30 April 2014)

The thermodynamics and structural properties of flexible and rigid nonionic water/oil/surfactant microemulsions have been investigated using a two level-cut Gaussian random field method based on the Helfrich formalism. Ternary stability diagrams and scattering spectra have been calculated for different surfactant rigidities and spontaneous curvatures. A more important contribution of the Gaussian elastic constants compared to the bending one is observed on the ternary stability diagrams. Furthermore, influence of the spontaneous curvature of the surfactant points out a displacement of the instability domains which corresponds to the difference between the spontaneous and effective curvatures. We enlighten that a continuous transition from a connected water in oil droplets to a frustrated locally lamellar (oil in water in oil droplets) microstructure is found to occur when increasing the temperature for an oil-rich microemulsion. This continuous transition translated in a shift in the scattering functions, points out that the phase inversion phenomenon occurs by a coalescence of the water droplets. © 2014 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4873357>]

I. INTRODUCTION

Microemulsions are thermodynamically stable single phase containing at least a hydrophobic liquid and a lyophobic liquid separated by a layer of surfactant.^{1,2} For a given amount of surfactant, the structural and thermodynamics properties of microemulsions are driven by two parameters: the ratio between the volume fractions of the apolar phase and the polar one, and the spontaneous curvature of surfactant.^{3–5} At the mesoscopic scale (typically from 5 to 50 nm), the microstructures of flexible microemulsions are generally described as water in oil (w/o) or oil in water (o/w), and bicontinuous structures.^{6–10} This is generally the case when the concentration of surfactant is low and the volume fractions of oil and water are almost equal, which corresponds actually to almost of the experimental conditions.^{11–13} However, far from this symmetric composition, i.e., for oil-rich or water-rich microemulsions, frustrated microemulsions are also observed, namely, sponge and bi-liquid foams.^{14–16} In the case of rigid microemulsions, droplets and connected droplets, e.g., coalesced locally cylindrical droplets, resulting in locally lamellar bi-liquid foams have been identified.¹⁷ Recently, locally lamellar disordered microemulsions having a HIPE¹⁸ (high internal phase emulsions) structure have also been observed by Hoffmann *et al.*¹⁹ For these types of microstructures, the models developed to described the structural properties of bicontinuous microemulsions, e.g., the Teubner-Strey model²⁰ or the Disordered Open Connected (DOC) models,^{21,22} cannot be used solely as predictive models since entropy and bending constants are not taken into account.

^{a)}Electronic mail: magali.duvail@icsm.fr

Within the Helfrich description, the surfactant film, considered as an infinitely thin solid shell, is characterized by its spontaneous curvature H_0 .²³ The cost of free energy per unit area of the interfacial surfactant film is

$$F_{\text{free}} = 2\kappa(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}K \quad (1)$$

or equivalently

$$F_{\text{free}} = \frac{1}{4}[(2\kappa + \bar{\kappa})(c_1 + c_2 - 2c_0^*)^2 - \bar{\kappa}(c_1 - c_2)^2], \quad (2)$$

where κ and $\bar{\kappa}$ stand for the bending and Gaussian elastic constants in terms of energies. In other words, κ is the conventional bending rigidity, while $\bar{\kappa}$ is related to the most effective first neighbours at the interfacial plane. The mean average H and Gaussian K curvatures are given by $\frac{1}{2}(c_1 + c_2)$ and $(c_1 \times c_2)$ where c_1 and c_2 are the local principal curvatures, and c_0^* is an effective spontaneous curvature²⁴

$$c_0^* = \frac{2\kappa}{2\kappa + \bar{\kappa}}H_0. \quad (3)$$

Now, if one considers the interfacial surfactant film at a molecular point of view, the surfactant film thickness l_s can be linked to the molecular volume V_m and the area per molecule a at equilibrium using the well-known notion of mean packing parameter p ($p = V_m/al_s$)²⁵

$$p = 1 + Hl_s + \frac{1}{3}Kl_s^2. \quad (4)$$

Note that, by analogy with Eq. (4), the spontaneous packing parameter p_0 can be expressed in terms of spontaneous mean and Gaussian curvatures, i.e., H_0 and K_0 . In physical chemistry and engineering, this spontaneous packing parameter, which is a scalar, is expressed by means of empirical scales called HLB (Hydrophilic Lipophilic Balance) and HLD

(Hydrophilic Lipophilic Deviation) in the case of nonionic and ionic surfactants, respectively.²⁶ Differences between both types of surfactant are observed in terms of rigidity. Indeed, bending constants are typically lower than $1 k_B T$ for nonionic surfactants,^{11,27} whereas for ionic surfactants the bending constants is generally much larger than $1 k_B T$.²⁸ Considering the surfactant film at a molecular point of view, and thus using the notions of mean and spontaneous packing parameters, the free energy reads

$$F_{\text{free}} = \frac{1}{2} \kappa^* (p - p_0)^2, \quad (5)$$

where κ^* is the effective rigidity constant. By analogy with the first term of Eq. (2), the effective rigidity constant can be expressed as a function of κ and $\bar{\kappa}$

$$\kappa^* = 2\kappa + \bar{\kappa} \quad (6)$$

with respect to the local stability criterion for the bending energy ($-2\kappa < \bar{\kappa} < 0$).²⁹ The expression of the effective rigidity constant κ^* enlightens how the value of $\bar{\kappa}$ is important in the rigidity of a surfactant film, since, for instance, a surfactant considered as rigid in terms of bending rigidity (κ) can become flexible depending on its environment, and therefore the value of $\bar{\kappa}$.^{4,13,28,30}

In the present paper, we focus on the influence of the physical parameters of the Helfrich formalism, i.e., the bending κ and the Gaussian $\bar{\kappa}$ elastic constants, and the spontaneous curvature H_0 of the surfactant film on the thermodynamics and structural properties of flexible and rigid nonionic microemulsions. The first question we address here is: “How the water/oil/surfactant ternary stability diagrams are driven by the Helfrich bending constants, i.e., by considering separately κ and $\bar{\kappa}$, or by considering combinations of them such as κ^* or a topological parameter τ ($\tau = -\bar{\kappa}/\kappa$) linked to the connectivity and the structure of the microemulsion?” Furthermore, in order to explain the external/internal “phase inversion” phenomenon generally observed as a function of the temperature, investigations have been performed on the scattering properties of a rigid microemulsions as a function of the spontaneous curvature H_0 , which is related to the temperature. To this end, we have used the two level-cut Gaussian random field model originally proposed by Arleth *et al.*³¹

The outline of the remainder of the text is as follows. First, we describe the methods used in the present paper, i.e., the Gaussian Random Fields model based on the Helfrich formalism, and the way we construct the ternary stability diagrams (Sec. II). Then, we present and discuss the results obtained using our model as a function of (i) the Helfrich bending constants (Sec. III A), and (ii) the spontaneous curvature of the surfactant film (Sec. III B).

II. METHODS

A. Helfrich formalism and Gaussian random fields

Microemulsions are commonly modelled as two domain systems composed of water and oil separated by a self-assembled monolayer of surfactant. This monolayer of surfactant is generally considered as a soft interface, i.e., low

bending energy compared to the thermal one, negligible long-range electrostatic and steric interactions. It is well accepted that the physics of such system is conveniently described by the Helfrich Hamiltonian of the surfactant interface (between oil and water).³² Within the Helfrich formalism, the free energy of the system, that depends on the topology of the interface, is calculated through an expansion with respect to the curvatures of the interfaces from a flat reference state²³

$$\mathcal{H} = \int_S dS [2\kappa(H - H_0)^2 + \bar{\kappa}K]. \quad (7)$$

In our model, the interface between water and oil is modelled by two level-cuts of a Gaussian random field as proposed by Arleth *et al.*³¹ Such an approach, based on a Gaussian distribution of wavelengths having random amplitude, phase, and direction, has been first used to describe the structural properties of bicontinuous microemulsions.^{33,34} In the 1990s, Pieruschka and Safran^{35,36} showed that, taking into account in such a model the curvatures and the elastic constants were appropriate to express the Helfrich free energy. Later, Marčelja *et al.*³⁷ pointed out that considering only curvatures and elastic constants was not sufficient enough to describe correctly bicontinuous microemulsion. Therefore, they introduced an entropy term in the free energy.³⁷ However, originally this model was developed for only one level-cut. Although this model allowed for describing the polar and apolar domains in a microemulsion with a zero spontaneous curvature, it was not possible to model a continuous transition from negative to positive spontaneous curvature. Therefore, Arleth *et al.*³¹ generalized this approach by adding a second level-cut. In our model, we adopt the convention that curvature is towards water when H_0 is positive.

The Helfrich free energy is approximated by

$$f_{\text{free}} = \frac{S}{V} [2\kappa \langle (H - H_0)^2 \rangle + \bar{\kappa} \langle K \rangle] - \frac{1}{2\pi^2} \int_k dk k^2 \ln \nu(k), \quad (8)$$

where S/V is the surface to volume ratio of the surfactant, and $S/V = \phi_s / l_s$ where ϕ_s is volume fraction of surfactant and l_s the surfactant layer thickness ($l_s = 1$ nm). The last term of Eq. (8) is an ansatz for the entropy term, where $\nu(k)$ is the scattering function, k being the wavevector. The scattering function $\nu(k)$ is obtained *via* a variational minimization of the free energy f_{free} , and it is expressed as

$$\nu(k) = \frac{a}{k^4 - bk^2 + c}, \quad (9)$$

where the constants a, b, c are calculated using the procedure proposed by Arleth *et al.*³¹ The values for $\langle H \rangle$, $\langle H^2 \rangle$, and $\langle K \rangle$ are functions of the level-cut values that minimizes the free energy (Eq. (8)) for the chosen input parameters (see further details in Ref. 31). It can be noticed here that the scattering function that minimizes the Helfrich free energy, has a similar form as the one defined in the Teubner and Strey model²⁰

$$I(q) = \frac{1}{a_2 + c_1 q^2 + c_2 q^4}. \quad (10)$$

Thanks to the scattering function calculated using our model, we are able to access the two characteristic lengths, i.e., the persistence length ξ and the inter-domain distance

D^* ^{11,31,38,39}

$$\xi = \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_2}{c_2}} + \frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} \right]^{-1/2}, \quad (11)$$

$$D^* = 2\pi \left[\frac{1}{2} \sqrt{\frac{a_2}{c_2}} - \frac{1}{4} \frac{c_1}{c_2} \right]^{-1/2}. \quad (12)$$

In our model, the polar phase (having a volume fraction ϕ_p) is composed of the entire water phase and the polar head of the surfactant, whereas the apolar one (having a volume fraction ϕ_a) contains both the entire oil phase and the hydrophobic chain of the surfactant. Thus, this implies that $\phi_a + \phi_p = 1$.

It can be noticed here that one may remain careful when interpreting quantitatively the results obtained with such approach. Indeed, it has been enlightened by the past that the Gaussian random fields model requires uncontrolled assumptions, and in particular fails to capture two important aspects of membrane ensembles as a model for microemulsions. The first one concerns the renormalization of the membrane elastic parameters which is crucial for diluted and very thin films.⁴⁰ However, this is not the case here since we simulated realistic films of the order of magnitude of 1 nm with an average effective curvature of typically 2 nm. The second one concerns the dependence of the scattering intensity on the Gaussian elasticity constant^{13,41–44}—even if the relative intensity of the scattering function ($I(q)/I_0$) can be recovered and compared to experiments.¹⁵ In the present paper, we are interested in understanding the influence of the physical Helfrich parameters on the thermodynamics properties of microemulsions in terms of qualitative results.

B. Construction of the ternary stability diagrams

From a theoretical point of view, ternary phase diagrams are built by calculating binodal lines, that distinguish the stable domains from the globally instable ones. These lines are defined from the chemical equilibria between phases, i.e., by searching the corresponding states for which the first derivatives of the free energy (i.e., chemical potentials) are equal. However, since binodal lines are solutions of coupled nonlinear equations, it is far from obvious to calculate them. An alternative to this difficulty is the calculation of spinodal lines. Indeed, these lines correspond to the limit of local stability in the phase diagram, and therefore allow for investigating the ternary stability diagram of complex systems, as well as the binodal lines. The calculation of the spinodal lines allows only for accessing locally instable domains in the ternary phase diagram: no distinction between two-phase or three-phase domains is made, contrary to the binodal lines. Furthermore, the spinodal domains define instable regions, but not all of the instable regions are included in that part of the phase diagram, since it does not contain locally stable but globally instable domains. However, spinodal lines provide important information needed to understand the complexity of the ternary stability diagrams.

In order to determine the spinodal instabilities, we calculated the determinant of the Hessian matrix that corresponds to the matrix of the second derivatives of the Gibbs potential. If one defines the free energy g as a function of the volume fractions of surfactant ϕ_s and apolar phase ϕ_a , i.e., $g(\phi_s, \phi_a)$, the points of the spinodal line are calculated each time the determinant of the Hessian matrix is zero

$$H(g(\phi_s, \phi_a)) = \begin{vmatrix} \frac{\partial^2 g(\phi_s, \phi_a)}{\partial \phi_s^2} & \frac{\partial^2 g(\phi_s, \phi_a)}{\partial \phi_s \partial \phi_a} \\ \frac{\partial^2 g(\phi_s, \phi_a)}{\partial \phi_a \partial \phi_s} & \frac{\partial^2 g(\phi_s, \phi_a)}{\partial \phi_a^2} \end{vmatrix}. \quad (13)$$

The sign of the determinant gives information on the local stability ($\det H(g(\phi_s, \phi_a)) > 0$) or the local instability ($\det H(g(\phi_s, \phi_a)) < 0$) of the calculated point having a certain composition. Furthermore, in order to determine an eventual overlap between the spinodal and lamellar instabilities, this latter corresponding to the trivial solution with all interfacial curvatures being zero, the free energy of the lamellar instability has been calculated

$$f_{\text{free}}^{\text{lam}} = 2 \frac{S}{V} \langle H^2 \rangle. \quad (14)$$

The lamellar instability was solely calculated from the Helfrich free energy without considering the entropic term. Indeed, in the case of lamellar structure, the spontaneous curvature H_0 and the average Gaussian curvature $\langle K \rangle$ are everywhere equal to zero.

In order to correctly localize the spinodal instability domains in the water/oil/surfactant triangle, one must define precisely the system studied. Therefore, since our model is developed for nonionic systems we have chosen to model a microemulsion composed of water, alkane, and $C_{10}E_4$ surfactant. In our study, we have chosen to model the behaviour of the H_2O – n - C_8H_{18} – $C_{10}E_4$, a widely studied “flexible” microemulsion.² In order to plot the ternary stability diagram, we have expressed the volume fractions of the polar and apolar phases in terms of volume fraction of oil, water, and surfactant taking into account the density of all the components. The definition of the polar and apolar parts is a matter of choice.⁴⁵ The natural choice is to associate the partial molar volumes of the water-soluble groups and the oil-soluble ones using the standard tables.⁴⁶ This procedure has been first initiated by Hayter and Penfold.^{47,48} In our model, we have arbitrarily assumed that the polar head of the surfactant represents 25% of the volume of the surfactant film, and thus the hydrophobic tail of the surfactant stands for 75% of the film volume. The head area of the polar group is here 50 \AA^2 that corresponds to a typical oil soluble surfactant.⁴⁹ Note that the Helfrich Hamiltonian is symmetric with respect to volume fractions of the apolar ϕ_a and polar ϕ_p phases. However, it is not anymore the case with respect to the volume fractions of oil, water, and surfactant since they are calculated using the densities of each phase.

III. RESULTS AND DISCUSSION

A. Influence of the Helfrich bending constants

Here, we investigate the influence of the rigidity on the ternary stability diagrams calculated using our model. As already mentioned, the rigidity of the surfactant film is controlled by the bending and Gaussian elastic constants. Both constants could be considered separately or not, i.e., when considering the effective rigidity constant κ^* and the topological parameter τ ($\tau = -\bar{\kappa}/\kappa$).

1. Influence of the bending elastic constant κ

Increasing the rigidity of the surfactant film can be interpreted in terms of raising the number of carbon atom in the surfactant chain.¹¹ It is expected from macroscopic body physics that rigidity goes like the cube of thickness.⁵⁰ Most studies with single chain nonionic linear ethoxylates deal with 10 or 12 carbons in the chain, and value of κ is close to $1 k_B T / a_0$. The influence of the bending elastic constant related to the incompressibility of the surfactant in terms of area per molecule (a_0) is here investigated on the ternary stability diagrams predicted by our model. To this end, ternary stability diagrams have been calculated by varying the value of the bending elastic constant κ , keeping the Gaussian elas-

tic constant fixed, i.e., $\bar{\kappa} = -1.5 k_B T$, which is close to the ones determined experimentally in octane ($-1.11 k_B T$)⁵¹ and in n-decane ($-1.14 k_B T$).⁵² Since we have chosen to study H_2O -n- C_8H_{18} - $C_{10}E_4$ systems, we calculated here stability diagrams using a zero-spontaneous curvature. Indeed, the C_iE_j surfactants are linear molecules and their spontaneous curvature can be assumed to be equal to zero near the phase inversion temperature (PIT) \tilde{T} . Here, different values of the bending elastic constant κ have been used, i.e., 1.00, 1.25, 2.00, and 2.25 $k_B T$ corresponding, respectively, to effective rigidity constants equals to 0.50, 1.00, 2.00, and 3.00 $k_B T$ (Fig. 1).

In all the cases studied, the ternary stability diagrams calculated have almost the same shape, i.e., with a central spinodal instability domains for low concentrations of surfactant, typically less than 15%. In the case of “very” flexible microemulsion ($\kappa^* = 0.50 k_B T$), it seems that another instability domain is calculated for high concentration of surfactant, typically for $x_s > 55\%$ (Fig. 1(a)). However, because of the composition of the system (high concentrations of surfactant and low rigidity constant), it is far from obvious to say if this domain really corresponds to an instability domain or is an artifact due to reaching the limits of validity of the model. Nevertheless, from flexible ($\kappa^* = 1.00 k_B T$) to rigid microemulsions, this is not anymore the case (Figs. 1(b)-1(d)). Some

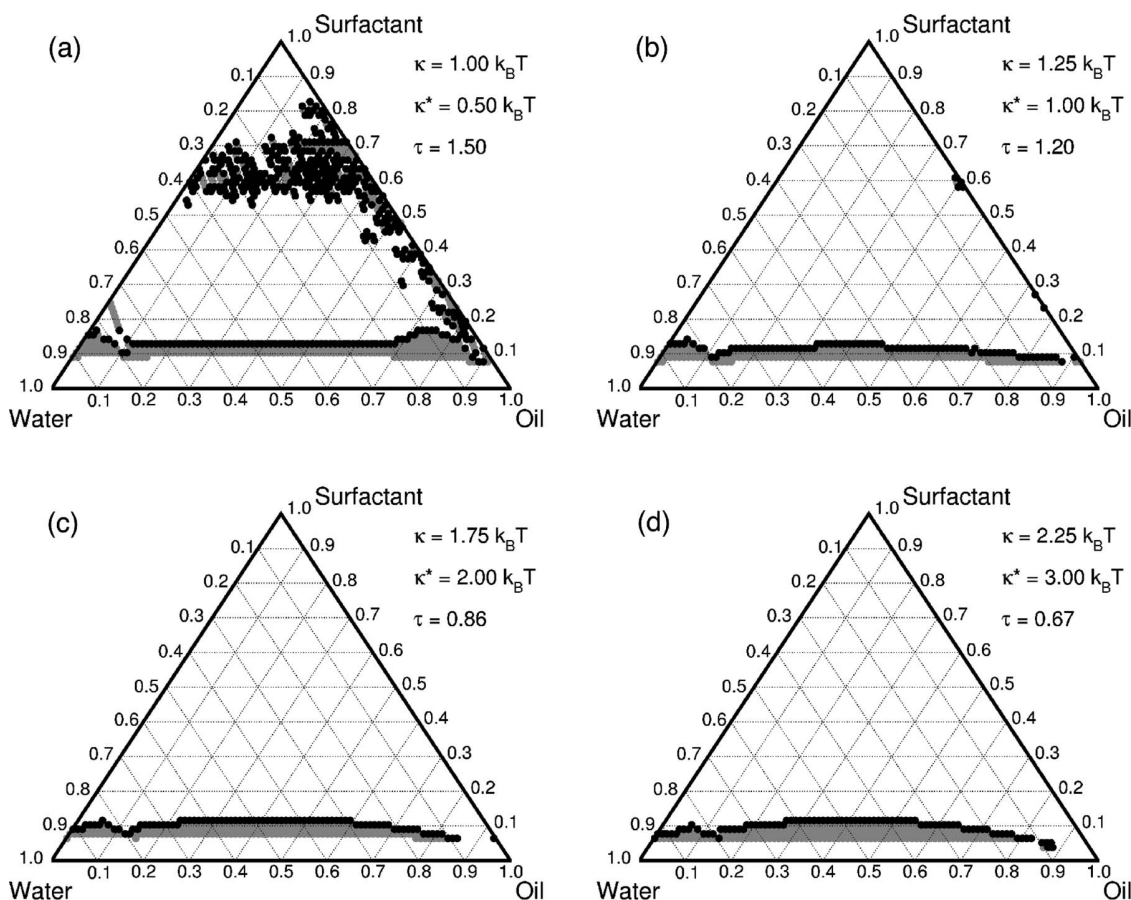


FIG. 1. Ternary stability diagrams calculated for $\bar{\kappa} = -1.5 k_B T$ and $\kappa =$ (a) 1.00, (b) 1.25, (c) 1.75, and (d) 2.25 $k_B T$, and a zero spontaneous curvature H_0 . Points represent the spinodal instabilities. The shaded areas at the bottom of the triangles are two- or three-phase domains. The unshaded areas correspond to stable one-phase microemulsions.

small changes are observed as a function of the bending elastic constant κ . Indeed, some spinodal instabilities located in the water- and oil-rich domains (in the bottom left and right corners) tend to disappear when increasing the κ value, as well as some instabilities located on the oil-surfactant line. In classical engineering, this instability domain located at the bottom of the triangle is expressed as the “efficiency” of the surfactant. Therefore, one may say that the efficiency of the surfactant tends to diminish when decreasing the value of the bending elastic constant. However, these changes are very weak, and one may conclude that the efficiency of the surfactant is weakly or not affected by the value of the bending elastic constant.

2. Influence of the Gaussian elastic constant $\bar{\kappa}$

The Gaussian elastic constant $\bar{\kappa}$ is linked to the topology of the microemulsions, and more precisely to the topological complexity (shape, holes, and size fluctuations of the droplets), as a consequence of the Gauss-Bonnet theorem.^{40,53,54} Indeed, although it is far from obvious to determine this parameter experimentally, it has been shown that it is related to fusion and fission events.^{55,56} Here, we focus on the influence of the Gaussian elastic constant $\bar{\kappa}$ on the ternary

phase diagrams. To this end, as already done for κ , the bending elastic constant κ remains fixed ($\kappa = 1.25 k_B T$), and the Gaussian elastic constant $\bar{\kappa}$ varies from -2.0 to $0.0 k_B T$. Note that, although $\bar{\kappa} = 0 k_B T$ has no real physical meaning because of the criterion for the microemulsion stability^{29,40,41} ($-2\kappa < \bar{\kappa} < 0$), this value has been used in order to look at the extreme case. These values of $\bar{\kappa}$ correspond to topological parameters between 0.0 and 1.6, these values having the same order of magnitude as the ones calculated for lipid membranes.⁵⁶

Contrary to what was previously observed for the influence of κ , the ternary stability diagrams predicted depend strongly on the value of $\bar{\kappa}$ (Fig. 2). Indeed, when looking at the variation of the ternary stability diagrams for non-zero Gaussian elastic constant, almost the same influence compared to κ is observed, i.e., a vanishing of the spinodal instabilities located in the oil- and water-rich domains when increasing $\bar{\kappa}$ (Figs. 2(a)-2(c)). However, we also observed that the height of the central spinodal instability tends to increase when increasing $\bar{\kappa}$, which was not observed for κ . This is more obvious when looking at the ternary phase diagram calculated for $\bar{\kappa} = 0.0 k_B T$ (Fig. 2(d)). Indeed, for this peculiar value of $\bar{\kappa}$, the main central spinodal instability goes until almost 30% of surfactant (*vs.* about 10%-15% for the others). These observations reflect the influence of $\bar{\kappa}$ on the microemulsion

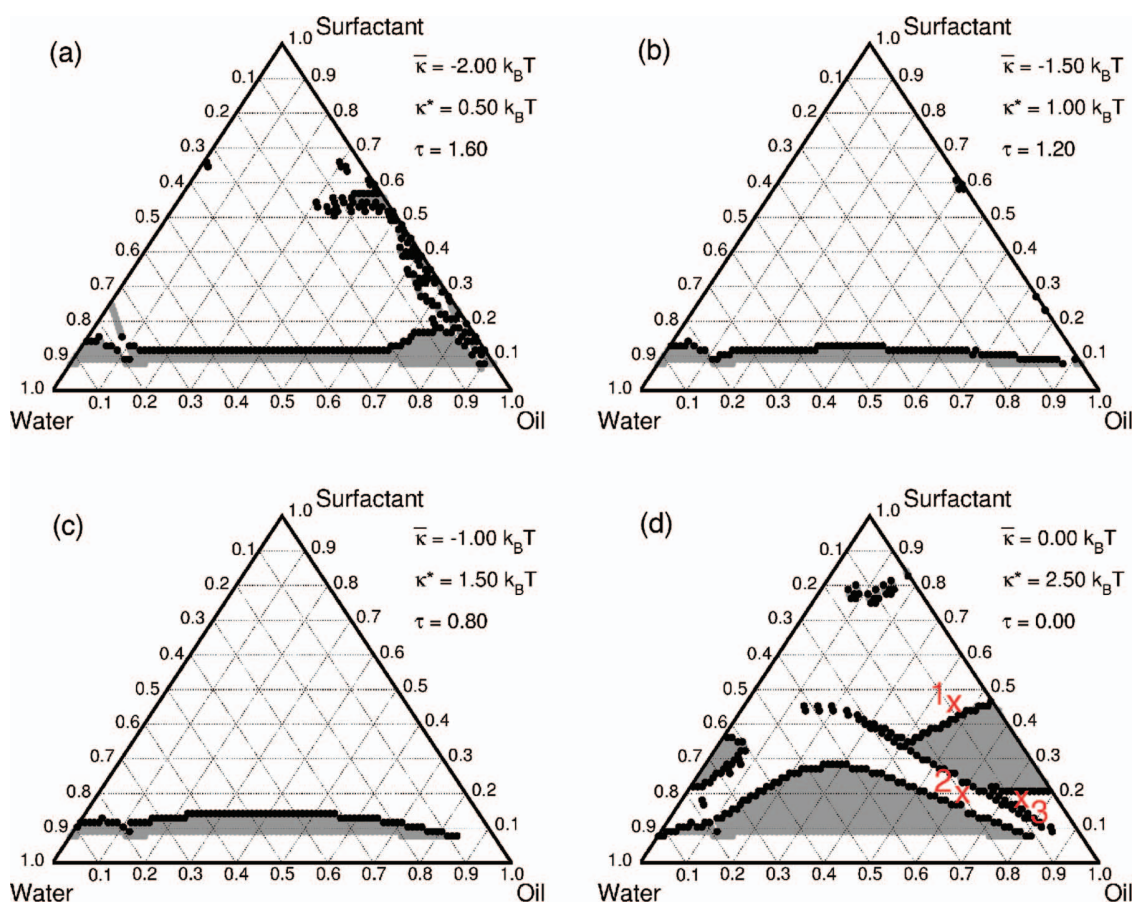


FIG. 2. Ternary stability diagrams calculated for $\kappa = 1.25 k_B T$ and $\bar{\kappa} =$ (a) -2.00 , (b) -1.50 , (c) -1.00 , and (d) $0.00 k_B T$, and a zero spontaneous curvature H_0 . Points represent the spinodal instabilities. The shaded areas at the bottom of the triangles are two- or three-phase domains. The unshaded areas correspond to stable one-phase microemulsions. Compositions of points labelled (1), (2), and (3) in the (d) panel are given in Table I.

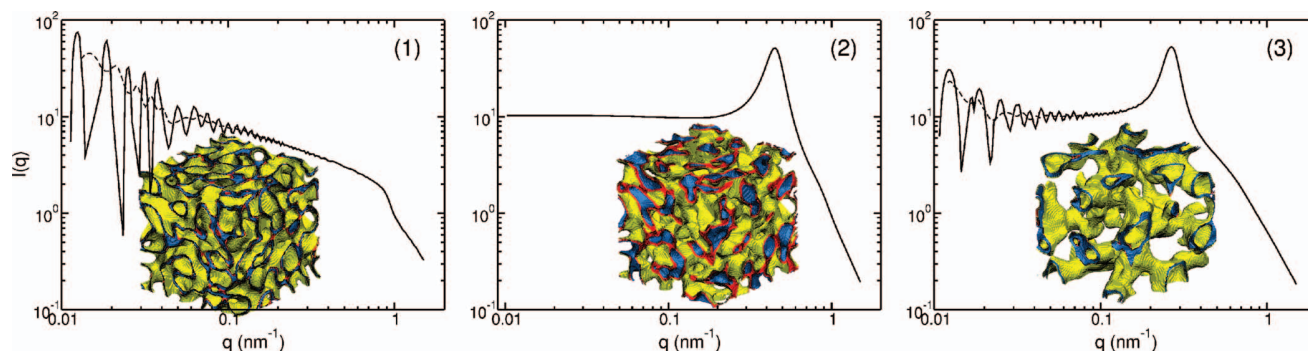


FIG. 3. Predicted (solid line) and smoothed (dashed line) scattering functions calculated for the microemulsions named 1 (unfrustrated locally lamellar), 2 (w/o droplet-like), and 3 (frustrated locally lamellar o/w/o) in Figure 2(d). Compositions of points labelled (1), (2), and (3) are given in Table I. Corresponding 3D field projections of the direct space representation of the microemulsions are also shown. The side lengths of figures are 20π nm \approx 63 nm. For the illustrations, water is blue, oil is yellow, and the surfactant is red. Only separation surfaces between the domains are represented.

morphologies. Indeed, as argued by Safran,⁵⁴ values of $\bar{\kappa}$ allow for distinguishing the size and shape modes of the interface fluctuations: (i) negative non-zero $\bar{\kappa}$ values promotes the existence of single phases, and (ii) large negative $\bar{\kappa}$ values inhibit shape fluctuations but increase polydispersity. Therefore, one may conclude that decreasing the value of the Gaussian elastic constant (or increasing its absolute value) should decrease the instability, although it increases the polydispersity. This is observed on the ternary stability diagrams calculated here, since for the zero value of $\bar{\kappa}$, large instability domains are predicted. In terms of chemical engineering, a surfactant having a low Gaussian elastic constant (or a high absolute value of $\bar{\kappa}$) should be preferred, since it increases the efficiency of the surfactant.

In the peculiar case of $\bar{\kappa} = 0$ $k_B T$, in addition to the central instability two spinodal instability domains appear, each located around the main central instability. These two additional instability domains bring up two stable corridors which allow the transition from the unfrustrated zone (high volume fraction of surfactant) to the frustrated one (low volume fraction of surfactant). The transition between both states (frustrated and unfrustrated) is carried out by a passage through a stable conformation having a droplet-like morphology. In order to understand this transition, microstructures and scattering functions of oil-rich microemulsions have been calculated (Fig. 3). Quite different scattering functions are calculated as a function of the composition of the microemulsion. Indeed, a low ϕ_p/ϕ_s ratio inhibits the apparition of correlation peak in the scattering functions since for $\phi_s = 0.35$ ($\phi_p/\phi_s = 0.57$) no correlation peak is observed (Fig. 3(1)). This was already observed on scattering functions for other microemulsions.^{15,57} Furthermore, as pointed out by Marszalek *et al.*,⁵⁷ increasing the ϕ_p/ϕ_s ratio tends to displace the scattering correlation peak towards larger q values. This is in agreement with our results, since the correlation peak is centered at 0.27 for $\phi_p/\phi_s = 0.93$, whereas it is at 0.45 nm⁻¹ for $\phi_p/\phi_s = 1.67$ (Table I). Therefore, one may think that the key parameter that controls the shape of the scattering function (for a given rigidity and spontaneous curvature of surfactant) is the ϕ_p/ϕ_s ratio. Indeed, a high concentration of water compared to the content of surfactant (that corresponds to a high ϕ_p/ϕ_s ratio) promotes the formation of droplet-like microemulsions, this type of mi-

croemulsion having a specific scattering function signature. Note that, the same observations are made when looking at water-rich microemulsions, taking into account, this time, the ϕ_a/ϕ_s ratio (since the minority phase is the apolar phase).

Quite surprisingly, although the frustrated microemulsion morphology (Fig. 3(3)) is very different from the others, it produces a scattering function similar to the one calculated for the droplet-like morphology (Fig. 3(2)). This means that only the scattering spectrum is not sufficient enough to determine the structural properties of a microemulsion, such as its tortuosity and connectivity. In order to access such properties, perturbations must be performed, e.g., dilution at constant ratios of two of the components or addition of a solute.⁵⁸⁻⁶¹ It can be noticed here that in the case of the unfrustrated microemulsion, the scattering function produced cannot be fitted using the Teubner-Strey formula (Eq. (10)) since no correlation peak is calculated (Fig. 3(1)). Furthermore, although correlation peaks are calculated for frustrated and droplet-like microemulsions, the Teubner-Strey formula does not allow fitting the scattering functions for the whole q range values (Figs. 3(2) and 3(3)). Indeed, looking at the inverse quadratic

TABLE I. Characteristic points in the ternary stability diagram calculated for the ($\kappa = 1.25$ $k_B T$, $\bar{\kappa} = 0$ $k_B T$) system (Fig. 2(d)).

	Microemulsion 1	Microemulsion 2	Microemulsion 3
ϕ_p^a	0.20	0.25	0.13
ϕ_s^b	0.35	0.15	0.14
ϕ_p/ϕ_s	0.57	1.67	0.93
x_w^c	8.5	20.2	8.5
x_o^d	46.5	60.4	73.4
x_s^e	45.0	19.4	18.1
q_{\max}^f	...	0.45	0.27
ξ^g	...	15.9	35.5
D^{*h}	...	13.9	23.6

^aVolume fraction of polar phase.

^bVolume fraction of surfactant.

^cVolume fraction of water (in %).

^dVolume fraction of oil (in %).

^eVolume fraction of surfactant (in %).

^fPosition of the maximum of the correlation peak (in nm⁻¹).

^gPersistence length (in nm).

^hInter-domain distance (in nm).

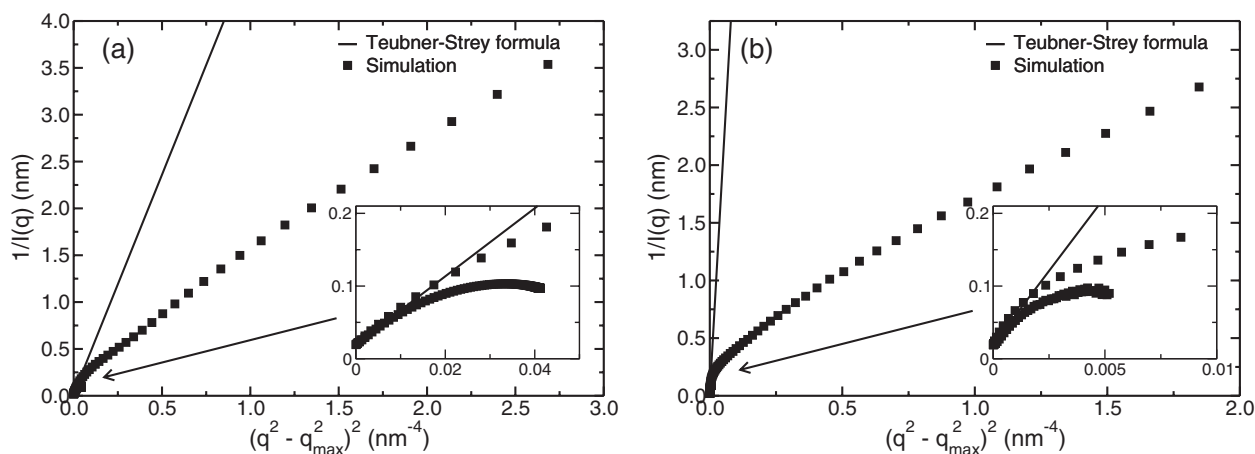


FIG. 4. Variation of $1/I(q)$ as a function of $(q^2 - q_{\max}^2)^2$ using the Teubner and Strey formula (line) and our model (symbol) calculated from the scattering function predicted for the (a) droplet-like microemulsion (Fig. 3(2)), and (b) frustrated microemulsion (Fig. 3(3)). Zooms for small $(q^2 - q_{\max}^2)^2$ values are presented in the insets. Note that, in these representations of $1/I(q)$ as a function of $(q^2 - q_{\max}^2)^2$ there is a cusp at $(q^2 - q_{\max}^2)^2 = 0 \text{ nm}^{-4}$.

variation of the scattering function

$$\frac{1}{I(q)} = c_2(q^2 - q_{\max}^2)^2 + a_2 - \frac{c_1^2}{4c_2} \quad (15)$$

a deviation between the scattering function calculated and the one predicted by the Teubner-Strey formula is observed (Fig. 4). A good agreement is obtained for low $(q^2 - q_{\max}^2)^2$ values, which corresponds to the maximum of the correlation peak. However, a deviation between both is quickly observed, that means the Teubner-Strey formula cannot be used in an attempt to model the scattering properties of microemulsions for the whole q -range, even if it fits correctly the scattering function around the correlation peak.

3. Influence of the effective rigidity κ^* constant and the topological parameter τ

As previously mentioned, the bending κ and Gaussian $\bar{\kappa}$ elastic constants have different effects on the ternary stability diagrams. However, is it really wise to consider separately both constants, and therefore decouple the influence of one constant without taking into account the other? Indeed, as already mentioned combinations of these constants related to global macroscopic properties of microemulsions can be defined, i.e., the effective rigidity constant κ^* and the topological parameter τ . Here, we investigate the influence of both parameters on the ternary stability diagrams predicted.

In our model, the free energy is minimized as a function of the spontaneous H_0 , mean H , and Gaussian K curvatures, for given κ and $\bar{\kappa}$ constants. However, the surfactant shape is driven by the spontaneous p_0 and mean p packing parameters.²⁵ Therefore, these latter parameters should be the relevant parameters to consider, as well as the effective rigidity constant κ^* associated (Eq. (6)). First, looking at the ternary stability diagram as a function of κ^* , one may think that κ^* has the same influence as $\bar{\kappa}$, i.e., a vanishing of the spinodal instabilities in the bottom left (water-rich) and right (oil-rich) corners of the stability diagram, and an increase of the central spinodal instability. However, again be-

cause of the peculiar case of $\bar{\kappa} = 0 \text{ k}_B T$ (Fig. 2(d)), this trend is not anymore true, since the diagram calculated for this system ($\kappa^* = 2.5 \text{ k}_B T$) should have an intermediate shape of the ones calculated for $\kappa^* = 2 \text{ k}_B T$ (Fig. 1(c)) and $\kappa^* = 3 \text{ k}_B T$ (Fig. 1(d)). One may think that this non-monotone variation is only due to the peculiar case of the zero Gaussian elastic constant. Furthermore, ternary stability diagrams calculated using small absolute value of $\bar{\kappa}$ show the same trend (not shown), i.e., an increase of the main central spinodal instability and an apparition of a instability line almost parallel to the oil-surfactant axis, which could be the precursor of the two additional instability domains already described. This non-monotone variation is also observed for $\kappa^* = 1.5 \text{ k}_B T$ (Fig. 2(c)) which should be an intermediate stability diagram between $\kappa^* = 1 \text{ k}_B T$ (Fig. 1(b)) and $\kappa^* = 2 \text{ k}_B T$ (Fig. 1(c)). However, this is not the case since the spinodal instability calculated for $\kappa^* = 2 \text{ k}_B T$ is slightly flatter than the one calculated for $\kappa^* = 1.5 \text{ k}_B T$. Furthermore, for $\kappa^* = 0.5 \text{ k}_B T$ (using different sets of κ and $\bar{\kappa}$) two different ternary stability diagrams have been calculated (Figs. 1(a) and 2(a)). Thus, κ^* cannot be the parameter that controls the shape of the ternary phase diagram, which is quite surprising since it is related to the macroscopic rigidity of the surfactant film from a molecular point of view.

As mentioned above, a topological parameter τ related to the connectivity of microemulsions can be defined as the ratio between $\bar{\kappa}$ and κ ($\tau = -\bar{\kappa} / \kappa$).²⁹ Looking at the variation of the ternary stability diagrams predicted, it seems that decreasing the value of τ diminishes the spinodal instabilities located at the bottom left and right corners of the triangle. Indeed, the ternary stability diagram calculated for $\tau = 0.80$ (Fig. 2(c)) seems to be an intermediate diagram between $\tau = 0.86$ (Fig. 1(c)) and $\tau = 0.67$ (Fig. 1(d)). Moreover, the peculiar case of $\bar{\kappa} = 0 \text{ k}_B T$ does not change the general trend observed (Fig. 2(d)). However, although other ternary stability diagrams calculated for $\tau = 0$ (using another value of the bending elastic constant κ) have a similar shape as the one calculated in the present paper, changes are observed, especially concerning the height of the central spinodal instability

and the width of the two additional spinodal instability domains (not shown). Therefore, again, although the topological parameter τ is an important parameter, it cannot solely explain the shape of the ternary stability diagram.

B. Influence of the spontaneous curvature

As mentioned previously, the spontaneous curvature of the surfactant film H_0 is related to the shape of the surfactant molecule. However, from an experimental point of view, the variation of the spontaneous curvature is experimentally controlled by the temperature or the salinity for nonionics and ionics, respectively.⁶²⁻⁶⁴ Here, we will discuss in terms of temperature

$$H_0(T) \propto (\tilde{T} - T) \left(1 + \frac{\bar{\kappa}}{2\kappa} \right), \quad (16)$$

where T is the temperature of the system, and \tilde{T} is the phase inversion temperature, i.e., where the spontaneous curvature H_0 are equal to zero. Note that, with respect to the local stability criterion for the bending energy²⁹ ($-2\kappa < \bar{\kappa} < 0$) this implies that H_0 varies like $-T$. Here, we investigate the influence of the spontaneous curvature on the ternary stability diagrams predicted by our model, and on the scattering properties for the ($\kappa = 1.25 k_B T$, $\bar{\kappa} = 0 k_B T$) system—this system having a peculiar stability diagram. As mentioned above, the sign of H_0 drives the curvature of the surfactant film either towards oil (negative H_0), either towards water (positive H_0). Note that all the results presented for $\bar{\kappa} = 0 k_B T$ are also valid for non-zero $\bar{\kappa}$ values.

1. Ternary stability diagrams

Ternary stability diagrams have been calculated for different values of H_0 , from $H_0 = -0.5 \text{ nm}^{-1}$ to $H_0 = 0.3 \text{ nm}^{-1}$ (Fig. 5). A displacement of the spinodal instability domains from water to oil is observed when increasing the value of the H_0 —that corresponds to curve the surfactant from oil to water. Indeed, for H_0 less than -0.15 nm^{-1} the spinodal instability domain is located in the water-rich domain (Figs. 5(a) and 5(b)), whereas it is located in the oil-rich domain for $H_0 = 0.30 \text{ nm}^{-1}$ (Fig. 5(f)). For H_0 between -0.15 and 0.15 nm^{-1} , the two stable corridors already described for the zero spontaneous curvature are observed, i.e., in the oil-rich domain when the curvature is towards oil, and in the water-rich domain when the surfactant curves towards water (Figs. 5(c)-5(e)). This can be interpreted as follow. For highly negative value of H_0 , the microemulsion is composed of small droplets of water in oil (since the average radius of the droplet $R = 1/H_0$). Increasing the H_0 value (or diminishing the absolute value of H_0) tends to enlarge the size of the droplets, and thus allows for a larger incorporation of oil in the water droplets. Therefore, a displacement of the spinodal instability to the oil domain is observed. When H_0 is still increasing (or $|H_0|$ decreasing), the spinodal instability breaks into two spinodal instability domains, promoting therefore the formation of the stable corridor. For the same reason as argued above, the spinodal instability domains continue to move to the oil-rich domain. As already mentioned, for $H_0 = 0 \text{ nm}^{-1}$ the two stable corridors are observed, and two additional spinodal instability domains are calculated on each part of the main central instability. This may be interpreted as follows: both water and oil droplets are stable. Now continuing to increase the value of H_0 , the same effect as the one described for negative

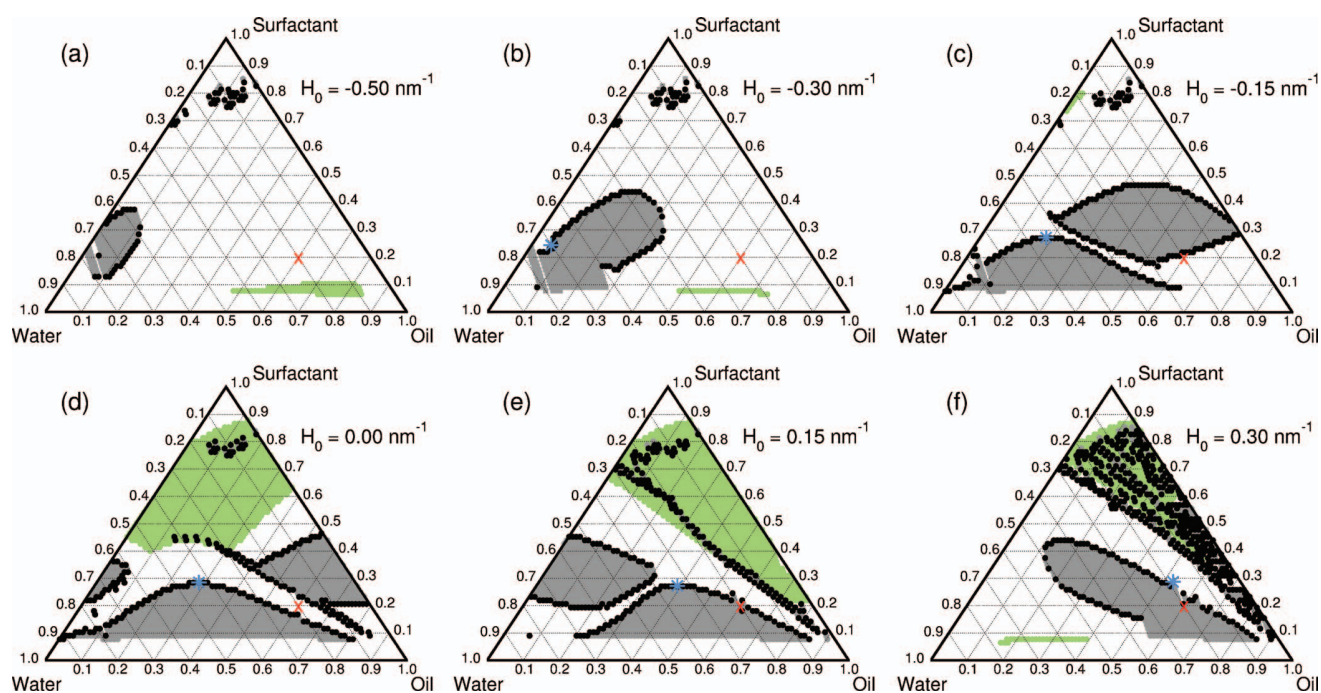


FIG. 5. Ternary phase diagrams calculated for $\kappa = 1.25 k_B T$ and $\bar{\kappa} = 0.00 k_B T$ and different values of H_0 (a) -0.50 , (b) -0.30 , (c) -0.15 , (d) 0.00 , (e) 0.15 , and (f) 0.30 nm^{-1} . Points represent the spinodal (black and gray) and lamellar (green) instabilities. Compositions corresponding to plait point (blue star) and the microemulsion labelled (2) in Figure 2(d) (red cross) are also shown.

values of H_0 is observed, i.e., the spinodal instability domains are still continuing to move to water. Indeed, the spinodal instability located at the right border of the triangle has almost disappear and only a line (almost parallel to the oil-surfactant axis) remains. Moreover, the left instability moves to the center of the triangle and becomes closer to the main central one. This initiates the fusion between both instabilities, which is observed for $H_0 = 0.30 \text{ nm}^{-1}$, since only one spinodal instability domain is calculated. For this latter value of H_0 , the microemulsion is composed of small droplets of water in oil, that corresponds to the reverse microstructure as the one calculated for negative values of H_0 . Note that, as already observed for $H_0 = 0.15 \text{ nm}^{-1}$, the same spinodal instability line almost parallel to the surfactant-oil axis is calculated. However, for both $H_0 = 0.15 \text{ nm}^{-1}$ and $H_0 = 0.30 \text{ nm}^{-1}$, this line coincides with the lamellar instability domain, i.e., where the lamellar microstructure is preferred. Therefore, it is quite difficult to determine the validity of this calculated line.

This kind of instability displacement as a function of the temperature was also observed experimentally for both nonionic⁶⁵ and ionic microemulsions.^{66,67} Strey *et al.*^{65–67} pointed out that for nonionic microemulsions a transition from o/w to w/o microemulsions is observed, whereas it is the reverse for ionic microemulsions. Moreover, they also enlightened a change in the critical line which connects the plait points as a function of the temperature, this point corresponding to point where spinodal and binodal lines met. In the case of nonionic microemulsions, this displacement is observed from the water-rich to the oil-rich domains when decreasing the temperature, or increasing H_0 (in our case). This is in good agreement with our results, since a displacement of the plait point (blue stars in Fig. 5) is observed from $(x_o = 0.53, x_s = 0.29)$ to $(x_o = 0.05, x_s = 0.25)$ for $H_0 = 0.30$ and -0.30 nm^{-1} , respectively—that corresponds to a rising of temperature.

2. Scattering properties

Here, we look at the influence of the H_0 parameter on the scattering functions calculated for the composition named (2) in Figure 2(d) ($\phi_a = 0.75$ and $\phi_s = 0.15$). Changing the spontaneous curvature of the surfactant leads to a change in the scattering function since a transition in the microemulsion morphology is observed around $H_0 = -0.079 \text{ nm}^{-1}$ (Fig. 6). Indeed, for highly negative values of H_0 a frustrated locally lamellar structure is calculated, whereas for highly positive values an unfrustrated connected droplets structure is calculated. Furthermore, when increasing H_0 (in the locally lamellar microstructure domain) a shift of the correlation peak towards the larger q values is observed, as well as a flattening of the scattering intensity for small q values. This means that the locally lamellar character of the microemulsion tends to disappear in favor of the droplet one. Below this threshold value ($H_0 = -0.079 \text{ nm}^{-1}$), the surfactant is curved towards oil (since we adopt the convention that a positive spontaneous curvature means that the surfactant curvature is towards water). Because of the high amount of oil in the microemulsion, it is not possible to form only oil droplets. Therefore, it

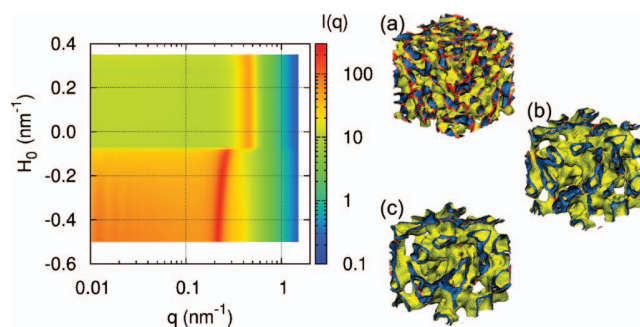


FIG. 6. (Left) 2D map of the scattering functions predicted as a function of the H_0 parameter for the ($\kappa = 1.25 k_B T$, $\bar{\kappa} = 0 k_B T$) system, and $\phi_a = 0.74$ and $\phi_s = 0.15$ (that corresponds to the composition labelled (2) in Fig. 2(d)). (Right) 3D field projections of the direct space representation of the microemulsions calculated for (a) $H_0 = 0.300$, (b) -0.079 , and (c) -0.300 nm^{-1} . The side lengths of figures are $24 \pi \text{ nm} \approx 75 \text{ nm}$. For the illustrations, water is blue, oil is yellow, and the surfactant is red. Only separation surfaces between the domains are represented.

seems that the microstructure that minimizes the microemulsion free energy is a frustrated one in which oil droplets in water droplets in oil (o/w/o) are observed. This structure is indeed a low free energy structure since the curvature of the internal oil/water interface in the o/w/o droplets is towards oil, so that it minimizes the free energy. This favorable effect compensates the high free energy cost of the external water/oil interface for which the curvature is towards water. Then, above the threshold value of H_0 , the surfactant is now curved towards water, and it is not anymore difficult to form water droplets in oil, since the amount of water is much lower than the one of oil. Note that the threshold value calculated is not exactly zero, as one could expect. Indeed, the transition occurs when the composition is located in the stable corridor in the ternary phase diagram (red crosses in Fig. 5).

This kind of displacement of the correlation peak as a function of temperature has already been observed experimentally.^{12,27} Indeed, Lee *et al.*²⁷ have studied the effect of temperature on the scattering properties of bicontinuous nonionic $\text{H}_2\text{O}-\text{C}_{12}\text{E}_6$ -alkane microemulsions. They pointed out that, for symmetric microemulsions (where the water-alkane ratio is 1:1), the correlation peak moves towards smaller q values until a threshold temperature, and then moves back towards larger q values, when increasing the temperature. Although differences are observed (that may be due to the differences in the compositions and effective rigidities of the microemulsions studied), the first decrease of the q_{max} value when increasing temperature is in good agreement with our results when decreasing H_0 . Nagao *et al.*¹² also observed a displacement of the correlation peak for ionic $\text{D}_2\text{O}-\text{AOT}-\text{decane}$ microemulsions when changing the temperature, which is attributed to a phase inversion. Note that the displacement they observed is going from small q values to high q values when increasing the temperature, which is the contrary to our results. As already mentioned, this difference may be due to the composition and/or the effective rigidity of the microemulsions. This can also be originated in the ionic character of their microemulsions. Indeed, it is well known that the macroscopic properties (ternary phase diagram, scattering properties) obtained for both ionic and

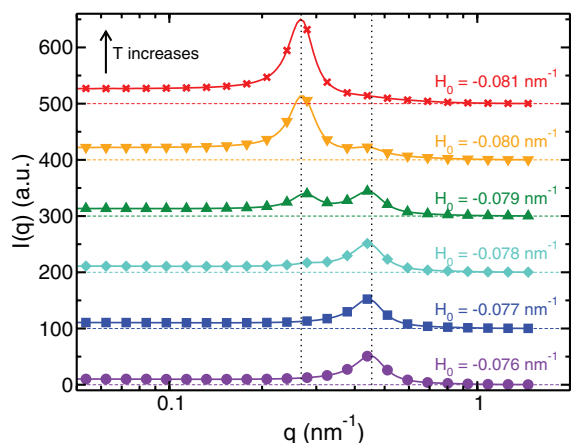


FIG. 7. Scattering functions in linear-linear scale calculated for $H_0 = -0.076$ (violet circle), -0.077 (blue square), -0.078 (cyan diamond), -0.079 (green triangle up), -0.080 (orange triangle down), and -0.081 (red cross) nm^{-1} . For better visualization, an offset of 100 on the scattering function intensities has been applied.

nonionic microemulsions are reverse.^{65,66} They also enlightened that this displacement is continuous, since they observed a vanishing of one peak in favor of the other. Indeed, for a small range of temperatures, two correlation peaks appear on their SANS scattering functions. This seems to disagree with our results. However, looking more precisely at the evolution of the scattering functions around the threshold value ($H_0 = -0.079 \text{ nm}^{-1}$), for a quite small H_0 values range, two correlation peaks are calculated (Fig. 7). Therefore, the transition between the frustrated and unfrustrated states is continuous and can be explained as follows. For high temperature ($H_0 = -0.30$), the locally lamellar structure is preferred. As already mentioned, the microstructure is composed of oil droplets in water droplets in oil (Fig. 6(c)). For this H_0 value, the radius of oil droplets is similar to the water droplets one, and a thin film of water surrounds the oil domains. Hence, the correlation due to the water is much weaker than the one due to oil, and only one correlation peak is calculated. Then, decreasing the temperature tends to decrease the size of the oil droplets in the water droplets (Fig. 6(b)). Therefore, two correlations peaks are calculated, corresponding to two different inter-domain distances D^* (since $D^* = 2\pi/q_{\text{max}}$). Then, continuing to decrease the temperature ($H_0 = 0.30$), the oil droplets in water droplets totally disappeared, and only one inter-domain distance remains in the microemulsion (Fig. 6(a)).

Therefore, one may conclude that the change in the scattering properties as a function of temperature, which is observed experimentally, is originated in the change of the spontaneous curvature of the surfactant film. However, this change is generally attributed to a change of rigidity.^{68,69} Indeed, it is well understandable that one could think that changing the spontaneous curvature is actually changing the rigidity. However, from a strictly physical point of view, although changes in the scattering functions are observed as a function of the rigidity,¹⁵ displacements of instabilities in the ternary phase diagrams as a function of temperature cannot be explained in terms of changes in the microemulsion rigidity, as mentioned

previously. Moreover, in order to observe important changes in the scattering functions as a function of the rigidity, the changes in the rigidity must be quite high.¹⁵ However, since almost all experimental interpretations of scattering properties rely on the Teubner-Strey²⁰ and de Gennes and Taupin⁷⁰ theories, which do not take into account the spontaneous curvature, it can be well understood that the influence of temperature has almost never been interpreted in terms of H_0 . Furthermore, since the correlation peak position should only depend on the area per unit and the volume fraction,⁷¹ there should be no shift in the scattering correlation peak vs. temperature (for nonionics) or salinity (for ionics).⁷² Indeed, Langevin *et al.*^{27,73} tried to evidence peak shifts in microemulsion scattering by varying only bending constants and spontaneous curvature, at constant volume fraction and area per unit volume. They show that in the case of nonionics,²⁷ as well as in the case of ionics,⁷³ a shift of 30% in the D-space in the correlation peak position is observed towards low q -values. This is clearly related to the morphology change from connected droplets to frustrated lamellar phase as shown in Figures 6 and 7.

IV. CONCLUSION

In the present work, we presented a study on the predictions of the thermodynamics and structural properties of nonionic microemulsions using the Helfrich formalism in terms of bending (κ) and Gaussian ($\bar{\kappa}$) elastic constants, and spontaneous curvature of the surfactant (H_0). The influence of the Helfrich bending constants as well as the influence of the spontaneous curvature of the surfactant have been observed on the ternary stability diagrams and scattering spectra.

Ternary stability diagrams predicted by our model have different behaviours as a function of the microemulsion rigidity. Although κ have very few influence on the ternary phase diagrams calculated, the influence of $\bar{\kappa}$ is more pronounced. Indeed, increasing $\bar{\kappa}$ tends to enlarge the spinodal instability domain calculated for low concentrations of surfactant. This means that, in an attempt to improve the efficiency of the surfactant, κ must be weak and $\bar{\kappa}$ highly negative, with respect to the local stability criterion for the bending energy. In the case of $\bar{\kappa} = 0 k_B T$, a peculiar ternary stability diagram has been calculated on which two corridors of stability have been observed. For this special case only, frustrated and unfrustrated oil-rich (and water-rich) microemulsions are stable. Although the evolutions of the structural and scattering properties of microemulsions are easier interpreted in terms of combinations of κ and $\bar{\kappa}$, i.e., κ^* and τ , it is not the case for the evolutions of the ternary stability diagrams. We pointed out, here, that neither the effective rigidity κ^* nor the topological parameter τ solely drives the shape of the spinodal instabilities in the ternary stability diagram. However, the parameters related to the microemulsion topology, i.e., $\bar{\kappa}$ and τ , are predominant, at least for a zero spontaneous curvature.

Influence of the spontaneous curvature of the surfactant H_0 , which is experimentally adjusted by the temperature for nonionics, and by salinity for ionics, showed a displacement of the spinodal instability domain from water to oil when the surfactant is curved from oil to water, which is in good

agreement with the observations made experimentally when decreasing the temperature. As already observed experimentally, we also pointed out a change in the scattering spectra as a function of H_0 (or temperature). Indeed, for the oil-rich microemulsion studied, increasing the temperature allows for a continuous transition from a connected droplet microstructure (w/o droplets) to a locally lamellar microstructure (large oil droplets in w/o droplets). Furthermore, around the transition temperature, two correlation peaks in the scattering spectra are calculated. This may be originated in the presence of small droplets of oil in w/o droplets, this microstructure being needed to observe one conformation to the other.

Since the spontaneous curvature is triggered by temperature or salinity, the Gaussian curvature is triggered by the local shape and neighbours, and the rigidity is linked to the “length” of chains, we suggest that the present work will guide the experimentalists in the search of formulations.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors are grateful to Dr. Stjepan Marčelja for helpful discussions and suggestions. M.D. thanks Dr. P. Bauduin for fruitful discussions on the microemulsion scattering properties. M.D. and J.F.D. acknowledge financial support from the Agence Nationale de la Recherche under grant ANR-CELADYCT. M.D., J.F.D., and T.Z. acknowledge financial support from the European Research Council REE-CYCLE (Rare Earth Element reCYCling with Low harmful Emissions). The authors thank the referees for their relevant and fruitful remarks.

- ¹H. Wennerström and B. Lindman, *Phys. Rep.* **52**, 1 (1979).
- ²Y. Chevalier and T. Zemb, *Rep. Prog. Phys.* **53**, 279 (1990).
- ³M. Kahlweit, *Science* **240**, 617 (1988).
- ⁴B. Farago, D. Richter, J. S. Huang, S. A. Safran, and S. T. Milner, *Phys. Rev. Lett.* **65**, 3348 (1990).
- ⁵J. Carlstedt, A. Bilalov, and U. Olsson, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, 9574 (2012).
- ⁶J. Hoar and T. Schulman, *Nature (London)* **152**, 102 (1943).
- ⁷P. A. Winsor, *Trans. Faraday Soc.* **44**, 376 (1948).
- ⁸M. Kahlweit and R. Strey, *Angew. Chem., Int. Ed.* **24**, 654 (1985).
- ⁹D. Langevin, *Annu. Rev. Phys. Chem.* **43**, 341 (1992).
- ¹⁰C. Aubery, C. Solans, S. Prevost, M. Gradzielski, and M. Sanchez-Dominguez, *Langmuir* **29**, 1779 (2013).
- ¹¹T. Sottmann, R. Strey, and S.-H. Chen, *J. Chem. Phys.* **106**, 6483 (1997).
- ¹²M. Nagao, H. Seto, T. Takeda, and Y. Kawabata, *J. Chem. Phys.* **115**, 10036 (2001).
- ¹³O. Holderer, H. Frielinghaus, M. Monkenbusch, M. Klostermann, T. Sottmann, and D. Richter, *Soft Matter* **9**, 2308 (2013).
- ¹⁴F. Testard and T. Zemb, *Langmuir* **16**, 332 (2000).
- ¹⁵M. Duvail, J.-F. Dufrêche, L. Arleth, and T. Zemb, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, 7133 (2013).
- ¹⁶T. Zemb, M. Duvail, and J.-F. Dufrêche, *Isr. J. Chem.* **53**, 108 (2013).
- ¹⁷T. Zemb, *Colloids Surf. A* **129–130**, 435 (1997).
- ¹⁸J. Kizling, B. Kronberg, and J. C. Eriksson, *Adv. Colloid Interface Sci.* **123–126**, 295 (2006).
- ¹⁹H. Hoffmann, *Adv. Colloid Interface Sci.* **178**, 21 (2012).
- ²⁰M. Teubner and R. Strey, *J. Chem. Phys.* **87**, 3195 (1987).
- ²¹Y. Talmon and S. Prager, *J. Chem. Phys.* **69**, 2984 (1978).
- ²²J. Jouffroy, P. Levinson, and P. G. de Gennes, *J. Phys.* **43**, 1241 (1982).
- ²³W. Helfrich, *Z. Naturforsch. C* **28**, 693 (1973).
- ²⁴A. Fogden, S. T. Hyde, and G. Lundberg, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **87**, 949 (1991).
- ²⁵J. N. Israelachvili, D. J. Mitchell, and B. W. Ninham, *J. Chem. Soc., Faraday Trans.* **2** **72**, 1525 (1976).
- ²⁶W. Kunz, F. Testard, and T. Zemb, *Langmuir* **25**, 112 (2009).
- ²⁷L. Lee, D. Langevin, J. Meunier, K. Wong, and B. Cabane, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **81**, 209 (1990).
- ²⁸L. M. Bergström, *Langmuir* **22**, 3678 (2006).
- ²⁹P. Pieruschka and S. Marčelja, *Langmuir* **10**, 345 (1994).
- ³⁰T. Hellweg and D. Langevin, *Phys. Rev. E* **57**, 6825 (1998).
- ³¹L. Arleth, S. Marčelja, and T. Zemb, *J. Chem. Phys.* **115**, 3923 (2001).
- ³²P. M. Bentley and R. Cywinski, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 227202 (2008).
- ³³J. W. Cahn, *J. Chem. Phys.* **42**, 93 (1965).
- ³⁴N. F. Berk, *Phys. Rev. A* **44**, 5069 (1991).
- ³⁵P. Pieruschka and S. A. Safran, *Europhys. Lett.* **22**, 625 (1993).
- ³⁶P. Pieruschka and S. A. Safran, *Europhys. Lett.* **31**, 207 (1995).
- ³⁷P. Pieruschka, S. Marčelja, and M. Teubner, *J. Phys. II France* **4**, 763 (1994).
- ³⁸G. Gompper, H. Endo, M. Mihailescu, J. Allgaier, M. Monkenbusch, D. Richter, B. Jakobs, T. Sottmann, and R. Strey, *Europhys. Lett.* **56**, 683 (2001).
- ³⁹S. Choi, S. Chen, T. Sottmann, and R. Strey, *Physica A* **304**, 85 (2002).
- ⁴⁰D. C. Morse, *Phys. Rev. E* **50**, R2423 (1994).
- ⁴¹G. Gompper and D. M. Kroll, *Phys. Rev. Lett.* **81**, 2284 (1998).
- ⁴²H. Endo, J. Allgaier, G. Gompper, B. Jakobs, M. Monkenbusch, D. Richter, T. Sottmann, and R. Strey, *Phys. Rev. Lett.* **85**, 102 (2000).
- ⁴³H. Endo, M. Mihailescu, M. Monkenbusch, J. Allgaier, G. Gompper, D. Richter, B. Jakobs, T. Sottmann, R. Strey, and I. Grillo, *J. Chem. Phys.* **115**, 580 (2001).
- ⁴⁴M. Peltomäki, G. Gompper, and D. M. Kroll, *J. Chem. Phys.* **136**, 134708 (2012).
- ⁴⁵T. Zemb, in *Neutron, X-rays and Light: Scattering Methods Applied to Soft Condensed Matter*, edited by P. Lindner, and T. Zemb (North-Holland, 2002), pp. 317–350.
- ⁴⁶A. Immirzi and B. Perini, *Acta Cryst. A* **33**, 216 (1977).
- ⁴⁷J. B. Hayter and J. Penfold, *J. Chem. Soc., Faraday Trans. 1* **77**, 1851 (1981).
- ⁴⁸T. Zemb and P. Charpin, *J. Phys. France* **46**, 249 (1985).
- ⁴⁹A. Banc, P. Bauduin, and O. Diat, *Chem. Phys. Lett.* **494**, 301 (2010).
- ⁵⁰D. Roux, F. Nallet, E. Freyssingeaes, G. Porte, P. Bassereau, M. Skouri, and J. Marignan, *Europhys. Lett.* **17**, 575 (1992).
- ⁵¹T. Hellweg, A. Brulet, and T. Sottmann, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2**, 5168 (2000).
- ⁵²T. Hellweg, M. Gradzielski, B. Farago, and D. Langevin, *Colloids Surf. A* **183–185**, 159 (2001).
- ⁵³J. Charvolin and J. F. Sadoc, *Colloid Polym. Sci.* **268**, 190 (1990).
- ⁵⁴S. A. Safran, *Phys. Rev. A* **43**, 2903 (1991).
- ⁵⁵M. M. Kozlov and W. Helfrich, *Langmuir* **9**, 2761 (1993).
- ⁵⁶M. Hu, J. J. Briguglio, and M. Deserno, *Biophys. J.* **102**, 1403 (2012).
- ⁵⁷J. Marszalek, J. A. Pojman, and K. A. Page, *Langmuir* **24**, 13694 (2008).
- ⁵⁸M.-P. Pileni, T. Zemb, and C. Petit, *Chem. Phys. Lett.* **118**, 414 (1985).
- ⁵⁹J. Huruguen, T. Zemb, and M. Pileni, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **89**, 39 (1992).
- ⁶⁰F. Testard and T. Zemb, *C. R. Geosci.* **334**, 649 (2002).
- ⁶¹V. Tchakalova, F. Testard, K. Wong, A. Parker, D. Benczedi, and T. Zemb, *Colloids Surf. A* **331**, 31 (2008); **331**, 40 (2008).
- ⁶²R. Strey, *Colloid Polym. Sci.* **272**, 1005 (1994).
- ⁶³T. D. Le, U. Olsson, H. Wennerström, and P. Schurtenberger, *Phys. Rev. E* **60**, 4300 (1999).
- ⁶⁴B. Binks, A. Espert, P. Fletcher, and L. Soubiran, *Colloids Surf. A* **212**, 135 (2003).
- ⁶⁵M. Kahlweit, R. Strey, P. Firman, D. Haase, J. Jen, and R. Schomäcker, *Langmuir* **4**, 499 (1988).
- ⁶⁶M. Kahlweit, R. Strey, R. Schomäcker, and D. Haase, *Langmuir* **5**, 305 (1989).
- ⁶⁷S.-H. Chen, S.-L. Chang, and R. Strey, *J. Chem. Phys.* **93**, 1907 (1990).
- ⁶⁸S. Wellert, M. Karg, O. Holderer, A. Richardt, and T. Hellweg, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 3092 (2011).
- ⁶⁹C. Schulreich, C. Angermann, S. Höhn, R. Neubauer, S. Seibt, R. Stehle, A. Lapp, A. Richardt, A. Diekmann, and T. Hellweg, *Colloids Surf. A* **418**, 39 (2013).
- ⁷⁰P. G. de Gennes and C. Taupin, *J. Phys. Chem.* **86**, 2294 (1982).
- ⁷¹T. Zemb, *C. R. Chim.* **12**, 218 (2009).
- ⁷²T. Zemb, I. Barnes, P. Derian, and B. Ninham, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **81**, 20 (1990).
- ⁷³O. Abillon, B. Binks, D. Langevin, and J. Meunier, *Prog. Colloid Polym. Sci.* **76**, 84 (1988).

Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions

Thanh-Nghi Nguyen,¹ Magali Duvail,^{1,a)} Arnaud Villard,¹ John Jairo Molina,² Philippe Guilbaud,³ and Jean-François Dufreche^{1,b)}

¹*Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), UMR 5257, CEA-CNRS-Université Montpellier 2-ENSCM, Site de Marcoule, Bâtiment 426, BP 17171, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France*

²*Fukui Institute for Fundamental Chemistry, Kyoto University, Takano-Nishihiraki-cho 34-4, Sakyo-ku, Kyoto 606-8103, Japan*

³*CEA/DEN/DRCP/SMCS/LILA, Marcoule, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France*

(Received 10 July 2014; accepted 14 December 2014; published online 9 January 2015)

Classical molecular dynamics simulations with explicit polarization have been successfully used to determine the structural and thermodynamic properties of binary aqueous solutions of uranyl chloride (UO_2Cl_2). Concentrated aqueous solutions of uranyl chloride have been studied to determine the hydration properties and the ion-ion interactions. The bond distances and the coordination number of the hydrated uranyl are in good agreement with available experimental data. Two stable positions of chloride in the second hydration shell of uranyl have been identified. The $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$ association constants have also been calculated using a multi-scale approach. First, the ion-ion potential averaged over the solvent configurations at infinite dilution (McMillan-Mayer potential) was calculated to establish the dissociation/association processes of $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$ ion pairs in aqueous solution. Then, the association constant was calculated from this potential. The value we obtained for the association constant is in good agreement with the experimental result ($K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+} = 1.48 \text{ l mol}^{-1}$), but the resulting activity coefficient appears to be too low at molar concentration. © 2015 AIP Publishing LLC. [<http://dx.doi.org/10.1063/1.4905008>]

I. INTRODUCTION

Understanding the structural and thermodynamic properties of salts in aqueous solutions is the first step in optimizing many important industrial processes. This is the case for separation processes based on liquid-liquid extraction, which are widely used in the reprocessing of spent nuclear fuels. For these procedures, a detailed knowledge of the actinoid (An^{3+}) and lanthanoid (Ln^{3+}) properties in solution is required. However, their radioactivity and the difficulty of performing controlled experiments at high concentrations make experimental determination of these properties very difficult and time-consuming. Therefore, a theoretical approach, coupled with existing experimental observations, is well suited to describe these systems. Recent studies on actinides and lanthanides,^{1–5} combining both theory and experiments, have succeeded in clearly explaining the structural properties and the nature of the ion-solvent and ion-ion interactions in these solutions, in good agreement with previous experimental^{6–17} and theoretical works.^{12,18–31} The purpose of the current research is to perform the same type of analysis on the uranyl salts, which are among the most prominent species when dealing with the recycling of nuclear fuel with currently used processes, such as the PUREX process.³² Despite its importance, there are still, to the best of our knowledge, no molecular studies on the activity of uranyl solutions, even though this electrolyte quantity is the direct consequence of ion-ion interactions.

The hydration structure of the uranyl ion is reasonably well established and some experimental studies have been devoted to understanding its hydration properties.^{9–15} Allen *et al.*⁹ investigated the coordination number of different chloro-complexes of actinides in solutions. They measured the formation of chloro complexes with Pu^{3+} , Np^{4+} , NpO_2^+ , and UO_2^{2+} and characterized the structural properties associated with the O and Cl^- ligands using extended X-ray absorption fine structure (EXAFS). They also calculated the association constant corresponding to the first association between the chloride anion and the cation for UO_2^{2+} , Np^{4+} , and NpO_2^+ ($\log \beta_1 = -0.48, -0.78$, and -0.85). UV-visible-near-infrared and EXAFS methods, combined with computational simulations, have been used to determine the structure of U(IV) and U(VI) in perchloric and nitric acid solutions by Ikeda-Ohno *et al.*¹⁰ This work has shown that U(IV) exists as a spherical cation of U^{4+} having 9–10 water molecules in the primary coordination sphere, and U(VI) exists as a transdioxo uranyl cation, UO_2^{2+} , which is surrounded by 5 water molecules. Jiang *et al.*⁶ studied the solution chemistry of uranyl salts in organic systems (imino- and oxy-diacetate), and determined three types of metal:ligand complexes (1:1 and 1:2 monomers, and a 2:2 dimer) in solution, using a number of different methods including nuclear magnetic resonance (NMR) and EXAFS. The stability constants and the thermodynamic constants for the complexes were determined by potentiometric and calorimetric titrations. The actinyls form strongly bound complexes, with the most stable one containing five water molecules. Spencer *et al.*²⁵ reported from quantum chemical calculations, that the most stable UO_2^{2+} and PuO_2^{2+} hydrated complexes have five water molecules

^{a)}Electronic mail: magali.duvail@icsm.fr

^{b)}Electronic mail: jean-francois.dufreche@univ-montp2.fr

surrounding the cation. Using quantum chemistry and EXAFS, Vallet *et al.*¹² pointed out that $\text{UO}_2\text{F}_n(\text{H}_2\text{O})_{5-n}^{2-n}$ ($n = 3-5$) complexes have pentagonal bipyramid geometry with $\text{U}-\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ distances equal to 2.26 and 2.48 Å. Some studies, using density functional theory (DFT), calculated the structure of the uranyl ion to parametrize a molecular force field that can be used in molecular dynamics (MD) simulations.²⁶⁻²⁸ Geometry and coordination calculations have been performed on a polarizable model by *ab initio* methods^{29,30} to reproduce the geometry with five water molecules coordinated in the equatorial plane and to understand the uranyl hydration shell.

While the structure of uranyl salts is well understood, their thermodynamic properties, and more specifically, the activity coefficients, which are the crucial parameter in the liquid-liquid extraction procedures, are not. Many experimental studies³³⁻³⁵ have reported the osmotic and activity coefficients on uranyl salt solutions, and a great deal of thermodynamic data can also be found in the OECD³⁶ reports, but no molecular studies have yet been proposed to interpret these data. The closest we have is the work of Ruas *et al.*⁷ who represented the experimental osmotic coefficients of dysprosium perchlorate, chloride, and nitrate, using the binding mean spherical approximation (BiMSA),^{37,38} by fitting the parameter values to the literature data.

We report, for the first time, a molecular dynamics study of uranyl chloride aqueous solutions which includes explicit polarization. The structural properties of the solution are characterized using the radial distribution function, from which we obtain information on the hydration properties of the solution as well as the strength of the ion-ion interactions. This allows us to define the average distance between ions, as well as the average number of water molecules in the first and second hydration shells, and the coordination number. Our MD results are compared against experimental studies to check the validity of our model.

We also present the ion-ion potentials of mean force at infinite dilution, obtained from umbrella sampling molecular dynamics simulations in pure water (McMillan-Mayer potential), including explicit polarization. These ion-ion potential of mean force calculations have been performed to understand clearly the dissociation/association pathways of uranyl chloride in the aqueous phase and to calculate the activity of the electrolyte in solution. From these effective ion-ion potentials, the association constants have been calculated and compared with experiment results. Our work is an attempt to bridge the gap between the theoretical and experimental studies.

II. METHODS

A. Molecular dynamics simulations

MD simulations of uranyl chloride aqueous solutions have been performed at different concentrations using explicit polarization. The simulations have been carried out in the NPT ensemble with SANDER 10, a module of AMBER 10.³⁹ Periodic boundary conditions were applied to the simulation box. Long-range interactions were calculated using the particle-mesh Ewald method.⁴⁰ The equations of motion

TABLE I. Parameters used for the molecular dynamics simulations.^a

Atom	ϵ_{ii}	σ_{ii}	α^b	q^c
U_R^d	1.356	2.815	0.720	2.500
O_R^d	0.653	3.164	0.434	-0.250
O_W^e	0.625	3.204	0.528	-0.730
H_W^e	0.170	0.365
Cl^-	0.418	4.401	3.235	-1.00

^aEnergies are in kJ mol^{-1} and distances in Å.

^bAtomic polarizabilities (in Å^3).

^cPartial atomic charge (in e).

^dSubscript R for uranyl.

^eSubscript W for water.

were numerically integrated using a 1 fs time step. Our systems were previously equilibrated at $T = 300$ K and $P = 1$ atm during at least 100 ps, and production runs were subsequently collected for 3 ns for all the simulations. The uranyl chloride salts have been initialized as first shell dissociated.

The van der Waals energy is here described by a 12-6 Lennard-Jones (LJ) potential. The LJ parameters (Table I) have been optimized to reproduce experimental structural properties of ions in aqueous solutions. The polarizable model of UO_2^{2+} has been extended from the original non polarizable model of UO_2^{2+} developed by Greathouse *et al.*⁴¹ Here, the UO_2^{2+} cation is considered as rigid with a U_R-O_R distance of 1.75 Å, corresponding to the experimental distance.⁴² Partial atomic charges on U_R and O_R remain the same as the ones proposed for the non polarizable model of UO_2^{2+} . Finally, the atomic polarizability of U_R has been calculated *via* DFT calculations.⁴³ The LJ parameters of U_R and O_R have been modified in order to take into account the polarization using the same approach as in Ref. 44. This force field allows us to calculate a distance between UO_2^{2+} and H_2O of 2.54 Å and a coordination number of 5, which is in a very good agreement with the experimental structural properties of UO_2^{2+} in water.^{10-12,15,42} The LJ parameters and the polarizability defined by Smith and Dang⁴⁵ were used for the Cl^- anion, and the water molecules were described by the rigid POL3 model,^{46,47} which takes into account the explicit polarization.

We simulated uranyl chloride aqueous solutions at five different molalities, i.e., infinite dilution, 0.5, 1.0, 2.0, and 3.0 mol/kg of solvent (Table II). We focused our attention on the radial distribution functions (RDFs) computed from the MD

TABLE II. Characteristics of the simulation boxes of uranyl chloride solutions.

	$\text{N}(\text{UO}_2^{2+})^a$	$\text{N}(\text{Cl}^-)^b$	$\text{N}(\text{H}_2\text{O})^c$	V_{box}^d
Sim(Cl^-)	0	1	2118	64 000
Sim(UO_2^{2+})	1	0	1524	43 928
Sim(0.5 m)	8	16	888	27 000
Sim(1.0 m)	27	54	1499	46 656
Sim(2.0 m)	27	54	749	59 319
Sim(3.0 m)	64	128	1184	42 875

^aNumber of UO_2^{2+} ions in the simulation box.

^bNumber of Cl^- ions in the simulation box.

^cNumber of water molecules in the simulation box.

^dAverage volume of the simulation box (in Å^3).

simulation to understand the ionic hydration and characterize the particle interactions in solution.

B. Ion-ion potential averaged over solvent configurations

Ion-ion potential (IIP) of mean force of $\text{UO}_2^{2+}-\text{Cl}^-$ at infinite dilution (McMillan-Mayer potential) in aqueous solution has been calculated using umbrella sampling MD simulations.⁴⁸ The umbrella sampling method introduces a biasing potential in the force field to sample some regions or windows around an equilibrium reaction coordinate, here, the distance between two atoms, that is, the $\text{UO}_2^{2+}-\text{Cl}^-$, Cl^--Cl^- and $\text{UO}_2^{2+}-\text{UO}_2^{2+}$. For the $\text{UO}_2^{2+}-\text{Cl}^-$ PMF calculations, harmonic restraint potentials with a force constant of $29.3 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ were used. Umbrella-sampling MD simulations for Cl^--Cl^- and $\text{UO}_2^{2+}-\text{UO}_2^{2+}$ have been performed with a force constant of $41.9 \text{ kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$. All samplings were carried out every 0.5 \AA along the equilibrium distances from 2.0 to 12.0 \AA . The simulations have been performed with SANDER10 in the NVT ensemble at 300 K . For each window, an equilibration simulation of 100 ps was followed by a 5.0 ns ($\text{UO}_2^{2+}-\text{Cl}^-$) or a 1.0 ns (Cl^--Cl^- and $\text{UO}_2^{2+}-\text{UO}_2^{2+}$) production simulation. Then, unbiased distance probability distributions $P(r)$ have been analyzed using the weighted histogram analysis method (WHAM) developed by Kumar *et al.*⁴⁹ The IIPs $\omega(r)$ were finally obtained as

$$\omega(r) = -k_B T \ln g(r) = -k_B T (\ln P(r) - 2 \ln r), \quad (1)$$

where $g(r)$ is the radial distribution function, k_B is the Boltzmann constant, and $2 \ln r$ is the entropic correction.

Then, IIPs being calculated at very high dilution, they correspond to the McMillan-Mayer (MM) potentials V_{ij}^{MM} .^{50,51} The MM potential corresponds to the sum of the effective pair potentials at both short range (SR) and long range (LR)-Coulombic terms⁵²⁻⁵⁵

$$V_{ij}^{\text{MM}} = V_{ij}^{\text{SR}} + V_{ij}^{\text{LR}} = V_{ij}^{\text{SR}} + \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r r}, \quad (2)$$

where z_i and z_j are the charge of ions i and j ; e is the elementary unit of charge, ϵ_o the permittivity of vacuum, and ϵ_r the relative permittivity of the solution. The association constant is determined following the generalized Bjerrum equation:⁵⁶

$$K = 4\pi \int_0^{r_{\text{max}}} r^2 e^{-\beta V_{ij}^{\text{MM}}} dr, \quad (3)$$

where $\beta = 1/k_B T$, and i and j stand for the cation and anion. The cutoff distance r_{max} is here chosen as the distance to the uranyl second coordination shell, i.e., the distance to the first minimum after the second peak in the uranyl-water radial distribution function.

C. Continuous solvent Monte Carlo simulations

The McMillan-Mayer potentials V_{ij}^{MM} obtained by umbrella sampling MD simulations were used in implicit solvent NVT Monte Carlo (MC) simulations to calculate the solute thermodynamic properties. We focused on the osmotic coefficients

Φ^{MM} . Simulations were performed over a concentration range from 0.01 to 1.00 mol l^{-1} using explicit polarization. The dielectric constant of water is $\epsilon_r = 126$, corresponding to the POL3 model⁵⁷ used in the original MD simulations. Simulations with $\epsilon_r = 106$ ⁴⁵ and $\epsilon_r = 78.4$ ⁵⁷ were additionally performed in order to evaluate the water model dependence, as already done in the case of lanthanide chloride aqueous solutions.⁵³ All systems were composed of 72 uranyl chloride molecules. For each simulation, equilibration runs of 5×10^5 MC steps were followed by production runs of 10^4 blocks, of 10^2 MC steps each. The method for calculating the osmotic coefficients is presented in Ref. ⁵³. We calculated the McMillan-Mayer osmotic coefficients using the pressure-energy relation for ionic systems

$$\Phi^{\text{MM}} = \frac{\beta P}{\rho_N} = 1 - \frac{1}{3N} \left\langle \sum_i \frac{\partial V_{ij}^{\text{SR}}}{\partial r_i} r_i \right\rangle + \frac{\langle V_{ij}^{\text{LR}} \rangle}{3N}, \quad (4)$$

where $\langle \dots \rangle$ is an ensemble average. The method is nothing but a rigorous coarse-graining procedure to calculate the activity (osmotic coefficient or ion activity coefficient) of the solution from the molecular model.⁵² Only three bodies and higher order effects and coupling between translation and rotation, which are important for concentrated solutions, are neglected.

D. Associated mean spherical approximation (AMSA) and osmotic coefficient conversion

As already mentioned, the McMillan-Mayer and the short-range potentials have been used to determine the association constant (Eq. (3)) and the ion pair size

$$V_{ij}^{\text{SR}} = V_{ij}^{\text{MM}} - \frac{z_i z_j e^2}{4\pi\epsilon_o\epsilon_r r}. \quad (5)$$

We calculated the ion pair size from the second virial coefficient, by integrating over the Mayer function for our short-range potential $V_{ij}^{\text{SR}}(r)$,

$$B_2^{\text{SR}} = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta V_{ij}^{\text{SR}}(r)} - 1) r^2 dr. \quad (6)$$

Comparing this with the corresponding virial coefficient for a hard-sphere system,

$$B_2^{\text{HS}} = -2\pi \int_0^\infty (e^{-\beta V_{ij}^{\text{HS}}(r)} - 1) r^2 dr = 2\pi \frac{\sigma^3}{3}, \quad (7)$$

$$V_{ij}^{\text{HS}} = \begin{cases} +\infty & \text{if } (r < \sigma) \\ 0 & \text{if } (r \geq \sigma), \end{cases}$$

we define the effective ion pair size σ_{ij} , such that $B_2^{\text{SR}} = B_2^{\text{HS}}$, so that

$$\sigma_{ij}^3 = -3 \int_0^\infty (e^{-\beta V_{ij}^{\text{SR}}(r)} - 1) r^2 dr. \quad (8)$$

From the values of K_{UCl} and σ_{UCl} , the osmotic coefficients have been calculated using the AMSA approach. The McMillan-Mayer osmotic coefficients were calculated using this classical MSA formula given in Ref. ⁵⁸.

In order to compare with experiments, we converted the Lewis-Randall osmotic coefficients (Φ^{LR}) to the McMillan-

Mayer osmotic coefficients (Φ^{MM})

$$\Phi^{LR} = \Phi^{MM}(1 - C_s V_s), \quad (9)$$

where C_s is the salt molarity concentration and V_s is the partial molar volume, which can be computed as follows. First, we use the definition of the mass density

$$V = \frac{m}{\rho} = \frac{n_o M_o + n_s M_s}{\rho} \quad (10)$$

and we further define \bar{V} as

$$\bar{V} = \frac{V}{n_o M_o} = \frac{1 + m M_s}{\rho}, \quad (11)$$

the density can then be defined as

$$\rho = \frac{m}{\bar{V}} = \frac{1 + m M_s}{\bar{V}}. \quad (12)$$

Finally, from the definition of the partial molar volume,

$$V_s = \frac{\partial V}{\partial n_s} = \frac{\partial \frac{V}{n_o M_o}}{\partial \frac{n_s}{n_o M_o}} = \frac{\partial \bar{V}}{\partial m} \quad (13)$$

one obtains the following:

$$V_s = \frac{\partial \bar{V}}{\partial m} = \frac{(1 + m M_s)' \rho - (1 + m M_s) \rho'}{\rho^2} \quad (14)$$

$$= \frac{M_s}{\rho} - \frac{1 + m M_s}{\rho^2} \rho'. \quad (15)$$

The uranyl chloride density data were taken from the experimental results^{34,59}

$$\rho = \rho_o + 0.313m - 0.039m^{1.5}, \quad (16)$$

where $\rho_o = 0.997047 \text{ kg dm}^{-3}$ and m (mol kg^{-1}) is the salt molality concentration.

III. MICROSCOPIC STRUCTURAL PROPERTIES OF SOLUTIONS

We present here the structural properties calculated for aqueous solutions of uranyl chloride salts at different concentrations (Fig. 1). Characteristics of the simulation boxes are given in Table II. From these simulations, the structure around ions is determined in terms of the ion-water and ion-ion RDFs.

A. Ion-solvent correlation: Hydration

First, we report the hydration structures determined for UO_2^{2+} at infinite dilution. In Figure 2(a), we present the

RDFs calculated between UO_2^{2+} and the water molecules at different concentrations of uranyl chloride salt, i.e., from infinite dilution to 3 mol kg^{-1} . The U-O_W RDF calculated at infinite dilution presents two peaks, corresponding to the first and the second hydration shells, respectively. The average number of water molecules in the UO_2^{2+} hydration shells (Table III) was calculated to be 5.0 for the first shell ($r = 2.45 \text{ \AA}$) and 22.3 for the second shell ($r = 4.64 \text{ \AA}$). These structural properties calculated for the UO_2^{2+} first hydration shell are in good agreement with the experimental ones.^{10–12,15,42} Indeed, EXAFS experiments pointed out that the stable configuration of the UO_2^{2+} first hydration shell is composed of five water molecules at 2.40–2.42 \AA . Our results are also in good agreement with theoretical data.^{12,41,60} Indeed, the most stable geometry of the first shell is the surrounding of the uranyl ion by 5 water molecules on the equatorial plane. Concerning the structural properties of the UO_2^{2+} second hydration shell, it is far from obvious to determine them experimentally. Aaberg *et al.* reported that the UO_2^{2+} second hydration shell was composed of 14 water molecules at 4.4 \AA by XRD.¹⁵ This was also confirmed by Soderholm *et al.* by High-energy X-ray scattering (HEXS).^{14,17} These experimental structural properties are in agreement with the ones we calculated, nevertheless, a light overestimation of the U-O_W distance (and therefore, an increase of the number of the water molecules in this shell) is apparent. However, it is well known that most experimental techniques can only determine the first coordination shell properties accurately, not the second (or higher-order) coordination shells.⁶¹ In the other theoretical studies,^{10,25,26,41,60,62} the same number of water molecules surrounding the uranyl at 2.41–2.55 \AA is found. Table IV shows the different results of experimental and theoretical studies. The uranyl oxygen atoms can interact with water molecules forming what is called an apical interaction. These interactions have been observed in the solid-state molecular structures of $\text{UO}_2\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$,⁷⁵ but the existence of this interaction in solution is a long-standing open question in the study of uranyl hydration. Some computational studies reported that the hydrogen bond between the oxygens of uranyl and the water molecules does not occur,^{30,76} or is rather weak.^{63–65,77,78} In our simulations, and for all salt concentrations, the first O_R-H_W radial distribution function peaks are located at about 3.6 \AA , i.e., at a too large distance for an apical bond between the UO_2^{2+} cation and one water molecule (Fig. 3). This peak characterizes the hydrogen atoms of (i) the water molecules bonded to U in the uranyl cation

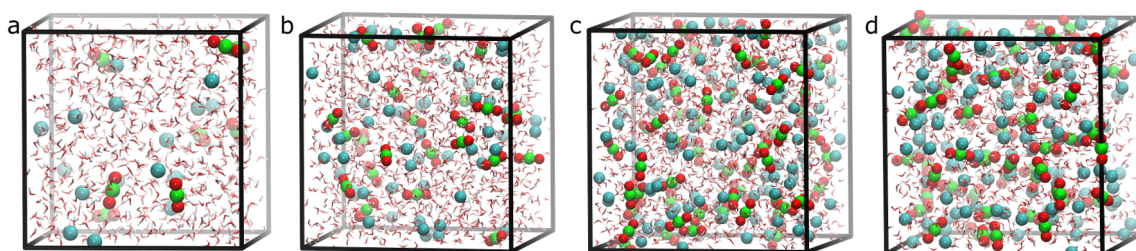


FIG. 1. Snapshots of UO_2^{2+} (red and green)- Cl^- (cyan) simulation boxes at the different concentrations: (a) 0.5 mol kg^{-1} , (b) 1.0 mol kg^{-1} , (c) 2.0 mol kg^{-1} , and (d) 3.0 mol kg^{-1} .

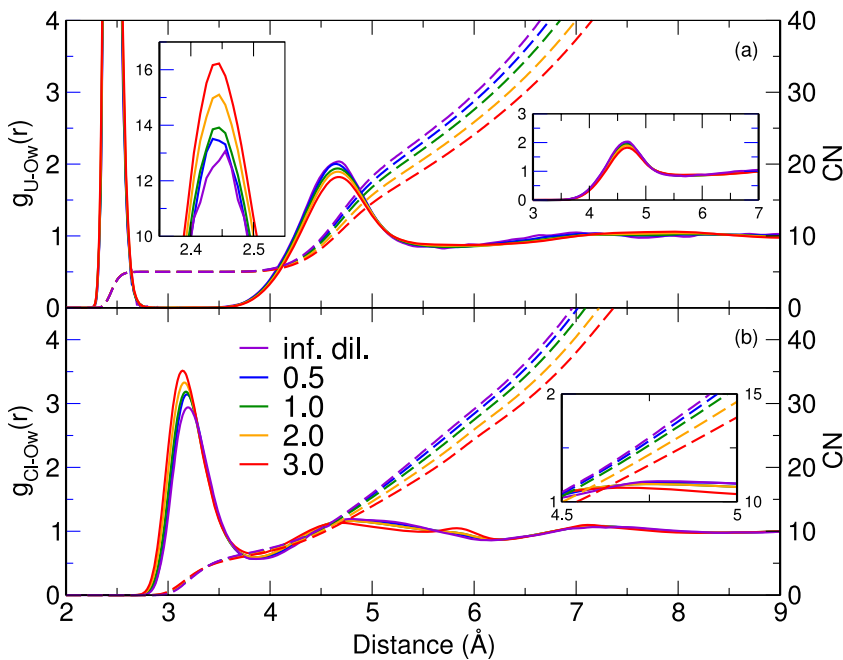


FIG. 2. (a) UO_2^{2+} -OW and (b) Cl^- -OW radial distribution functions (solid line) with corresponding to coordination number (dashed line) at the different concentrations: infinite dilution (purple), 0.5 mol kg^{-1} (blue), 1.0 mol kg^{-1} (green), 2.0 mol kg^{-1} (orange), and 3.0 mol kg^{-1} (red).

equatorial plane and (ii) the water molecules located in the UO_2^{2+} second coordination sphere. This result is coherent with those obtained by Guilbaud *et al.* in the first UO_2^{2+} molecular dynamic simulations published:⁷⁷ apical bonds were observed only for unreasonable charge distributions on UO_2^{2+} (i.e., with $q_{\text{UR}} \geq +4$).

Now, looking at the influence of the salt concentration on the UO_2^{2+} hydration properties, we observe that there is no influence of Cl^- on its first hydration shell. Indeed, the U-OW distance calculated in the UO_2^{2+} first hydration shell remains constant (2.45 \AA), whatever the concentration, as well as the number of water molecules (Table III). This is also observed in the U-Cl RDFs, since no peak corresponding to a Contact Ion Pair (CIP) is calculated (Fig. 4(a)). Although some differences with experiments are observed at high concentrations of uranyl salts, our results are in good agreement with them. Indeed, Allen *et al.*⁹ have shown by EXAFS that some UO_2^{2+} - Cl^- CIP begin to be formed starting at a concentration of 1.06 mol kg^{-1} , and only above 5.15 mol kg^{-1} do all the UO_2^{2+} - Cl^- salts form CIP. This was confirmed later by Hennig *et al.* by EXAFS and Soderholm *et al.* by HEXS who claim that 1:1 first-shell complexes were observed above 3.60 mol kg^{-1} and

TABLE III. Hydration properties of UO_2^{2+} in aqueous solution at different concentrations from infinite dilution (Sim(UO_2^{2+})) to a concentration of 3 mol kg^{-1} (Sim(3.0 m)).

	$r_{\text{U-OW}}^{(1)}$ ^a	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ^b	$r_{\text{U-OW}}^{(2)}$ ^a	$N_{\text{WAT}}^{(2)}$ ^b
Sim(UO_2^{2+})	2.45	5.0	4.64	22.3
Sim(0.5 m)	2.45	5.0	4.65	21.4
Sim(1.0 m)	2.45	5.0	4.65	20.3
Sim(2.0 m)	2.45	5.0	4.65	18.7
Sim(3.0 m)	2.45	5.0	4.66	17.1

^aFirst ($r_{\text{U-OW}}^{(1)}$) and second ($r_{\text{U-OW}}^{(2)}$) maximum peaks of U-OW RDFs (in \AA).

^bNumber of water molecules in the first ($N_{\text{WAT}}^{(1)}$) and the second ($N_{\text{WAT}}^{(2)}$) uranyl hydration shell.

2.5 mol kg^{-1} , respectively.^{13,14} The differences we observe can be due to a long kinetic exchange equilibrium between the water molecules and the chloride anions in the UO_2^{2+} first coordination shell, which is not accessible by molecular dynamics simulations.

Despite the fact that no Cl^- are found in the UO_2^{2+} first hydration shell (whatever the concentration), Cl^- are located in its second hydration shell. Indeed, increasing the concentration of the uranyl chloride salts tends to decrease the number of water molecules in this shell, since we calculated 22.3 water molecules at infinite dilution *vs.* about 17.1 at 3 mol kg^{-1} (Table III). This decrease was already observed for binary aqueous solutions of lanthanide chloride salts and was interpreted in

TABLE IV. The structural properties of the experimental and theoretical studies.

	$r_{\text{U-OW}}^{(1)}$ ^a	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ^a
EXAFS ^{6,9,10,12,13}	2.39-2.48	5.0
XANES ⁴²	2.42	5.0
XRD,NMR ^{11,15}	2.42	5.0
HEXS ^{14,17}	2.42	4.7
MD ^{41,60,62}	2.42-2.49	5.0
DFT ^{10,25,26,30,63-65}	2.40-2.55	5.0
This work	2.45	5.0
	$r_{\text{Cl-OW}}^{(1)}$ ^b	$N_{\text{WAT}}^{(1)}$ ^b
ND ⁶⁶⁻⁶⁸	3.20-3.34	6-7
IR ⁶⁹	3.23	6
EPSR ⁷⁰	3.2	6-7
XRD ⁷¹⁻⁷³	3.15-3.25	4-7
MD ^{71,74}	3.22-3.27	7-10
This work	3.23	6-7

^aFirst maximum peaks of U-OW ($r_{\text{U-OW}}^{(1)}$) and Cl-OW ($r_{\text{Cl-OW}}^{(1)}$) RDFs (in \AA).

^bNumber of water molecules in the first ($N_{\text{WAT}}^{(1)}$) uranyl and chloride hydration shell.

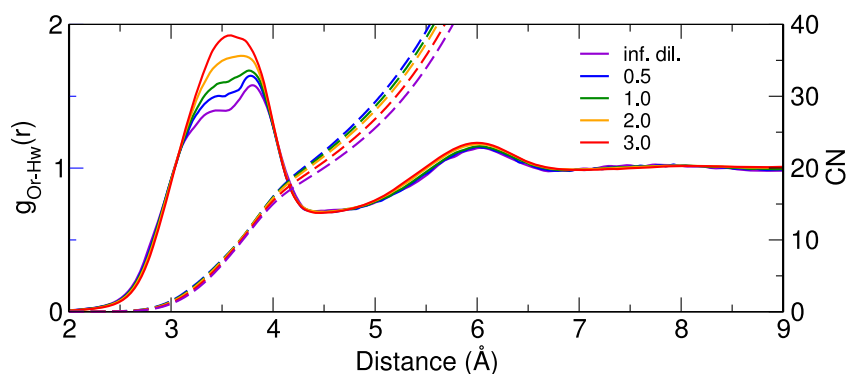


FIG. 3. $O_{UO_2^+}-Hw$ radial distribution functions (solid line) with corresponding to coordination number (dashed line) at the different concentrations: infinite dilution (purple), 0.5 mol kg^{-1} (blue), 1.0 mol kg^{-1} (green), 2.0 mol kg^{-1} (orange), and 3.0 mol kg^{-1} (red).

terms of a decrease of the hydration for both the cation and the anion as a function of the concentration.³

Concerning the hydration properties of Cl^- as a function of the concentration of the uranyl chloride salts, differences are observed compared to the hydration properties of UO_2^{2+} . First, the Cl^- hydration properties at infinite dilution (our reference for evaluating any concentration dependence) are in good agreement with the experimental data, i.e., about 6-7 water molecules in the Cl^- first coordination shell (3.20 - 3.23 Å).^{66,67,69} Indeed, for the first and the second hydration shells of Cl^- , we calculated 6.8 and 15.7 water molecules at 3.23 Å and 4.69 Å, respectively (Table V). Contrary to what was observed for the UO_2^{2+} hydration properties as a function of the concentration of salt, the hydration properties of Cl^- depend on the concentration, since changes are observed on both the $Cl-O_w$ distances and the coordination numbers (CNs) (Fig. 2(b)). A slight shift of the RDF first peak is observed corresponding to a decrease of the $Cl-O_w$ distance (from 3.23 to 3.17 Å). This leads therefore to a decrease in the number of water molecules in its first shell from 6.8 to 6.2. This decreasing of the number of water molecules in the Cl^- first coordination shell has already been observed for other chloride salts.^{66,68,70} Indeed, Mancinelli *et al.* reported a decrease of the number of water molecules from 6.9 to 6.3 in

TABLE V. Hydration properties of Cl^- in aqueous solution at different concentrations of uranyl chloride salts from infinite dilution (Sim(Cl^-)) to 3 mol kg^{-1} (Sim(3.0 m)).

	$r_{Cl-O_w}^{(1)}$ ^a	$N_{WAT}^{(1)}$ ^b	$r_{Cl-O_w}^{(2)}$ ^a	$N_{WAT}^{(2)}$ ^b
Sim(Cl^-)	3.23	6.8	4.69	15.7
Sim(0.5 m)	3.22	6.7	4.68	15.3
Sim(1.0 m)	3.20	6.6	4.67	14.6
Sim(2.0 m)	3.19	6.5	4.67	13.5
Sim(3.0 m)	3.17	6.2	4.65	12.5

^aFirst ($r_{Cl-O_w}^{(1)}$) and second ($r_{Cl-O_w}^{(2)}$) maximum peaks of $Cl-O_w$ RDFs (in Å).

^bNumber of water molecules in the first ($N_{WAT}^{(1)}$) and the second ($N_{WAT}^{(2)}$) chloride hydration shell.

sodium chloride solutions using empirical potential structure refinement (EPSR).⁷⁰ Concerning the second coordination shell, a small decrease in the number of water molecules and the $Cl-O_w$ distance is observed when increasing the concentration of salt. As already mentioned for UO_2^{2+} , this is interpreted in terms of a diminishing of the hydration for both the cation and the anion as a function of the concentration. The experimental and theoretical results are presented in Table IV.

B. Ion-ion interaction

From our MD simulations, the ion-ion RDFs have been calculated to understand their interaction in aqueous solution. First, we report the interaction properties (Fig. 4) presenting the $UO_2^{2+}-Cl^-$, $UO_2^{2+}-UO_2^{2+}$, and Cl^-Cl^- RDFs at different concentrations. The peak positions and the coordination numbers are determined from our simulations (Table VI). Furthermore, the snapshots issued from molecular dynamics simulations give us a view of the interaction configuration in solution.

Although the $U-Cl$ distances remain unchanged in the UO_2^{2+} second and third coordination shells as a function of the concentration, an increase in the number of chloride is observed for both coordination shells. For all the concentrations studied, we observed in the RDFs $U_{UO_2^{2+}}-Cl^-$ a double peak at 4.72 and 5.27 Å, both corresponding to the second coordination shell of uranyl (Fig. 4(a)), i.e., the Solvent Shared Ion Pair (SIP). This double peak corresponds to two preferred positions of Cl^- in the second hydration shell, and thus two modes of coordination of Cl^- ions, as already observed in

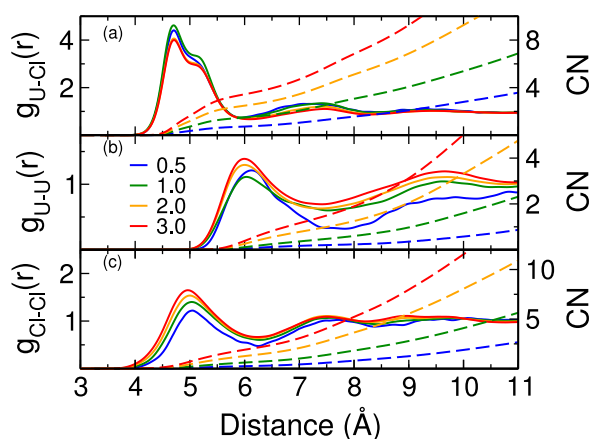


FIG. 4. (a) $U_{UO_2^{2+}}-U_{UO_2^{2+}}$, (b) $U_{UO_2^{2+}}-Cl^-$, and (c) Cl^-Cl^- radial distribution functions (solid line) with corresponding to coordination numbers (dashed lines) at the different concentrations: 0.5 mol kg^{-1} (blue), 1.0 mol kg^{-1} (green), 2.0 mol kg^{-1} (orange), and 3.0 mol kg^{-1} (red).

TABLE VI. Interaction properties of ions in aqueous solution at different concentrations of uranyl chloride salts.

	$r_{U-Cl}^{(SIP)a}$	$N_{Cl}^{(SIP)b}$	$r_{U-Cl}^{(SSIP)a}$	$N_{Cl}^{(SSIP)b}$
Sim(0.5 m)	4.72-5.27	0.9	7.3	1.0
Sim(1.0 m)	4.72-5.27	1.5	7.3	2.1
Sim(2.0 m)	4.72-5.27	2.5	7.3	3.4
Sim(3.0 m)	4.72-5.27	3.5	7.3	4.5
	$r_{U-U}^{(SIP)c}$	$N_U^{(SIP)d}$	$r_{U-U}^{(SSIP)e}$	$N_U^{(SSIP)d}$
Sim(0.5 m)	6.12	0.2
Sim(1.0 m)	6.12	0.4	9.8	2.3
Sim(2.0 m)	6.08	0.8	9.8	4.0
Sim(3.0 m)	6.07	1.2	9.8	6.0
	$r_{Cl-Cl}^{(SIP)e}$	$N_{Cl}^{(SIP)f}$	$r_{Cl-Cl}^{(SSIP)e}$	$N_{Cl}^{(SSIP)f}$
Sim(0.5 m)	5.11	0.3	7.5	0.7
Sim(1.0 m)	5.09	0.6	7.5	1.7
Sim(2.0 m)	5.05	1.3	7.5	3.2
Sim(3.0 m)	5.03	1.9	7.5	4.6

^aFirst ($r_{U-Cl}^{(SIP)}$) and second ($r_{U-Cl}^{(SSIP)}$) maximum peaks of U-Cl RDFs (in Å).

^bNumber of chlorides corresponding to the first ($N_{Cl}^{(SIP)}$) and the second ($N_{Cl}^{(SSIP)}$) peak of U-Cl RDFs.

^cFirst ($r_{U-U}^{(SIP)}$) and second ($r_{U-U}^{(SSIP)}$) maximum peaks of U-U RDFs (in Å).

^dNumber of uranils corresponding to the first ($N_U^{(SIP)}$) and the second ($N_U^{(SSIP)}$) peak of U-U RDFs.

^eFirst ($r_{Cl-Cl}^{(SIP)}$) and second ($r_{Cl-Cl}^{(SSIP)}$) maximum peaks of Cl-Cl RDFs (in Å).

^fNumber of chlorides corresponding to the first ($N_{Cl}^{(SIP)}$) and the second ($N_{Cl}^{(SSIP)}$) peak of Cl-Cl RDFs.

the case of lanthanide and actinide salts^{3,5,31} (Fig. 5). The first coordination mode corresponds to two hydrogen bonds between Cl^- and two water molecules in the UO_2^{2+} first coordination shell (Fig. 5(a)). For the second coordination mode, we observed only one hydrogen bond between one water molecule of the first hydration shell and Cl^- (Fig. 5(b)). Concerning the structural properties of the UO_2Cl^+ Solvent Separated Ion Pair (SSIP), corresponding to the UO_2^{2+} third coordination shell, no significant influence of the concentration is observed on the U-Cl peak positions (since it is not well defined). For the SSIP configuration ($r \approx 7.3$ Å), both the UO_2^{2+} and Cl^- ions are surrounded by their own coordination shells, which contain a different number of water molecules compared to the CIP or SIP configurations (Fig. 5(c)).

The $U_{UO_2^{2+}}-U_{UO_2^{2+}}$ RDFs show two peaks at all the concentrations studied, corresponding to two different structures of

uranyl. Their configurations are presented in Figure 6. In the RDF first peak, we observed that there is a slight influence of the concentration on the U-U interaction. Indeed, the calculated U-U distance changes from 6.12 Å at 0.5 mol kg⁻¹ to 6.07 Å at 3 mol kg⁻¹. However, this decrease is not significant enough to attribute it to the increased concentration. When increasing the concentration, we observed an increase in the average number of uranyl molecules surrounding another uranyl from 0.2 to 1.2. In Figure 6(a), we show a characteristic configuration for two uranyl molecules within their first neighbor shell; each uranyl is seen to possess a hydration shell composed of five water molecules, and the two hydration shells are liaised by an additional water molecule. From 1.0 mol kg⁻¹ to 3 mol kg⁻¹, the second peak has been found at 9.8 Å. This decrease of the U-U distance shows an influence of the concentration on the uranyl interaction. Indeed, the uranyl-uranyl coordination number increases as a function of the concentration. Figure 6(b) shows the characteristic structure corresponding to the second peak in the U-U RDFs.

For all the concentrations of uranyl chloride studied, the Cl-Cl RDFs present two peaks, each corresponding to the second and the third hydration shell. The interaction properties of Cl^- depend on the concentration, since changes are observed for both the Cl-Cl distance and the CNs (Table VI). A small shift of the RDFs first peak (Fig. 4) is observed, corresponding to a decrease in the Cl-Cl distance (from 5.11 to 5.03 Å). Although the Cl-Cl distance decreases with the concentration, an increase in the number of Cl^- in the second coordination shell (from 0.3 to 1.9) is observed. The structural configuration corresponding to the first peak can be interpreted in terms of SIP (Fig. 7(a)). Concerning the second peak of the Cl-Cl RDFs, no influence of the concentration is observed on the Cl-Cl distance, whereas an increase of the coordination number in the third hydration shell of chloride is observed when increasing the concentration of salt (Table VI). In this case, the configuration corresponds to a SSIP as already observed for UO_2Cl^+ (Fig. 5(c)) and $UO_2^{2+}-UO_2^{2+}$ (Fig. 6(b)), i.e., each Cl^- possesses its own hydration coordination shell.

IV. TOWARDS A MACROSCOPIC MODEL

Based on MD simulation results, thermodynamic properties of UO_2Cl_2 solutions have been investigated. Umbrella sampling molecular dynamics simulations have been per-

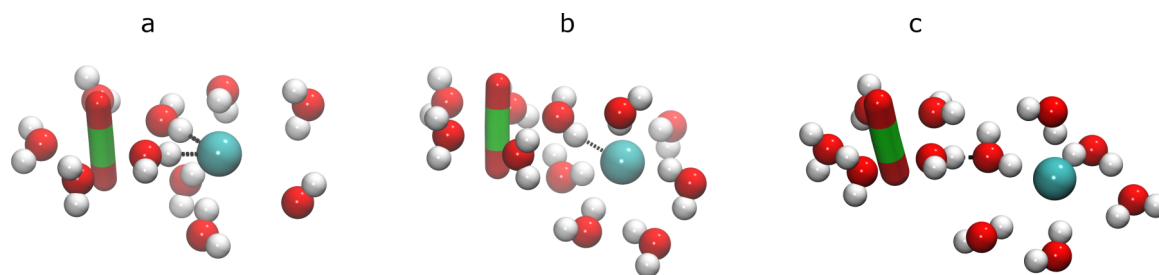


FIG. 5. Characteristic snapshots of first-shell dissociated $UO_2^{2+}-Cl^-$ (cyan) complexes in aqueous solution: ((a) and (b)) SIP (4.72 and 5.27 Å, respectively) and (c) SSIP (7.3 Å) UO_2Cl^+ . For clarity, we used different representations to distinguish each molecule: stick for uranyl (uranium in green and oxygens in red), sphere with different sizes for water (oxygen in red and hydrogens in white), and chloride (cyan).

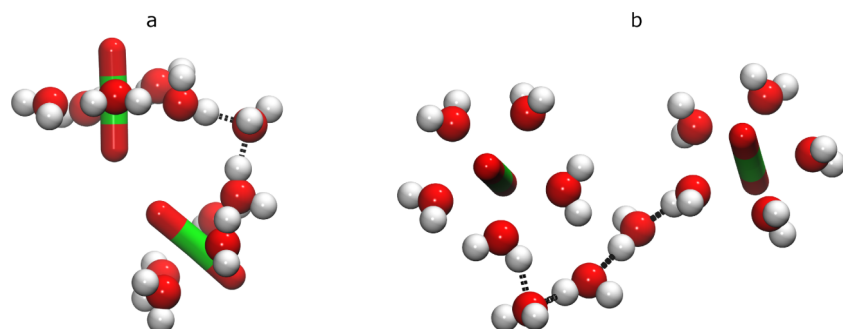


FIG. 6. Characteristic snapshots of UO_2^{2+} - UO_2^{2+} complexes in aqueous solution at different $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}$ distances: (a) 6.09 Å and (b) 9.3 Å. The same representation as the one defined in Fig. 5 is used.

formed for a $\text{UO}_2^{2+}-\text{Cl}^-$ ion pair, in order to better understand the dissociation/association processes of this salt. The ion-ion potentials have been calculated for these ion pairs in water, i.e., $\text{UO}_2^{2+}-\text{Cl}^-$, $\text{UO}_2^{2+}-\text{UO}_2^{2+}$, and Cl^--Cl^- . We can clearly see the correlation between the IIPs and the structure: for each minimum in the potential, we can identify a maximum in the RDF, which corresponds to the geometric configurations mentioned previously (CIP, SIP, SSIP). The effective potentials have been calculated to determine the ionic interactions at infinite dilution, since it would be difficult to determine them with pairing at a high concentration. Figure 8 clearly shows the different behaviors of the ion-ion interaction in the aqueous phase. These IIPs are used to evaluate the ion pair association constant.

The U-Cl potential calculated at infinite dilution presents three minima, each corresponding to the structural configurations already shown in Figure 5. Indeed, the double peak of the U-Cl RDFs (Fig. 4(a)) located at 4.72 and 5.27 Å corresponds to the first and the second minimum in the IIPs (Fig. 8(a)), that is, the SIP configuration. The second peak corresponds to the third minimum of this potential (7.3 Å), which defines the SSIP region. Now, looking at the U-Cl potential (Fig. 8(a)), for a chloride anion to move from the second to the third coordination shell of UO_2^{2+} requires crossing a 1.8 $k_B T$ (1 \rightarrow 3) and 1.4 $k_B T$ (2 \rightarrow 3) potential barrier. On the other hand, the reverse transition (from the third to its second coordination shell) shows that the chloride anion only needs 0.5 $k_B T$ (3 \rightarrow 2 or 1) to enter the UO_2^{2+} second coordination shell. The potential barrier from 1 \rightarrow 3 is higher, by a factor of about 3, than the one from 3 \rightarrow 2 or 1, so it is easier for a Cl^- anion to enter the second coordination of UO_2^{2+} than it is to leave it.

The $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}$ IIP, presenting the behavior of the cations in aqueous solution at infinite dilution, is presented in

Fig. 8(b). The profile shows two minima, corresponding to the two peaks in the $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}$ RDFs, centered at 5 and 9 Å in (Fig. 4(b)). However, another minimum around 7.5 Å is observed, and another configuration that was not observed in the U-U RDFs, except maybe for 0.5 mol kg^{-1} . Again, these two main minima correspond to the configuration already described (Fig. 6). However, contrary to what was observed in the $\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{Cl}^-$ IIP, the energy changes are quite low, typically less than 1 $k_B T$.

The interaction of chloride anions in solution is presented in Figure 8(c). The first and second minimum correspond to the SIP and the SSIP configuration already described (Fig. 7). It can be noticed here that the energy cost needed to leave or enter the Cl^- second coordination shell is almost the same (about 0.77 $k_B T$).

As already mentioned, the McMillan-Mayer potentials are used to determine the thermodynamic properties of aqueous solutions of uranyl chloride. The same approach as the one used in Ref. 53 for the lanthanoid salt solutions is used. Therefore, we also calculated the UO_2Cl^+ association constant from the U-Cl potential. The value of the integrand is calculated using Eq. (3) (Fig. 9). Our results present the dependence of association constant as a function of the dielectric constant. Indeed, increasing the dielectric constant tends to decrease the UO_2Cl^+ association constant. Our dielectric constants have been taken from many studies of polarizable water models. The first dielectric constant is that of real water 78.4, the same constant of the Molina *et al.* studies.⁵³ The second is 106, corresponding to the RPOL water model developed by Dang.⁷⁹ In the Wang *et al.* study,⁵⁷ it is shown that the POL3-LT ($\epsilon_r = 126$) model is among the best in reproducing the experimental data. Figure 9 presents the association constant as a function of the dielectric constant. The distance at 5.8 Å

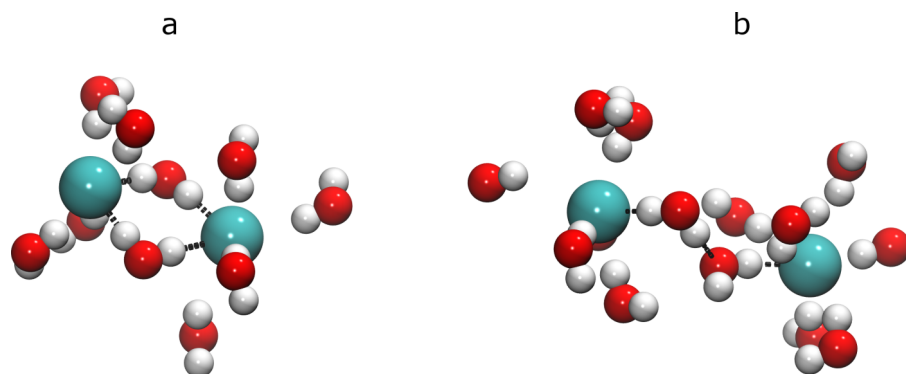


FIG. 7. Characteristic snapshots of Cl^- - Cl^- complexes in aqueous solution at different Cl-Cl distances: (a) solvent-shared ion pair (5.09 Å) and (b) solvent-separated ion pair (7.5 Å). The same representation as the one defined in Fig. 5 is used.

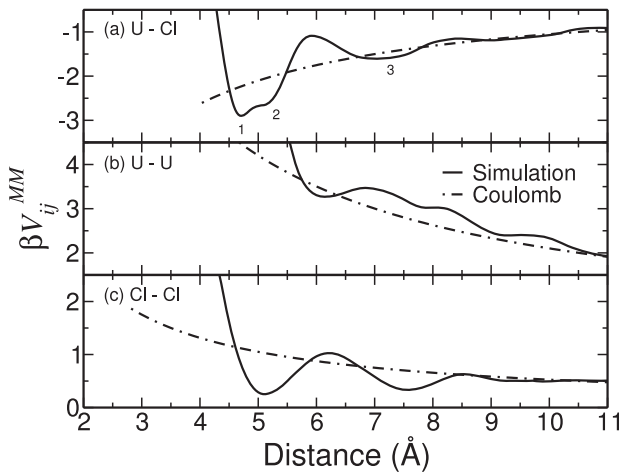


FIG. 8. Ion-ion potential of mean force at infinite dilution (McMillan-Mayer potential) for (a) $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$, (b) $\text{UO}_2^{2+}\text{-UO}_2^{2+}$, and (c) $\text{Cl}^-\text{-Cl}^-$. For each profile, the Coulomb potential is also calculated (dashed line).

(r_{max} in Eq. (3)) is here chosen as the cutoff distance to determine this constant since it corresponds to the end of the UO_2^{2+} second coordination shell (Table VII). The $K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+}$ constants calculated using different dielectric constant are the same order of magnitude as the experimental result ($K_{\text{UO}_2\text{Cl}^+} = 1.48 \text{ l mol}^{-1}$).³⁶ Ruas *et al.*⁸ used the experimental result of OECD reports as an input data to calculate the osmotic coefficients within a BiMSA model and enlightened the interesting predictive capability of this theory. As already observed by Molina *et al.*⁵³ on lanthanide chloride salts, a factor of 2 between the theoretical and experimental constants is found with dielectric constant 106.

Then, we calculated the osmotic coefficients from implicit solvent MC simulations using the effective McMillan-Mayer ion-ion potentials described above. The osmotic coefficients obtained from the MC simulations are compared to the experimental values, with the appropriate Lewis Randall to McMillan-Mayer reference scale conversion (Fig. 10). The ion sizes have been calculated using Eq. (8). However, we note that the value of the paired chloride ion size is negative, so we modified the ion-ion potentials to obtain an anion size near the experimental value. The value of the potential has been set to infinity from 0 to a chosen distance and the rest of potential has not been modified. The U-U paired size has been calculated from its potential beginning at 7.11 Å. The chosen distances have been used for the Cl-Cl potential at 6.16 Å to determine the chloride paired size. The U-Cl potential is calculated from 4.85 Å. The ion sizes have been calculated from this equation (Eq. (17))

$$\begin{cases} \sigma_+ + \sigma_- = 2\sigma_{+-}, \\ \sigma_+ - \sigma_- = \sigma_{++} - \sigma_{--}. \end{cases} \quad (17)$$

Table VII presents the ion sizes and the paired ion size as a function of the dielectric constant. Indeed, the ion size and the $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$ paired ion size decreases when the value of the dielectric constant increases, but the paired ion size of $\text{UO}_2^{2+}\text{-UO}_2^{2+}$ and $\text{Cl}^-\text{-Cl}^-$ increases. The ion sizes and the

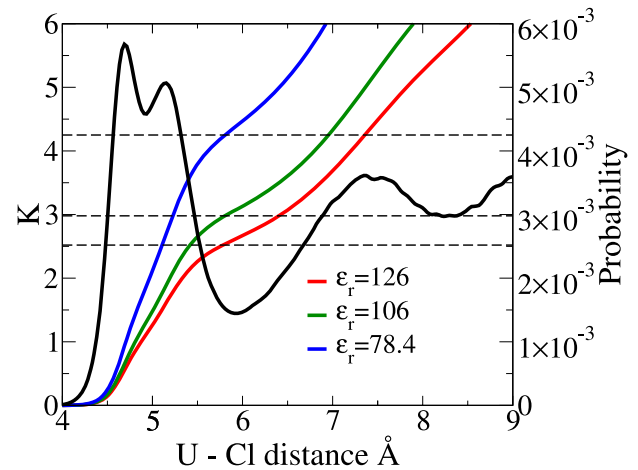


FIG. 9. Association constant integrand obtained from the $\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-$ PMF (Eq. (3)). The color line shows the values of K as a function of the cutoff distance r , the black line shows the value of the probability of simulations, and the dashed line shows the association constant value at the cutoff distance 5.8 Å.

association constant are the input to calculate the osmotic coefficients using the AMSA model.

At infinite dilution, where the Debye-Huckel limiting law becomes exact, a good agreement between the theoretical approaches (AMSA and MC at $\epsilon_r = 78.4$) and the experimental results is found (Fig. 10). However, the results obtained using MC simulations with $\epsilon_r = 106$ and 126 (these dielectric constants correspond to the RPOL and POL3 model of water) exhibit an overestimation of the repulsion. The attraction of ions in our model ($\epsilon_r = 106$ and 126) is stronger than in real water ($\epsilon_r = 78.4$).

At higher concentration, we observed that the osmotic coefficients calculated by our model are closer to the experimental results than the ones corresponding to the real water model. This enlightens the strong association of salts in aqueous solution and the dehydration phenomenon as a consequence of the salt concentration increases, as mentioned by Robinson and Stokes.⁸⁰ Concerning the line position, the green line corresponding to MC simulations for $\epsilon_r = 78.4$ has shown the lowest salt association in aqueous solution, but the highest salt association in the case of AMSA. In the case of the molecular theory using MC simulations, using the dielectric constant corresponding to our model of water ($\epsilon_r = 106$ and 126) allows for a best fit of the experimental coefficients, but it is not sufficient. Generally, the increase of dielectric constant decreases the electrostatic attraction, so the osmotic coefficient value increases such as in the AMSA mode (at infinite dilution) and in the MC simulation (at all concentrations). In the AMSA

TABLE VII. Calculation of ion sizes and association constants at different dielectric constants.

ϵ_r	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+}\text{-UO}_2^{2+}}$	$\sigma_{\text{Cl}^-\text{-Cl}^-}$	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+}\text{-Cl}^-}$	K	$\sigma_{\text{UO}_2^{2+}}$	σ_{Cl^-}
78.4	7.29	5.25	6.11	4.25	7.13	5.09
106	7.85	5.64	5.27	2.98	6.38	4.17
126	8.03	6.16	4.73	2.52	5.83	3.63

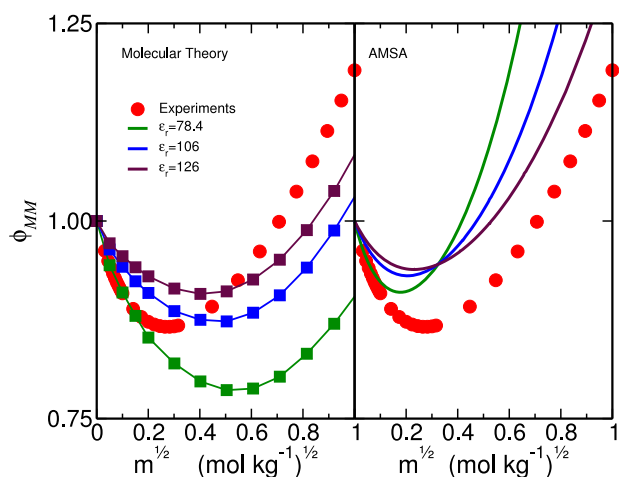


FIG. 10. Comparison between experimental (red) and computed (AMSA (right) and molecular theory (left)—green $\epsilon_r = 78.4$, blue $\epsilon_r = 106$, and maroon $\epsilon_r = 126$) osmotic coefficients Φ_{MM} as function of the square root of the molality.

model, the osmotic coefficient depends on the ion size and the association constant. When these input parameters decrease, the osmotic coefficient value decreases. The most interesting of our results is the reverse order in MC and AMSA calculations at different values of the dielectric constant. For these concentrations, the value of osmotic coefficient is increased by the increase of the dielectric constant value and is decreased by the influence of the decrease of the ion sizes and the association constant at the same time. But the decrease of the ionic size and the association constant, in case of AMSA model, is stronger than the increase of the dielectric constant. Then, we found the decrease of the osmotic coefficient value at higher concentration. Note, that only the results obtained with the dielectric constant of the POL3 model ($\epsilon_r = 126$) allow us to adequately recover the experimental osmotic coefficients.

In the AMSA model, we observed the dependence of osmotic coefficients on the dielectric constant and on the ion sizes. The osmotic coefficients calculated using the dielectric constant of real water only show good agreement with the available experimental data at infinite dilution, and our results using the

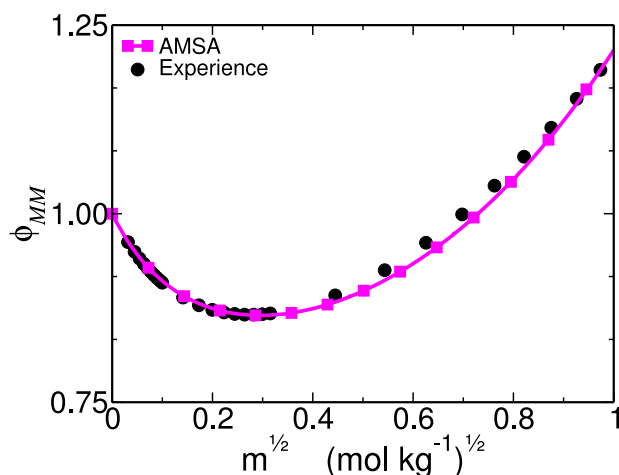


FIG. 11. Comparison between experimental (black) and AMSA (magenta) osmotic coefficients Φ_{MM} as function of the square root of the molality.

dielectric constant of the POL3 model are in agreement with it at higher concentration. So, we propose a combination to decrease the difference between the experimental and the calculated osmotic coefficients. We used the association constant and the ion sizes of the POL3 model ($\epsilon_r = 126$) to calculate the osmotic coefficients with the dielectric constant of real water ($\epsilon_r = 78.4$). Then, the results obtained are in fair agreement with the experimental data (Fig. 11).

V. CONCLUSION

The structural and thermodynamic properties of aqueous uranyl chloride solutions have been studied by molecular dynamics and Monte Carlo simulations. The structural properties of uranyl chloride salts we have calculated are in good agreement with the experimental ones. The LJ parameters reproduce these similar experimental properties. The number of coordinated water molecules of uranyl is five with a U–O_W distance of 2.45 Å. The coordination number of chloride is six to seven with a Cl–O_W distance of 3.23 Å. At the different concentrations studied, MD simulations pointed out that there is no influence of Cl[−] on the UO₂²⁺ first hydration shell. On the other hand, the hydration properties of Cl[−] depend on the concentration, and a slight influence of the concentration is observed on the UO₂²⁺–UO₂²⁺ interaction.

In addition, we also investigated the association/dissociation pathways of the uranyl chloride salt in aqueous solution. These calculations give a clear microscopic description of the solvent influence on the chloride ions coordination towards the uranyl cation. A clear distinction between ions separated by one or more water molecules has been made with the McMillan-Mayer effective potentials. Directly from the UO₂²⁺–Cl[−] potential, we calculated the ion association constant. This result is in agreement with that given by the Guillaumont *et al.*³⁶ studies, i.e., $K_{cal} = 2.52$ and $K_{exp} = 1.48$. The osmotic coefficients computed using our model show acceptable agreement with the experimental data because of the selection of ion sizes and the dielectric constant.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank Dr. Dominique Guillaumont for the DFT calculations of atomic polarizabilities on the uranyl cation. The authors thank the referees for their relevant and fruitful remarks.

¹P. D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie, and R. Spezia, *Inorg. Chem.* **50**, 4572 (2011).

²C. Marie, M. Miguiritchian, D. Guillaumont, A. Tosseng, C. Berthon, P. Guilbaud, M. Duvail, J. Bisson, D. Guillaneux, M. Pipelier, and D. Dubreuil, *Inorg. Chem.* **50**, 6557 (2011).

³M. Duvail, A. Ruas, L. Venault, P. Moisy, and P. Guilbaud, *Inorg. Chem.* **49**, 519 (2010).

⁴R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge, and P. D'Angelo, *J. Phys.: Conf. Ser.* **190**, 012056 (2009).

⁵R. Spezia, C. Beuchat, R. Vuilleumier, P. D'Angelo, and L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. B* **116**, 6465 (2012).

⁶J. Jiang, J. C. Renshaw, M. J. Sarsfield, F. R. Livens, D. Collison, J. M. Charnock, and H. Eccles, *Inorg. Chem.* **42**, 1233 (2003).

- ⁷A. Ruas, P. Guilbaud, C. den Auwer, C. Moulin, J.-P. Simonin, P. Turq, and P. Moisy, *J. Phys. Chem. A* **110**, 11770 (2006).
- ⁸A. Ruas, O. Bernard, B. Caniffi, J.-P. Simonin, P. Turq, L. Blum, and P. Moisy, *J. Phys. Chem. B* **110**, 3435 (2006).
- ⁹P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, and T. Reich, *Inorg. Chem.* **36**, 4676 (1997).
- ¹⁰A. Ikeda-Ohno, C. Hennig, S. Tsushima, A. C. Scheinost, G. Bernhard, and T. Yaita, *Inorg. Chem.* **48**, 7201 (2009).
- ¹¹S. Cotton, *Lanthanide and Actinide Chemistry, IC: A Textbook Series* (Wiley, 2007).
- ¹²V. Vallet, U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, H. Moll, Z. Szab, and I. Grenthe, *Inorg. Chem.* **40**, 3516 (2001).
- ¹³C. Hennig, J. Tutschku, A. Rossberg, G. Bernhard, and A. C. Scheinost, *Inorg. Chem.* **44**, 6655 (2005).
- ¹⁴L. Soderholm, S. Skanthakumar, and R. E. Wilson, *J. Phys. Chem. A* **115**, 4959 (2011).
- ¹⁵M. Aaberg, D. Ferri, J. Glaser, and I. Grenthe, *Inorg. Chem.* **22**, 3986 (1983).
- ¹⁶J. Neufeind, L. Soderholm, and S. Skanthakumar, *J. Phys. Chem. A* **108**, 2733 (2004).
- ¹⁷L. Soderholm, S. Skanthakumar, and J. Neufeind, *Anal. Bioanal. Chem.* **383**, 48 (2005).
- ¹⁸Tianxiao and B. E. Bursten, *Inorg. Chem.* **45**, 5291 (2006).
- ¹⁹D. Hagberg, E. Bednarz, N. M. Edelstein, and L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **129**, 14136 (2007).
- ²⁰M. Duvail and P. Guilbaud, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **13**, 5840 (2011).
- ²¹A. Ruas, P. Moisy, J.-P. Simonin, O. Bernard, J.-F. Dufrêche, and P. Turq, *J. Phys. Chem. B* **109**, 5243 (2005).
- ²²S. O. Odoh and G. Schreckenbach, *J. Phys. Chem. A* **115**, 14110 (2011).
- ²³M. Duvail, F. Martelli, P. Vitorge, and R. Spezia, *J. Chem. Phys.* **135**, 044503 (2011).
- ²⁴M. Hirata, P. Guilbaud, M. Dobler, and S. Tachimori, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **5**, 691 (2003).
- ²⁵S. Spencer, L. Gagliardi, N. C. Handy, A. G. Ioannou, C.-K. Skylaris, A. Willetts, and A. M. Simper, *J. Phys. Chem. A* **103**, 1831 (1999).
- ²⁶P. J. Hay, R. L. Martin, and G. Schreckenbach, *J. Phys. Chem. A* **104**, 6259 (2000).
- ²⁷L. Hemmingsen, P. Amara, E. Ansoborlo, and M. J. Field, *J. Phys. Chem. A* **104**, 4095 (2000).
- ²⁸S. Tsushima, T. Yang, and A. Suzuki, *Chem. Phys. Lett.* **334**, 365 (2001).
- ²⁹C. Clavagura-Sarrio, V. Brenner, S. Hoyau, C. J. Marsden, P. Milli, and J.-P. Dognon, *J. Phys. Chem. B* **107**, 3051 (2003).
- ³⁰D. Hagberg, G. Karlström, B. O. Roos, and L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.* **127**, 14250 (2005).
- ³¹C. Beuchat, D. Hagberg, R. Spezia, and L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. B* **114**, 15590 (2010).
- ³²J. M. McKibben, *Radiochim. Acta* **36**, 316 (1984).
- ³³R. A. Robinson, J. M. Wilson, and H. S. Ayling, *J. Am. Chem. Soc.* **64**, 1469 (1942).
- ³⁴R. A. Robinson and C. K. Lim, *J. Chem. Soc.* 1840 (1951).
- ³⁵R. N. Goldberg, *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 1005 (1979).
- ³⁶R. Guillaumont, T. Fanghanel, J. Fuger, I. Grenthe, V. Neck, D. A. Palmer, and M. H. Rand, *Update on the Chemical Thermodynamics of U, Np, Pu, Am and Tc*, edited by Nuclear Energy Agency Data Bank, Organisation for Economic Co-operation and Development (Chemical Thermodynamics, North Holland Elsevier, Science Publishers B. V., Amsterdam, The Netherlands, Mineola, New York, USA, 2003), Vol. 5.
- ³⁷O. Bernard and L. Blum, *J. Chem. Phys.* **104**, 4746 (1996).
- ³⁸L. Blum and O. Bernard, *J. Stat. Phys.* **79**, 569 (1995).
- ³⁹D. A. Case, T. A. Darden, T. E. Cheatham III, C. L. Simmerling, J. Wang, R. E. Duke, R. Luo, M. Crowley, R. C. Walker, W. Zhang, K. M. Merz, B. Wang, S. Hayik, A. Roitberg, G. Seabra, I. Kolossváry, K. F. Wong, F. Paesani, J. Vanicek, X. Wu, S. R. Brozell, T. Steinbrecher, H. Gohlke, L. Yang, C. Tan, J. Mongan, V. Hornak, G. Cui, D. H. Mathews, M. G. Seetin, C. Sagui, V. Babin, and P. A. Kollman, *AMBER 10*, University of California, San Francisco, CA, 2008.
- ⁴⁰T. Darden, D. York, and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.* **98**, 10089 (1993).
- ⁴¹J. A. Greathouse, R. J. O'Brien, G. Bemis, and R. T. Pabalan, *J. Phys. Chem. B* **106**, 1646 (2002).
- ⁴²C. Den Auwer, D. Guillaumont, P. Guilbaud, S. D. Conradson, J. J. Rehr, A. Ankudinov, and E. Simoni, *New J. Chem.* **28**, 929 (2004).
- ⁴³D. Guillaumont, DFT calculations have been performed using Gaussian 03, unpublished data (2008).
- ⁴⁴M. Duvail, M. Souaille, R. Spezia, T. Cartailier, and P. Vitorge, *J. Chem. Phys.* **127**, 034503 (2007).
- ⁴⁵D. E. Smith and L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **100**, 3757 (1994).
- ⁴⁶J. W. Caldwell and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.* **99**, 6208 (1995).
- ⁴⁷E. C. Meng and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.* **100**, 11460 (1996).
- ⁴⁸G. M. Torrie and J. P. Valleau, *J. Comput. Phys.* **23**, 187 (1977).
- ⁴⁹S. Kumar, J. M. Rosenberg, D. Bouzida, R. H. Swendsen, and P. A. Kollman, *J. Comput. Chem.* **13**, 1011 (1992); **16**, 1339 (1995).
- ⁵⁰H. L. Friedman, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **64**, 7 (1977).
- ⁵¹L. L. Lee, *J. Mol. Liq.* **87**, 129 (2000).
- ⁵²J. J. Molina, J.-F. Dufrêche, M. Salanne, O. Bernard, M. Jardat, and P. Turq, *Phys. Rev. E* **80**, 065103 (2009).
- ⁵³J. J. Molina, M. Duvail, J.-F. Dufrêche, and P. Guilbaud, *J. Phys. Chem. B* **115**, 4329 (2011).
- ⁵⁴J. J. Molina, M. Duvail, P. Guilbaud, and J.-F. Dufrêche, *J. Mol. Liq.* **153**, 107 (2010).
- ⁵⁵J. J. Molina, J.-F. Dufrêche, M. Salanne, O. Bernard, and P. Turq, *J. Phys. Chem.* **135**, 234509 (2011).
- ⁵⁶Y. Marcus and G. Hefter, *Chem. Rev.* **106**, 4585 (2006).
- ⁵⁷J. Wang, P. Cieplak, Q. Cai, M.-J. Hsieh, J. Wang, Y. Duan, and R. Luo, *J. Phys. Chem. B* **116**, 7999 (2012).
- ⁵⁸T. Cartailier, P. Turq, L. Blum, and N. Condamine, *J. Phys. Chem.* **96**, 6766 (1992).
- ⁵⁹E. Manzurola and A. Apelblat, *J. Chem. Thermodyn.* **17**, 575 (1985).
- ⁶⁰P. Guilbaud and G. Wipff, *J. Mol. Struct.: THEOCHEM* **366**, 55 (1996).
- ⁶¹R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge, T. Cartailier, J. Tortajada, G. Chillemi, P. D'Angelo, and M.-P. Gaigeot, *J. Phys. Chem. A* **110**, 13081 (2006).
- ⁶²X. Ye, S. Cui, V. F. de Almeida, B. P. Hay, and B. Khomami, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **12**, 15406 (2010).
- ⁶³M. Buhl, H. Kabrede, R. Diss, and G. Wipff, *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 6357 (2006).
- ⁶⁴P. Nichols, E. J. Bylaska, G. K. Schenter, and W. de Jong, *J. Chem. Phys.* **128**, 124507 (2008).
- ⁶⁵R. Spezia, B. Siboulet, S. Abadie, R. Vuilleumier, and P. Vitorge, *J. Phys. Chem. B* **115**, 3560 (2011).
- ⁶⁶P. S. Salmon, *J. Phys. Chem.* **93**, 1182 (1989).
- ⁶⁷P. E. Mason, S. Ansell, G. W. Neilson, and J. W. Brady, *J. Phys. Chem. B* **112**, 1935 (2008).
- ⁶⁸S. Cummings, J. E. Enderby, G. W. Neilson, J. R. Newsome, R. A. Howe, W. S. Howells, and A. K. Soper, *Nature* **287**, 714 (1980).
- ⁶⁹P. A. Bergstroem, J. Lindgren, and O. Kristiansson, *J. Phys. Chem.* **95**, 8575 (1991).
- ⁷⁰R. Mancinelli, A. Botti, F. Bruni, M. A. Ricci, and A. K. Soper, *J. Phys. Chem. B* **111**, 13570 (2007).
- ⁷¹T. Megyes, I. Bak, S. Blint, T. Grsz, and T. Radnai, *J. Mol. Liq.* **129**, 63 (2006).
- ⁷²T. Megyes, T. Grsz, T. Radnai, I. Bak, and G. Plinks, *J. Phys. Chem. A* **108**, 7261 (2004).
- ⁷³V.-T. Pham and J. L. Fulton, *J. Chem. Phys.* **138**, 044201 (2013).
- ⁷⁴A. A. Chialvo and J. M. Simonson, *J. Chem. Phys.* **119**, 8052 (2003).
- ⁷⁵J. C. Taylor and P. W. Wilson, *Acta Crystallogr., Sect. B* **30**, 169 (1974).
- ⁷⁶V. Vallet, T. Privalov, U. Wahlgren, and I. Grenthe, *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 7766 (2004).
- ⁷⁷P. Guilbaud and G. Wipff, *J. Phys. Chem.* **97**, 5685 (1993).
- ⁷⁸S. Tsushima, *Inorg. Chem.* **48**, 4856 (2009).
- ⁷⁹L. X. Dang, *J. Chem. Phys.* **97**, 2659 (1992).
- ⁸⁰R. Robinson and R. Stokes, *Electrolyte Solutions* (Dover Publications, Inc., Mineola, New York, USA, 2002).