



HAL
open science

Modélisation moléculaire de solutions silicatées en milieux alcalins

Amaury Coste

► **To cite this version:**

Amaury Coste. Modélisation moléculaire de solutions silicatées en milieux alcalins. Autre. Université Montpellier, 2019. Français. NNT : 2019MONTTS144 . tel-03026789

HAL Id: tel-03026789

<https://hal.science/tel-03026789>

Submitted on 12 Feb 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.

THÈSE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard ED 459

Laboratoire de Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique LMCT,
à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ICSM

Modélisation moléculaire de solutions silicatées en milieux alcalins

Présentée par Amaury COSTE

Le 13 novembre 2019

Sous la direction de Jean-François Dufrêche
et Magali Duvail

Devant le jury composé de

Jean-Sébastien FILHOL, Professeur, Université de Montpellier, Montpellier

Marie JARDAT, Professeure, Sorbonne Universités, Paris

Aurélien PERERA, Chargé de recherche CNRS, Sorbonne Universités, Paris

Céline LEONARD, Professeure, Université Paris-Est Marne la Vallée, Marne la Vallée

Benoît COASNE, Directeur de recherche CNRS, Université Grenoble-Alpes, Grenoble

Magali DUVAIL, Chercheure CEA/DFR, ICSM, Bagnols-sur-Cèze

Jean-François DUFRECHE, Professeur, Université de Montpellier, Montpellier

Président

Rapporteuse

Rapporteur

Examinatrice

Examineur

Directrice de thèse

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

A mon grand-père Pierre Brahic,

Remerciements

Je suis très reconnaissant envers Pr. Marie Jardat, Pr. Céline Léonard, Dr. Aurélien Perera, Dr. Benoît Coasne et Pr. Jean-Sébastien Filhol d'avoir accepté d'être membres du jury ainsi que pour l'échange qui a suivi ma présentation orale. Je remercie également Pr. Marie Jardat et Dr. Aurélien Perera d'avoir accepté d'évaluer mon travail, leurs observations et questions m'ont permis d'améliorer le manuscrit et les futurs articles.

Je tiens à remercier infiniment Dr. Magali Duvail et Pr. Jean-François pour m'avoir pris en stage en master et m'avoir fait confiance en me gardant en thèse. Ils m'ont fait découvrir la chimie théorique et m'ont transmis leur passion. Grâce à leur accompagnement, leur patience et leur franchise, j'ai pu progresser sur le plan scientifique, professionnel et humain.

Je remercie les collaborateurs du projet ANR DYNAMISTE sans qui cette thèse n'aurait pu aboutir : Dr. Arnaud Poulesquen, Dr. Donatien Gomes-Rodrigues, Dr. Dominique Petit et Sandra Maynadie pour avoir partagé les résultats expérimentaux que j'ai pu exploiter et Dr. Romain Dupuis pour son aide lors de l'élaboration du modèle chimique des silicates.

Une pensée toute particulière pour les membres du Laboratoire de Chimie Théorique et Modélisation pour la bonne humeur et l'ambiance de travail qu'il y régnait. Je remercie Sarah Hocine, Arnaud Villard, Bertrand Siboulet et Mario Spadina pour leur bonne humeur, leur gentillesse et ses conversations que l'on a eu autour d'un café. Je remercie Michael Bley, Lolita Hilaire, Marin Vatin avec qui j'ai partagé avec plaisir le même bureau pendant ma thèse.

Je n'oublierai jamais les personnes que j'ai rencontré à l'ICSM. Ophélie Fadel qui se comportait comme ma mère d'adoption. Magali Duvail, Sarah Hocine, Julien Cambédou-zou, Alban Jonchère, Luc Girard et Bernard avec qui j'ai vécu des parties de baby-foot intense. Alice Vidal et Aurélie Menasria le binôme de choc, toujours souriantes et de bonne humeur. Amandine Montpeyroux et Mathilde Dias toujours présentes pour les soirées improvisées. Franck Carminati qui n'en manque pas une pour faire rire tout le monde. Elisabeth Roussigné qui n'a cessé de nous faire rire de par

sa personnalité et sa bonne humeur. Asmae El Maangar que j'aime malgré sa tendance à communiquer son amour avec ses poings. Thomas Dalger que je connais depuis la licence avec qui je peux discuter de tout. Rachel pour sa gentillesse. Solène Bertolotto avec qui j'ai toujours pu me confier, je ne compte plus le nombre de soirée où l'on a rit. Je suis reconnaissant envers Vainina Russello, Dominique Alpe-Conchy, Myriam Palisse pour leur accueil et leur disponibilité pour gérer les questions administratives. Je remercie également les gens de la table de 11h30 à la cantine avec qui c'était toujours un plaisir de manger : Rachel Pflieger, Henri-Pierre Brau, Xavier Legoff, Michael Odorico, Renaud Podor...

Merci à mes colocataires Victor Trillaud, Martin Leblanc et Alexandre Artèse avec qui je m'ennuyais jamais et qui m'ont supporté en période de rédaction. J'ai apprécié vivre avec vous durant ces années.

Je remercie Julitia Pailhes pour son soutien et son écoute comme on le fait entre meilleur amis.

Je remercie ma famille de m'avoir soutenue depuis très longtemps dans mes études. Notamment mes parents, mes grand-parents ainsi que mes frères.

Enfin, je remercie les personnes, notamment de l'ICSM, dont le nom n'apparaît pas dans ces remerciements mais qui pourtant m'ont aidé d'une manière ou d'une autre.

Table des matières

1	Introduction	1
2	Méthodes	9
2.1	Thermodynamique statistique	9
2.1.1	Moyennes statistiques et distributions	9
2.1.2	Ensembles thermodynamiques	11
2.2	Théorie de McMillan-Mayer	15
2.2.1	Thermodynamique des électrolytes	15
2.2.2	Les modèles à solvant continu	16
2.2.3	Lien entre le cas expérimental et celui de McMillan-Mayer	18
2.3	Dynamique moléculaire	20
2.3.1	Algorithme de Verlet	21
2.3.2	Conditions périodiques aux limites	21
2.3.3	Les sommes d'Ewald	22
2.3.4	Thermostat et barostat de Berendsen	23
2.3.5	Potentiels d'interaction pour la dynamique moléculaire	25
2.4	Fonctions de distribution	27
2.4.1	Distribution et la densité de N particules	27
2.4.2	Fonction de distribution radiale	28
2.4.3	Facteur de structure et intensité du spectre de diffusion	29
2.5	Umbrella Sampling	31
2.5.1	Principe	31
2.5.2	Potentiel de force moyenne (PMF)	31
2.5.3	Weighted Histogram Analysis Method (WHAM)	32
2.6	Simulation Monte Carlo	35
2.6.1	Principe général	35
2.6.2	Calcul du coefficient osmotique au niveau McMillan-Mayer	36
3	Champ de force de l'hydroxyde	39
3.1	Introduction	39
3.2	Modèles et simulations	42
3.3	Propriétés structurales des ions en solution	45

3.4	Association $\text{Na}^+\text{-OH}^-$: calcul du potentiel de force moyenne à dilution infinie	53
3.5	Diffusion de rayons X aux grands angles	56
3.6	Conclusion	59
4	Modélisation des solutions d'hydroxyde d'alcalin	61
4.1	Introduction	61
4.2	Paramètres des simulations	63
4.3	Propriétés structurales	64
4.3.1	Hydratation des cations alcalin	64
4.3.2	Interaction $\text{M}^+\text{-M}^+$	67
4.3.3	Interaction $\text{OH}^-\text{-OH}^-$	69
4.3.4	Interaction $\text{M}^+\text{-OH}^-$	70
4.4	Diffusion de rayons X à grand angle	74
4.5	Propriétés thermodynamiques des solutions alcalines	77
4.5.1	Associations $\text{M}^+\text{-OH}^-$	77
4.5.2	Dépendance angulaire de l'interaction $\text{M}^+\text{-OH}^-$	81
4.5.3	Coefficients osmotiques	82
4.6	Conclusion	86
5	Solutions silicatées : développement du modèle	89
5.1	Introduction	89
5.2	Détermination des paramètres	90
5.2.1	Validation du modèle : cas des $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$	93
5.3	Etude de solutions alcalines concentrées d'oligomères	95
5.4	Solutions de mélange d'oligomères	101
5.4.1	Evolution de l'agrégation des silicates en fonction du temps	101
5.4.2	Rôle de la charge	106
5.4.3	Rôle de la nature de l'alcalin	110
5.5	Vers des oligomères de silicates plus gros	113
5.5.1	Prise en compte des silicates cycliques	113
5.5.2	Silicates de type Q^3	115
5.6	Conclusion	119
6	Vers la modélisation moléculaire des solutions réelles	123
6.1	Introduction	123
6.2	Cas de la solution à $[\text{Na}^+] = 1,31 \text{ mol L}^{-1}$	125
6.2.1	Construction de la boîte	125
6.2.2	Analyse de la trajectoire	126
6.2.3	Propriétés structurales de la solution	128
6.2.4	Dynamique des cations Na^+	130
6.3	Etude de l'influence de la nature de l'alcalin	132

6.3.1	Détails des boîtes de simulation	132
6.3.2	Analyse de la trajectoire	133
6.3.3	Propriétés structurales des solutions	135
6.3.4	Dynamique des cations alcalin	139
6.4	Conclusions	141
7	Conclusion générale et perspectives	143
7.1	Conclusions	143
7.2	Perspectives	147
	Bibliographie	149
	Annexes	171
A	Figures relatives au chapitre 5	171
B	Figures relatives au chapitre 6	173
B.1	Figures relatives à la section 6.1 (solution à $[\text{Na}^+] = 1,31 \text{ mol L}^{-1}$)	173
B.2	Figures relatives à la section 6.2 (solution à $[\text{M}^+] = 1,61 \text{ mol L}^{-1}$)	176
B.3	Figure relatives à la section 6.3	179
C	Cinétique chimique par la méthode des fluctuations	181
C.1	Cinétique chimique classique	181
C.2	Justification de ces lois cinétiques par la thermodynamique des phénomènes irréversibles	182
C.3	Formalisme de Kubo	183
	Bibliographie	185
D	Investigation of the Structure of Concentrated NaOH Aqueous Solutions by Combining Molecular Dynamics and Wide-Angle X-ray Scattering	187
E	UO_2^{2+} structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales : a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach	198

Chapitre 1

Introduction

Le silicium (Si) est l'élément le plus abondant dans la croûte terrestre après l'oxygène et il représente 25,7 % de sa masse. La silice, SiO_2 , est un oxyde du silicium que l'on retrouve très abondamment dans la nature. C'est en 1823 que Jöns Jacob Berzelius parvient à isoler le silicium pour la première fois [1]. La forme la plus simple soluble de la silice est l'acide orthosilicique, de formule chimique $\text{Si}(\text{OH})_4$. L'acide orthosilicique est un acide faible ($pK_a = 9,8$) composé d'un atome de silicium lié à quatre groupements hydroxyle. Cet acide se retrouve naturellement à de faibles concentrations (quelques ppm) dans les eaux marines, douces et dans les sols. L'acide orthosilicique est stable dans l'eau à température ambiante aussi longtemps que la concentration reste en dessous de la limite de solubilité de la phase amorphe de la silice (typiquement 1 mmol L^{-1}). Au delà, la polycondensation a lieu et donne rapidement lieu à un équilibre chimique complexe comme le montre la Figure 1.1. Ce diagramme montre un domaine large dans lequel l'équilibre en solution est composé d'oligomères anioniques de silicates. La chimie fondamentale des silicates est étudiée depuis fort longtemps et intéresse de nombreux domaines [3, 4]. Le champ d'application des silicates est très vaste de nos jours. Par exemple, la silice bioinspirée est développée pour la catalyse ou encore comme matrice pour véhiculer les principes actifs de médicaments [5, 6]. Les silicates se retrouvent également dans la synthèse de matériaux inorganiques tels que les zéolithes [7] et les géopolymères [8]. Les géopolymères correspondent à une classe de liants amorphes tridimensionnels à base d'aluminosilicate formés à basse température. Ces matériaux se polycondensent dans des solutions fortement alcalines. Durant le processus de condensation, les cations alcalins jouent un rôle important encore mal compris. Ces matériaux ont connu un essor avec la chimie verte car ils sont plus respectueux de l'environnement dans leur fabrication et économiques [9]. On les retrouve à la fois dans les industries « Low-Tech » et « High-Tech » [10], ainsi que dans la décontamination [11].

La formation de matériaux activés par les solutions alcalines (alkali-activated materials AAMs), comme les géopolymères, intervient par des processus de dissolution, polycondensation et de restructuration qui conduisent à la formation d'un matériau solide [12, 13]. La formulation des solutions de précurseurs est complexe car de nombreux paramètres inter-

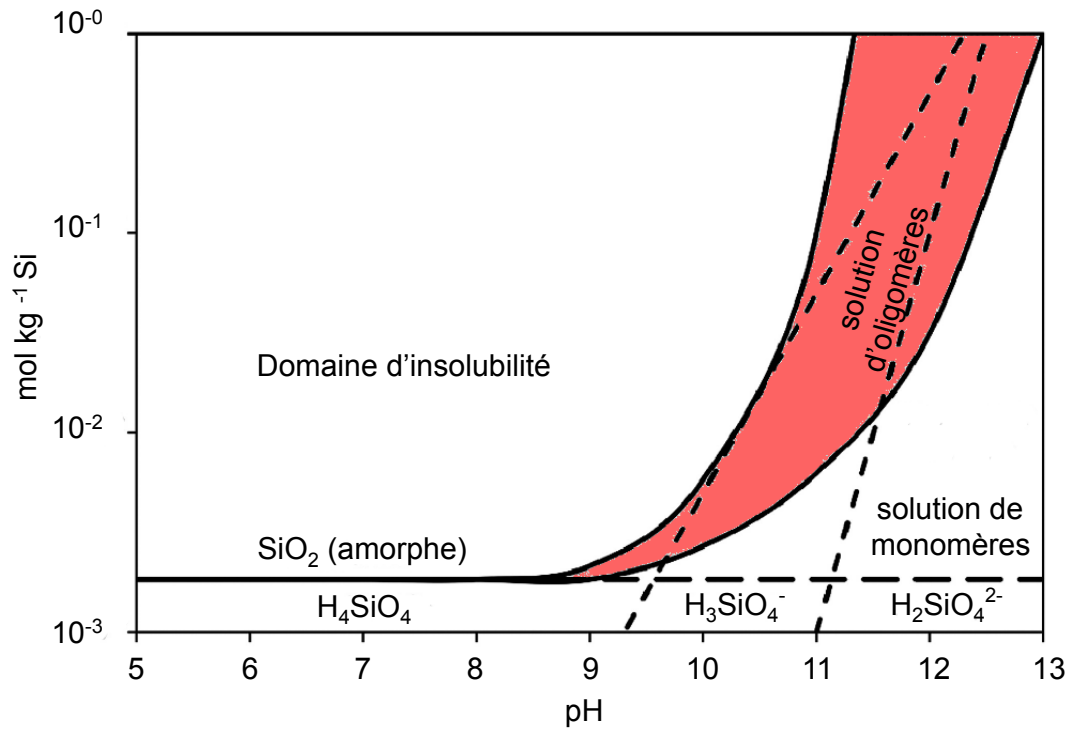


FIGURE 1.1 – Diagramme de stabilité des silicates solubles à 298 K issu de la Ref. [2] La ligne noire délimite le domaine de solubilité de la phase amorphe. Les pointillés sont calculés à partir des deux premiers pK_a de l'acide orthosilicique. La région colorée en rouge délimite le domaine de prépondérance des oligomères de silicate.

viennent. Des paramètres physiques tels que la température mais aussi chimiques comme le ratio silicium/alcalin, la quantité d'eau et la nature de l'alcalin vont jouer un rôle essentiel. D'autres paramètres sont également présentés sur la Figure 1.2. Les premiers travaux majeurs sur le rôle de l'alcalin ont été réalisés par McCormick *et al.* par Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [14, 15]. Ils ont notamment montré que la concentration de paires ioniques mettant en jeu de gros ions (*i.e.* clusters de silicate) augmente avec la taille de l'alcalin. Gaboriaud *et al.* a poursuivi ces études par RMN et SAXS. Leurs résultats pour le sodium et potassium sont en accord avec les études de McCormick et ses collaborateurs. Cependant, ils ont démontré que les solutions contenant du lithium ont une fraction de grosses particules supérieure à celles contenant du sodium ou du potassium [16] et ils ont également souligné l'importance de la sphère d'hydratation des cations pour la formation de grandes entités et l'appariement d'ions. Pelster *et al.* a utilisé la spectrométrie de masse (ESI-MS) pour étudier la condensation des espèces pendant la pré-nucléation lors de la formation de zéolite en faisant varier le pH et la concentration des réactifs pour des solutions alumino-silicatées [17]. Ils ont pu suivre l'hydrolyse progressive des silicates et la condensation subséquente des monomères siliciques par l'intermédiaire d'oligomères pour former des unités plus grandes et ont montré que leur approche était complémentaire de la

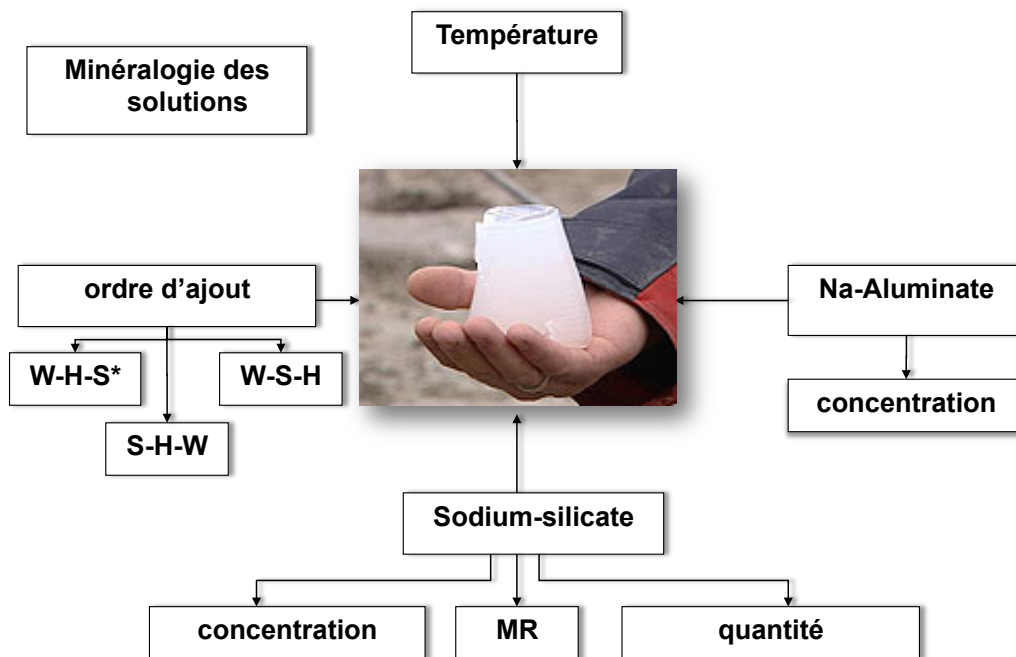


FIGURE 1.2 – Différents paramètres de formulation entrant en jeu lors de la formation des gels de géopolymères contenant du sodium.

RMN. Kindrade *et al.* et Knight *et al.* ont étudié les solutions alcalines de silicate notamment par RMN du ^{29}Si pour déterminer les structures des oligomères de silicates [18, 19]. Comme il a été mentionné, le degré de polymérisation dépend : du pH de la solution, de la température, de la concentration en silicate, de la nature et de la concentration de l'alcalin [19–21]. L'influence de l'alcalin sur la formation des géopolymères s'observe à tous les stades du processus : de la condensation des silicates en solution pour former un gel [22] au vieillissement de celui-ci [23]. En faisant des mesures de rhéologie sur des géopolymères en milieu sodium et potassium, Melar *et al.* a montré des cinétiques de réaction différentes pour la condensation des silicates. En présence de potassium, la géopolymérisation est ralentie mais la connectivité en solution est plus grande et le matériau plus dur. Le vieillissement des géopolymères pour ces deux activateurs alcalins (sodium et potassium) a été analysé par diffusion de neutrons et de rayons X [23] par Poulesquen *et al.* et les auteurs ont montré que les énergies d'activation du processus de condensation calculées dans le cas du sodium et du potassium sont similaires. Le mécanisme de condensation est donc indépendant de la nature de l'alcalin. Par ailleurs, Steins *et al.* a montré que les géopolymères de potassium ont une plus grande surface spécifique que les géopolymères de sodium car les pores sont plus petits et plus nombreux pour le potassium. De plus, durant le vieillissement (6 mois), les cinétiques sont beaucoup plus lentes pour les géopolymères de sodium que pour les géopolymères de potassium. D'autres études se sont également

intéressées aux propriétés physico-chimiques des solutions de silicatées. Leroy *et al.* [24] a effectué des mesures de mobilité électrophorétique de nanoparticules de silicates dans des solutions NaCl faiblement concentrées et ont montré que le potentiel zeta pour des concentrations en sel inférieures à $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ était plus élevé que les potentiels calculés par la relation de Smoluchowski, comme cela se fait habituellement.

L'étude des fluides silicatés et des premiers stades de l'oligomérisation est difficile expérimentalement à cause des nombreux phénomènes qui ont lieu en même temps. Il est très difficile de ce point de vue d'étudier un processus en particulier. Pour ces raisons, l'utilisation de la simulation s'est fortement développée [3]. Peireira *et al.* a notamment modélisé la structure des oligomères de silicate les plus petits ainsi que la condensation de deux acides orthosilique par des calculs basés sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en phase gazeuse [25–28]. Ces travaux ont été un point de départ pour de nombreuses études. D'autres études théoriques en chimie quantique ont été menées en introduisant des espèces anioniques et en étudiant la condensation avec des oligomères linéaires et cycliques comme l'a fait Mora-Fonz *et al.* par calculs de DFT avec un modèle de solvant continu COSMO [29, 30]. Les auteurs ont montré la dépendance de l'énergie de condensation des silicates en fonction de la charge des oligomères et que la réaction de condensation était favorisée lorsque les espèces étaient déprotonées. Ils ont également montré que l'entropie favorisait la formation d'oligomères cycliques. Pour aller plus loin et avoir une représentation plus précise de ces stades élémentaires dans le processus d'oligomérisation, il est nécessaire de tenir compte du rôle du solvant (l'eau). Des simulations de dynamique moléculaire de type Car-Parrinello ont été réalisées [31–33] pour décrire le chemin réactionnel de la condensation de deux silicates et ainsi obtenir le profil d'énergie libre de la réaction, plus particulièrement pour des petites molécules allant du monomère au tétramère. Notamment, Trinh *et al.* a déterminé les énergies libres, les énergies des barrières d'activation et la contribution de l'entropie pour les différents types de réactions pouvant avoir lieu pendant la condensation : formation d'une chaîne linéaire, d'une branche sur une chaîne, fermeture d'un cycle, etc... La prise en compte du solvant de façon explicite a permis de mettre en lumière une augmentation de la barrière d'énergie pour former un trimère cyclique et une moins bonne stabilité de cette structure. Ces études ont montré le rôle essentiel des liaisons H intra- et inter-moléculaires dans le processus d'oligomérisation. Pavlova *et al.* a étudié l'influence de la présence de cations Na^+ lors du processus de condensation pour les dimères et trimères [33]. La présence du cation entraîne une diminution de la vitesse de réaction pour les petites chaînes d'oligomères et peut augmenter la barrière d'énergie de formation du pont Si-O-Si. Cependant, les simulations ont montré que le sodium n'interagissait pas directement avec le centre de réaction, c'est-à-dire le pont Si-O-Si se formant [33]. En effet, celui-ci est le plus souvent en seconde sphère d'hydratation du silicate. Les travaux présentés ici ne sont pas une liste exhaustive de ce qui a été fait par ces méthodes, la revue de van Speybroeck *et al.*

répertorie de nombreuses autres études de simulations en chimie quantique. Dupuis *et al.* a étudié le rôle des dopants (aluminate et acide phosphorique) dans les phases de silicate de calcium hydraté (CASH) par dynamique moléculaire Car-Parrinello [34]. Toutes ces études ont posé les bases pour simuler des solutions silicatées avec une description des interactions par mécanique classique [3]. A partir des énergies d'activation de la réaction de condensation des silicates calculées, le plus souvent par DFT, des études théoriques de simulations Monte Carlo de type « Coarse Graining » (CGMC) [35], « kinetic Monte Carlo » (KMC) [36, 37] ou encore « Reactive Ensemble Monte Carlo » (REMC) [38] ont été réalisées. Malani *et al.* a étudié la condensation de Si(OH)_4 par REMC pour une solution peu concentrée. Le modèle qu'ils ont développé a montré qu'ils étaient capables de représenter les concentrations des différents Q^n pour ces solutions¹, la proportion des différentes structures cycliques dans les oligomères étant aussi représentée. Ils ont également déterminé que la phase d'agrégation des particules de silicate était la plus lente en comparant le nombre d'itérations de chaque phase entre la solution de monomères et le gel. Zhang *et al.* a mené une étude similaire par KMC d'une solution de Si(OH)_4 à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Ils ont montré que les monomères se condensaient pour former des espèces linéaires ou cycliques, les espèces linéaires étant toutefois moins stables finissant par former des cycles. Par la suite, ces petits oligomères s'agrègent pour former des espèces plus grosses qui vont devenir de plus en plus grosses au cours du temps puisque ceux-ci se condensent. Mais, comme White et Provis le soulignent, le développement d'outils théoriques est loin d'être évident dans la mesure où ces simulations présentent d'importantes simplifications, notamment parce qu'il n'y a pas de contre ions en solution [39]. Toutefois, tous ces travaux ont permis de nombreuses avancées dans la compréhension des phénomènes ayant lieu durant les premiers stades de l'oligomérisation. White *et al.* a étudié la morphologie des matériaux activés en milieu alcalin (AAMs) à l'échelle mésoscopique en modélisant le processus de dissolution / condensation par simulations Monte Carlo « Coarse Graining » (CGMC) pour lesquelles le solvant (solutions aqueuses alcalines) est représenté par un continuum [35, 40, 41]. Ils ont notamment étudié l'évolution du gel d'AAMs avec deux précurseurs d'alumino-silicate différents (métakaolin² et cendres volantes de classe F³) dans trois milieux différents : une solution de soude, une solution contenant des monomères de silicates et une solution de soude contenant des monomères de silicate [41]. La Figure 1.3 montre les différences de structure en fonction du point de départ de la simulation. Plusieurs points ont été mis en lumière par ces travaux :

— La composition chimique et/ou la morphologie de la particule de précurseur (ici la

1. La notation Q^n représente l'environnement tétraédrique de chaque silicium. n désigne le nombre d'oxygène pontant : un Si isolé des autres et entouré simplement d'atomes d'oxygène est noté Q^0 , un Si lié à un autre Si par un pont Si-O-Si est noté Q^1 , un Si lié à deux autres Si par des ponts Si-O-Si est noté Q^2 , un Si lié à trois autres Si par des ponts Si-O-Si est noté Q^3 , un Si lié à quatre autres Si par des ponts Si-O-Si est noté Q^4 . Les structures cycliques de trois atomes de Si sont notées par l'indice c .

2. Le métakaolin est un matériau produit par calcination de l'argile kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$) à des températures comprises entre 500 et 800 °C selon la pureté et la cristallinité de l'argile précurseur.

3. Poudre obtenue par combustion de charbon anthracite et bitumineux.

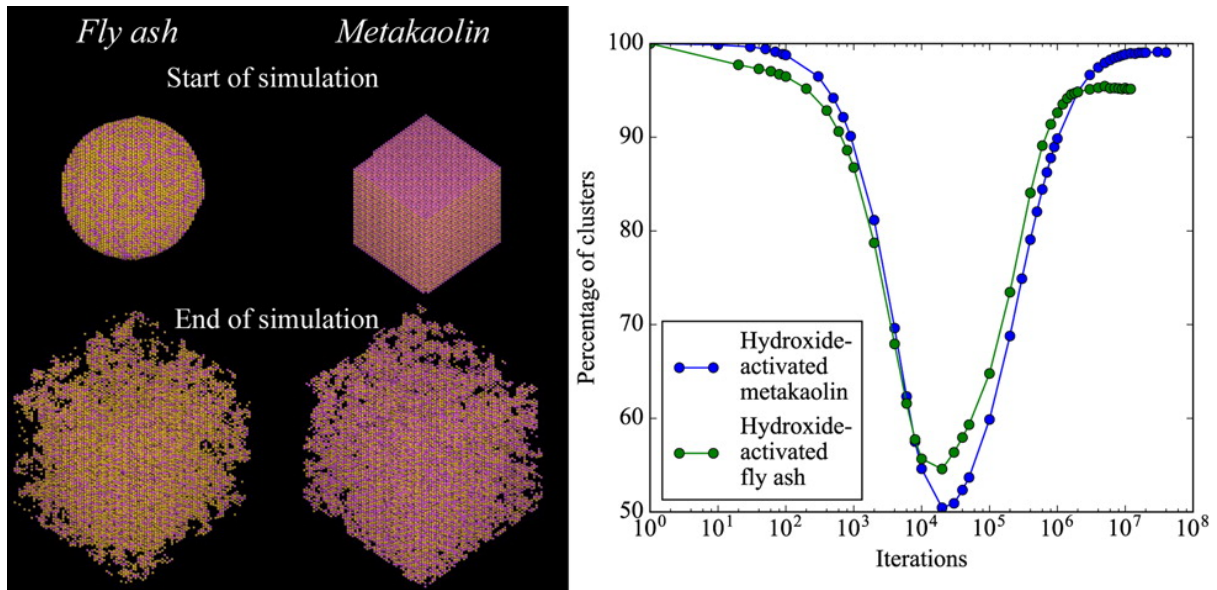


FIGURE 1.3 – (Gauche) Image tridimensionnelle de simulations de dissolution / condensation en milieu alcalin à partir de deux précurseurs de morphologie différente. Les sphères jaunes représentent les sites de silicate et les roses les sites d'aluminate. (Droite) Evolution du pourcentage de monomères dans la particule de silicate en fonction du nombre d'itération. Ces images sont issues des Figures 1 et 2 de la référence [41].

métakaoline et la particule sphérique de cendres volantes) influence l'étendue de la formation de gel AAM final et donc de la taille des pores.

- La taille finale des particules de gel d'aluminosilicate est influencée par le rapport Si/Al.
- L'ajout de silicates dissous a un impact important sur la composition et la taille du cluster. L'état de sursaturation locale de la solution est le principal facteur qui détermine l'ampleur de la dissolution de la particule précurseur.
- La présence de silicates libres en solution à l'état initial, sans hydroxyde, entraîne une dissolution plus faible du précurseur quelle que soit la morphologie de ses particules.
- Le modèle montre que la distribution des liaisons T-O-T (T = Si ou Al) dans le gel d'aluminosilicate dépend du rapport Si/Al global du système et que la distribution est généralement conforme à la règle de Loewenstein ⁴.

Ces différents travaux ont permis de mettre en évidence différents aspects des processus de la formation des ponts Si-O-Si à l'agrégation de particules de silicate ayant lieu en solution. Chaque niveau de description permet de mieux comprendre les différents phénomènes dans ces fluides silicatés. Elles démontrent aussi l'intérêt d'avoir une approche multi-échelle couplant des simulations au niveau atomistique et mésoscopiques de type « gros-grains ». La dynamique moléculaire apparaît donc comme une méthode de choix pour compléter l'approche multi-échelle. Des études par simulations moléculaires réactives

4. La règle de Loewenstein est un postulat basé sur des résultats expérimentaux : les liaisons Al-O-Al ne sont pas favorables, le matériau préfère créer des liaisons (Al-O-Si ou Si-O-Si) [42, 43]

contenant des silicates ont également été réalisées pour étudier les propriétés physico-chimiques des gels et leurs formations [44–49]. Zhang *et al.* a étudié les gels NASH⁵ secs et hydratés. Les simulations ont montré que les molécules d’eau forment des liaisons H et entraînent une élongation de la distance Al-O. De plus, la pénétration de l’eau dans le gel augmente la mobilité des tétraèdres d’aluminates favorisant donc la dépolymérisation de ces sites et prévenant la recondensation des aluminates. Le squelette de silicates, quant à lui, présente un caractère hydrophobe. Ces méthodes bien que très efficaces pour accéder aux propriétés structurales et dynamiques ont plusieurs limites. Du fait de la réactivité chimique du modèle, les temps simulés sont plus courts qu’en dynamique moléculaire classique. De plus, il est parfois nécessaire d’augmenter la température de la simulation pour accroître la réactivité et la diffusion des espèces [50], ou bien d’employer des méthodes permettant d’accélérer la dynamique du système [51]. En effet, le coefficient de diffusion des précurseurs de zéolites est de l’ordre de $4 \times 10^{-12} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$, ce qui est bien inférieur à celui d’un ion en solution aqueuse (de l’ordre de $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ [52]). De par la taille du système à simuler et la mobilité des ions, la dynamique moléculaire réactive ne permet donc pas de caractériser les propriétés d’équilibre du système car celui-ci ne peut être atteint. La dynamique moléculaire classique est donc une méthode de choix pour simuler des systèmes de grande taille sur des temps de simulation plus longs qu’en simulation réactive, tout en gardant la description tout atome. Cette méthode a largement été utilisée dans le domaine des argiles [53] et des phases cimentaires (CSH⁶, NASH et CASH⁷) [47, 54]. Hou et ses collaborateurs ont étudié des capillaires de CSH et CASH en comparant les propriétés de transport d’une solution saline de NaCl et l’adsorption des ions [54]. Ils ont notamment montré que la substitution des atomes de silicium par des atomes d’aluminium favorise l’adsorption des cations Na⁺. De plus, ces cations ont tendance à s’immobiliser à l’interface entre la solution aqueuse et le CASH. Les champs de force disponibles dans la littérature pour la dynamique classique ont été développés afin de modéliser les gels [55, 56], des canaux d’argile [53] ou des zéolithes [53]. Mais ces champs de force ne sont pas adaptés pour étudier les premiers stades de la condensation des silicates, il est donc important d’avoir un modèle réaliste. A ma connaissance, le seul champ de force permettant de modéliser les oligomères de silicates en solution est celui développé par Jorge *et al.* [57].

L’objectif de ma thèse est de proposer un modèle moléculaire réaliste et précis des solutions de silicates. Le comportement de ces solutions sera étudié en fonction de la composition de la solution, c’est-à-dire en fonction de la nature et de la concentration en alcalin (Li⁺, Na⁺, K⁺, Cs⁺), en hydroxyde et en silicium. Le modèle proposé ici a pour objectif de comprendre les propriétés physico-chimiques de ces solutions tant d’un point de vue structural que dynamique.

5. De l’anglais Sodium Aluminosilicate Hydrate

6. De l’anglais Calcium Silicate Hydrate

7. De l’anglais Calcium Aluminosilicate Hydrate

Le développement du modèle moléculaire des solutions de silicates liquides s'est effectué par étapes. Tout d'abord, j'ai modélisé le milieu alcalin en m'intéressant aux solutions d'hydroxyde d'alcalin. Un champ de force pour l'anion hydroxyde compatible avec le champ de force des oligomères de silicates a été développé. La validation du champ de force de l'anion hydroxyde s'est fait au travers de l'étude des solutions concentrées de NaOH. Les propriétés structurales en fonction de la concentration ont été étudiées, notamment par la comparaison entre les densités et les intensités des spectres de diffusion des rayons X aux grands angles théoriques et expérimentales. Les propriétés thermodynamiques ont également été étudiées en calculant les potentiels McMillan-Mayer des interactions ion-ion ainsi que les constantes d'association MOH. Enfin, un modèle macroscopique a été développé pour calculer les coefficients osmotiques des solutions d'hydroxyde d'alcalin.

Dans un second temps, un champ de force « universel » a été développé pour étudier les solutions alcalines concentrées de silicates théoriques en faisant varier la spéciation et la charge des anions silicates. L'influence de la nature de l'alcalin et de la connectivité des silicates a également été étudiée. Ces résultats nous ont permis de modéliser, par la suite, des « solutions réelles ». Nous avons choisi de modéliser des solutions de « betol »⁸ en collaboration avec Dr. Arnaud Poulesquen et Dr. Donatien Gomes-Rodrigues (DE2D, CEA Marcoule), ainsi qu'avec Dr. Dominique Petit (Laboratoire Charles Coulomb, Université de Montpellier) qui ont caractérisé ces solutions d'un point de vue expérimental. Ces solutions de « betol » sont des solutions concentrées d'électrolytes dont la concentration en silicate est de l'ordre de 2,0 mol L⁻¹. La structure des oligomères a été construite à partir d'un cluster issu d'une simulation de dynamique moléculaire réactive de la formation d'un gel réalisé par Dr. Romain Dupuis (CNRS/MIT) en respectant les données structurales connues des oligomères des solutions expérimentales (connectivité des sites SiO₄ et diamètre moyen des oligomères). Les simulations moléculaires de ces « solutions réelles » nous ont permis de mettre en évidence le rôle des alcalins (Na⁺, K⁺ et Cs⁺) en étudiant les propriétés structurales et dynamiques.

Cette thèse a été financée par l'ANR DYNAMISTE⁹. Ce projet vise à développer des outils expérimentaux et théoriques pour optimiser les procédés industriels impliquant des solutions alcalines d'aluminosilicates. L'Institut de Chimie Séparative de Marcoule, le département du CEA Marcoule pour le retraitement et le conditionnement des déchets, le Laboratoire Charles Coulomb (Université de Montpellier) et l'industriel allemand Wöllner GmbH & Co.KG participent à ce projet coordonné par Dr. Magali Duvail.

8. Solutions de silicates commercialisées par l'industriel Wöllner GmbH & Co.KG

9. Dynamique de fluides Alumino-Silicatés (ANR-15-CE07-0013).

Chapitre 2

Méthodes

Ce chapitre présente les méthodes de simulations moléculaires des solutions complexes utilisées dans cette thèse. On a en particulier utilisé avec profit les livres « Understanding Molecular Dynamics » de D. Frenkel et B. Smith [58] et « Theory of Simple Liquid » de J.-P. Hansen et I.R. McDonald [59], la thèse de J. Molina [60], « A Course in Statistical Mechanics » de H. L. Friedman [61] et « Statistical mechanics » de D. A. McQuarrie [62].

2.1 Thermodynamique statistique

2.1.1 Moyennes statistiques et distributions

Considérons un système macroscopique isolé composé de particules identiques ponctuelles de masse m , dans un volume V (par exemple, un gaz mono-atomique ou un liquide). En mécanique classique, l'état dynamique du système à l'instant t est entièrement décrit par les $3N$ coordonnées $\mathbf{r}^N \equiv \mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N$ et les $3N$ quantités de mouvement $\mathbf{p}^N \equiv \mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N$. Ces $6N$ variables définissent un point $\Gamma = (\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ à l'intérieur d'un espace des phases à $6N$ dimensions. Soit \mathcal{H} le Hamiltonien du système, celui-ci peut être écrit sous la forme générale

$$\mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K_N(\mathbf{p}^N) + U_N(\mathbf{r}^N), \quad (2.1)$$

où U_N est l'énergie potentielle et K_N est l'énergie cinétique

$$K_N = \sum_{i=1}^N \frac{|\mathbf{p}_i|^2}{2m_i}, \quad (2.2)$$

où p_i est le moment de la particule i de masse m_i . Supposons que ce système n'est soumis à aucun champ extérieur. Il est donc spatialement homogène et isotropique. L'équation du mouvement dans l'espace des phases représentant la trajectoire des particules du système

est décrite par l'équation de Hamiltonien

$$d\mathbf{r}_i = \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{p}_i}, \quad d\mathbf{p}_i = -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial \mathbf{r}_i}. \quad (2.3)$$

La trajectoire d'un point de l'espace des phases est entièrement déterminée par les valeurs de \mathbf{r}^N et \mathbf{p}^N au temps t , cela implique que deux trajectoires différentes ne peuvent pas passer par le même point dans l'espace des phases. L'objectif de la mécanique statistique à l'équilibre est de calculer les propriétés observables d'un système d'intérêt soit comme moyenne $\overline{\mathcal{A}}$ sur une trajectoire (méthode Boltzmann) ou comme moyenne $\langle \mathcal{A} \rangle$ sur un ensemble de systèmes qui sont des répliques du même système d'intérêt (méthode de Gibbs). Selon l'hypothèse ergodique, les deux moyennes, temporelle et d'ensemble, sont équivalentes

$$\overline{\mathcal{A}} = \langle \mathcal{A} \rangle. \quad (2.4)$$

La moyenne temporelle $\overline{\mathcal{A}}$ est formellement définie comme

$$\overline{\mathcal{A}} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_0^\tau dt \mathcal{A}(\Gamma(t)), \quad (2.5)$$

où $\Gamma(t)$ est le point de l'espace des phases de la trajectoire défini par un point initial $\Gamma(0)$ au temps $t = 0$. Il est à noter que \mathcal{A} dépend implicitement du temps. De part sa dépendance en Γ , son évolution temporelle est gouvernée par l'opérateur de Liouville \mathcal{L}

$$\begin{aligned} \frac{d\mathcal{A}(\Gamma(t))}{dt} &= i\mathcal{L}\mathcal{A}(\Gamma(t)), \\ \mathcal{L} &\equiv i\{\mathcal{H}, \}, \end{aligned} \quad (2.6)$$

où $\{, \}$ correspond aux crochets de Poisson, de telle façon que

$$A(\Gamma(t)) = e^{i\mathcal{L}t} A(\Gamma(0)). \quad (2.7)$$

La moyenne temporelle est mesurable par simulation de dynamique moléculaire où les positions et moments des particules sont obtenus au cours du temps ce qui donne $\Gamma(t)$ en résolvant l'équation du mouvement de Newton.

La moyenne de Gibbs $\langle \mathcal{A} \rangle$ est définie grâce aux distributions statistiques $f(\Gamma)$ dans l'espace des phases. Considérons un très grand nombre N de copies du même système, chacune dans le même macro-état (et donc à la même énergie) mais dans des micro-états possiblement différents notés Γ où les particules ont des positions et moments différents. La probabilité d'observer un état Γ est obtenue en comptant le nombre total d'états du système $\mathcal{D}(\Gamma)$ qui sont dans la région de Γ parmi les N copies du système. La densité de probabilité $f(\Gamma) = \mathcal{D}(\Gamma)/N$ est définie de telle façon que l'intégrale sur une région donnée dans l'espace des phases donnera le rapport entre le nombre de systèmes dans cette région et le nombre total de systèmes. Il en découle que la moyenne $\langle \mathcal{A} \rangle$ peut être évaluée par la

relation

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \int A(\Gamma) f(\Gamma) d\Gamma. \quad (2.8)$$

Celle-ci est généralement exprimée en terme de distributions de probabilité relative non normalisées f'

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int d\Gamma A(\Gamma) f'(\Gamma)}{\int d\Gamma f'(\Gamma)}. \quad (2.9)$$

Le dénominateur n'est autre que la fonction de partition donnant le volume de l'espace des phases. Il s'agit là du type de moyenne que l'on cherche à calculer en simulation de Monte Carlo.

Bien qu'il soit numériquement impossible de déterminer directement la fonction de partition d'un système et donc les potentiels thermodynamiques (tels que l'entropie, l'énergie libre etc), il est possible de mesurer le ratio entre deux volumes d'espace des phases, de telle sorte que la dérivée de ces grandeurs thermodynamiques puisse être calculée. Une fois cette dérivée connue, la différence des grandeurs considérées entre deux états distincts est obtenue par intégration.

2.1.2 Ensembles thermodynamiques

Ensemble microcanonique NVE

Considérons maintenant un ensemble de systèmes fermés et isolés. Le macro-état de tous ces systèmes est défini par le nombre de particules N , le volume V ainsi que l'énergie totale E . S'il n'y a pas de différences macroscopiques entre ces systèmes, les seules différences sont les positions et les quantités de mouvement des particules dans ces systèmes. De ce fait, il n'y a donc aucun sens de favoriser une configuration plutôt qu'une autre d'un point de vue statistique. La probabilité de chaque microétat est donc la même

$$f(\Gamma) = \begin{cases} \text{constant} & \text{si } H(\Gamma) = E \\ 0 & \text{autrement} \end{cases}, \quad (2.10)$$

et la fonction de partition dans l'ensemble microcanonique est donnée par

$$W = \frac{1}{N! h^{3N}} \int d\Gamma \delta(\mathcal{H}(\Gamma) - E), \quad (2.11)$$

où h^{3N} est la mesure du « volume » d'un état particulier et $N!$ est un terme correcteur par rapport au nombre total d'états (en considérant que les particules sont indiscernables). C'est dans cet ensemble que l'entropie est définie par la relation connue de Boltzmann

$$S = k_B \ln \Omega, \quad (2.12)$$

où k_B est la constante de Boltzmann et $\Omega = W$ correspond au nombre d'états microscopiques accessibles et dépend des paramètres extérieurs NVE . A partir de l'entropie S , les quantités thermodynamiques sont facilement accessibles. En particulier, la température T , la pression P et le potentiel chimique μ sont donnés par

$$dS = \frac{1}{T}dE + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu}{T}dN, \quad (2.13)$$

$$\frac{1}{T} = k_B \left(\frac{\partial \ln W}{\partial E} \right)_{V,N}, \quad \frac{P}{T} = k_B \left(\frac{\partial \ln W}{\partial V} \right)_{E,N}, \quad \frac{\mu}{T} = -k_B \left(\frac{\partial \ln W}{\partial N} \right)_{E,V} \quad (2.14)$$

Pour des raisons pratiques, on préfère travailler avec les variables conjuguées T (température), P (pression) ou μ (potentiel chimique) car, expérimentalement, ce sont ces variables qu'il est possible de fixer. Pour cela, on modifie l'ensemble NVE pour pouvoir effectuer les simulations dans un autre ensemble, par exemple canonique NVT ou isobare-isotherme NPT .

Ensemble canonique NVT

Imaginons un système où le nombre de particules N , le volume V et la température T sont constants. Le choix de fixer la température du système est justifié en imaginant le système plongé dans un réservoir de chaleur (ou thermostat) beaucoup plus grand. Maintenant, il est possible d'échanger de l'énergie entre les deux systèmes. Le principe est donc le suivant : quand un système est en contact avec un thermostat infiniment plus grand, l'énergie du système fluctue de manière à ce que la température soit constante. L'ensemble qui représente le système et le thermostat est considéré dans l'ensemble microcanonique, cela permet alors de déterminer la distribution de probabilité du système et la fonction de partition dans l'ensemble NVT . Notons que les grandeurs thermodynamiques d'intérêt sont définies dans l'ensemble NVE comme vu précédemment. Les grandeurs sont obtenues dans l'ensemble NVT par transformée de Legendre. La distribution de probabilité $f(\Gamma)$ est, dans cet ensemble, donnée par la distribution de Boltzmann

$$f(\Gamma) \sim e^{-\beta H(\Gamma)}. \quad (2.15)$$

Alors la fonction de partition canonique Q s'écrit

$$Q = \frac{1}{N!h^{3N}} \int d\Gamma \exp(-\beta H(\Gamma)). \quad (2.16)$$

Le potentiel thermodynamique pour lequel N , V et T sont choisis pour être des variables thermodynamiques indépendantes est l'énergie libre d'Helmholtz F et il est défini comme

$$F = U - TS, \quad (2.17)$$

où S est l'entropie. L'utilisation du terme « potentiel » signifie que l'équilibre à valeurs constantes de T , V et N est atteint lorsque F est minimal par rapport aux variations de toute contrainte interne. Le lien entre la mécanique statistique et la thermodynamique est établi par une relation entre le potentiel thermodynamique et la fonction de partition

$$F = -k_B T \ln Q. \quad (2.18)$$

Les intégrations des moments Q_N peuvent être réalisées de manière analytique, ce donnant un facteur $\sqrt{(2\pi m k_B T)}$ pour chacun des degrés de liberté p_i , où m est la masse de la particule. La fonction de partition est alors réécrite

$$Q = \frac{1}{N!} \frac{Z_N}{\Lambda^{3N}}, \quad (2.19)$$

où $\Lambda = h/\sqrt{(2\pi m k_B T)}$ correspond à la longueur d'onde thermique de Broglie d'une particule de masse m et Z_N est l'intégration configurationnelle

$$Z_N = \int \exp(-\beta V_N) dr^N. \quad (2.20)$$

Pour un gaz parfait, $V_N = 0$, l'intégration est égale à

$$Z_N = \int \dots \int dr_1 \dots dr_N = V^N. \quad (2.21)$$

Supposons maintenant que le système n'est soumis à aucun champ extérieur et est homogène. Alors, une variation d'énergie infinitésimale de N , V et S est donnée par

$$dU = TdS - PdV + \mu dN. \quad (2.22)$$

N , V et S sont des variables extensives, il s'ensuit donc

$$U = TS - PV + \mu N. \quad (2.23)$$

Par des combinaisons des équations 2.17 et 2.22, une variation infinitésimale de l'énergie libre de Helmholtz est donnée par

$$dF = -SdT - PdV + \mu dN. \quad (2.24)$$

Nous pouvons donc obtenir directement l'entropie S , la pression P et le potentiel chimique μ

$$S = k_B \ln Q + k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial T} \right)_{N,V}, \quad P = k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial V} \right)_{N,T}, \quad \mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial N} \right)_{V,T}. \quad (2.25)$$

Tandis que l'énergie interne $U \equiv F + TS$ est

$$U = - \left(\frac{\partial \ln Q}{\partial \beta} \right)_{N,V}. \quad (2.26)$$

Ensemble canonique isobarique NPT

A partir de l'ensemble canonique, on permet au système de changer de volume V . Cet ensemble échange non seulement l'énergie mais aussi le volume, le thermostat est donc aussi barostat

$$f(\Gamma, V) \sim \exp(-\beta(H(\Gamma) + PV)). \quad (2.27)$$

La fonction de partition Δ de cet ensemble est

$$\Delta = \frac{\beta P}{N! h^{3N}} \int dV \exp(-\beta PV) \int d\Gamma \exp(-\beta H(\Gamma)). \quad (2.28)$$

Le potentiel thermodynamique d'un système caractérisé par N , P et T constants est l'énergie de Gibbs G ou enthalpie libre

$$G = F + PV. \quad (2.29)$$

A partir de la fonction de partition, l'énergie de Gibbs est donnée par

$$G = -k_B T \ln \Delta. \quad (2.30)$$

L'entropie S , le volume moyen V et le potentiel chimique μ peuvent être dérivés

$$dG = -SdT + VdP + \mu dN, \quad (2.31)$$

$$S = k_B \ln \Delta + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial T} \right)_{N,P}, \quad V = -k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial P} \right)_{N,T}, \quad (2.32)$$

$$\mu = -k_B T \left(\frac{\partial \ln \Delta}{\partial N} \right)_{P,T}.$$

Ensemble grand-canonique μVT

Jusque là, les ensembles présentés ont décrit des systèmes contenant un nombre de particules fixe. Maintenant, à partir de l'ensemble canonique, les systèmes sont capables d'échanger des particules et leur énergie avec le réservoir. Le nombre total de particules (système + réservoir) étant fixe, un multiplicateur de Lagrange est ajouté $\gamma = \beta\mu$. Ce nouveau paramètre γ est directement lié au potentiel chimique du réservoir μ qui est le même pour tous les systèmes à l'équilibre. Donc, la distribution de probabilité de cet ensemble est

$$f(\Gamma, N) \sim \exp(-\beta(H(\Gamma) - \mu N)). \quad (2.33)$$

La fonction de partition est alors

$$\Xi = \sum_N \frac{1}{N!} \frac{\exp(N\beta\mu)}{h^{3N}} \int d\Gamma(-\beta H(\Gamma)) = \sum_N \frac{z^N}{N!} Z_N, \quad (2.34)$$

où $z = \frac{\exp(\beta\mu)}{\Lambda^3}$ est l'activité du système. Les paramètres thermodynamiques sont calculés à partir du grand-potentiel Ω

$$\Omega = -k_B T \ln \Xi = E - TS - N\mu. \quad (2.35)$$

Pour un milieu uniforme extensif (fluide homogène par exemple), le grand potentiel est

$$\Omega = -PV, \quad (2.36)$$

sa différentielle s'écrit

$$d\Omega = -SdT - Nd\mu - PdV. \quad (2.37)$$

Comme vu précédemment, les paramètres thermodynamiques tels que l'entropie S , la pression P , le nombre de particules N et l'énergie de Helmholtz F peuvent être calculés

$$S = k_B \ln \Xi + k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial T} \right)_{V,\mu}, N = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \mu} \right)_{V,T}, P = k_B T \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial V} \right)_{V,T} \quad (2.38)$$

2.2 Théorie de McMillan-Mayer

2.2.1 Thermodynamique des électrolytes

Considérons un système non isolé de volume V , composé de N particules dans un thermostat-barostat avec qui il échange de l'énergie E . L'enthalpie libre ou énergie de Gibbs G est définie par

$$G = E + PV - TS \quad (2.39)$$

où la température T et la pression P sont imposées au système. L'énergie de Gibbs va évoluer de façon à diminuer l'énergie du système et à maximiser l'entropie. En phase aqueuse, l'énergie de Gibbs des solutions d'électrolytes est

$$dG = VdP - SdT + \mu_W dn_W + \sum_i \mu_i dn_i, \quad (2.40)$$

où les indices W et i représentent l'eau et les ions. L'activité d'un composant i notée a_i s'écrit

$$\Delta\mu_i = \mu_i - \mu_i^0 = k_B T \ln a_i, \quad (2.41)$$

$$a_i = \frac{m_i}{m^0} \gamma_i, \quad (2.42)$$

où μ_i^0 est le potentiel chimique standard de l'ion, μ_i le potentiel chimique, a_i le coefficient d'activité, γ_i correspond au coefficient d'activité dans l'échelle des molalités, m_i la molalité des ions i et m^0 est la molalité de référence égale à 1 mol kg⁻¹. Pour un sel d'électrolyte s on obtient

$$\mu_s = \mu_s^0 + k_B T \ln \frac{m_i}{m^0} + k_B T \ln \gamma_i. \quad (2.43)$$

Pour une simple réaction de dissolution de l'électrolyte en phase aqueuse



l'activité de l'électrolyte est donc égale à

$$a_s = \frac{m_s}{m^0} \gamma_s = \left(\frac{m_c}{m^0} \gamma_c \right)^{v_1} \left(\frac{m_A}{m^0} \gamma_A \right)^{v_2}. \quad (2.45)$$

L'activité de l'eau se tabule expérimentalement par le coefficient osmotique ϕ

$$\ln a_W = -\nu m M_w \phi, \quad (2.46)$$

où M_W est la masse molaire de l'eau, $\nu = v_1 + v_2$. La pression osmotique quant à elle est obtenue par la relation

$$\Pi = \frac{\nu N_A k_B T M_W}{\hat{V}_W} \phi m_s, \quad (2.47)$$

où N_A est le nombre d'avogadro et \hat{V}_W le volume molaire partiel du solvant. Par simulation, il existe de nombreuses méthodes pour déterminer les coefficients osmotiques [63].

2.2.2 Les modèles à solvant continu

La théorie Debye-Hückel

La thermodynamique des électrolytes a été développée à partir des travaux de Debye et Hückel [64, 65], qui fut le premier modèle à solvant continu. La théorie de Debye-Hückel a été la première théorie à prédire les coefficients d'activité des ions en solution pour des concentrations diluées (jusqu'à typiquement 10⁻² mol kg⁻¹)

$$\frac{\beta U^{\text{ex}}}{N} = -\frac{\kappa_D^3}{8\pi\rho_N}, \quad (2.48)$$

$$\frac{\beta F^{\text{ex}}}{N} = -\frac{\kappa_D^3}{12\pi\rho_N}, \quad (2.49)$$

$$\phi \equiv \frac{\beta P}{\rho_N} = 1 - \frac{\kappa_D^3}{24\pi\rho_N}, \quad (2.50)$$

$$\ln \gamma_i = -\frac{\kappa_D L_B z_i^2}{2}, \quad (2.51)$$

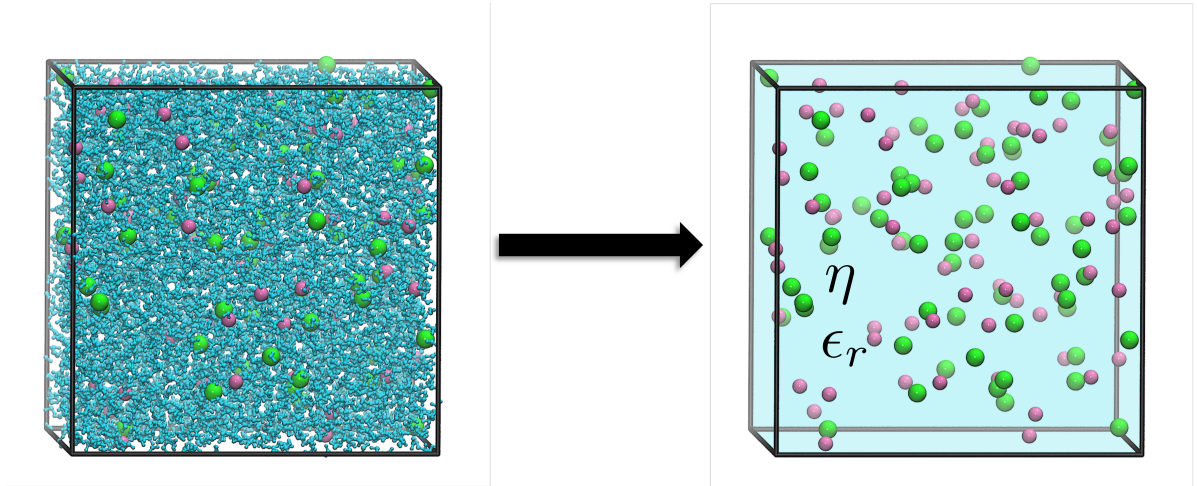


FIGURE 2.1 – Modélisation en solvant continu d'une solution aqueuse d'électrolyte avec l'anion en mauve, le cation en vert et les molécules d'eau en bleu.

où U^{ex} et F^{ex} sont les énergies d'excès internes et de Helmholtz, ϕ le coefficient osmotique, γ_i les coefficients d'activité de l'ion i et ρ_N la densité des ions totale des N ions i . Les propriétés dépendent ainsi d'une grandeur connue comme étant la longueur de Debye Λ_D

$$\Lambda_D^{-1} \equiv \kappa_D = \sqrt{4\pi L_B \sum_i \rho_i z_i^2}. \quad (2.52)$$

Cette grandeur donne la distance de l'écrantage électrostatique autour de chaque ion. De plus, toutes les quantités varient linéairement en fonction de la racine carrée de la concentration en sel. Il s'avère que c'est une propriété générale des solutions électrolytiques. Si la concentration est suffisamment faible, les propriétés thermodynamiques ou physiques f peuvent être exprimées comme suit

$$f - f^{(0)} = A\sqrt{c} + \dots, \quad (2.53)$$

où $f^{(0)}$ donne la valeur correspondant au solvant pur, et A est une constante qui ne dépend que de la nature des solutés du système, ce qui rend les expressions de Debye-Hückel des lois de limitation exactes.

Modèle à solvant continu MSA

Dans ce modèle au niveau McMillan-Mayer le solvant est considéré comme un milieu continu caractérisé par sa constante diélectrique, sa viscosité. Le système est décrit en terme de particules, solutés dont on définit le potentiel d'interaction entre particules (Fig. 2.1). Le choix le plus simple est le modèle primitif (PM) qui décrit les solutés comme des sphères dures. Considérons un système à N solutés différents de volume V

composé de sphères dures i de diamètre σ_i et de charge q_i dont la concentration est notée ρ_i . Le potentiel de paire est

$$\beta v_{ij}(r) = \beta v_{ij}^{\text{HS}}(r) + \frac{L_B z_i z_j}{r}, \quad (2.54)$$

avec v_{ij}^{HS} le potentiel de sphère dure

$$v_{ij}^{\text{HS}}(r) = \begin{cases} +\infty & \text{if } r \leq \sigma_{ij} \\ 0 & \text{if } r > \sigma_{ij} \end{cases} \quad (2.55)$$

où $\sigma_{ij} = (\sigma_i + \sigma_j) / 2$ est la distance de contact entre les deux particules (pour un système à deux espèces comme un sel).

Cependant, le modèle aussi simple soit il n'admet pas une solution analytique exacte. Plusieurs approximations existent afin de pallier ce problème et elles fonctionnent bien pour les électrolytes 1-1. A dilution infinie, les interactions à courte portée entre les particules peuvent être négligées, la théorie de Debye-Hückel propose des lois limites exactes pour la thermodynamique des solutions électrolytiques [64]. Pour les concentrations plus élevées, les interactions répulsives à courte distance ne peuvent être négligées et une approche différente est nécessaire. C'est dans ce cadre que les théories Mean Spherical Approximation MSA où l'association des ions peut être ajoutée ont été développées [66, 67].

Quand la solution est concentrée, les solutés interagissent par un potentiel traduisant l'effet moyen du solvant (potentiel McMillan-Mayer).

Le gaz de solutés

De nombreux modèles de solutions électrolytiques considèrent le système comme un gaz de solutés, dans lequel le solvant est traité comme un continuum diélectrique. Le lien entre le soluté gazeux et les propriétés thermodynamiques expérimentales a été obtenu par McMillan-Mayer. Dans de tels cas, il faut faire preuve de prudence lorsqu'on compare les propriétés thermodynamiques prédites par les modèles de gaz soluté (solvant implicite) avec leurs équivalents expérimentaux. Les premiers sont déterminés dans le cadre de la référence de McMillan-Mayer (MM) et les seconds dans le cadre de la référence de Lewis-Randall (LR). D'une manière générale, la différence entre les deux est due au fait que les dérivées prises dans le cadre de la référence LR sont réalisées à une pression constante, alors que les dérivées prises dans le cadre de référence MM sont réalisées à un potentiel chimique du solvant constant (Fig. 2.2). Il est donc nécessaire d'établir des lois de conversion entre les deux référentiels.

2.2.3 Lien entre le cas expérimental et celui de McMillan-Mayer

Dans leur théorie, McMillan et Mayer considèrent que le système est un gaz imparfait où le vide est remplacé par un solvant [68]. Cela est similaire au concept de modèle

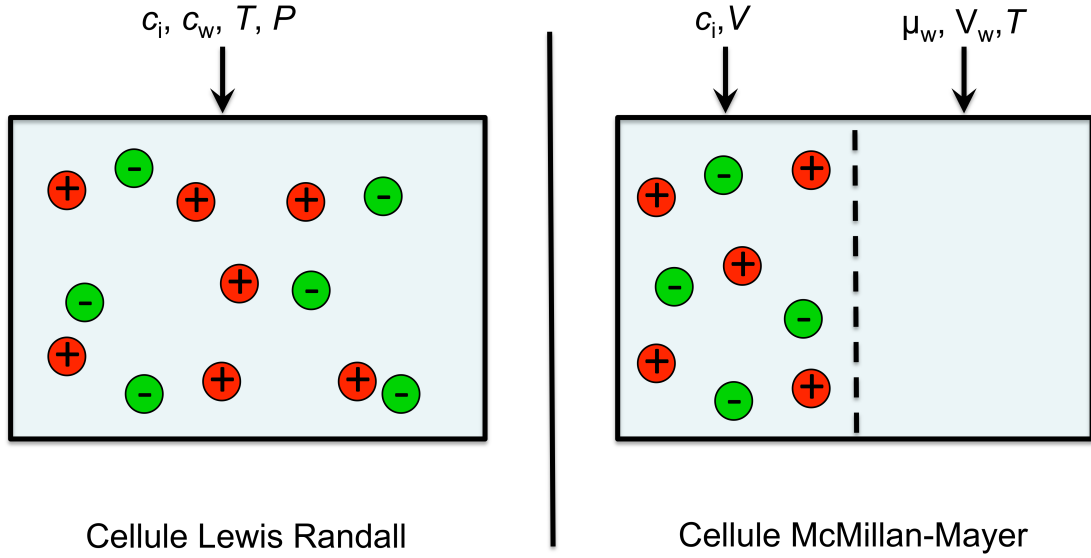


FIGURE 2.2 – Schéma montrant les différences entre l’approche Lewis-Randall et McMillan-Mayer issu de la thèse de John Molina [60].

à solvant continu [68]. La théorie de McMillan et Mayer propose donc un schéma dans lequel le système est macroscopiquement décrit par sa température, son volume, la concentration en solutés et par le potentiel chimique du solvant supposé constant [68, 69]. En effet, d’après le calcul de McMillan-Mayer, c’est seulement quand le potentiel chimique du solvant est constant que l’on peut factoriser la fonction de partition pour le solvant et finalement aboutir à un modèle à solvant continu. Le solvant est du point de vue électrostatique comme un continuum diélectrique et la permittivité du système est celle du solvant pur. A cela s’ajoute une force entre solutés hydrophiles ou hydrophobes. Le point important de cette théorie est donc que les grandeurs thermodynamiques sont calculées à potentiel chimique du solvant constant et V constant et non pas à composition donnée et pression constante comme habituellement.

Comme représenté sur la Figure 2.2, le niveau de McMillan-Mayer et celui des expériences, réalisées à P , T et composition donnée ne coïncident pas. Le lien se fait dans le calcul de McMillan-Mayer par la relation

$$P = P_0 + \Pi, \quad (2.56)$$

où P_0 est la pression du solvant pur avec le même potentiel chimique μ_0 que dans la solution. Elle correspond à la pression du solvant pur en équilibre avec la solution, c’est-à-dire séparé par une membrane semi-perméable qui ne laisse pas passer les solutés. Π est la pression osmotique calculée par le modèle du gaz de solutés en solvant continu. Si la solution est diluée, les solutés n’interagissent pas et

$$\Pi = \sum_{i \text{ solutés}} C_i kT, \quad (\text{loi de van't Hoff}). \quad (2.57)$$

Si la solution est concentrée, cette relation n'est plus vraie en raison de l'écart à l'idéalité. Dans le modèle de gaz de solutés, l'énergie libre de Gibbs est donnée par

$$dG = Vd\Pi - SdT + \sum_i \mu_i dN_i, \quad (2.58)$$

où Π est la pression du gaz de solutés et la somme se fait sur le nombre total de solutés i . Cette pression définie faisant référence à la pression osmotique est dépendante de l'activité du solvant a_W . On définit le coefficient osmotique au niveau McMillan-Mayer à partir de la pression Π du soluté dans le modèle du gaz

$$\phi^{\text{MM}} = \frac{\beta\Pi}{\sum_i c_i}. \quad (2.59)$$

Le lien avec l'expérience, c'est à dire dans le référentiel de Lewis-Randall se fait grâce à l'expression suivante [60]

$$\phi^{\text{LR}} = \left(1 - \sum_i c_i \bar{V}_i\right) \phi^{\text{MM}}. \quad (2.60)$$

2.3 Dynamique moléculaire

Le but de la dynamique moléculaire classique est de simuler l'évolution d'un système au cours du temps pour en calculer les propriétés macroscopiques voulues. On considère chaque particule dont la position et le moment varient au cours du temps. Dans cette description, chaque particule est considérée comme une masse ponctuelle dont le mouvement est déterminé par l'ensemble des forces s'exerçant sur elle. La méthode repose sur les principes de la dynamique classique et elle consiste à intégrer l'équation du mouvement de Newton

$$\mathbf{f}_i = m \frac{d^2\mathbf{r}}{dt^2}, \quad (2.61)$$

où la force de la particule \mathbf{f}_i est obtenue après avoir défini un potentiel d'interaction de paire tel que

$$\mathbf{f}_i = \frac{dV}{dr}(\mathbf{r}_i, \dots, \mathbf{r}_n) = -\nabla V(r_i). \quad (2.62)$$

La température instantanée du système est calculée à partir de l'équation de Clausius basée sur la relation d'équipartition de l'énergie

$$E_c = \sum \frac{1}{2} m_i v_i^2(t) = \frac{1}{2} N_{\text{dt}} k_B T(t), \quad (2.63)$$

où N_{dt} est le nombre de degré de liberté du système, v_i est la vitesse de l'atome i de masse m_i . L'ergodicité assure que la moyenne d'ensemble et la moyenne temporelle sont égales

permettant de déterminer des variables macroscopiques

$$\langle A(\Gamma(t)) \rangle = \lim_{x \rightarrow \infty} \frac{1}{T} \int_0^t A(\Gamma(t)) dt. \quad (2.64)$$

2.3.1 Algorithme de Verlet

L'algorithme utilisé pour intégrer cette équation est celui développé par Loup Verlet [70, 71]. Il repose sur un développement de Taylor effectué sur la position \mathbf{r} de la particule à un temps $t + \Delta t$ et $t - \Delta t$

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4), \quad (2.65)$$

$$\mathbf{r}(t - \Delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\Delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3} + \mathcal{O}(\Delta t^4). \quad (2.66)$$

En sommant les équations (2.65) et (2.66), on obtient l'algorithme de Verlet

$$\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t) = 2\mathbf{v}(t)\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^3). \quad (2.67)$$

Ensuite, en réarrangeant l'équation 2.67, la vitesse peut être obtenue

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \Delta t) - \mathbf{r}(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (2.68)$$

Le code de dynamique moléculaire effectue l'intégration de l'équation de Newton en calculant toutes les forces s'exerçant sur les particules. Pour cela, il faut considérer la conservation de l'énergie aussi bien aux temps courts (quelques femtosecondes) qu'aux temps longs (quelques picosecondes). Si le pas de temps est trop court, il y aura une perte dans la puissance du calcul, s'il est trop long, par contre, il y aura des aberrations dans le mouvement des molécules (par exemple deux molécules à la même position). Pour nos calculs, nous avons utilisé un pas de temps de 1 fs. C'est à partir de la trajectoire des molécules/atomes que les propriétés d'équilibre (structurales, thermodynamiques, dynamiques,...) seront calculées.

2.3.2 Conditions périodiques aux limites

Les systèmes simulés contiennent plusieurs milliers de particules. Si on prend un système contenant N particules, le nombre de molécules à la surface de la boîte est égale à $N^{-1/3}$ (49% des particules se trouvent à la surface dans le cas où la boîte contient 1000 particules). Les effets de bords deviennent alors importants. Pour pallier à ce problème, on utilise les conditions périodiques aux limites (CPL). La boîte initiale est le point d'origine d'un réseau infini composé d'images de cette boîte. Ainsi, une particule transfuge de la boîte est réintégrée sur le côté opposé de la boîte (Fig. 2.3). Par conséquent, la boîte de

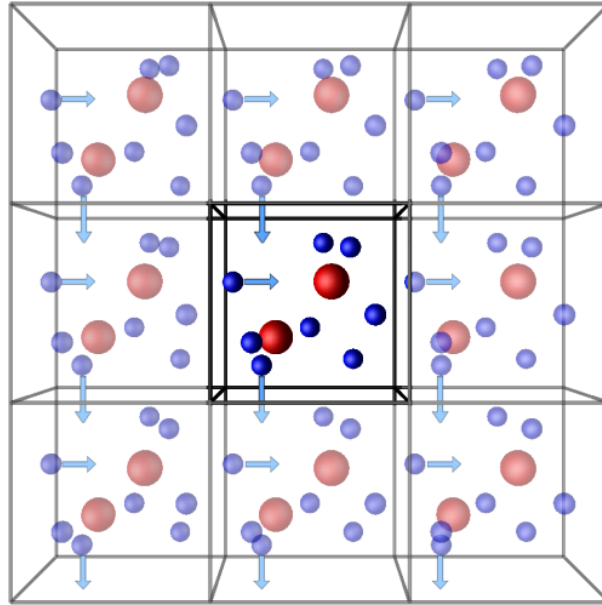


FIGURE 2.3 – Schéma issu de la référence [72] représentant les conditions périodiques aux limites où la boîte initiale (au centre) est répliquée à l’infini.

simulation n’a plus de bords et les effets de bord sont supprimés au prix de la périodicité. Cette procédure a plusieurs avantages. Elle permet d’imiter un système bulk et de rendre les effets de bord négligeables tout en ayant un nombre de particules limité. Pour autant, les systèmes réels ne sont pas périodiques en général. En calculant les interactions entre particules, on se retrouve à calculer les interactions d’une particule avec ses images. Pour éviter ce biais, les interactions ne sont calculées qu’entre les particules les plus proches. De plus, comme les interactions de type Lennard-Jones décroissent en r^{-n} (avec r la distance entre particules), on peut se limiter à calculer les interactions entre une particule et ses proches voisines à une distance limite appelé cut-off. Au-delà, les interactions ne sont plus calculées et le temps de calcul est réduit de ce fait. Le cut-off doit être égal à la moitié de la taille de la boîte, pour ne pas prendre en compte les interactions entre la particule considérée et ses proches images, car cela entraînerait une erreur statistique. A cause de cette condition, une taille minimale du système simulé est alors requise. Le cut-off est une procédure valide pour les interactions de courte portée.

2.3.3 Les sommes d’Ewald

La méthode de la sommation d’Ewald est utilisée pour calculer la somme des interactions entre une particule et toutes ses images périodiques [73]. Cette méthode suppose qu’une particule de la boîte centrale interagit avec toutes les particules de la boîte et avec toutes leurs images se trouvant dans une matrice infinie de boîtes périodiques construites en translatant dans les trois directions de l’espace x , y et z .

On considère un ensemble de N particules, tel que la charge totale du système est nulle dans une boîte de simulation de longueur L . Prenons une boîte de référence où chaque

particule i est située à la position \mathbf{r}_i . En utilisant les conditions périodiques aux limites, une infinité d'images de la particule i sont situées dans les copies de la boîte initiale avec comme coordonnées $\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L$, où les composants (nx, ny, nz) du vecteur \mathbf{n} sont entiers. Dans le cas des conditions périodiques aux limites, le potentiel coulombien s'écrit

$$V_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \Phi(\mathbf{r}_i), \quad (2.69)$$

et $\Phi(\mathbf{r}_i)$ est le potentiel électrostatique de l'ion i à la position \mathbf{r}_i ,

$$\Phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j,n}^{\zeta} \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|}, \quad (2.70)$$

où ζ est la somme sur toutes les images périodiques de \mathbf{n} et sur toutes les particules j , hormis $j = i$ quand $\mathbf{n} = 0$. D'un point de vue mathématique, le fait que les interactions soient ponctuelles pose un problème lorsque l'on calcule une partie des interactions dans l'espace réciproque par transformée de Fourier. Ewald proposa une solution pour contourner ce problème en superposant à la charge ponctuelle q_i une distribution gaussienne de charge totale opposée

$$\rho(\mathbf{r}_i) = -q_i(\alpha/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha r^2), \quad (2.71)$$

avec la largeur de la distribution $\sqrt{2/\alpha}$ et la distance r par rapport à \mathbf{r}_i . La somme d'Ewald des interactions électrostatiques se calcule alors sous la forme de la somme de deux termes : un terme à courte portée V_{short} (espace réel), un terme à longue portée calculé dans l'espace de Fourier V_{long} (espace réciproque)

$$\begin{aligned} V_{\text{Coul}} &= V_{\text{short}} + V_{\text{long}} + V_{\text{self}}, \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) - \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2, \end{aligned} \quad (2.72)$$

où $\operatorname{erfc}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$ est la fonction erreur complémentaire. Le paramètre α est choisi pour que le terme dans l'espace réel puisse être tronqué au-delà du cut-off sans que l'évaluation du terme dans l'espace réciproque ne nécessite un trop grand nombre de vecteurs \mathbf{k} . Le terme V_{long} contient également un terme d'interaction entre un nuage de charge continu gaussien et d'un point de charge q_i localisé au centre de la gaussienne. La distribution de charge est surévaluée et V_{self} est un terme correcteur pour corriger cet artéfact du calcul.

2.3.4 Thermostat et barostat de Berendsen

Comme présenté dans la partie sur les ensembles thermodynamiques, pour simuler un système dans l'ensemble NVT ou NPT , il est nécessaire de le coupler à un thermostat

faisant éventuellement barostat. Le thermostat de Berendsen [74] est le plus couramment utilisé. Le principe est le suivant : le système est en contact avec un réservoir de chaleur (ou thermostat) beaucoup plus grand qui a une température T_0 fixée. Le couplage est permis car on ajoute un terme stochastique et de friction à l'équation du mouvement donnant l'équation de Langevin [75]

$$\frac{dv_i(t)}{dt} = F_i - m_i\gamma_i v_i(t) + R_i(t), \quad (2.73)$$

où $v_i(t)$ est la vitesse de la particule i de masse m_i , γ_i est la constante de friction de la particule i , F_i est la force systématique et R_i est une variable stochastique gaussienne. Cependant, cette équation de Langevin est localement soumise à des bruits aléatoires. Le but ici est d'imposer un couplage global du système avec des perturbations minimales locales. En considérant que toutes les constantes de friction sont égales ($\gamma_i = \gamma$), Berendsen *et al.* a montré que la dépendance temporelle de la température T par rapport à la dérivée temporelle de l'énergie cinétique totale E_k était égale à

$$\frac{dE_k(t)}{dt} = \sum_{i=1}^{3N} v_i(t)F_i(t) + 2\gamma \left(\frac{3N}{2}k_B T_0 - E_k \right), \quad (2.74)$$

où le premier terme est égal à l'opposé de la dérivée temporelle de l'énergie potentielle, et le second terme décrit le couplage global au thermostat. En terme de température, ce second terme est

$$\left(\frac{dT(t)}{dt} \right)_{\text{bath}} = 2\gamma(T - T_0). \quad (2.75)$$

Notons que τ_B est la constante de temporelle du couplage et $\tau_B = \gamma^{-1}$. Cette constante τ_B détermine le degré de couplage entre le thermostat et le système. Lorsque τ_B est infini, le système est dans l'ensemble microcanonique. En pratique, les vitesses sont évaluées à chaque pas de simulation de sorte que le taux de changement de température soit proportionnel à la différence de température. Le thermostat de Berendsen correspond à une échelle proportionnelle des vitesses par pas de temps, le facteur d'échelle étant donné par

$$\lambda = \left[1 + \frac{\Delta t}{\tau_B} \left(\frac{T}{T_0} - 1 \right) \right]^{\frac{1}{2}}, \quad (2.76)$$

où Δt correspond au pas de temps du calcul. L'avantage de ce thermostat est notamment d'être facilement implementable dans l'algorithme de Verlet. Le couplage avec le barostat se fait sur le même principe que le thermostat. Un terme extérieur est ajouté à l'équation du mouvement pour tenir compte du changement de pression

$$\left(\frac{dP}{dt} \right)_{\text{bath}} = \frac{P_0 - P}{\tau_P} \quad (2.77)$$

où la pression est donnée par

$$P = \frac{2}{3V} (E_k - \Xi), \quad (2.78)$$

avec Ξ le viriel interne

$$\Xi = -\frac{1}{2} \sum_{i < j} \mathbf{r}_{ij} \cdot \mathbf{F}_{ij} \quad (2.79)$$

$$\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j \quad (2.80)$$

où \mathbf{F}_{ij} est la force sur la particule i exercée par la particule j aux positions $\mathbf{r}_{i/j}$. Considérons un système cubique de volume $V = L^3$ contenant N particules. Pour mesurer la taille du système, le barostat utilise un facteur d'échelle μ qui est fonction de la pression P

$$\mathbf{r}_n \rightarrow \mu \mathbf{r}_n \quad (i = 1, 2, \dots, N) \quad \text{et} \quad L \rightarrow \mu L \quad (2.81)$$

où \mathbf{r}_n est la position de la particule n et le facteur μ est donné par

$$\mu = \left[1 - \frac{\Delta t}{\tau_P} (P - P_0) \right]^{1/3} \quad (2.82)$$

L'algorithme du couplage pression/température est facilement implementable avec l'algorithme de Verlet et SHAKE [76].

2.3.5 Potentiels d'interaction pour la dynamique moléculaire

Les potentiels d'interaction sont le résultat des forces intra- et intermoléculaires s'exerçant sur des atomes/molécules distincts et ils jouent un double rôle dans l'organisation de la matière condensée [77]. Ils ont un rôle dans l'organisation spatiale des structures géométriques et organisent temporellement les structures dynamiques. La précision en dynamique moléculaire va dépendre du modèle choisi pour décrire les atomes/particules du système. Le choix des champs de force est donc crucial.

Durant ma thèse, les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées en tenant compte explicitement de la polarisation avec le code de calcul SANDER 14 faisant partie du code de dynamique moléculaire AMBER 14 [78]. Le potentiel d'interaction entre deux atomes i et j est la somme de plusieurs énergies d'interaction [58, 77], il se compose de termes intra- et intermoléculaires.

$$V_{\text{Tot}} = V_{\text{intra}} + V_{\text{inter}} \quad (2.83)$$

Potentiels intramoléculaires Les potentiels intramoléculaires décrivent les interactions au sein de la molécule. Ils dépendent de la géométrie de celle-ci et sont définis par

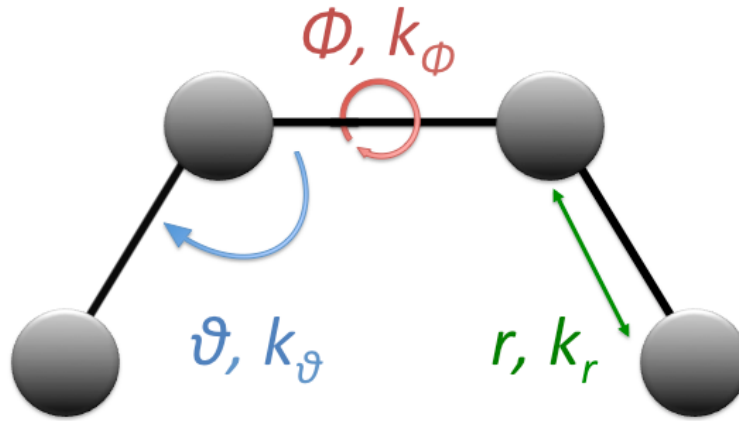


FIGURE 2.4 – Schéma représentant les interactions intramoléculaires d'une molécule.

$$V_{\text{intra}}(r) = \sum_{\text{distances}} k_r (r - r_0)^2 + \sum_{\text{angles}} k_\theta (\theta - \theta_0)^2 + \sum_{\text{dièdres}} k_\phi (1 + \cos(n\phi - \delta)). \quad (2.84)$$

Il s'agit de la somme des potentiels harmoniques décrivant les distances et les angles intramoléculaires. Ils décrivent les interactions dues aux modes normaux de vibration d'une molécule : élongation par rapport à la distance r , déformation par rapport à l'angle θ , torsion avec l'angle dièdre ϕ (Fig. 2.4).

Potentils intermoléculaires Le potentiel intermoléculaire se décompose en une somme de termes représentant les forces de van der Waals, électrostatique et un terme de polarisation

$$V_{\text{inter}}(r_{ij}) = \underbrace{\sum_{i,j} \left(\frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \right)}_{\text{van der Waals}} + \underbrace{\sum_{i,j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}}_{\text{Electrostatique}} - 2 \underbrace{\sum_i \mu_i \cdot \mathbf{E}_{i0}}_{\text{Polarisation}} \quad \text{avec} \quad \mu_i = \alpha_i E_i. \quad (2.85)$$

Le premier terme, celui de van der Waals, représente les interactions qui mettent en jeu des dipôles. Il s'écrit sous la forme d'un potentiel 12-6 Lennard-Jones (LJ)

$$V_{ij}^{\text{LJ}} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.86)$$

Le terme en $1/r^6$ représente les interactions attractives à courte distance et celui en $1/r^{12}$ les interactions répulsives à très courte distance. Cette répulsion résulte du recouvrement des orbitales électroniques lorsque deux molécules se rapprochent à courte distance. Selon le principe d'exclusion de Pauli, tous les électrons ne peuvent pas occuper la même

région de recouvrement, il y a alors une diminution de la densité électronique. Ils existent d'autres types de potentiel pour décrire les interactions de van der Waals tel que le potentiel Buckingham [79, 80] ou le potentiel AMOEBA [81]. ϵ_{ij} représente la profondeur du puit de potentiel entre les deux atomes i et j permettant de quantifier la force de l'attraction des deux entités. Le terme σ_{ij} est le rayon du cœur répulsif (dû au principe de Pauli). En connaissant les paramètres pour un atome donné ($\sigma_{ii}, \epsilon_{ii}$), nous pouvons utiliser les règles de mélange de Lorentz-Berthelot pour calculer les paramètres entre deux atomes différents.

$$\begin{aligned}\epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}}, \\ \sigma_{ij} &= \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}),\end{aligned}\tag{2.87}$$

Les noyaux moins écrantés par le nuage électronique vont se repousser mutuellement. Le second terme, de l'équation (2.85) (en $1/r_{ij}$), représente l'énergie électrostatique. Celle-ci est calculée par la méthode Particle Mesh Ewald [73].

Enfin le troisième terme, l'énergie de polarisation, se calcule à partir des polarisabilités atomiques α_i . En phase condensée, les molécules sont soumises aux champs électriques des molécules voisines perturbant le nuage électronique des molécules polarisables. Cela donne lieu à des dipôles induits. Les forces de polarisation qui en résultent sont celles existant entre les distributions de charges induites par ces champs.

2.4 Fonctions de distribution

2.4.1 Distribution et la densité de N particules

Considérons un système contenant N particules dans un volume V (où la densité moyenne est $\rho = N/V$) à une température T . La probabilité de trouver n particules particulières dans un système avec un nombre total de N particules, ayant pour positions r_1, r_2, \dots, r_n , est

$$P^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n) = \frac{1}{Z_N} \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}^{N-n},\tag{2.88}$$

où Z_N est la fonction de partition configurationnelle. Ici, la probabilité $P^n(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)$ ne dépend pas de la position des autres particules $N - n$ du système. Elle est calculée en intégrant la distribution de probabilité $f(\Gamma)$ dans l'espace des phases au-dessus des degrés de libertés non pertinents. Alors, la densité de n particules est définie comme

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{N!}{(N-n)!} \frac{1}{Z_N} \int \exp(-\beta U_N) d\mathbf{r}^{N-n}.\tag{2.89}$$

Le préfacteur $\frac{N!}{(N-n)!}$ provient du fait que la première particule peut être choisie de N façon, la deuxième de $N - 1$ façon, etc... La fonction de distribution de n particules peut

être écrite en fonction de la densité

$$g_N^{(n)}(\mathbf{r}^n) = \frac{\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_n)}{\prod_{i=1}^n \rho_N^{(1)}(\mathbf{r}_i)}. \quad (2.90)$$

2.4.2 Fonction de distribution radiale

Les densités de particules définies par l'équation 2.89 peuvent aussi être exprimées en terme de fonction δ de la position dans une forme qui est utile et connue en modélisation. D'après la définition d'une fonction δ , il s'ensuit

$$\begin{aligned} \langle \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \rangle &= \frac{1}{Z_N} \int \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_1) \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) \, d\mathbf{r}^N, \\ &= \frac{1}{Z_N} \int \dots \int \exp(-\beta U_N(\mathbf{r}, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N)) \, d\mathbf{r}_2 \dots d\mathbf{r}_N. \end{aligned} \quad (2.91)$$

La moyenne d'ensemble est une fonction de la coordonnée r mais est indépendante de cette coordonnée si le système est isotropique (ici prise égale à 1). La somme sur toutes les étiquettes de particules est égale à N fois la contribution d'une ou de chaque particule. En comparant avec l'équation 2.89, on peut montrer que

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}) = \left\langle \sum_{i=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \right\rangle. \quad (2.92)$$

Cette fonction représente la moyenne de l'ensemble de la densité d'un corps. De la même manière, on calcule la fonction à deux corps

$$\rho_N^{(n)}(\mathbf{r}, \mathbf{r}') = \left\langle \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) \delta(\mathbf{r}' - \mathbf{r}_j) \right\rangle. \quad (2.93)$$

Si le système est homogène et isotrope, la norme de la densité de deux particules est la fonction de distribution radiale $g(r)$. D'un point de vue pratique, pour un système contenant des espèces i et j , la fonction de distribution radiale $g_{ij}(r)$ correspond à la variation de la concentration locale en fonction de la distance r entre les deux espèces i et j . Les distances des sphères de coordination sont obtenues en déterminant le maximum de l'intensité de chaque pic de $g_{ij}(r)$. Pour cela, le sommet de chaque pic est ajusté par une fonction gaussienne.

Dans notre étude, nous avons également calculé le nombre de coordination (CN^1) d'une espèce i correspond au nombre moyen d'entité j située à une distance r de l'espèce i , ou le nombre de particules en fonction de la distance entre ces deux mêmes particules.

1. De l'anglais coordination number

Il se calcule en integrant la fonction de distribution radiale

$$CN = 4\pi\rho \int_0^R g(r_{ij}) r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (2.94)$$

où ρ est représenté la densité du système. Ce nombre de coordination moyen représente la moyenne d'une distribution de complexes différents. Ainsi, le nombre de configurations de chaque complexe peut être calculé. Le nombre de coordination de chaque sphère de coordination a été calculé ici en prenant le point d'inflexion de CN . Lorsque celui-ci est mal défini, le nombre de coordination a été calculé en prenant le minimum sur la fonction de distribution radiale $g(r)$ entre les deux sphères de coordination.

Cette fonction de distribution radiale joue un rôle très important dans la théorie des liquides car, si l'énergie du système est additive, les propriétés thermodynamiques peuvent être obtenues comme des intégrales sur le $g(r)$. Pour les mélanges, on peut utiliser l'approche de J. G. Kirkwood et P. F. Buff qui ont démontré qu'il était possible d'exprimer leurs propriétés thermodynamiques essentielles telles que les volumes molaires partiels, la compressibilité isothermique et les dérivées des potentiels chimiques à partir des intégrales dites de Kirkwood-Buff [82]

$$G_{ij} = \frac{4\pi}{V} \int_0^\infty (g_{ij}(r) - 1)r^2 dr. \quad (2.95)$$

Publiée en 1951, la théorie de Kirkwood-Buff est devenue très populaire ces dernières années en modélisation. Elle établit les relations entre les fonctions de distribution radiales et les propriétés thermodynamiques d'un système dans l'ensemble grand canonique (μ, V, T) . Pour autant, certains travaux tels que ceux de Perera *et al.* [83] sur les mélanges eau-éthanol en comparant une approche expérimentale et théorique ont montré qu'il fallait être prudent avec les résultats obtenus par simulations car les dimensions de la boîte de simulation ne permettent pas facilement un calcul précis car les boîtes de simulations sont des systèmes finis même en utilisant les conditions aux limites périodiques, comme le rappelle D. Frenkel [84].

En plus de permettre le calcul de propriétés thermodynamiques des solutions, ces fonctions de distribution radiales peuvent être reliées aux facteurs de structure $S(q)$ obtenus à partir de la diffusion des rayons X ou de neutrons. Cette méthode a montré son efficacité tant en phase aqueuse [85] qu'en phase organique [86] que ce soit aux grands [87] ou petits angles [88, 89].

2.4.3 Facteur de structure et intensité du spectre de diffusion

Les fonctions de distribution radiales sont directement reliées aux facteurs de structure $S(q)$ obtenus par diffraction des rayons X ou de neutrons par transformée de Fourier

$$S(\mathbf{q}) = 1 + \rho \tilde{h}(\mathbf{k}), \quad (2.96)$$

où $h(r)$ est la fonction de corrélation de paires

$$h(\mathbf{r}) = g(\mathbf{r}) - 1. \quad (2.97)$$

Le tilde indique une transformée de Fourier tridimensionnelle :

$$\tilde{f}(\mathbf{k}) = \int d\mathbf{r} e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} f(\mathbf{r}), \quad (2.98)$$

$$f(\mathbf{r}) = \frac{1}{(2\pi)^3} \int d\mathbf{k} e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \tilde{f}(\mathbf{k}). \quad (2.99)$$

Ce facteur de structure, mesuré expérimentalement, est très utile car il est directement lié aux propriétés thermodynamiques du système. En effet, il est relié à la compressibilité du fluide par l'équation suivante

$$S(k=0) \equiv \rho k_B T \chi_T, \quad (2.100)$$

où $\rho = N/V$ est la densité moyenne et χ_T est la compressibilité isothermale. Maintenant, il faut calculer ce facteur de structure $S(q)$ à partir des simulations de dynamique moléculaire. On définit $S_{\alpha\beta}(q)$ le facteur de structure partiel entre les particules ou atomes α et β tel que

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + \sqrt{\rho_\alpha \rho_\beta} \text{TF}_{3D}(g_{\alpha\beta}(r) - 1). \quad (2.101)$$

Si le système est isotropique, le facteur de structure peut être calculé grâce à l'intégrale suivante

$$S_{\alpha\alpha}(q) = 1 + \sqrt{\rho_\alpha \rho_\alpha} \int_0^r (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr, \quad (2.102)$$

$$S_{\alpha\beta}(q) = \sqrt{\rho_\alpha \rho_\beta} \int_0^r (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr. \quad (2.103)$$

Une fois les facteurs de structure calculés, on peut accéder à l'intensité totale du système directement mesurée expérimentalement

$$I(q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} f_{\alpha}(q) f_{\beta}(q) \sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}} S_{\alpha\beta}(q), \quad (2.104)$$

où $f(q)$ correspond au facteur de forme atomique. Celui-ci diffère en fonction des expériences de diffusion. En diffusion des rayons X, le facteur de forme atomique $f_{\alpha,\beta}(q)$ peut être défini par l'équation

$$f(q)_{\alpha,\beta} = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2\right) + c, \quad (2.105)$$

qui correspond à la transformée de Fourier de la densité électronique de l'atome considéré. Expérimentalement, ce facteur est plus complexe car il dépend aussi des conditions expérimentales notamment de l'énergie du faisceau [90].

Beaucoup de travaux négligent ces facteurs de forme et se limitent ainsi aux grandes distances. D'autres prennent un facteur moyen pour tous les atomes. Nous avons fait le choix de prendre en compte explicitement ces facteurs de forme atomique dans nos calculs.

2.5 Umbrella Sampling

2.5.1 Principe

L'approche « Umbrella sampling »² a été développée par Torrie et Valleau en 1977 [91, 92]. Elle consiste à ajouter au potentiel d'interaction de paire, un potentiel biaisé ω_i . Celui-ci prend généralement la forme d'un potentiel harmonique, la forme employée est quadratique [93]

$$\omega_i(\xi) = \frac{1}{2}k(\xi - \xi_0)^2, \quad (2.106)$$

où k est une constante de raideur et ξ_0 la coordonnée de réaction choisie d'équilibre. Les simulations réalisées sont dites biaisées. On fait varier la coordonnée de réaction autour d'une position d'équilibre. Ainsi, en effectuant plusieurs simulations contraintes autour de différentes valeurs ξ_0 , on peut calculer autant de fragments de la courbe d'énergie libre, connue à une constante près (Fig. 2.5 de gauche). Afin d'obtenir le meilleur recouvrement possible entre toutes les coordonnées de réaction simulées, il est nécessaire d'optimiser la valeur de la constante k . On obtient alors un profil d'énergie libre unique couvrant toutes les valeurs de ξ . Grâce à cette méthode, on peut déterminer le potentiel de force moyenne noté PMF³.

2.5.2 Potentiel de force moyenne (PMF)

La notion de potentiel de force moyenne (PMF) a été introduite par Kirkwood en 1935. Il s'agit d'un potentiel donnant la force moyenne sur toutes les configurations d'un système. C'est ainsi l'énergie libre F en fonction d'une coordonnée de la réaction, celle-ci pouvant être une distance r ou un angle θ ou d'un dièdre. Considérons ici que la coordonnée de réaction soit une distance r . En contraignant la distance r à une valeur choisie avec une faible variation, on peut calculer le PMF avec une bonne précision. En lançant plusieurs fenêtres de calcul avec des r_0 différents, on peut ainsi avoir une bonne estimation de l'énergie dans chaque région de r [94]. Le potentiel de force moyenne « débiaisé » de la

2. en français : échantillonnage par parapluie

3. De l'anglais Potential of Mean Force

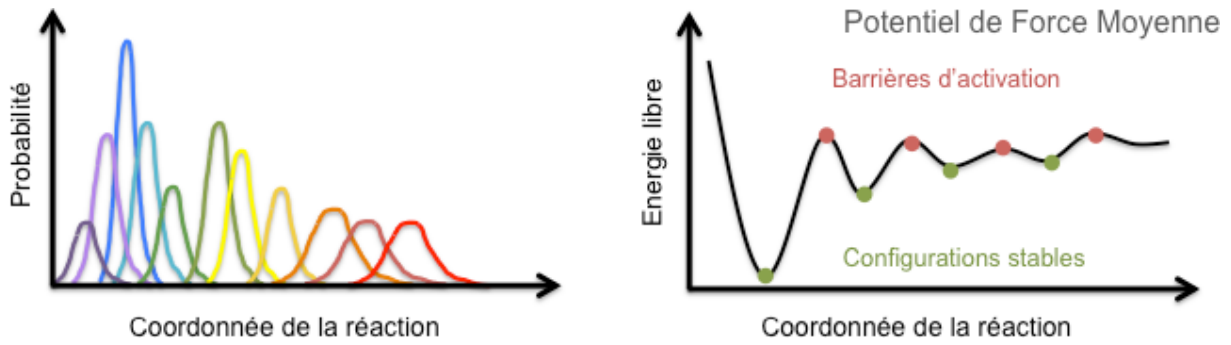


FIGURE 2.5 – Schémas illustrant la méthode « umbrella-sampling » : (gauche) Probabilités de distribution des distances et (droite) Reconstruction du potentiel de force moyenne.

$i^{\text{ème}}$ fenêtre s'écrit

$$\mathcal{W}_i(r) = \mathcal{W}(r^*) - k_B T \ln \left[\frac{\langle \rho(r) \rangle_i}{\langle \rho(r^*) \rangle} \right] - \omega_i(r) + F_i, \quad (2.107)$$

et

$$e^{-F_i/k_B T} = \langle e^{-\omega_i(r)/k_B T} \rangle, \quad (2.108)$$

où $\langle \rho(r) \rangle$ est la fonction de distribution moyenne et r^* la valeur contrainte arbitrairement choisie. Cependant, F_i qui est constante, n'est pas accessible directement par cette méthode, car issue de simulations biaisées. Il est donc nécessaire de résoudre simultanément les équations (2.107) et (2.108). Pour « débiaiser » le potentiel, nous avons eu recours à la méthode WHAM proposée par Kumar *et al.* [95, 96].

2.5.3 Weighted Histogram Analysis Method (WHAM)

Cette méthode numérique fut introduite par Kumar *et al.* [95, 96] en 1992. Elle permet d'estimer $\omega(r)$ sans biais [97, 98]. Cela permet d'obtenir une probabilité de distribution $\langle \rho(r) \rangle$ sans biais à partir d'une série de simulations réalisées avec un potentiel biaisé. A partir d'une valeur initiale de F_i , on calcule une valeur de la probabilité de distribution $\langle \rho(r) \rangle$, puis on calcule à nouveau la constante F_i et ainsi de suite. Ce cycle est répété jusqu'à ce que les deux termes soient satisfaisants et que le recouvrement des résultats provenant des différentes fenêtres de simulation soit optimal (Fig. 2.5). Bien que les énergies soient souvent calculées en kcal mol⁻¹, les PMFs sont exprimés ici en $k_B T$ afin de comparer plus facilement les différences d'énergie par rapport à l'agitation thermique ($1 k_B T$). Le calcul du PMF se faisant à dilution infinie, celui-ci peut être relié au potentiel effectif de McMillan-Mayer

$$V^{\text{MM}} = V^{\text{Coulomb}} + V^{\text{SR}} \quad (2.109)$$

qui se décompose en un terme d'interaction à courte portée (V^{SR}) et en un terme électrostatique (V^{Coulomb}). Le potentiel McMillan-Mayer est obtenu en ajustant le potentiel de force moyenne sur le potentiel électrostatique à longue distance et en tenant compte

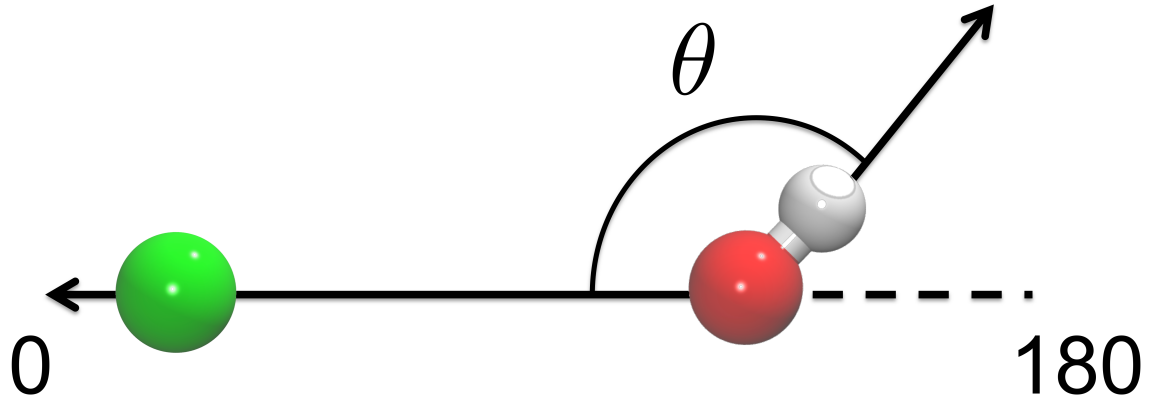


FIGURE 2.6 – Schéma de l'angle formé par l'anion hydroxyde OH^- se trouvant dans l'environnement du cation Na^+ .

d'une correction entropique

$$V(r) = \mathcal{W}(r) + 2k_{\text{B}}T \ln r. \quad (2.110)$$

Considérons un ion M^+ au centre d'une sphère et un anion OH^- à une distance r pouvant se déplacer autour de M^+ dans la sphère de volume $V = 4/3\pi r^3$ (Fig. 2.6). La différentielle de ce volume est égale à $dV = 4\pi r^2 dr$. On note $e^{-\beta\mathcal{W}(r)}$ la probabilité obtenue par Umbrella Sampling et $V(r)$ le potentiel d'interaction. Pour obtenir $V(r)$ à partir du PMF, il faut résoudre l'égalité

$$4\pi e^{-\beta V(r)} r^2 dr = e^{-\beta \mathcal{W}(r)} dr \quad (2.111)$$

où $\beta = 1/k_{\text{B}}T$. Par identification on a :

$$e^{-\beta V(r)} r^2 = e^{-\beta \mathcal{W}(r)}, \quad (2.112)$$

$$-\beta V(r) + \ln r^2 = -\beta \mathcal{W}(r), \quad (2.113)$$

$$\beta V(r) = \beta \mathcal{W}(r) + 2 \ln r. \quad (2.114)$$

Le potentiel de force moyenne ion-ion en fonction de l'angle et de la distance peut être retrouvé à partir de celui de la distance. Pour l'exemple, prenons le potentiel entre le cation Na^+ et l'anion OH^- où l'on va considérer l'angle $\widehat{\text{Na}-\text{O}-\text{H}}$ noté θ (Fig. 2.6). L'angle varie de 0 à 180° dans la simulation et celui-ci est enregistré pour toutes les fenêtres de calcul. Une fois toutes les simulations terminées, la probabilité en fonction de la distance r et de l'angle θ s'écrit

$$dP(r, \theta) = e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)} 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta \quad (2.115)$$

Le volume élémentaire est $d\vartheta = 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta$.

$$dP(r, \theta) = e^{-\beta V^{\text{MM}}(r)} 2\pi r^2 \sin \theta dr d\theta \quad (2.116)$$

$$= P_{\text{calc}}(r, \theta) dr d\theta \quad (2.117)$$

où $P_{\text{calc}}(r, \theta)$ est la probabilité calculée en fonction de r et θ par la simulation. Elle est proportionnelle au nombre de corrélations décomptées lors de l'analyse de la trajectoire :

$$P_{\text{calc}}(r, \theta) = \alpha N_{\text{calc}}(r, \theta). \quad (2.118)$$

Par identification, on obtient

$$e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)} = \frac{\alpha N_{\text{calc}}(r, \theta)}{2\pi r^2 \sin \theta}. \quad (2.119)$$

Le coefficient de proportionnalité α peut se calculer à partir du potentiel isotrope $V^{\text{MM}}(r)$ que l'on a calculé par la méthode WHAM sans prendre en compte la dépendance en θ :

$$dP(r) = 4\pi e^{-\beta V^{\text{MM}}(r)} r^2 dr = \int_{\theta=0}^{\theta=\pi} dP(r, \theta) \quad (2.120)$$

D'où

$$e^{-\beta V^{\text{MM}}(r)} = \frac{1}{2} \int_0^\pi e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)} \sin \theta d\theta \quad (2.121)$$

On en déduit

$$\alpha = \frac{4\pi r^2 e^{-\beta V^{\text{MM}}(r)}}{\int_0^\pi N_{\text{calc}}(r, \theta) d\theta} \quad (2.122)$$

et finalement :

$$e^{-\beta V^{\text{MM}}(r, \theta)} = \frac{2N_{\text{calc}}(r, \theta) e^{-\beta V^{\text{MM}}(r)}}{\sin \theta \int_0^\pi N_{\text{calc}}(r, \theta) d\theta}. \quad (2.123)$$

Cette relation permet le calcul du potentiel effectif de McMillan-Mayer $V^{\text{MM}}(r, \theta)$ en fonction de l'angle et de la distance à partir des simulations Umbrella-Sampling en fonction de la distance. Dans un premier temps on calcule $e^{-\beta V^{\text{MM}}(r)}$ par Umbrella-Sampling avec WHAM comme s'il n'y avait pas de dépendance en θ . Dans un second temps, on en déduit la dépendance angulaire par la relation précédente. Les nombres de corrélations décomptés lors de l'analyse de la trajectoire $N_{\text{calc}}(r, \theta)$ doivent dans cette relation être débiaisés du potentiel harmonique :

$$N_{\text{calc}}(r, \theta) = \sum_i N_i(r, \theta) e^{\beta w_i(\xi)} \quad (2.124)$$

où $w_i(\xi)$ est le potentiel harmonique de la $i^{\text{ème}}$ simulation biaisée et $N_i(r, \theta)$ est le nombre de corrélations décomptées dans cette $i^{\text{ème}}$ simulation.

2.6 Simulation Monte Carlo

2.6.1 Principe général

Le but de la simulation Monte Carlo n'est plus d'accéder aux moyennes statistiques temporelles mais à celles d'ensemble afin d'accéder aux propriétés d'équilibre thermodynamiques et physique du système. Dans la majorité des cas, il n'est pas possible d'évaluer directement une intégrale comme $\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U(\mathbf{r}^N)]$ par cette méthode. Cependant, ce n'est pas la partie configurationnelle de la fonction de partition qui intéresse mais plutôt de calculer les moyennes de type

$$\langle \mathcal{A} \rangle = \frac{\int \cdots \int d\mathbf{r}^N \mathcal{A}(\{\mathbf{r}_i\}) \exp[-\beta U_N]}{\int \cdots \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta U_N]}, \quad (2.125)$$

car il est possible de calculer ce rapport directement dans une simulation. La valeur moyenne de \mathcal{A} est égale à

$$\langle A(\Gamma) \rangle = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n A(\Gamma), \quad (2.126)$$

où n est le nombre total de déplacements aléatoires du système. Pour obtenir une moyenne $\langle \mathcal{A} \rangle$ précise, il est nécessaire d'effectuer une marche aléatoire pondérée dans l'espace de configuration Γ , de sorte que la probabilité relative de visiter deux points A et B soit égale au rapport des probabilités de leur ensemble. La moyenne de \mathcal{A} le long de cette trajectoire stochastique correspondra à la moyenne de l'ensemble $\langle \mathcal{A} \rangle$. L'algorithme de déplacement aléatoire le plus utilisé est l'algorithme de Métropolis [99, 100]. Celui-ci est basé sur l'équation maîtresse de la chaîne de Markov qui décrit cette marche aléatoire, en supposant des pas de temps discrets

$$P(A, t + \Delta t) - P(A, t) = \sum_B [P(B, t)W_{B \rightarrow A} - P(A, t)W_{A \rightarrow B}], \quad (2.127)$$

où $P(A, t)$ est la probabilité d'être dans l'état A au temps t et $W_{A \rightarrow B}$ correspond à la probabilité de passer de l'état A à B . Pour un système à l'équilibre, la probabilité d'être dans l'état A devient indépendante du temps et donc

$$\sum_B P_B W_{B \rightarrow A} = \sum_B P_A W_{A \rightarrow B}, \quad (2.128)$$

et cela conduit à statuer que le nombre moyen de mouvements arrivant à l'état A doit être égal au nombre moyen de mouvements quittant l'état A . Il existe beaucoup de possibilités qui satisfont $W_{A \rightarrow B}$. Cependant, la probabilité doit toujours être positive et les probabilités sont normalisées $\sum_i P(i) = 1$ de telle façon que celles-ci satisfont

$$P(A)W_{A \rightarrow B} = P(B)W_{B \rightarrow A}. \quad (2.129)$$

Dans l'ensemble canonique NVT , la probabilité d'être dans un état i correspond au facteur de Boltzmann

$$P(i) = \frac{e^{\beta U(i)}}{Q}. \quad (2.130)$$

De ce fait, la probabilité de transition entre l'état A et B est égale à

$$\frac{W_{A \rightarrow B}}{W_{B \rightarrow A}} = \frac{P(B)}{P(A)} = e^{-\beta(U_B - U_A)}. \quad (2.131)$$

Il n'y a donc pas de façon unique de choisir les probabilités de transition pour satisfaire cette équation, la seule restriction imposée est qu'elles doivent être ergodiques : il doit être possible, en un nombre fini d'étapes, d'atteindre chaque point de l'espace de configuration (quelle que soit la configuration initiale). D'autres méthodes existent pour lesquelles on fixe les probabilités de transition, mais il s'avère que le choix de Metropolis est le plus efficace pour explorer l'espace des phases. Le schéma de Metropolis est le suivant

$$W_{A \rightarrow B} = \left\{ \begin{array}{ll} e^{-\beta(U_B - U_A)} & U_B \geq U_A, \\ 1 & U_B < U_A. \end{array} \right\} \quad (2.132)$$

Le schéma d'une simulation Monte Carlo suivant l'algorithme de Metropolis peut être résumé comme suit

1. A partir d'un état initial, l'énergie du système $U(A)$ (où A est l'état du système) est calculée.
2. Un changement aléatoire est effectué (d'une particule/molécule rigide) qui se retrouve dans un nouvel état B .
3. l'énergie du système $U(B)$ dans l'état B est calculée.
4. Un test d'acceptance ou de rejet du nouvel état est effectué. Pour autant, l'état final quel qu'il soit sera pris en compte dans la moyenne :
 - (a) Si $U(B) \leq U(A)$, la nouvelle configuration est acceptée,
 - (b) Si $U(B) > U(A)$, on génère un nombre aléatoire compris entre 0 et 1. Si le nombre est inférieur à $\exp[-\beta(U_B - U_A)]$, le changement est accepté, sinon celui-ci est rejeté et le nouvel état est A .
5. On retourne à l'étape 1 avec la nouvelle configuration.

2.6.2 Calcul du coefficient osmotique au niveau McMillan-Mayer

Il est possible par simulations Monte Carlo d'accéder aux grandeurs thermodynamiques telles que les coefficients osmotiques. Dans le modèle à solvant continu où seuls les solutés sont pris en compte et où ils interagissent par le potentiel de McMillan-Mayer moyenné sur le solvant. On peut accéder aux coefficients osmotiques par la relation du

viriel suivante [60]

$$\phi^{\text{MM}} = \frac{\beta P_{\text{osm}}}{\rho_N} = 1 - \frac{1}{3N} \left\langle \sum_i \frac{\partial V_{ij}^{\text{SR}}}{\partial r_i} r_i \right\rangle + \frac{\langle V_{ij}^{\text{LR}} \rangle}{3N}. \quad (2.133)$$

Les coefficients osmotiques obtenus sont comparables à ceux déterminés expérimentalement. Cette méthode est valide pour des concentrations jusqu'à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$.

Chapitre 3

Développement du champ de force de l'hydroxyde : cas des solutions NaOH

3.1 Introduction

Afin de modéliser les fluides silicatés, il est nécessaire de décrire en premier lieu les solutions d'hydroxyde d'alcalin (MOH) avec précision. Les solutions concentrées d'hydroxyde d'alcalin sont présentes dans de nombreuses applications. On les retrouve notamment dans les synthèses de géopolymères [22, 101–103], de zéolites [104] ou de cellulose [105]. Afin de développer un modèle pour les solutions concentrées d'hydroxyde d'alcalin, nous nous sommes intéressés tout d'abord aux solutions concentrées d'hydroxyde de sodium NaOH. Ce choix a été motivé par le fait que parmi toutes les solutions d'hydroxyde d'alcalin, les solutions de soude caustique NaOH sont les plus décrites et les plus étudiées [106–110]. Ces solutions représentent des milieux intéressants pour le développement de la chimie verte. Notamment en catalyse, l'utilisation de solutions de NaOH au lieu de solutions contenant des métaux de transition est efficace pour de nombreuses réactions [111, 112]. De plus, ces solutions sont également utilisées pour catalyser la liquéfaction hydrothermale (HTL) de la biomasse dans les procédés de biocarburants [113, 114] ou encore dans les processus verts d'extraction des protéines [115].

De nombreuses études expérimentales ont été réalisées pour comprendre la structure de ces solutions. En particulier Soper et ses collaborateurs ont étudié la structure de ces solutions par diffusion des neutrons et des rayons X [106, 107]. Grâce aux expériences de diffusion de neutrons, ils ont mis en évidence la formation de paires d'ions au contact (CIP¹) $\text{Na}^+\text{-OH}^-$ à partir de $4,5 \text{ mol L}^{-1}$, cet événement devenant de plus en plus probable lorsque la concentration augmente. Cela a aussi été confirmé par des études théoriques de dynamique moléculaire type Car-Parrinello (CPMD²) [116]. Ils ont également déterminé les propriétés d'hydratation de l'anion OH^- pour plusieurs concentrations de sel grâce au développement de la méthode EPSR (Empirical Potential Structure Refinement). Il s'agit

1. de l'anglais Contact Ion Pair

2. de l'anglais Car Parrinello Molecular Dynamics

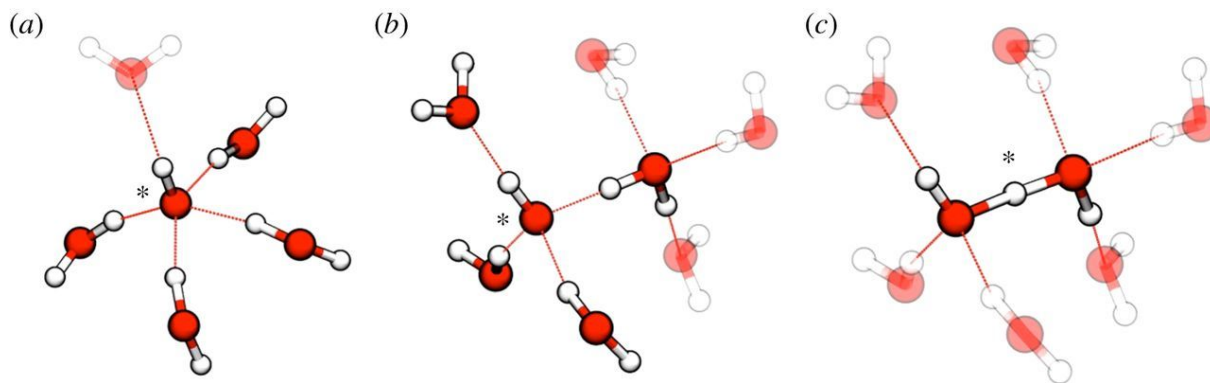


FIGURE 3.1 – Schémas représentant la diffusion de l’anion OH^- par le mécanisme de transfert de charge par Parrinello et ses collaborateurs [108, 119, 120]. (a) Etat fondamental de l’anion OH^- solvaté calculé (la molécule d’eau transparente forme une liaison H faible avec l’anion OH^-). (b) Etat intermédiaire formé de pré-solvation pendant le transfert de l’ion OH^- et (c) L’anion Zundel. Cette figure correspond à la figure 7 de la référence [120].

d’une méthode pour développer un modèle atomique des propriétés structurales d’un liquide pour lequel des mesures de diffraction (neutron ou rayon X) sont disponibles. La technique EPSR consiste à affiner de manière itérative une fonction d’énergie potentielle inter-atomique de départ de manière à obtenir le meilleur accord possible entre les facteurs de structure partiels simulés et mesurés [117]. D’autres études expérimentales ont été menées, notamment par spectroscopie XPS (X-ray Photoelectron Spectroscopy) [118] pour une solution de NaOH à $4,0 \text{ mol L}^{-1}$ à 4°C . Les auteurs ont pu mettre en évidence la structure de l’anion hydraté en phase aqueuse et ont conclu notamment que les propriétés d’hydratation de OH^- ne peuvent pas être déduites de celles du proton. Ils ont également montré que les propriétés d’hydratation de l’hydroxyde déterminées par calcul *ab initio* d’un complexe $\text{OH}^-(\text{H}_2\text{O})_n$ en phase gazeuse ne sont pas en accord avec la structure expérimentale (la faible liaison hydrogène-donneur est impossible à former en phase gazeuse).

Tuckermann et ses collaborateurs ont étudié la diffusion de l’anion OH^- par dynamique moléculaire *ab initio* (AIMD) dès les années 90 [108]. Des différences fondamentales entre ces deux ions (H_3O^+ et OH^-) ont été démontrées en comparant leurs propriétés de solvation ainsi que leurs mécanismes de diffusion. Notamment, la comparaison du mécanisme de diffusion lors du transfert de charge avec les molécules d’eau environnantes pour les deux ions a permis de remettre en cause la symétrie suspectée jusqu’alors dans le mécanisme de diffusion de ces deux ions. En effet, ils ont montré que le proton avait une dynamique d’hydratation complexe avec un cation qui fluctue entre deux structures H_5O_2^+ et H_9O_4^+ . Pour l’anion OH^- le mécanisme diffère. L’anion accepte quatre liaisons H autour de l’oxygène en plan carré formant l’espèce H_9O_5^- (Fig. 3.1.a). On peut aussi voir que l’anion est capable de former une liaison H faible par son atome d’hydrogène. Ainsi, le solvant environnant est perturbé par rapport à une molécule d’eau coordon-

née en tétraèdre. Le processus de diffusion par transfert de l'anion présente certaines similitudes avec le mouvement de l'excès de protons car il implique, lui aussi, un processus de pré-solvatation. Les études théoriques AIMD ont montré que les fluctuations du solvant environnant pouvaient entraîner la rupture de l'une des liaisons H de l'espèce H_9O_5^- [119, 120]. L'anion OH^- accepte donc trois liaisons H dans un arrangement tétraédrique formant l'anion H_7O_4^- (Fig. 3.1.b). Dans cette configuration, un anion Zundel transitoire (H_3O_2^-) se forme ce qui provoque une migration du défaut anionique et par la suite reforme l'espèce H_9O_5^- stable (Fig. 3.1.c). Parrinello et ses collaborateurs ont montré que le transfert de charge était favorisé lorsque l'angle entre l'axe OH^- et l'une des trois liaisons H était proche de l'angle $\widehat{\text{H}-\text{O}-\text{H}}$ d'une molécule d'eau [119]. De plus, ils ont donné une description précise de la structure de l'anion en solution aqueuse avec un bon accord entre la structure obtenue par modélisation et celle obtenue par diffusion des rayons X et de neutrons [119]. Agmon *et al.* a publié une revue intéressante sur le proton et l'hydroxyde dans les solutions aqueuses et leur rôle en biologie [121].

D'un point de vue théorique, l'anion OH^- est difficile à modéliser de façon classique à cause de son mécanisme de diffusion. Cet anion a donc été tout d'abord étudié par des méthodes de mécanique quantique type calculs *ab initio* [116, 119]. Tuckerman et ses collaborateurs ont également étudié par simulations de type AIMD, l'influence de la température [109] et de la concentration [122] sur les propriétés structurales et dynamiques de l'anion hydroxyde dans l'eau pure et dans les solutions aqueuses d'hydroxyde d'alcalin. Ils ont mis en évidence une dépendance sensible de la sphère d'hydratation de OH^- en fonction de la température et ont confirmé que le transport de l'hydroxyde était entraîné par un mécanisme dit « dynamical hypercoordination » [123]. Par ailleurs, Hellström *et al.* a étudié les solutions concentrées de NaOH par High Dimensional Neutral Network³ (HDNN) [110, 127]. Les propriétés structurales ont été comparées aux expériences de diffusion de neutrons et de rayons X en calculant les facteurs de structure à partir des simulations. La structure des solutions concentrées obtenue est en bon accord avec les résultats obtenus par Meygies *et al.* par dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD) [116]. En utilisant ce type élégant de simulation réactive, ils ont fourni un modèle précis pour déterminer les propriétés structurales de NaOH en solution aqueuse. Ils ont ainsi montré que le nombre de paires $\text{Na}^+\text{-OH}^-$ augmentait en fonction de la concentration et que l'orientation perpendiculaire et parallèle de l'anion hydroxyde par rapport à la liaison $\text{Na}^+\text{-OH}^-$ augmentait.

Pour modéliser l'anion OH^- ainsi que les solutions d'hydroxyde alcalin, les calculs *ab initio* [128, 129] et les simulations de CPMD [109, 116, 122] sont des méthodes de choix permettant d'accéder aux propriétés physico-chimiques du système et permettent également la modélisation de processus chimiques complets. Récemment, des méthodes alternatives ont émergé telles que les simulations HDNN [110] ou de dynamique moléculaire

3. Il s'agit d'une méthode développée pour modéliser les surfaces d'énergie potentielle par un traitement purement mathématique [124–126].

laire réactive [130–132]. Bien que certaines différences soient observées pour les propriétés thermodynamiques, par exemple, concernant le transfert de proton [130], ces méthodes permettent de reproduire avec précision les propriétés structurales calculées par simulations AIMD. De plus, ces méthodes apportent un réel gain en temps de calcul et taille du système. Cependant, ces méthodes ne permettent pas actuellement de simuler de grands systèmes pour des temps de simulation longs (typiquement supérieurs à la dizaines de nanosecondes). En effet, elles requièrent généralement d'utiliser des méthodes biaisées pour accélérer la dynamique du système. La dynamique moléculaire classique, quant à elle, est une méthode de choix pour décrire le système à l'équilibre. Il convient de noter ici que, pour modéliser toutes les propriétés physico-chimiques de l'anion OH^- , le mécanisme Grotthuss doit être pris en compte comme cela a été évoqué. Cependant, il est bien connu qu'un tel mécanisme ne modifie que les propriétés de transport et non la structure de la solution à l'équilibre [133]. De plus, la structure « hypercoordinated » de l'hydroxyde (quatre liaisons H avec l'oxygène de l'hydroxyde et une liaison H faible avec l'oxygène de l'hydroxyde comme sur la Fig. 3.1.a) est stable en phase aqueuse [134]. Il est donc tout à fait pertinent de modéliser cet anion par un modèle classique non réactif afin d'étudier les propriétés du système à l'équilibre hors transport.

Dans ce chapitre, le développement du modèle pour décrire les solutions concentrées d'hydroxyde d'alcalin est présenté au travers du cas des solutions de soude NaOH concentrées. Les propriétés structurales des solutions de NaOH concentrées ont, tout d'abord, été décrites et étudiées en fonction de la concentration. Afin de valider notre modèle, la structure des solutions calculée par dynamique moléculaire est comparée aux expériences notamment par le calcul de spectres de diffusion des rayons X aux grands angles. Les propriétés thermodynamiques sont étudiées à travers le calcul des potentiels de force moyenne calculés à dilution infinie. A partir de ces potentiels de force moyenne correspondant au potentiel de McMillan-Mayer, la constante d'association a été calculée.

Les résultats présentés dans ce chapitre ont fait l'objet d'une publication dans The Journal of Physical Chemistry B : Coste, Amaury and Poulesquen, Arnaud and Diat, Olivier and Dufrêche, Jean-François and Duvail, Magali, *Investigation of the Structure of Concentrated NaOH Aqueous Solutions by Combining Molecular Dynamics and Wide-Angle X-ray Scattering*, J. Phys. Chem. B 123 (2019), 5121-5130.

3.2 Modèles et simulations

Ces dernières décennies, des champs de force classiques polarisables [135, 136] et non polarisables [137–140] ont été développés pour décrire l'anion hydroxyde. Le choix de développer notre propre champ de force pour l'anion hydroxyde a été motivé par les points suivants :

- Le champ de force doit être compatible avec le champ de force pour les silicates développé à l'origine pour le modèle d'eau SPC/E,

TABLE 3.1 – Paramètres utilisés pour décrire les ions Na^+ , OH^- , ainsi que les molécules H_2O en solution aqueuse par simulation de dynamique moléculaire avec polarisation explicite. Notons que O_W désigne l’oxygène de la molécule d’eau et O_H l’oxygène de l’anion hydroxyde.

Atome	ϵ (kcal mol $^{-1}$)	σ (Å)	q (e)	α (Å 3)
O_W^a	0,1560	3,2040	-0,7300	0,528
H_W^a	0,0000	0,0000	0,3650	0,170
$\text{Na}^+{}^b$	0,0028	3,3284	1,0000	0,200
O_H	0,0695	3,4500	-1,2456	0,000
H_H	0,0000	0,0000	0,2456	0,000

(a) paramètres issus de la Ref. [141]

(b) paramètres issus de la Ref. [142]

- Il doit être implémentable dans AMBER 14,
- Le champ de force doit être polarisable.

Le champ de force développé par Våcha *et al.* [135] répond à ces critères mais n’a pas été choisi car la polarisabilité atomique dans ce modèle est très éloignée des valeurs calculées habituellement. Dans leur modèle, l’oxygène de l’anion hydroxyde a une polarisabilité similaire au cation Cs^+ , cela n’est pas en adéquation avec les champs de force pour l’eau ou les ions utilisés au cours de ma thèse. Nous avons donc fait le choix de partir du champ de force non polarisable de Pliego *et al.* [137]. L’énergie de van der Waals est décrite par un potentiel de 12-6 Lennard-Jones (LJ). Les molécules d’eau sont décrites par le modèle rigide POL3 [141], qui prend en compte la polarisation (Tab. 3.1). Les paramètres 12-6 LJ pour décrire le cation Na^+ sont issus du champ de force non polarisable développé par Aqvist [142]. La polarisabilité atomique de Na^+ est celle calculée par Dang *et al* [143]. Ce champ de force, déjà utilisé pour calculer les coefficients d’activité des solutions de NaNO_3 , a permis d’obtenir des résultats en bon accord avec les expériences [144]. Ce champ de force permet d’observer 5,5 molécules d’eau dans la première sphère de coordination Na^+ à une distance $\text{Na}^+\text{-O}_\text{W}$ de 2,39 Å, ce qui est en bon accord avec les études expérimentales (2,41 Å [145]) et théoriques (2,40 Å [146]).

Le champ de force polarisable pour OH^- est dérivé du champ de force non polarisable développé par Pliego *et al.* [137]. À l’origine, il a été développé à partir du modèle d’eau non polarisable SPC/E. Par conséquent, afin d’avoir un champ de force cohérent avec le modèle d’eau polarisable POL3, qui est le modèle d’eau polarisable le plus proche du modèle d’eau non polarisable SPC/E, nous avons recalculé les paramètres 12-6 LJ (ϵ et σ) en utilisant les règles de mélange de Lorentz-Berthelot. Les charges atomiques partielles du modèle non polarisable sur O_H et H_H ont été réduites pour tenir compte de la polarisation et reproduire les propriétés d’hydratation de l’anion hydroxyde [107, 116, 119, 128]. Ce champ de force polarisable permet de calculer une distance $\text{O}_\text{H}\text{-O}_\text{W}$ de 2,61 Å et 5,4 molécules d’eau dans la première sphère d’hydratation de OH^- . La distance $\text{O}_\text{H}\text{-O}_\text{W}$ calculée (2.61 Å) est en accord avec les résultats obtenus par Megyes *et al.* par simulation de dynamique moléculaire type Car-Parrinello [116] (2.65-2.71 Å) et avec les récentes expériences de

TABLE 3.2 – Détails des boîtes de simulation aux différentes concentrations en NaOH.

C (mol L ⁻¹)	N _{H₂O}	N _{NaOH}	Dimensions (Å ³)	ρ _{th.} (g cm ⁻³)	ρ _{exp.} ^a (g cm ⁻³)
Dilution infinie	1000	1	31,4 × 30,6 × 31,2	0,998±0,002	1,00±0,02
0,5	7100	64	59,5 × 59,2 × 60,0	1,024±0,002	1,02±0,07
1,0	3547	64	47,0 × 47,2 × 47,6	1,050±0,002	1,04±0,07
3,0	3973	216	48,6 × 49,2 × 49,3	1,130±0,004	1,11±0,07
5,0	2353	216	41,2 × 41,2 × 41,3	1,203±0,003	1,18±0,07
9,7	9200	1728	66,2 × 65,7 × 66,1	1,350±0,002	1,32±0,07

incertitude expérimentale estimée à 5 % [85].

diffraction obtenues par Bruni *et al.* [107] (2.5 Å). Le nombre de coordination que nous avons calculé est plus élevé que celui calculé par Tuckerman *et al.* ou encore Payaka *et al.* (4.5) [119, 128]. Cela a déjà été observé avec un autre modèle de charge ponctuelle d’hydroxyde à un point [147]. Tous les paramètres sont donnés dans le tableau 3.1.

Pour comprendre l’effet de la concentration sur les propriétés structurales et thermodynamiques de solutions aqueuses concentrées de NaOH, plusieurs concentrations ont été simulées : de la dilution infinie à 9,7 mol L⁻¹ (la limite de solubilité étant de 28,0 mol L⁻¹ à 20 °C).

Des simulations de dynamique moléculaire (DM) de solutions aqueuses concentrées de NaOH ont été effectuées dans l’ensemble *NPT* en utilisant la polarisation explicite. Pour rappel, les conditions aux limites périodiques ont été appliquées aux boîtes de simulation. Les interactions à longue distance ont été calculées à l’aide de la méthode Particule Mesh Ewald [73]. Le cut-off⁴ des interactions non-liées est de 20 Å. L’équation de mouvement a été intégrée numériquement par l’algorithme de Verlet [70, 71] avec un pas de temps de 1 fs. Le thermostat de Berendsen a été utilisé pour maintenir la température à 298.15 K pendant les simulations [74]. Les vues instantanées issues des simulations de DM ont été réalisées grâce au logiciel VMD [148]. Les détails des boîtes de simulation de DM sont rapportés dans le tableau 3.2 qui donne la concentration simulée (*C*), le nombre de sels (*N*_{NaOH}) et de molécules d’eau (*N*_{H₂O}), les dimensions des boîtes de simulation et les densités théoriques obtenues par simulation (ρ_{th.}) et expérimentales (ρ_{exp.}). Le nombre de sel dans la boîte de simulation a été choisi afin d’avoir une boîte de simulation suffisamment grande par rapport au cut-off choisi. En effet, des simulations de DM préliminaires à 5,0 mol L⁻¹ avec un cut-off de 12 Å ont montré des propriétés non physiques. Les systèmes ont d’abord été équilibrés à 298,15 K pendant au moins 100 ps, puis les séries de production ont été collectées pendant 5 ns. Pour les concentrations les plus élevées, c’est-à-dire 3,0, 5,0 et 9,7 mol L⁻¹, le temps d’équilibrage a été augmenté à 3 ns afin d’éviter la formation d’états intermédiaires non physiques.

4. seuil de courpure en français

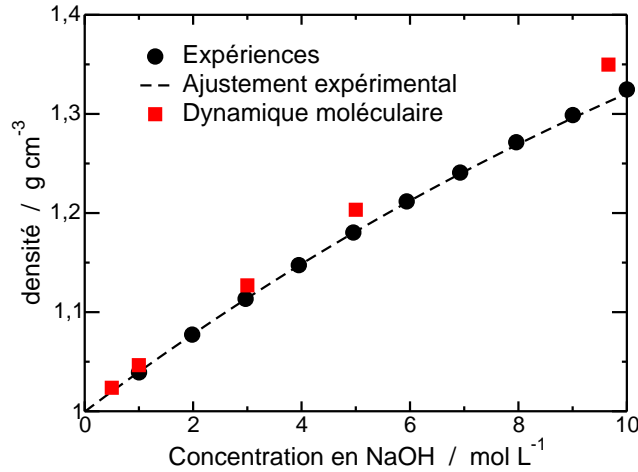


FIGURE 3.2 – Densités expérimentales (cercles noirs) et théoriques obtenues par DM (carrés rouges) en fonction de la concentration. La courbe en pointillé représente l’ajustement décrit par l’équation 3.1.

3.3 Propriétés structurales des ions en solution

Afin de valider notre modèle, nous avons, dans un premier temps, comparé les densités théoriques aux valeurs expérimentales. Les densités des solutions expérimentales ont été mesurées à température ambiante à l’aide d’un pycnomètre liquide de 10 cm³ par A. Poulesquen *et al.* (CEA-Marcoule). La Figure 3.2 montre les densités expérimentales (sphères noires) et théoriques (carrés rouges). Les densités expérimentales ont été ajustées par la méthode des moindres carrés à l’aide d’une fonction analytique de type polynomiale comme cela se fait généralement [149]

$$\rho = -0,004354c^{3/2} + 0,04701c + 0,997057, \quad (3.1)$$

où ρ est la densité en g cm⁻³ et c est la concentration en mol L⁻¹. Un bon accord entre les densités théoriques et expérimentales est observé pour une large gamme de concentrations, plus précisément jusqu’à 5,0 mol L⁻¹. De légères différences sont observées au-dessus de cette concentration, cependant la densité calculée reste dans l’incertitude de la mesure expérimentale (Tab. 3.2).

Les propriétés d’hydratation des ions, Na⁺ et OH⁻, ont été calculées à partir des fonctions de distribution radiale (FDRs) issues des simulations de DM effectuées en fonction de la concentration (Fig. 3.3 et Tab. 3.3). La méthode de calcul des distances des sphères de coordination à partir des FDRs et du calcul des nombres de coordinations est décrite dans la partie 2.4.2. Pour l’hydratation de l’anion OH⁻, l’analyse de la forme des FDRs met en évidence deux régimes de concentration différents (Fig. 3.3.a). De la dilution infinie à 3,0 mol L⁻¹, les solutions sont considérées comme des solutions en régime dilué pour lequel aucune variation de la distance ainsi que du nombre de coordination (CN) associé n’est observée pour la première sphère de coordination. Ensuite, de 3,0 mol L⁻¹ à 9,7

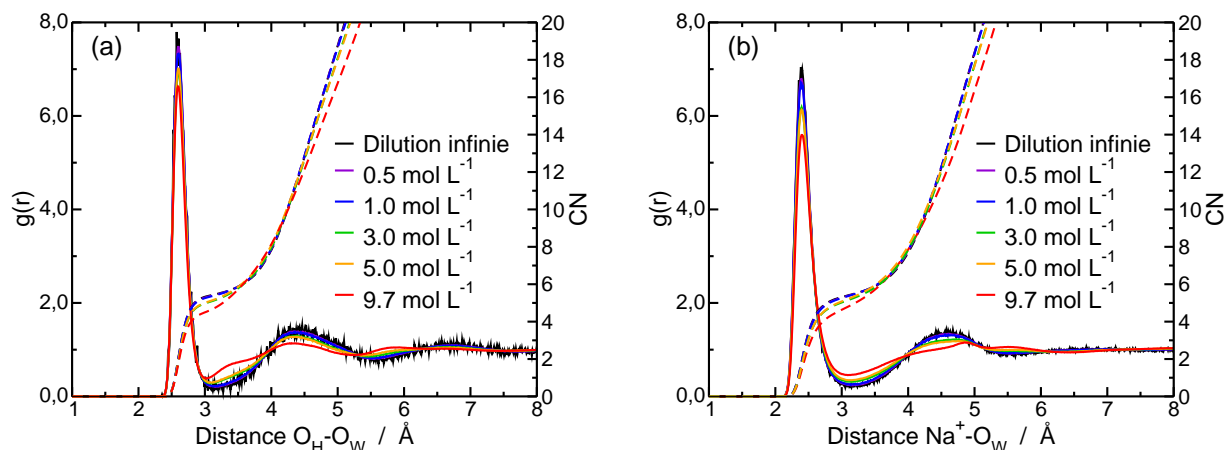


FIGURE 3.3 – Fonctions de distribution radiales (traits pleins) et nombre de coordination (pointillés) pour l’interaction (a) OH^- - H_2O et (b) Na^+ - H_2O à différentes concentrations : 0.5 (violet), 1.0 (bleu), 3.0 (vert), 5.0 (orange) and 9.7 mol L^{-1} (rouge). O_W désigne l’atome d’oxygène de la molécule d’eau et O_H l’atome d’oxygène de l’anion hydroxyde.

TABLE 3.3 – Propriétés d’hydratation des ions Na^+ et OH^- dans les solutions concentrées d’hydroxyde de sodium.

C (mol L^{-1})	Dilution infinie	0,5	1,0	3,0	5,0	9,7
$d_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}}^1$	2,61	2,61	2,60	2,60	2,60	2,60
$\text{CN}_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}}^1$	5,4	5,4	5,4	5,3	5,1	4,5
$d_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}}^2$	4,43	4,43	4,39	4,37	4,37	4,33
$\text{CN}_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}}^2$	20,3	18,6	18,6	17,4	16,8	14,6
$d_{\text{Na}^+-\text{O}_\text{W}}^1$	2,39	2,39	2,40	2,40	2,40	2,41
$\text{CN}_{\text{Na}^+-\text{O}_\text{W}}^1$	5,5	5,5	5,4	5,3	5,3	4,8
$d_{\text{Na}^+-\text{O}_\text{W}}^2$	4,61	4,61	4,61	4,64	4,66	4,87
$\text{CN}_{\text{Na}^+-\text{O}_\text{W}}^2$	18,7	18,7	18,7	17,4	16,6	13,3

Les exposants ⁽¹⁾ et ⁽²⁾ correspondent respectivement aux première et deuxième sphères de coordination de l’interaction considérée.

mol L^{-1} , les solutions sont dans un régime concentré, ce qui se traduit par la diminution du nombre de molécules d’eau dans la première sphère de coordination de OH^- et des distances de la seconde sphère de coordination. Cela a déjà été observé dans des études antérieures pour des solutions concentrées par dynamique moléculaire [63, 150]. Notons que pour la concentration de 9,7 mol L^{-1} (Fig. 3.4.a), deux pics apparaissent à 3,45 et 5,86 Å en raison de l’augmentation du nombre d’ions (Na^+ et OH^-) dans les première et deuxième sphères de coordination de OH^- (Fig. 3.4.a). Le premier pic (3.45 Å) correspond à un état intermédiaire où une molécule d’eau est située entre les deux sphères de coordination pendant l’échange. Le deuxième pic (5.86 Å) correspond à une molécule d’eau formant une liaison H avec une molécule d’eau de la seconde sphère d’hydratation OH^- . Concernant la seconde sphère d’hydratation, la distance $\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}$ passe de 4,43 à 4,33 Å. Ces distances sont en accord avec les résultats de simulations AIMD [116, 119].

Le nombre de molécules d'eau dans la première sphère de coordination de OH^- passe de 5,4 à 4,5 en raison de la présence d'un cation Na^+ en contact avec l'anion OH^- . Ces analyses mettent en évidence une préférence des ions Na^+ et OH^- à être entourés par des molécules d'eau plutôt que de former des paires ioniques au contact.

Concernant l'hydratation de Na^+ , lorsque la concentration augmente, les FDRs présentent deux pics correspondant à la première (2.39 Å à dilution infinie) et à la deuxième (4.61 Å à dilution infinie) sphère de coordination (Fig. 3.3.b). Ces distances sont en bon accord avec les distances obtenues par simulations de dynamique moléculaire basées sur des mesures de la couche K par X-ray Absorption Near Edge Structure (XANES) du cation Na^+ dans l'eau [151]. L'analyse de la forme des FDRs révèle aussi l'existence de deux régimes de concentration différents identiques à ceux observés précédemment. La distance de la première sphère de coordination augmente légèrement avec la concentration (de 2.39 Å à dilution infinie à 2.41 Å pour 9.7 mol L⁻¹). La distance d'équilibre de la première sphère de coordination et son augmentation en fonction de la concentration sont en accord avec les résultats de Soper *et al.* obtenus par la méthode « Empirical Potential Structure Refinement » (EPSR) [107] (entre 2.37 Å pour 5.0 mol L⁻¹ et 2.41 Å pour des concentrations au delà de 10 mol L⁻¹). Le nombre de molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation de Na^+ ($\text{CN}_{\text{Na}^+-\text{O}_\text{W}}^1$) diminue de 5,5 à dilution infinie à 4,8 pour la concentration à 9,7 mol L⁻¹, ce qui est en accord avec les études théoriques [110, 116]. En effet, Megyes *et al.* a étudié par dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD) les solutions NaOH concentrées entre 2,5 et 19 mol L⁻¹ et a calculé un nombre de molécules d'eau en première sphère d'hydratation de Na^+ diminuant de 5.38 à 2.5 mol L⁻¹ vers 5.21 à 8.7 mol L⁻¹ [116]. Hellström *et al.* [110] a obtenu des valeurs similaires par High Dimensional Neutral Network (HDNN). Les distances $\text{Na}^+-\text{O}_\text{W}$ de cette étude sont en bon accord avec d'autres études théoriques jusqu'à 5,0 mol L⁻¹. Ces résultats montrent une préférence du cation Na^+ à être solvaté par des molécules d'eau plutôt que de former des paires d'ions au contact avec OH^- . A 9,7 mol L⁻¹, le nombre de molécules d'eau en première sphère d'hydratation (4,8) est très légèrement inférieur à celui obtenu par Megyes *et al.* [116] (environ 5.1) et Hellström *et al.* [110] (environ 5). Cette diminution du nombre de molécules d'eau en fonction de la concentration est corrélée à l'augmentation du nombre de OH^- en première sphère de coordination de Na^+ . Notre étude montre donc qu'un anion OH^- tend à remplacer une molécule d'eau en première sphère de coordination de Na^+ , comme l'ont montré les études citées précédemment. En effet, à 9.7 mol L⁻¹, la diminution du CN (4,8) est liée à la formation de paires au contact Na^+-OH^- . L'analyse des FDRs ainsi que des CNs montrent que les deux ions sont fortement hydratés. En augmentant la concentration, la probabilité de former des paires ioniques au contact à tendance à augmenter, comme cela a déjà été observé [110, 116].

Une fois les propriétés d'hydratation déterminées, les interactions entre les ions ont été analysées à travers les FDRs et les CNs. La Figure 3.4 représente les FDRs et CNs de toutes les interactions ions-ions.

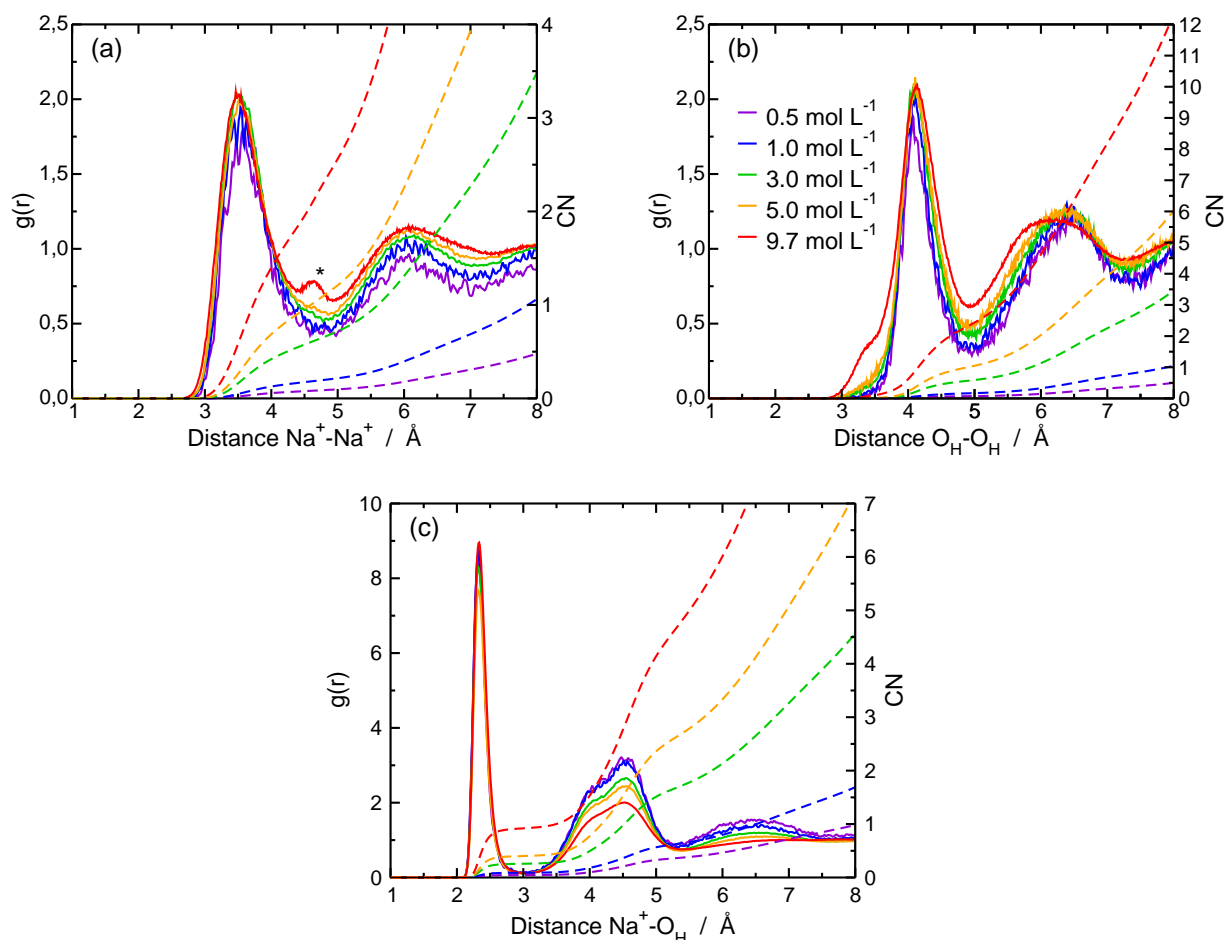


FIGURE 3.4 – Fonctions de distribution radiales (traits pleins) et nombre de coordination (pointillés) pour l’interaction (a) Na^+-Na^+ et (b) OH^--OH^- et (c) Na^+-OH^- à différentes concentrations : 0.5 (violet), 1.0 (bleu), 3.0 (vert), 5.0 (orange) and 9.7 mol L⁻¹ (rouge). O_H l’atome d’oxygène de l’anion hydroxyde.

Pour l’interaction Na^+-Na^+ (Fig. 3.4.a), les FDRs présentent deux pics correspondant à la première (3.55 Å) et deuxième (6.12 Å) sphère de coordination. Les configurations correspondantes sont illustrées dans la Figure 3.5. Le premier pic (Fig. 3.4.a) correspond à une paire d’ions stabilisée par la formation d’une liaison H entre OH^- et une molécule d’eau dans la première sphère de coordination Na^+ (Fig. 3.5.a). La distance de la première sphère de coordination Na^+-Na^+ diminue en fonction de la concentration de 3,58 à 3,50 Å. Le nombre de cations Na^+ dans la première sphère de coordination Na^+ ($\text{CN}_{\text{Na}^+-\text{Na}^+}^1$) augmente entre 0,5 et 9,7 mol L⁻¹, en passant de 0,1 à 1,8 (Tab. 3.4). Cette augmentation est directement liée à la présence de OH^- dans la première sphère de coordination de Na^+ . La distance moyenne du pic correspondant à la seconde sphère de coordination (6.12 Å) ne change pas en fonction de la concentration. Toutefois, on observe un élargissement du pic de la deuxième sphère de coordination à 9,7 mol L⁻¹, l’extrémité de la sphère étant décalée vers de plus grandes distances. De plus, à 9,7 mol L⁻¹, un nouveau pic apparaît à une distance de 4,63 Å sur la FDR (Fig. 3.4.a marqué par une étoile). Cette distance

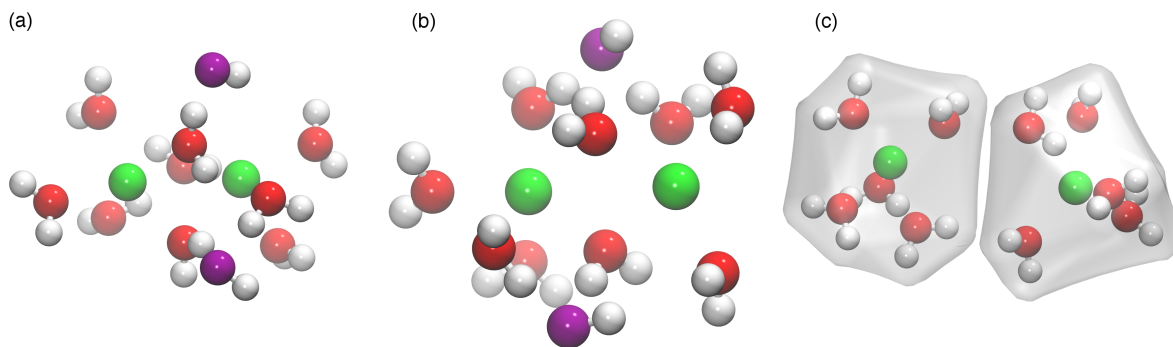


FIGURE 3.5 – Prises de vue instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire montrant deux cations Na^+ à une distance Na^+-Na^+ de (a) 3.58 Å, (b) 4.63 Å et (c) 6.12 Å. Pour l'illustration, les cations Na^+ sont en vert, les atomes d'hydrogène en blanc, les oxygènes des molécules d'eau en rouge et ceux des hydroxydes en violet.

Na^+-Na^+ correspond à une paire d'ions séparés par une couche de solvant (SSIP)⁵, où deux cations Na^+ partagent deux molécules d'eau de leur première sphère d'hydratation (Fig. 3.5.b). Cette structure est stabilisée par la présence d'un anion hydroxyde dans la seconde sphère de coordination des deux cations. Pour finir à 6,12 Å, on voit la formation d'une paire d'ion de type SIP⁶ où chacun a sa propre sphère d'hydratation (Fig. 3.5.c).

Les FDRs correspondant à l'interaction $\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{H}$ (Fig. 3.4.b), montrent deux pics correspondant à la première (4,10 Å à 0,5 mol L⁻¹) et à la deuxième (6,46 Å à 0,5 mol L⁻¹) sphère de coordination. La position du pic correspondant à la première sphère de coordination (4,10 Å à 0,5 mol L⁻¹) est légèrement plus petite lorsque la concentration augmente. Ce premier pic ne correspond pas à la formation d'une paire ionique au contact. En effet, en solution aqueuse, la distance O-O de deux molécules d'eau est d'environ 2,8-2,88 Å [152, 153]. Cette distance de 4,10 Å correspond en fait à la formation d'une paire de type SSIP. A 9,7 mol L⁻¹, un nouveau pic apparaît clairement à 3,35 Å en raison de la formation d'une liaison H entre deux OH^- . Pour la deuxième sphère de coordination (6,46 Å à 0,5 mol L⁻¹), le pic s'élargit en fonction de la concentration et sa position moyenne est décalée vers les plus petites distances. Cela s'explique par la diminution du nombre de molécules d'eau par sel dans la solution.

Enfin, pour l'interaction $\text{Na}^+-\text{O}_\text{H}$ (Fig. 3.4.c), les FDRs présentent quatre pics correspondant à la première (2,32 Å à 0,5 mol L⁻¹), deuxième (4,12/4,52 Å à 0,5 mol L⁻¹) et troisième (6,50 Å à 0,5 mol L⁻¹) sphères de coordination. Les distances des sphères de coordination ne changent pas en fonction de la concentration. La première sphère est bien définie et le nombre de OH^- en première sphère de coordination du cation Na^+ augmente avec la concentration allant de 0 à 0,5 mol L⁻¹ à presque 1 à 9,7 mol L⁻¹. La faible présence d'ions OH^- en première sphère de coordination de Na^+ pour des concentrations inférieures à 5,0 mol L⁻¹ est en accord avec les résultats théoriques obtenus par Hellström *et al* [110].

5. SSIP de l'anglais Solvent Shared Ion Pair.

6. SIP de l'anglais Solvent Separated Ion Pair.

TABLE 3.4 – Propriétés structurales des interactions ion-ion des solutions d’hydroxyde de sodium concentrées.

C (mol L ⁻¹)	0,5	1,0	3,0	5,0	9,7
d _{Na⁺-Na⁺} ¹	3,58	3,56	3,56	3,54	3,50
CN _{Na⁺-Na⁺} ¹	0,1	0,2	0,7	1,1	1,8
d _{Na⁺-Na⁺} ²	6,12	6,13	6,14	6,12	6,12
CN _{Na⁺-Na⁺} ²	0,2	0,5	1,7	3,0	7,5
d _{OH⁻-OH} ¹	4,10	4,10	4,11	4,11	4,13
CN _{OH⁻-OH} ¹	0,1	0,2	0,6	1,00	2,3
d _{OH⁻-OH} ²	6,46	6,43	6,40	6,34	6,20
CN _{OH⁻-OH} ²	0,3	0,6	2,0	3,4	6,7
d _{Na⁺-OH} ¹	2,32	2,33	2,34	2,33	2,33
CN _{Na⁺-OH} ¹	0,1	0,1	0,3	0,4	0,9
d _{Na⁺-OH} ²	4,12/4,52	4,11/4,51	4,15/4,50	4,14/4,52	4,20/4,51
CN _{Na⁺-OH} ²	0,3	0,5	1,4	2,3	3,9

Les exposants ⁽¹⁾ et ⁽²⁾ correspondent respectivement à la première et deuxième sphère de coordination de l’interaction considérée.

Le cation Na⁺ préfère donc être entièrement solvaté par des molécules d’eau en première sphère. Au-dessus de cette concentration, le nombre d’anions hydroxyde augmente considérablement (de 0,4 à 5,0 mol L⁻¹ à environ 1,0 à 9,7 mol L⁻¹). À la concentration la plus élevée, environ un anion OH⁻ se trouve en première sphère de coordination de Na⁺ et forme une paire ionique au contact avec Na⁺. Le nombre d’atomes d’oxygène autour d’un cation Na⁺ est d’environ 6, ce qui signifie que la fraction d’hydroxyde par rapport à l’eau dans la première sphère de coordination du cation est approximativement de 1/6. Ceci correspond donc à peu près à la fraction d’anions OH⁻ par rapport à l’eau dans la solution à cette concentration. Par conséquent, malgré sa charge, l’anion OH⁻ n’est pas plus associé au cation Na⁺ que le sont les molécules d’eau. De plus, la somme entre le nombre de molécules d’eau et le nombre d’anions hydroxyde dans la première sphère de coordination Na⁺ indique une très légère augmentation du nombre d’atomes d’oxygène : de 5,6 à 0,5 mol L⁻¹ à 5,8 à 9,7 mol L⁻¹. Hellström *et al.* [110] a aussi observé ce même phénomène. Cela signifie qu’un anion hydroxyde remplace une molécule d’eau. Pour la deuxième sphère de coordination Na⁺, deux maxima situés à 4,12 et 4,52 Å sont observés sur les FDRs (Fig. 3.4.c), correspondant à deux modes de coordination différents de l’anion hydroxyde formant soit deux (4,12 Å) ou une (4,52 Å) liaison(s) H avec les molécules d’eau situées dans la première sphère de coordination du cation Na⁺. Cela a déjà été observé pour d’autres interactions cation-anion [63, 150]. La troisième sphère de coordination (6,50 Å à 0,5 mol L⁻¹), quant à elle, disparaît en fonction de la concentration. Cela semble être dû à l’effet de la concentration.

Pour aller plus loin dans la description de la première sphère de coordination de Na⁺, la distribution des probabilités des différentes sphères de solvatation possibles a

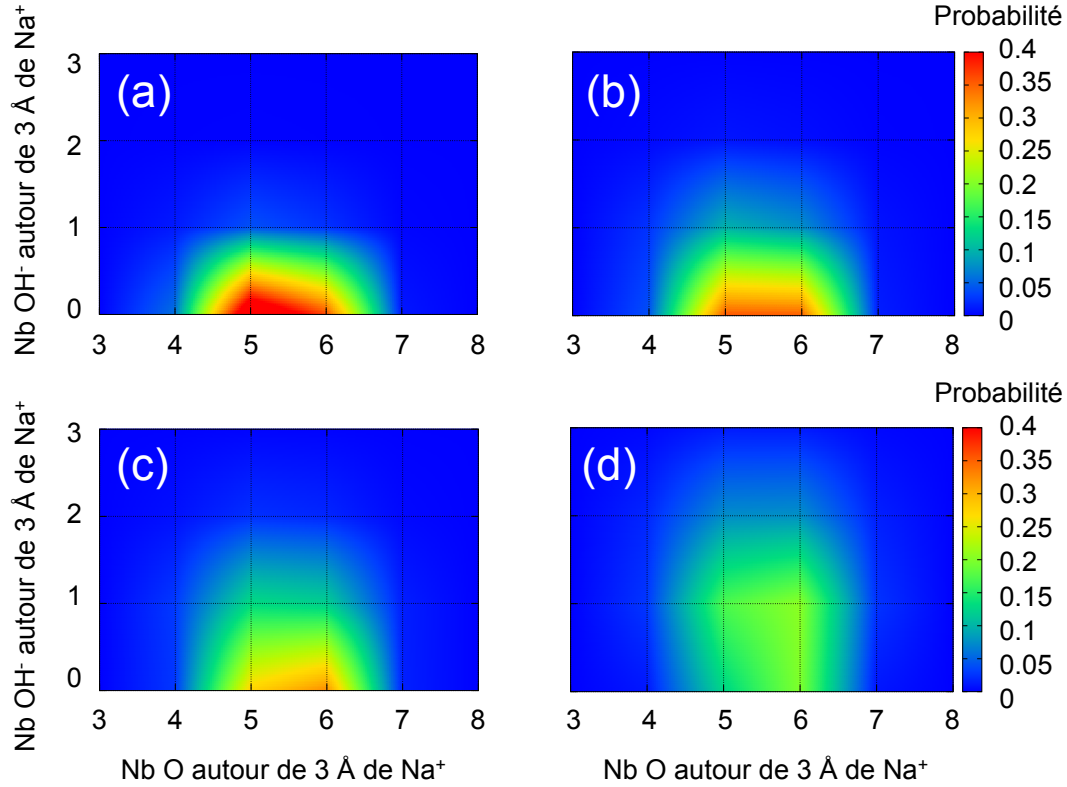


FIGURE 3.6 – Probabilités des différentes sphères d’hydratation du cation Na^+ à différentes concentrations : (a) 1,0, (b) 3,0, (c) 5,0 et (d) 9,7 mol L^{-1} . L’abscisse correspond au nombre total d’atomes d’oxygènes ($\text{O}_W + \text{O}_H$). L’ordonnée correspond au nombre d’atomes d’oxygènes O_H et la couleur à la probabilité associée.

été calculées en fonction de la concentration. La Figure 3.6 donne l’évolution du nombre moyen d’atomes d’oxygène autour du cation Na^+ pour une distance $\text{Na}^+ - \text{O}$ inférieure à 3,0 Å. Cette distance a été choisie car elle correspond à la fin de la première sphère de coordination $\text{Na}^+ - \text{O}$ observée sur les FDRs (Figs. 3.4.c et 3.3.a), lorsque la fonction $g(r)$ pour $\text{Na}^+ - \text{O}$ est quasiment égale à 0. Chaque carte représente la probabilité du nombre de coordination d’atomes O_H en fonction du nombre total d’atomes d’oxygène ($\text{O}_W + \text{O}_H$) dans la première sphère de coordination de Na^+ :

- A 1.0 mol L^{-1} , les nombres de coordination préférés sont 5 et 6 atomes d’oxygène de molécules d’eau sans anion hydroxyde en première sphère de coordination. Ces deux nombres de coordination (5 et 6 atomes) correspondent à une probabilité totale de 85 %. La probabilité d’avoir un anion hydroxyde avec 5 molécules d’eau est d’environ 8 %. La probabilité résiduelle correspond à des configurations rares.
- A 3.0 mol L^{-1} , les configurations les plus probables sont encore 5 et 6 atomes d’oxygène sans OH^- , chacune des deux configurations ayant une probabilité de 35 %. A cette concentration, la probabilité de trouver un anion hydroxyde augmente à 20 % par rapport à ce qui a été observé à 1,0 mol L^{-1} (8 %).
- A 5.0 mol L^{-1} , la configuration de 6 atomes d’oxygène sans OH^- devient la plus

probable (33 %) par rapport à 5 atomes d'oxygène (27 %). Les configurations sans OH⁻ restent importantes mais la présence de OH⁻ est maintenant significative. La probabilité de trouver un anion hydroxyde est de 30 % et deux anions hydroxyde est de 5 %.

- Enfin, à 9,7 mol L⁻¹, la probabilité de trouver un OH⁻ est d'environ 43 %. La présence de deux OH⁻ autour de Na⁺ est maintenant importante (19 %).

L'analyse de la première sphère de coordination Na⁺ de 1.0 à 9.7 mol L⁻¹ montrent que les cations Na⁺ sont entourés de 5 ou 6 atomes d'oxygènes quelque soit la concentration. On peut également voir que le nombre d'anion hydroxyde présent en première sphère de coordination de Na⁺ augmente avec la concentration.

A partir des simulations de DM, le temps de vie de la paire NaOH peut être estimée en étudiant les fluctuations du nombre de paires ioniques au contact Na⁺-OH⁻ [1, 2]. On considère qu'une CIP est formée lorsque la distance Na⁺-O_H est inférieure ou égale à 3,0 Å, c'est-à-dire que l'anion OH⁻ est en première sphère de coordination de Na⁺. Le but étant de vérifier que le temps de simulation soit suffisant long pour que la statistique soit bonne. La réaction considérée est la suivante



Le nombre de paires ioniques au contact (CIPs⁷) en fonction du temps a été calculé pour les solutions à 3,0 et 5,0 mol L⁻¹. A partir des fluctuations, la fonction d'auto-corrélation du nombre de paires $S(t)$ a été calculée grâce à l'équation

$$S(t) = \langle (N_1(t) - \bar{N})(N_1(0) - \bar{N}) \rangle, \quad (3.3)$$

où \bar{N} correspond à la moyenne algébrique du nombre de CIPs sur la simulation entière. La figure 3.7 représente les fonctions d'autocorrélation pour les concentrations 3,0 et 5,0 mol L⁻¹. Les fonctions exponentielles ajustées sur les résultats des simulations sont de la forme

$$f(t) = N_0 \exp(-kt), \quad (3.4)$$

où N_0 correspond à la valeur en $t = 0$ et k est la constante cinétique de l'association Na⁺-OH⁻. Le modèle cinétique montre que cette constante peut s'écrire $k = k_{-1} + k_1 \times ([\text{Na}^+] + [\text{OH}^-])$ où k_{-1} et k_1 sont respectivement les constantes de vitesse de réaction directe et inverse. A partir de ces ajustements, nous avons calculé des durées de vie de 100 et 50 ps pour 3,0 et 5,0 mol L⁻¹, respectivement. Ces résultats sont approximatifs car l'augmentation de la concentration ne devrait pas diminuer le temps de vie. Cela peut s'expliquer par le fait que le calcul ne tient pas compte des coefficients d'activité dans ces solutions concentrées. En calculant ce temps de vie en comptant le temps de résidence

7. CIP de l'anglais Contact Ion Pair.

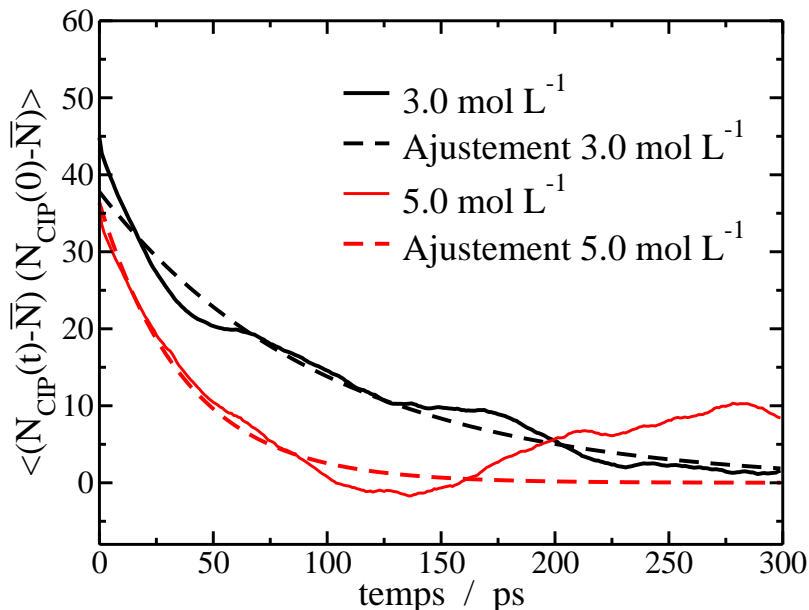


FIGURE 3.7 – Fonctions d’autocorrélation du nombre de paires NaOH à 3,0 (ligne noire) et 5,0 mol L⁻¹ (ligne rouge). Les ajustements exponentiels sont représentés par les pointillés.

pour les deux concentrations, on obtient une valeur d’environ 150 ps, ce qui est plus long que le temps de résidence d’une molécule d’eau en première sphère d’hydratation de Na⁺ (21,61 ps par spectroscopie femtoseconde infrarouge [156]).

3.4 Association Na⁺-OH⁻ : calcul du potentiel de force moyenne à dilution infinie

Afin de confirmer la faible association entre Na⁺ et OH⁻, le potentiel de force moyenne a été calculé grâce à des simulations de DM de type Umbrella Sampling (US). Pour ces simulations, la coordonnée de réaction choisie est la distance Na⁺-O_H. La distance d’équilibre choisie varie entre 2 et 12 Å avec un pas de 0,5 Å. La constante de force appliquée entre le cation Na⁺ et l’oxygène de l’anion OH⁻ est de 2 kcal mol⁻¹Å⁻². Chaque minimum du potentiel, correspond à une sphère de coordination. Ceux ci sont notés par les chiffres 1, 2 et 3 sur la Figure 3.8 correspondant respectivement à la première, deuxième et troisième sphère de coordination de Na⁺. Les maxima correspondent aux barrières d’énergie que les ions doivent franchir pour passer d’une sphère de coordination à l’autre. Le premier minimum à 2,34 Å, correspond au maximum du premier pic de coordination observé sur la FDR (Fig. 3.4.c). Cette position est thermodynamiquement stable. Les minima à 4,07 et 4,49 Å correspondent aux positions du deuxième pic de la FDR (Fig. 3.4.c). Comme nous l’avons déjà observé, les deux modes de coordination de l’anion OH⁻ dans la deuxième sphère de coordination de Na⁺ sont observés même à dilution infinie. Enfin, le minimum autour de 6,5 Å correspond à la troisième sphère de coordination. D’un point de vue

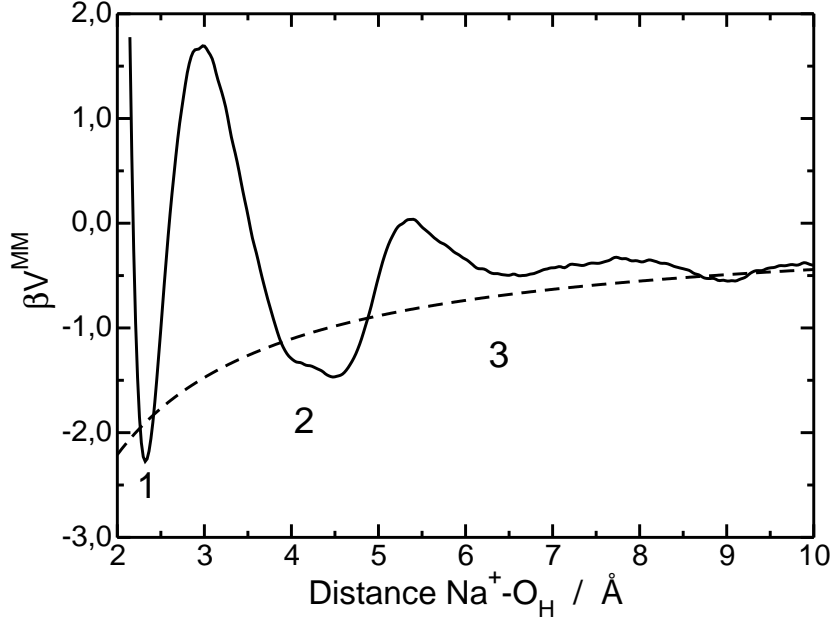


FIGURE 3.8 – Potentiel de McMillan-Mayer $\text{Na}^+\text{-OH}^-$ en fonction de la distance calculé avec $\epsilon_r = 126$ [157]. Les chiffres 1, 2 et 3 indiquent que les minima correspondent respectivement à la première, deuxième et troisième sphère de coordination de Na^+ .

thermodynamique, la barrière d'énergie pour passer de la première à la deuxième sphère de coordination ($3.94 k_B T$) est légèrement plus élevée que le chemin inverse ($3.0 k_B T$). Par conséquent, il est plus facile pour l'anion hydroxyde de passer de la deuxième à la première sphère de coordination que de sortir de la première sphère de coordination de Na^+ . La barrière d'énergie pour passer de la deuxième à la troisième sphère de coordination (environ $1.45 k_B T$) est supérieure à la barrière d'énergie du chemin inverse ($0.5 k_B T$). L'échange entre la deuxième et troisième sphère de coordination est plus facile qu'entre la première et la deuxième car la barrière énergétique correspond presque à l'énergie thermique. Plus généralement, le potentiel McMillan-Mayer suit relativement bien le potentiel de Coulomb. Cela signifie que le potentiel entre Na^+ et OH^- est principalement dû aux interactions électrostatiques. A partir du potentiel McMillan-Mayer, la constante d'association a été calculée grâce à la relation de Bjerrum généralisée [158]

$$K = \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 \exp(-\beta V^{\text{MM}}(r)) dr. \quad (3.5)$$

La Figure 3.9 représente la constante d'association en fonction de la distance Na-O_H . Pour la paire d'ion au contact $\text{Na}^+\text{-OH}^-$, correspondant à la fin de la première sphère de Na^+ , la constante calculée est de 0.10 L mol^{-1} . Cette constante est en accord avec les observations faites par Bianchi *et al.* [159] puisqu'ils ont observé que l'électrolyte était complètement dissocié en dessous de 75°C . Pour la paire d'ions $\text{Na}^+\text{-OH}^-$ séparée par une couche de solvant, c'est-à-dire de type SSIP (correspond à l'anion OH^- en deuxième sphère de coordination du cation Na^+), la constante calculée est 0.92 L mol^{-1} . Dans les

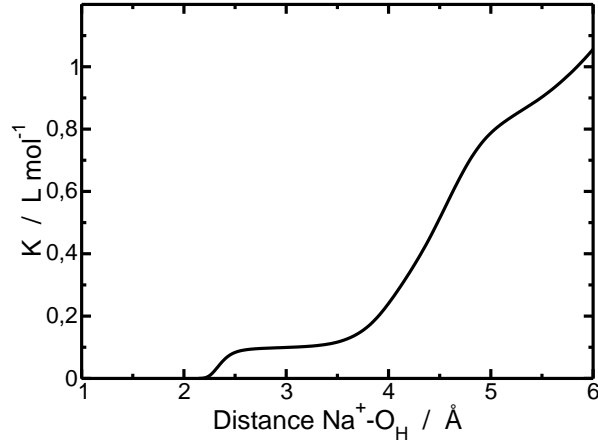


FIGURE 3.9 – Variation de la constante d’association de l’interaction $\text{Na}^+ - \text{OH}^-$ en fonction de la distance.

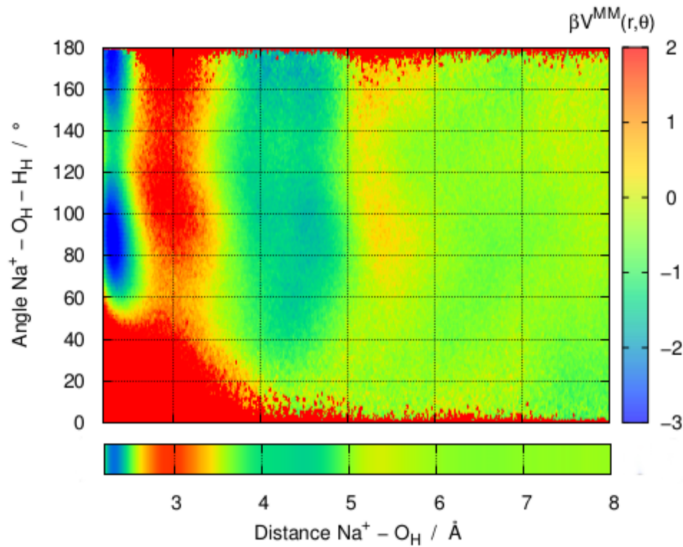


FIGURE 3.10 – Potentiel de McMillan-Mayer en fonction de la distance et de l’angle $\widehat{\text{Na}^+ - \text{O}_\text{H} - \text{H}_\text{H}}$. La barre en dessous de la carte correspond au potentiel de McMillan-Mayer calculé uniquement en fonction de la distance (Fig. 3.8).

deux cas, que l’on considère les configurations CIP ou SSIP, les constantes calculées sont faibles, ce qui est cohérent avec les valeurs des coefficients osmotiques [52].

A partir du potentiel McMillan-Mayer en fonction de la distance et de la probabilité des configurations en fonction de l’angle $\widehat{\text{Na}^+ - \text{O}_\text{H} - \text{H}_\text{H}}$ et la distance, le potentiel de McMillan-Mayer en fonction de la distance et de l’angle $V^{\text{MM}}(r, \theta)$ a été calculé. L’intérêt est notamment de déterminer les configurations les plus stables. De plus, cela permet de vérifier à partir de quelle distance l’interaction entre Na^+ et OH^- n’est plus que gouvernée par l’électrostatique (Fig. 3.10). On remarque plusieurs configurations stables en première et deuxième sphères de coordination. Pour la première sphère de coordination (2,6 Å), les positions les plus stables sont autour de 90 et 180°. Ces configurations sont en accord avec les simulations HDNN ainsi que les résultats obtenus par diffusion des rayons X et de neutrons. Pour la deuxième sphère de coordination (4,12 et 4,52 Å), les positions sont moins stables énergétiquement qu’en première sphère de coordination mais la distance

4,52 Å (où l'anion OH⁻ forme une liaison H avec une molécule d'eau de la première sphère de coordination de Na⁺) reste privilégiée. On observe une zone de stabilité pour un angle Na – $\widehat{\text{O}_\text{H} - \text{H}_\text{H}}$ compris entre 40 et 180°. Au niveau de la barrière d'énergie à 3 Å (entre la première et la deuxième sphère de coordination), on observe des configurations pour lesquelles l'énergie est plus stable et accessible par le système pour un angle entre 55 et 80°. Cela correspond à deux chemins de diffusion préférentiels de l'anion hydroxyde entre la première et la deuxième sphère de coordination. Pour la barrière d'énergie à 5,5 Å environ (entre la deuxième et troisième sphère de coordination), l'angle préférentiel du chemin de diffusion est compris entre 10 et 60°. Pour des angles supérieurs à 60°, les configurations sont accessibles car elles sont de l'ordre de l'agitation thermique. Au-delà de 6 Å, le potentiel est homogène en fonction de l'angle et de la distance. Il n'y a donc pas d'angle préférentiel en fonction de la distance au-delà de 6 Å. A partir de cette distance, on peut donc considérer l'orientation de l'ion OH⁻ est isotrope, l'interaction avec Na⁺, principalement coulombienne à cette distance, n'étant pas suffisante pour la bloquer.

3.5 Diffusion de rayons X aux grands angles : comparaison de l'intensité théorique et expérimentale

Pour caractériser la structure d'équilibre moyenne des solutions, les intensités théoriques de diffusion de rayons X aux grands angles (WAXS) ont été comparées aux intensités expérimentales. Les mesures expérimentales WAXS utilisant le rayonnement synchrotron ($\lambda = 0,43493$ Å, $E = 28,506$ keV) ont été effectuées sur la ligne de faisceau Cristal des installations françaises du Synchrotron Soleil. Le faisceau diffusé a été enregistré à l'aide d'un grand détecteur à balayage en ligne (345 mm de diamètre, de MAR Research) situé à 2041 mm de l'étage de l'échantillon. Un monocristal d'hexaboride de lanthane (LaB6) a été utilisé comme étalon du vecteur de diffusion. Les spectres ont été réalisés sur une plage de valeurs de q allant de 0.37 à 13 Å⁻¹. Les intensités de diffusion ont été exprimées par rapport à la magnitude du vecteur de diffusion $q = [(4\pi)/\lambda] \sin(\theta/2)$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et θ est l'angle de diffusion. La pré-analyse des données a été réalisée à l'aide du logiciel FIT2D [160], en tenant compte du fond électronique du détecteur (le champ plat est homogène) et de la soustraction des cellules vides. Des capillaires en verre de 1,8 mm (pour les solutions de NaOH et d'eau) ont été utilisés et le temps d'acquisition était de 60 s. Les expériences ont été réalisées par Dr. O. Diat et Dr. A. Poulesquen.

D'un point de vue théorique, les intensités WAXS ont été calculées à partir des fonctions de distribution radiale (FDRs) Na–Na, Na–O, Na–H, O–O, O–H et H–H sans faire de différence entre les atomes d'oxygène (O_W et O_H) et les atomes d'hydrogène (H_W et H_H). Les FDRs ont été calculés jusqu'à 20 Å, ce qui correspond au cut-off utilisé dans les simulations de DM. Les intensités WAXS expérimentales et théoriques sont rapportées dans la Figure 3.11. Pour toutes les intensités théoriques et expérimentales WAXS,

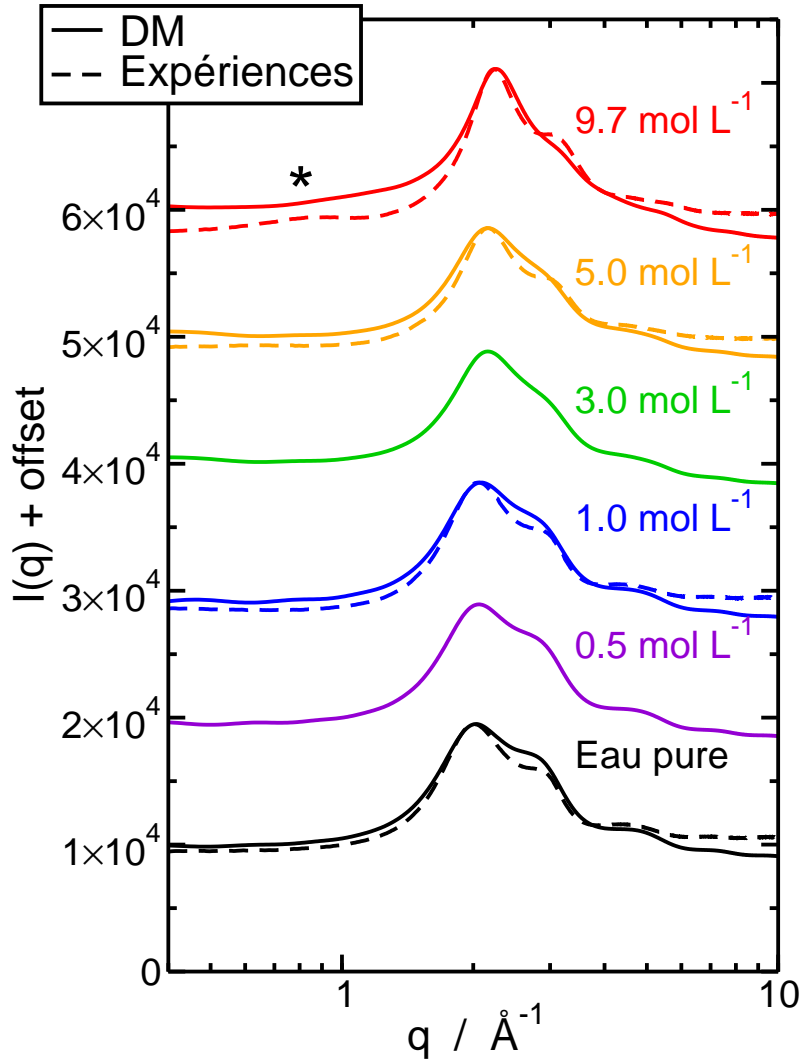


FIGURE 3.11 – Intensités WAXS théoriques (lignes) et expérimentales (pointillés) normalisées par rapport à l’intensité expérimentale pour $q = 2 \text{ \AA}^{-1}$.

un double pic est observé entre 2 et 3 \AA^{-1} correspondant au pic solvant typiquement observé [87, 161]. Les intensités WAXS pour l’eau pure et les solutions aqueuses de NaOH de 0,5 à 5,0 mol L^{-1} sont similaires. Notons, qu’entre l’intensité de l’eau pure et les spectres jusqu’à 5,0 mol L^{-1} , les différences sont difficilement visibles à l’œil nu. Afin de mieux apprécier les différences entre les intensités WAXS mesurées et celles calculées en fonction de la concentration en NaOH, les intensités résiduelles WAXS ont été représentées sur la figure 3.12. Elles correspondent à la différence entre les intensités WAXS des solutions de NaOH concentrées et l’intensité WAXS de l’eau pure. Les intensités résiduelles montrent qu’il existe bien un effet de la concentration. Les positions des pics théoriques sont similaires aux pics expérimentaux et les formes des intensités WAXS résiduelles théoriques et expérimentales sont très proches. Toutefois, on observe certaines différences entre les intensités résiduelles expérimentales et théoriques :

- Pour les petites valeurs q (typiquement pour $q < 1,5 \text{ \AA}^{-1}$), les intensités théoriques

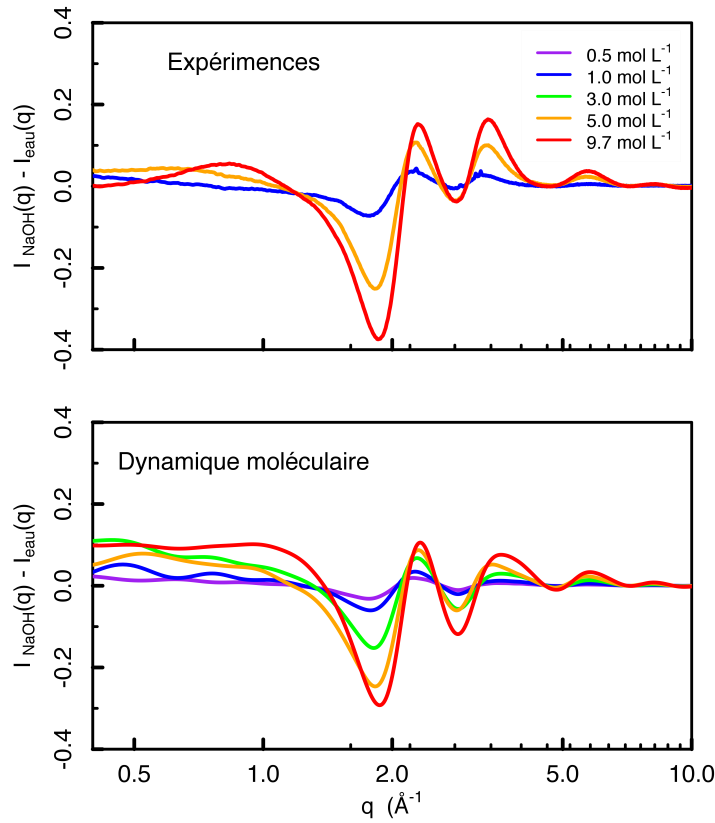


FIGURE 3.12 – Intensités résiduelles WAXS expérimentales (haut) et théoriques (bas) calculées entre les solutions aqueuses concentrées en NaOH et l'eau pure.

sont légèrement supérieures aux valeurs expérimentales. De plus, à $9,7 \text{ mol L}^{-1}$, le pic observé expérimentalement autour de 1 \AA^{-1} n'est pas visible théoriquement. Ce pic, marqué d'une étoile dans la Figure 3.11 et correspondant à l'interaction Na^+-Na^+ , est généralement observé expérimentalement pour des milieux alcalins concentrés [22, 102, 103]. Cependant, bien que ce pic ne soit pas visible sur l'intensité WAXS théorique totale (Fig. 3.11), il l'est lorsque la contribution de l'eau est supprimée (Fig. 3.12). De plus, l'existence de ce pic de corrélation Na^+-Na^+ est observée sur les facteurs de structure $S_{\text{Na}^+-\text{Na}^+}(q)$ (Figure 3.13).

- Les plateaux pour les petites et les grandes valeurs de q sont légèrement différents. Ces différences peuvent provenir du fait que nous avons utilisé des facteurs de forme atomique théoriques $f(q)$ (Eqn. 2.105) déterminés à partir de données cristallographiques, c'est-à-dire en utilisant une approximation sphérique. Ceci pourrait ne pas être approprié pour des solutions fortement concentrées. De plus, nous devons garder à l'esprit que les simulations de DM sont des systèmes de taille finie et que l'équation (2.103), qui donne le facteur de structure $S_{\alpha\beta}(q)$, n'est pas exacte pour les petites valeurs de q [84]. Cela peut aussi expliquer les différences observées pour les systèmes plus concentrés.

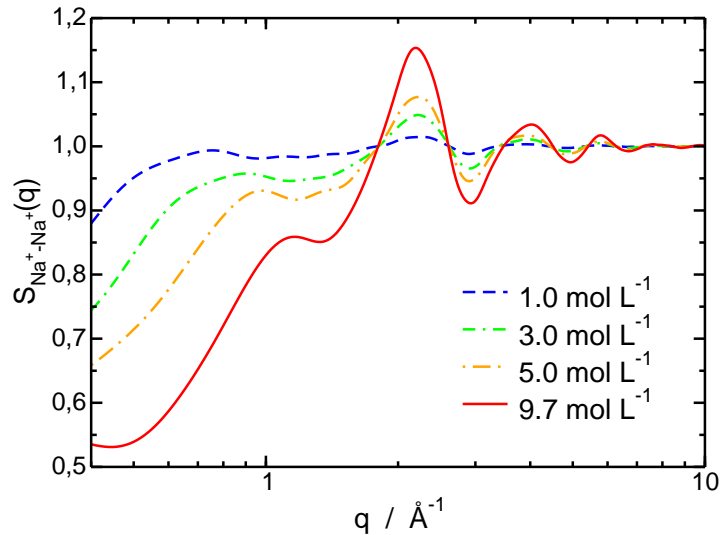


FIGURE 3.13 – Facteur de structure $S(q)$ (Eq. (2.88)) de l'interaction Na^+-Na^+ sans le facteur de forme atomique et la pondération.

Malgré les petites différences soulignées, on observe un bon accord entre les intensités théoriques et expérimentales des spectres WAXS, ce qui nous conforte sur la fiabilité du champ de force proposé ici pour décrire l'anion OH^- en solution aqueuse.

3.6 Conclusion

Le champ de force classique polarisable développé dans cette partie pour décrire l'anion hydroxyde par simulations de dynamique moléculaire permet de décrire les propriétés structurales et thermodynamiques du sel NaOH en solution aqueuse. Les résultats sont en accord avec les expériences pour une large gamme de concentrations. A partir des fonctions de distribution radiales, nous avons mis en évidence une hydratation relativement forte de Na^+ et OH^- même à des concentrations élevées. L'étude de la première sphère de coordination de Na^+ a montré une faible probabilité de présence d'anions OH^- dans cette sphère de coordination jusqu'à 5.0 mol L^{-1} . Cela a été confirmé par le calcul du potentiel effectif de McMillan-Mayer. La constante d'association de la paire d'ions au contact Na^+-OH^- ($K = 0.1 \text{ L mol}^{-1}$) est cohérente avec la valeur expérimentale. En calculant ensuite le potentiel effectif de McMillan-Mayer en fonction de la distance et de l'angle nous avons pu mettre en évidence des angles préférentiels de l'anion dans la première sphère de coordination du cation Na^+ autour de 90° et 180° . En seconde sphère de coordination, les configurations les plus stables sont pour des angles entre 40° et environ 180° , l'orientation étant moins bien définie. Le potentiel McMillan-Mayer en fonction de la distance et de l'angle a pu mettre en évidence un chemin de diffusion entre la première et deuxième sphère de coordination pour un angle de 60° . Enfin, le couplage entre simulations de DM et des expériences WAXS a montré que cette approche était efficace pour comparer les

propriétés structurales et comprendre les spectres WAXS expérimentaux. Bien que les propriétés structurales théoriques soient en bon accord avec les données expérimentales jusqu'à $5,0 \text{ mol L}^{-1}$, quelques petites différences entre la théorie et les expériences sont observées à la concentration la plus élevée ($9,7 \text{ mol L}^{-1}$). Cependant, le modèle actuel permet de simuler les milieux alcalins pour une large gamme de concentrations en sels de NaOH.

Ce travail fournit un modèle précis pour modéliser les milieux alcalins contenant du sodium pour une large gamme de concentrations. Il va être maintenant possible d'étendre l'étude aux autres cations alcalins (de Li^+ à Cs^+). De plus, ce modèle est efficace d'un point de vue informatique et facilement implémentable. Adapté au modèle standard de l'eau polarisable, il ouvre la voie à la simulation de systèmes plus complexes dans lesquels des solutions d'hydroxyde en solution sont impliquées.

Chapitre 4

Modélisation des solutions d’hydroxyde d’alcalin : de Li^+ à Cs^+

4.1 Introduction

Les propriétés des solutions électrolytiques jouent un rôle fondamental dans une variété de procédés industriels [162, 163]. Il est bien connu que la nature de l’alcalin a un impact direct sur les propriétés structurales [164, 165], thermodynamiques [165, 166] et dynamiques [23, 167] des solutions. Pour améliorer un procédé, il est nécessaire de caractériser le milieu dans lequel les réactions ont lieu. En raison de ces rôles fondamentaux, l’intérêt de comprendre le comportement électrolytique en solution n’a pas décliné avec le temps comme le montrent de récentes études [168–170]. L’un des premiers à avoir voulu comprendre l’effet des ions pour un ensemble de sel, et cela sur des protéines est Hofmeister [171].

En gardant le même contre anion/cation, Hofmeister fut capable de séparer les effets cationiques et anionique des sels d’ions étudiés. De plus, en se basant sur les travaux d’Arrhenius et d’Ostwald sur les électrolytes, Hofmeister a extrapolé ses résultats à d’autres protéines. Les propriétés des sels à solubiliser ou faire précipiter les protéines ont été connectées par la suite avec la théorie développée dans les années 1950 des ions structurants et destructurants¹ en phase aqueuse [172]. Ces travaux ont donné naissance à la série de Hofmeister visant à classer les cations et anions en fonction de leurs propriétés en phase aqueuse. Cette classification n’a cessé d’évoluer et est toujours utilisée à l’heure actuelle [173, 174].

De ce fait, les ions du premier groupe (cosmotrope) structurent la solution (peuvent être entourés de plusieurs couches de molécules d’eau) et vont avoir tendance à faire précipiter les protéines. A l’inverse, les ions chaotropes structurent peu le solvant et permettent de solubiliser les protéines. Pour autant, cette vision ne permet pas d’expliquer les expériences et il est nécessaire de considérer également les interactions entre les ions et les

1. en anglais « structure making » and « breaking effect ».

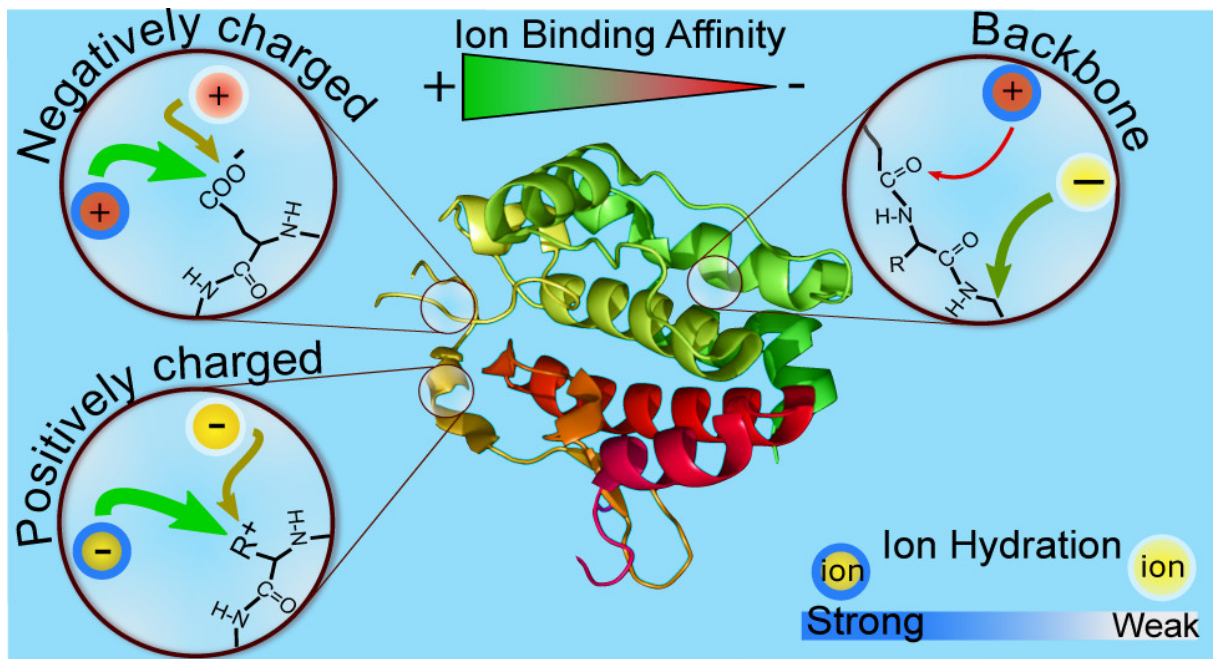


FIGURE 4.1 – Schéma de l'interaction des cations et anions avec les protéines en solution issu de l'article de Okur *et al.* [174] (Fig. synopsis).

groupements fonctionnels des protéines comme le montre la Figure 4.1. Les simulations moléculaires ainsi que les expériences spectroscopiques (vibrational sum frequency spectroscopy VSFS) et thermodynamiques (calorimétrie et titrage calorimétrie isothermique) ont permis de comprendre les principes de base qui régissent les interactions des ions avec les protéines dans les solutions aqueuses provoquant la solubilisation ou précipitation de celles-ci [174].

Dans la série Hofmeister, les alcalins sont un exemple des différents comportements que peuvent avoir les ions en fonction de la densité de charge du cation. La Figure 4.2 représente les cations alcalins en fonction de leur caractère cosmotrope/chaotrope. Les cations alcalins ont tous la même charge (+1), la seule différence étant la taille de l'ion. Plus le cation est petit, plus la densité de charge est élevée, et inversement. Le cation Li^+ , petit et électroniquement dense, est cosmotrope. Le cation Cs^+ , bien plus gros et avec une densité de charge plus faible, est chaotrope. Quant aux cations Na^+ et K^+ , ils sont intermédiaires entre ces deux cations.

Dans ce chapitre, le plan suivra celui de l'étude des solutions concentrées de NaOH. Dans un premier temps, nous nous intéresserons aux propriétés structurales des ions par le calcul des fonctions de distribution radiales (FDRs). Puis, les intensités des spectres de diffusion théoriques et expérimentaux seront comparées en fonction de la nature de l'alcalin. Ensuite, les propriétés thermodynamiques seront étudiées en calculant les potentiels McMillan-Mayer en fonction de la distance et de l'angle entre l'alcalin et l'hydroxyde et les constantes d'association K_{MOH} . Pour finir, nous calculerons les coefficients osmotiques à partir de ces potentiels en utilisant une approche Monte Carlo développée par Molina *et al.* au sein du laboratoire [60].

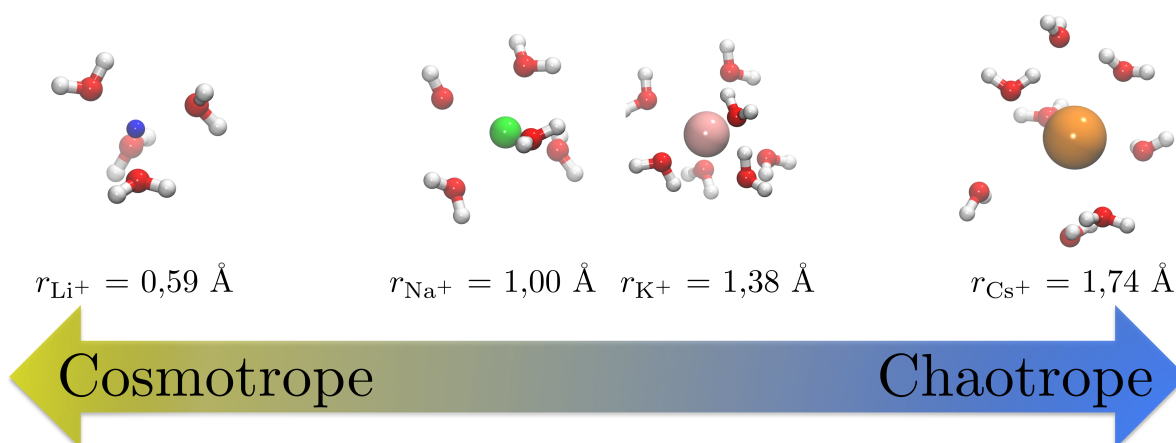


FIGURE 4.2 – Schéma de la série des alcalins dans l'échelle de Hofmeister. Les rayons noté r correspondent aux rayons ioniques de Shannon [175]. Le rayon correspond à la coordinance en molécules d'eau présente sur les vues instantanées issues de simulations de dynamique moléculaire à dilution infinie.

4.2 Paramètres des simulations

Les paramètres des simulations de dynamique moléculaire (DM) sont identiques à ceux utilisés pour les simulations de NaOH. C'est à dire que les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées dans l'ensemble NPT en utilisant la polarisation explicite. Pour rappel, les conditions aux limites périodiques ont été appliquées aux boîtes de simulation. Les interactions à longue distance ont été calculées à l'aide de la méthode Particle Mesh Ewald [73]. Le cut-off est de 20 Å. L'équation de mouvement a été intégrée numériquement par l'algorithme de Verlet [70, 71] avec un pas de temps de 1 fs. Le thermostat de Berendsen a été utilisé pour maintenir la température à 298.15 K pendant les simulations [74]. Les paramètres utilisés pour modéliser les ions et molécules d'eau (modèle POL3 [141]) sont reportés dans le Tableau 4.1.

Les simulations ont été équilibrées entre 100 ps et plusieurs nanosecondes pour les simulations concentrées, puis une simulation de 5 ns a été effectuée. Le Tableau 4.2 récapitule les paramètres des boîtes de simulation de dynamique moléculaire. Il est à noter que pour les solutions d'hydroxyde de lithium, les concentrations varient de la dilution infinie à 5,0 mol L⁻¹, ce qui est au-delà la limite de solubilité. Les densités obtenues par simulation de dynamique moléculaire sont en bon accord avec les expériences. Tout comme pour les solutions de NaOH, la densité théorique est d'autant plus surestimée par rapport à la valeur expérimentale que la concentration augmente. Cependant, les densités calculées restent dans l'erreur due à la mesure.

TABLE 4.1 – Paramètres utilisés pour décrire les ions alcalins, OH^- , ainsi que les molécules H_2O en solution aqueuse par simulation de dynamique moléculaire avec polarisation explicite.

Atome	ϵ (kcal mol $^{-1}$)	σ (Å)	q (e)	α (Å 3)
O_W^a	0,1560	3,2040	-0,7300	0,528
H_W^a	0,0000	0,0000	0,3650	0,170
Li^{+b}	0,0183	2,0259	1,000	0,000
Na^{+b}	0,0028	3,3284	1,0000	0,200
K^{+b}	0,000328	4,7360	1,000	1,060
Cs^{+b}	0,0000806	6,0492	1,000	2,360
O_H	0,0695	3,4500	-1,2456	0,000
H_H	0,0000	0,0000	0,2456	0,000

^a Paramètres issus de la Ref. [141]

^b Paramètres issus de la Ref. [142]

4.3 Propriétés structurales

4.3.1 Hydratation des cations alcalin

Les propriétés d'hydratation ont été déterminées grâce aux fonctions de distribution radiales (FDRs) et des nombres de coordination (CNs). La Figure 4.3 et le Tableau 4.3 représentent les FDRs M^+-O_W et CNs associés en fonction de la concentration en sel MOH et de la nature de l'alcalin.

Li⁺ Pour l'interaction Li^+-O_W (Fig. 4.3.a), la FDR présente deux pics correspondant à la première (1,99 Å) et deuxième (4,27 Å) sphère d'hydratation. La distance ainsi que le nombre de molécules d'eau sont en accord avec les résultats de dynamique moléculaire [176] et de calculs *ab initio* type molecular orbital [177]². La première sphère d'hydratation est bien définie puisque l'intensité du $g(r)$ entre la première et la deuxième sphère d'hydratation retombe à zéro. Le nombre de molécules d'eau diminue en fonction de la concentration en passant de 4 à 3 entre la dilution infinie et 5,0 mol L $^{-1}$. Il est à noter que le CN calculé à 1,0 mol L $^{-1}$ est légèrement plus élevé que celui calculé à 0,5 mol L $^{-1}$, même en augmentant le temps de simulation. Cela peut s'expliquer par le fait que le temps de résidence de l'anion hydroxyde au contact du cation Li^+ est très long et que l'équilibre thermodynamique est long à atteindre. Le temps de vie des paires ioniques au contact LiOH est estimé à plusieurs nanosecondes mais ne peut être déterminé avec précision car de nombreuses paires ioniques sont présentes tout au long des simulations sans échange, même à 0,5 mol L $^{-1}$. Cela nécessiterait de simuler des temps bien plus longs pour observer les échanges.

Pour la seconde sphère d'hydratation, on observe un élargissement du pic (4,27 Å) vers les distances plus petites en passant de la dilution infinie à 3,0 mol L $^{-1}$. A 5,0 mol

2. Méthode pour étudier la structure électronique de clusters ou de molécules moyennement grandes [178]

TABLE 4.2 – Détails des boîtes de simulations pour les différentes concentrations en sel MOH pour chacun des alcalins.

C (mol L ⁻¹)	N _{H₂O}	N _{MOH}	Dimensions (Å ³)	ρ _{th.} (g cm ⁻³)	ρ _{exp.} ^(a) (g cm ⁻³)
LiOH					
0,5	7121	64	59,8 × 59,3 × 59,7	1,0150 ± 0,0016	1,01 ± 0,05
1,0	3597	64	47,5 × 47,7 × 47,2	1,0304 ± 0,0023	1,03 ± 0,05
3,0	4000	216	46,2 × 56,1 × 45,8	1,0811 ± 0,0024	1,07 ± 0,05
5,0	2369	216	41,3 × 41,3 × 41,3	1,1236 ± 0,0032	1,11 ± 0,06
KOH					
0,5	7043	64	59,2 × 59,5 × 59,9	1,0266 ± 0,0017	1,02 ± 0,05
1,0	3490	64	47,4 × 46,6 × 47,3	1,0523 ± 0,0024	1,05 ± 0,05
3,0	3858	216	49,0 × 48,7 × 49,4	1,1504 ± 0,0028	1,13 ± 0,06
5,0	2232	216	41,2 × 41,2 × 41,2	1,2282 ± 0,0032	1,21 ± 0,06
9,7	8304	1728	65,9 × 66,2 × 65,7	1,4306 ± 0,0018	1,38 ± 0,07
CsOH					
0,5	7051	64	59,5 × 59,8 × 59,8	1,0659 ± 0,0017	1,06 ± 0,05
1,0	3427	64	47,2 × 47,0 × 47,2	1,1335 ± 0,0026	1,13 ± 0,06
3,0	3734	216	49,1 × 49,0 × 49,4	1,3892 ± 0,0031	1,38 ± 0,07
5,0	2120	216	41,4 × 41,4 × 41,4	1,6431 ± 0,0046	1,63 ± 0,08
9,7	7456	1728	66,8 × 66,6 × 66,3	2,2139 ± 0,0025	2,20 ± 0,11

^(a) L'incertitude de la mesure de la densité des solutions a été estimée à 5 %.

L⁻¹, on observe un plateau entre 3,5 et 5 Å. Cela est dû à la formation des paires ioniques LiOH (voir partie 4.3.2).

K⁺ Pour l'interaction K⁺-O_W (Fig. 4.3.c), on observe deux pics correspondant à la première (2,72 Å à dilution infinie) et à la deuxième (4,89 Å à dilution infinie) sphères de coordination. On observe pour les solutions de KOH un régime dilué jusqu'à 1,0 mol L⁻¹ où les distances des deux sphères de coordination ainsi que le nombre de molécules d'eau en première sphère d'hydratation ne sont pas modifiées. Au-delà de 3,0 mol L⁻¹, on retrouve le régime concentré où l'intensité du pic de la deuxième sphère d'hydratation ainsi que le nombre de molécules d'eau en première sphère d'hydratation de K⁺ diminue. Le pic de la deuxième sphère d'hydratation disparaît lorsque la concentration augmente. Cette évolution est similaire à l'évolution des propriétés d'hydratation de Na⁺ dans les solutions concentrées de NaOH.

Cs⁺ Pour l'interaction Cs⁺-O_W (Fig. 4.3.d), on observe deux pics correspondant à la première (3,07 Å à dilution infinie) et à la deuxième (5,16 Å à dilution infinie) sphères de coordination. Les deux régimes de concentration précédemment décrits sont observés pour les solutions de CsOH. La seconde sphère d'hydratation est très peu marquée sur la FDR et disparaît lorsque la concentration augmente. A 9,7 mol L⁻¹, deux pics apparaissent à

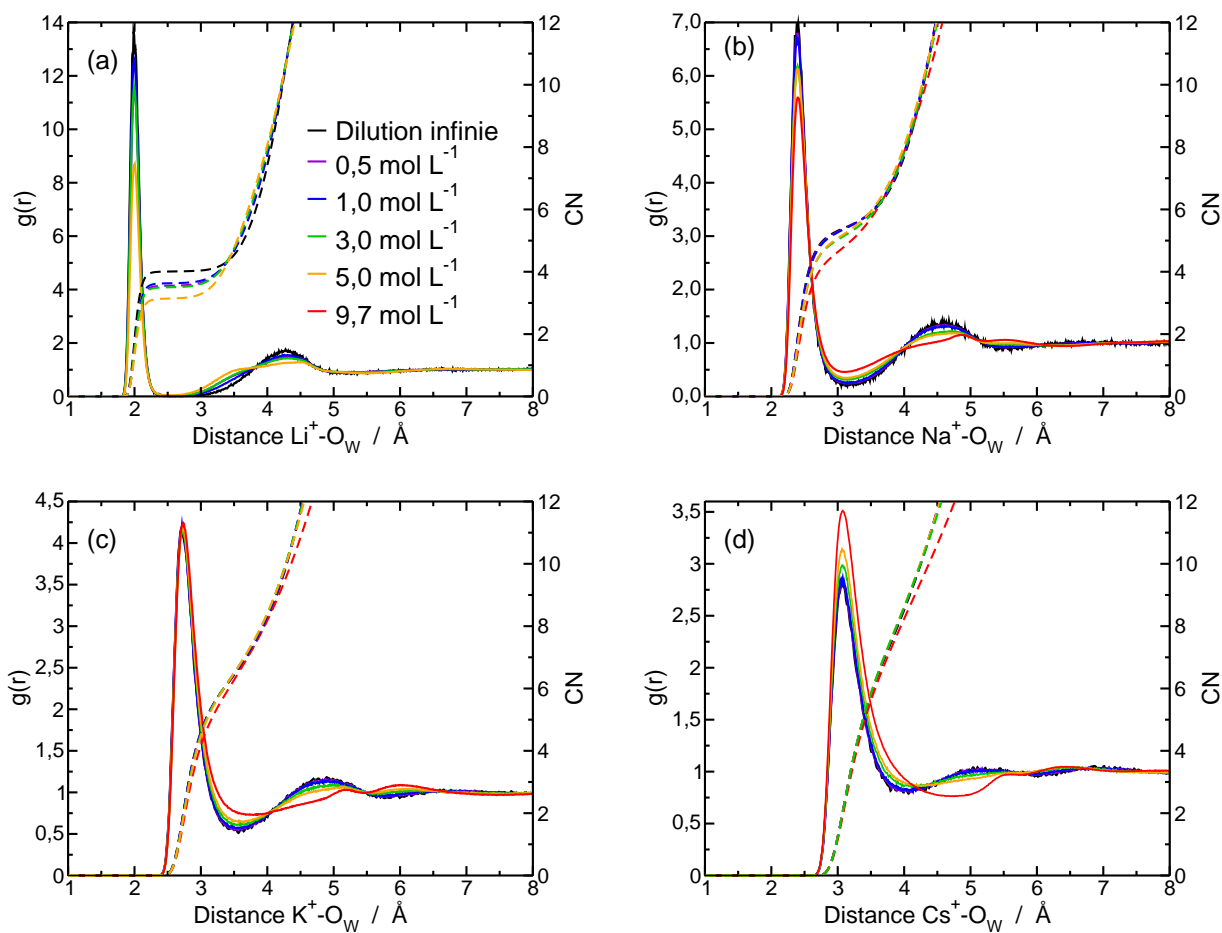


FIGURE 4.3 – Fonctions de distribution radiales (traits pleins) et nombre de coordination (pointillés) pour l’interaction (a) Li^+-O_W , (b) Na^+-O_W , (c) K^+-O_W et Cs^+-O_W à différentes concentrations : dilution infinie (noir), 0,5 (violet), 1,0 (bleu), 3,0 (vert), 5,0 (orange) and 9,7 mol L⁻¹ (rouge). O_W désigne l’atome d’oxygène de la molécule d’eau.

5,5 et 6,4 Å, la deuxième sphère de coordination à environ 5 Å n’est plus présente. Cela s’explique par le fait qu’à cette concentration le nombre de molécules d’eau par sel est de 4,3, ce qui n’est pas suffisant pour hydrater correctement Cs^+ (8,6 H_2O à dilution infinie). La structure de la solution est donc fortement impactée.

Série des alcalins Plus généralement, l’effet de l’augmentation de la taille du cation se caractérise par plusieurs points. On observe une augmentation de la distance d’équilibre de la première sphère d’hydratation lorsque la taille du cation augmente en passant de 1,99 Å pour Li^+ à 3,07 Å pour Cs^+ à dilution infinie. Cela est aussi vrai pour la deuxième sphère de coordination. Le nombre de molécules d’eau dans la seconde sphère de coordination décroît moins rapidement lorsque la taille du cation augmente. La largeur du pic de la première sphère de coordination augmente également avec la taille du cation. Cela est attendu compte tenu des propriétés de ces ions évoqués : cosmotrope et chaotrope. Le nombre de molécules d’eau en première sphère d’hydratation varie différemment en fonction de l’alcalin. Pour Li^+ , celui-ci passe 4 à dilution infinie à 3 à 5,0 mol L⁻¹, cela

TABLE 4.3 – Propriétés structurales d’hydratation des cations alcalins en fonction de la concentration et de la nature de l’alcalin.

C (mol L ⁻¹)	Dilution infinie	0,5	1,0	3,0	5,0	9,7
d _{Li⁺-O_w} ¹	1,99	2,00	1,99	1,99	1,99	-
CN _{Li⁺-O_w} ¹	4,0	3,5	3,8	3,7	3,1	-
d _{Li⁺-O_w} ²	4,27	4,31	4,31	4,31	4,47	-
CN _{Li⁺-O_w} ²	16,5	16,6	16,0	14,9	17,6	-
d _{K⁺-O_w} ¹	2,72	2,72	2,72	2,72	2,72	2,74
CN _{K⁺-O_w} ¹	6,6	6,6	6,6	6,5	6,5	6,5
d _{K⁺-O_w} ²	4,89	4,90	4,90	5,00	5,10	5,10
CN _{K⁺-O_w} ²	20,0	19,5	19,7	17,2	13,9	13,1
d _{Cs⁺-O_w} ¹	3,07	3,07	3,07	3,06	3,06	3,08
CN _{Cs⁺-O_w} ¹	8,6	8,6	8,6	8,6	8,5	8,2
d _{Cs⁺-O_w} ²	5,16	5,16	5,24	5,43	5,58	-
CN _{Cs⁺-O_w} ²	20,6	20,1	19,5	15,0	12,8	-

est lié à l’augmentation du nombre de paires au contact Li⁺-OH⁻. Pour Na⁺ et K⁺, la diminution est faible entre la dilution infinie et 9,7 mol L⁻¹. Cependant, K⁺ étant plus chaotropique que Na⁺, la première sphère de coordination est moins bien définie, le plateau sur le CN est moins marqué.

La seconde sphère d’hydratation est définie pour Li⁺, Na⁺ et K⁺, contrairement à ce qui est observé pour Cs⁺. Le pic de la deuxième sphère de coordination du cation Cs⁺ à 5,0 mol L⁻¹ est quasiment plat et disparaît complètement à 9,7 mol L⁻¹. En effet, Cs⁺ structure très peu le milieu environnant contrairement à Li⁺ et Na⁺, cela se retrouve en calculant les fonctions de distribution radiale O-O sans faire de distinction entre les atomes d’oxygène des hydroxydes et des molécules d’eau, pour les solutions NaOH et CsOH (Fig. 4.4). On peut voir que pour CsOH la structuration des atomes d’oxygène en solution varie très peu jusqu’à 3,0 mol L⁻¹. Le décalage du premier pic est dû à l’augmentation du nombre d’hydroxyde en solution. A 5,0 mol L⁻¹, la FDR est plus structurée avec l’apparition de pics. Pour NaOH, dès 0,5 mol L⁻¹, on peut observer des effets de l’ajout de sels en solution, même s’ils restent faibles, avec la diminution de la fin de la première sphère de coordination. Au-delà de 3 mol L⁻¹, la structure des atomes d’oxygène change. Les distances des sphères de coordination sont plus proches.

4.3.2 Interaction M⁺-M⁺

Les propriétés d’hydratation sont essentielles mais les interactions ion-ion le sont tout autant pour comprendre les propriétés structurales. La Figure 4.5 et le Tableau 4.4 représentent les FDRs et CNs de l’interaction M⁺-M⁺.

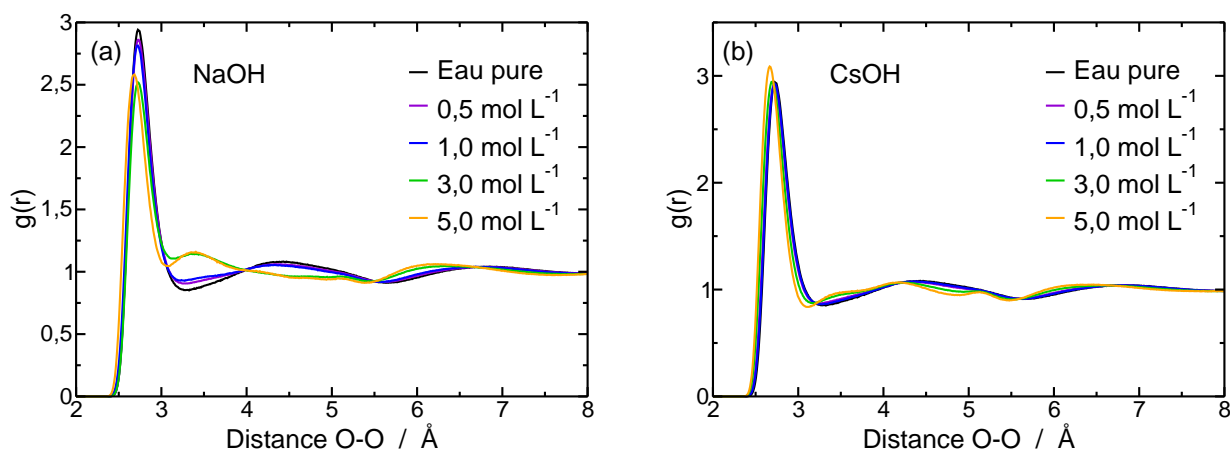


FIGURE 4.4 – Fonctions de distribution radiales pour l’interaction O-O (O_W et O_H) en présence de sel (a) NaOH et (b) CsOH à différentes concentrations : 0.5 (violet), 1,0 (bleu), 3,0 (vert), 5,0 mol L⁻¹ (orange). La fonction O-O de l’eau pure est également présentée (noir).

Li⁺ Pour Li⁺-Li⁺ (Fig. 4.5. a), les FDRs présentent 3 pics correspondant à la première (2,67 à 1,0 mol L⁻¹ et 3,16 Å à 0,5 mol L⁻¹) et à la deuxième (5,31 Å à 0,5 mol L⁻¹) sphères de coordination. Pour la première sphère de coordination, le premier pic à 2,67 Å visible à partir de 1,0 mol L⁻¹, correspond à une configuration particulière où deux Li⁺ sont associés à deux OH⁻ pour former une structure carrée comme cela est représenté sur la Figure 4.6. Cependant, le CN associé est très proche de zéro, ce qui signifie que cette configuration est peu probable. Pour le deuxième pic (3,16 Å à 0,5 mol L⁻¹), le nombre de paires est plus important mais reste néanmoins faible. La seconde sphère de coordination montre deux pics. Pour le pic de la deuxième sphère de coordination, on observe un épaulement dû à la formation des paires ioniques au contact LiOH.

K⁺ et Cs⁺ Pour K⁺-K⁺ et Cs⁺-Cs⁺ (respectivement Fig. 4.5 c et d), on observe pour chaque FDR deux pics. Pour K⁺-K⁺, le pic en première sphère de coordination est mieux défini avec une distance qui ne varie pas en fonction de la concentration. De plus, on observe une augmentation similaire du CN en première sphère de coordination à celle observé dans le cas de Na⁺ (Fig. 3.4.a). Lorsque la concentration augmente, la distance de la fin de la première sphère de coordination se déplace vers les plus petites distances tout comme la position d’équilibre de la deuxième sphère de coordination. Pour Cs⁺-Cs⁺, on observe en plus une variation de la distance en première sphère de coordination. En effet, pour la première sphère de coordination, la distance passe de 5,06 Å à 0,5 mol L⁻¹ à 5,00 Å à 9,7 mol L⁻¹. Notons que, pour la solution de CsOH à 9,7 mol L⁻¹, la structure de l’interaction change radicalement, la distance de la deuxième sphère de coordination diminue fortement. Cela peut être dû au faible nombre de molécules d’eau par sel (4,3). Il faut remarquer que l’évolution du CN en première sphère de coordination de l’interaction Cs⁺-Cs⁺ évolue de façon identique à celle de Na⁺ et K⁺ entre 0,5 et 5,0 mol L⁻¹.

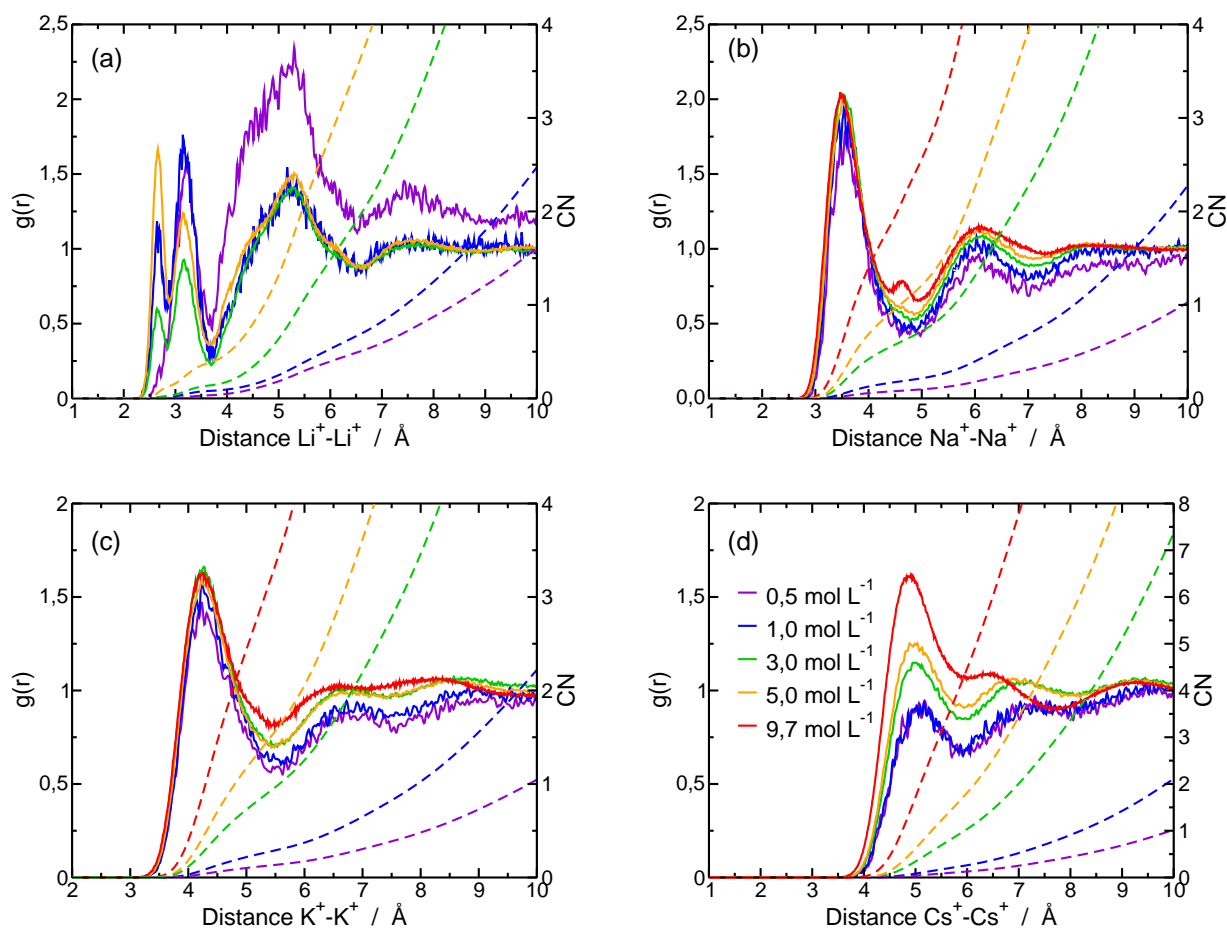


FIGURE 4.5 – Fonctions de distribution radiales (traits pleins) et nombres de coordination (pointillés) pour l’interaction (a) $\text{Li}^{\text{--}}\text{-Li}^{\text{+}}$, (b) $\text{Na}^{\text{+}}\text{-Na}^{\text{+}}$, (c) $\text{K}^{\text{+}}\text{-K}^{\text{+}}$ et $\text{Cs}^{\text{+}}\text{-Cs}^{\text{+}}$ à différentes concentrations : 0.5 (violet), 1.0 (bleu), 3.0 (vert), 5.0 (orange) and 9.7 mol L^{-1} (rouge).

Série des alcalins D’un point de vue général, l’étude de l’interaction cation-cation montre un comportement très différent du lithium dans les solutions d’hydroxyde d’alcalin par rapport aux trois autres alcalins qui, eux, suivent une tendance en fonction de la taille de l’ion. Les FDRs montrent que l’interaction entre cations est d’autant moins structurée que le rayon du cation est gros et donc qu’il est polarisable. Les distances des sphères de coordination augmentent également avec la taille de l’alcalin en passant de 3,16 Å pour $\text{Li}^{\text{+}}$ à 5,06 Å pour $\text{Cs}^{\text{+}}$ à une concentration de 0.5 mol L^{-1} .

4.3.3 Interaction $\text{OH}^{\text{--}}\text{-OH}^{\text{--}}$

La Figure 4.7 montre les FDRs et CNs de l’interaction $\text{OH}^{\text{--}}\text{-OH}^{\text{--}}$ pour les quatre alcalins.

Tout d’abord, la forme des FDRs montre que le lithium est bien à part dans la série des alcalins. Pour les solutions de LiOH (Fig. 4.7.a), les FDRs présentent de nombreux pics soulignant la structuration de l’interaction. Les pics à 3,0 et 3,4 Å sont dus à la

TABLE 4.4 – Propriétés structurales de l'interaction alcalin-alcalin en fonction de la concentration et de la nature de l'alcalin.

C (mol L ⁻¹)	0,5	1,0	3,0	5,0	9,7
$d_{\text{Li}^+-\text{Li}^+}^1$	3,16	2,67/3,15	2,65/3,18	2,65/3,15	-
$\text{CN}_{\text{Li}^+-\text{Li}^+}^1$	0,02	0,02/0,06	0,03/0,1	0,05/0,3	-
$d_{\text{Li}^+-\text{Li}^+}^2$	5,31	5,31	5,29	5,29	-
$\text{CN}_{\text{Li}^+-\text{Li}^+}^2$	0,5	0,6	1,8	3,25	-
$d_{\text{K}^+-\text{K}^+}^1$	4,26	4,26	4,25	4,25	4,25
$\text{CN}_{\text{K}^+-\text{K}^+}^1$	0,1	0,3	0,9	1,6	3,2
$d_{\text{K}^+-\text{K}^+}^2$	6,67	6,73	6,71	6,71	6,52
$\text{CN}_{\text{K}^+-\text{K}^+}^2$	0,3	0,5	1,6	2,8	4,9
$d_{\text{Cs}^+-\text{Cs}^+}^1$	5,06	5,01	5,01	5,00	4,89
$\text{CN}_{\text{Cs}^+-\text{Cs}^+}^1$	0,1	0,3	0,9	1,7	4,2
$d_{\text{Cs}^+-\text{Cs}^+}^2$	7,40	7,40	7,09	6,95	6,48
$\text{CN}_{\text{Cs}^+-\text{Cs}^+}^2$	0,3	0,6	2,3	3,6	5,4

formation de paires au contact entre les deux ions en solution. Le premier correspondant à la formation de paires au contact CIPs contenant deux cations Li^+ et deux anions OH^- au contact. La probabilité que deux anions OH^- soient à une distance de 3 Å est très faible malgré le fait que le pic soit marqué.

Pour les autres alcalins, de Na^+ à Cs^+ , les distances des sphères de coordination sont identiques sur les FDRs. Les CNs de la première sphère de coordinations sont similaires quelque soit le cation en solution. On observe que pour CsOH , les FDRs sont identiques entre 0,5 et 5,0 mol L⁻¹. Le pic à 3,2 Å visible pour la solution de NaOH à 9,7 mol L⁻¹ est également visible pour les solutions de KOH et CsOH mais il est très peu marqué.

4.3.4 Interaction M^+-OH^-

La Figure 4.8 représente les FDRs et CNs entre les différents alcalins et les anions OH^- . Le Tableau 4.5 donne les distances d'équilibre des sphères de coordination ainsi que les CNs associés pour les différents alcalins.

Li⁺ Pour Li^+-OH^- (Fig. 4.8.a), les FDRs présentent trois pics correspondant à la première (1,98 Å), la deuxième (4,16 Å) et la troisième (environ 6 Å) sphères de coordination. On observe une intensité très élevée du premier pic, l'intensité est dix fois plus importante que pour l'interaction Na^+-OH^- . Cette forte intensité peut être liée avec le temps de résidence moyen de l'anion OH^- en première sphère de coordination de Li^+ supérieur au temps de simulation, la paire Li^+-OH^- est ici très stable. Le pic de la seconde sphère de coordination, à l'instar de ce qui a été observé pour Na^+ , présente un pic. A cette distance (4,16 Å à 0,5 mol L⁻¹), l'hydroxyde peut former une liaison H avec les molécules

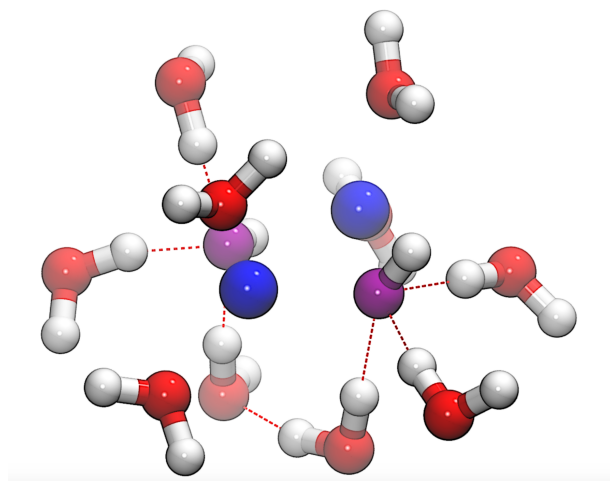


FIGURE 4.6 – Structure correspondant au pic à 2,65 Å (Tab. 4.4) de la FDR Li^+-Li^+ où l'on peut voir deux cations Li^+ formant des paires ioniques au contact avec deux anions OH^- . Les molécules de la première sphère d'hydratation des ions sont représentées. Les cations Li^+ sont en bleu, les atomes d'hydrogène en blanc et les atomes d'oxygène des anions hydroxydes et des molécules d'eau sont respectivement en violet et en rouge.

d'eau de la première sphère d'hydratation de Li^+ . La troisième sphère de coordination est aussi structurée, deux maxima sont observés à 5,8 et 6,3 Å et sont liés au nombre de liaisons H formées avec les molécules d'eau de la seconde sphère de coordination. A faible concentration, jusqu'à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$, le nombre d'hydroxyde en première sphère de coordination est en moyenne supérieur à celui en seconde sphère de coordination. Cela ne se retrouve pas pour les autres alcalins et montre que l'interaction de l'anion OH^- avec Li^+ est bien plus importante que pour les autres alcalins.

K^+ Pour K^+-OH^- (Fig. 4.8.c), les FDRs présentent trois pics correspondant à la première (2,63 Å à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), la deuxième (4,6 Å à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) et la troisième (6,6 Å à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sphères de coordination. La position du premier pic est en accord avec les résultats de simulations AIMD [179] (2,67 Å à 14 mol L^{-1}) et augmente légèrement avec la concentration en passant de 2,63 Å à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 2,65 Å à $9,7 \text{ mol L}^{-1}$. Le nombre d'anions hydroxyde dans la première sphère de coordination augmente avec la concentration de façon similaire aux solutions de NaOH. La seconde sphère de coordination est mal définie car on voit un plateau de deux pics à 4,45 et 4,8 Å qui devient de plus en plus visible avec l'augmentation de la concentration. Les probabilités que l'anion OH^- forme une ou deux liaison(s) H avec les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation de K^+ sont identiques.

Cs^+ Pour Cs^+-OH^- (Fig. 4.8.d), les FDRs présentent trois pics correspondant à la première (2,9 Å à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$), la deuxième (4,7 et 5,1 Å à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) et la troisième (7,01 Å à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$) sphères de coordination. La position du premier pic augmente légèrement avec la concentration en passant de 2,96 Å à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ à 2,98 Å à $9,7$

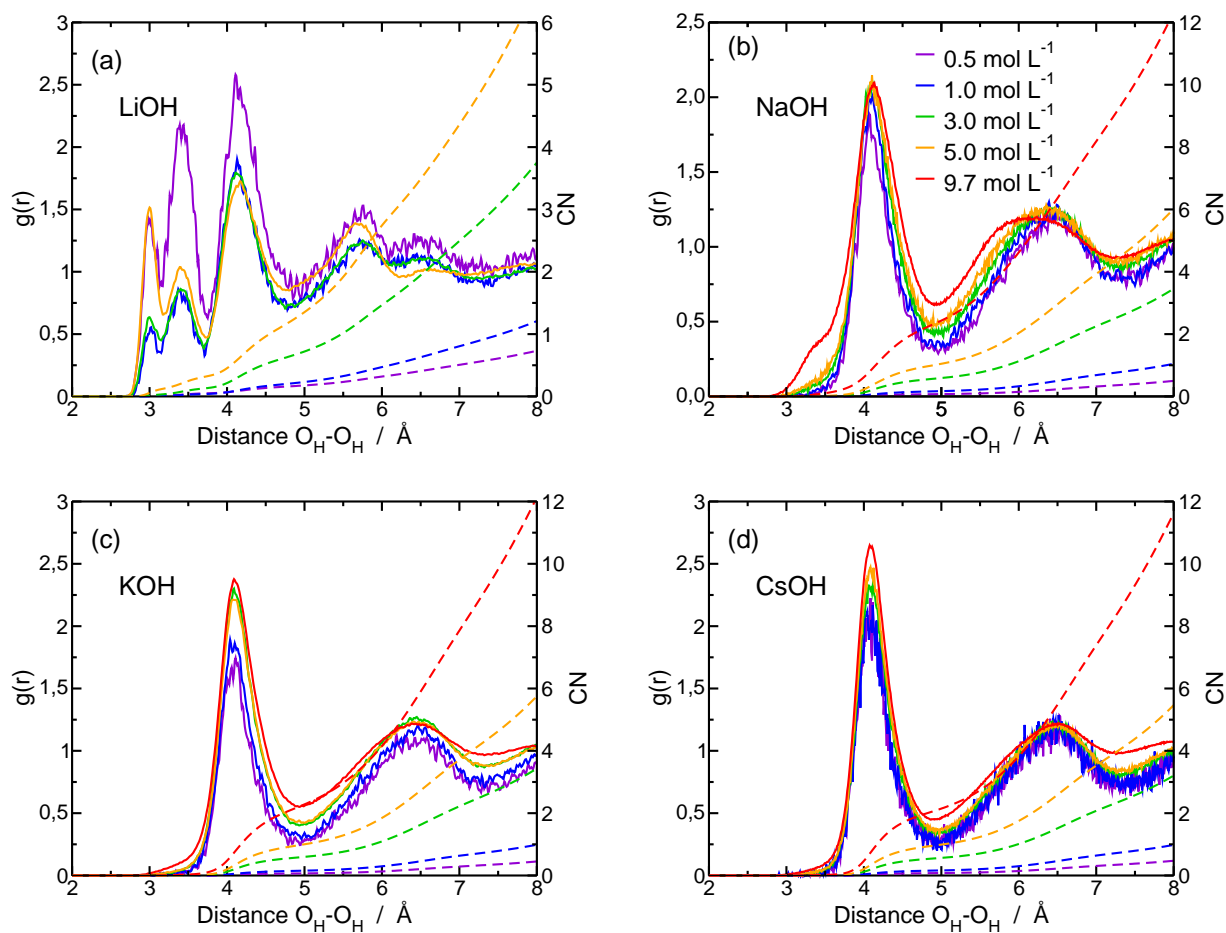


FIGURE 4.7 – Fonctions de distribution radiales (traits pleins) et nombres de coordination (pointillés) de l'interaction OH^- - OH^- pour les solutions (a) LiOH, (b) NaOH, (c) KOH et CsOH à différentes concentrations : 0,5 (violet), 1,0 (bleu), 3,0 (vert), 5,0 (orange) et 9,7 mol L^{-1} (rouge). O_H désigne l'atome d'oxygène de l'anion hydroxyde.

mol L^{-1} . Le nombre d'anions hydroxyde dans la première sphère de coordination augmente avec la concentration de façon similaire aux solutions de NaOH et de KOH. La seconde sphère de coordination présente deux pics à 4,7 et 5,1 Å qui sont de mieux en mieux définis avec l'augmentation de la concentration. Ici, l'intensité du pic correspondant à la formation de deux liaisons H entre l'hydroxyde et les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation de Cs^+ est supérieure à celle de ne former qu'une seule liaison car la première sphère d'hydratation est peu structurée et donc plus flexible pour accueillir l'anion OH^- .

Série des alcalins De façon plus générale, l'étude a montré une plus forte association entre Li^+ et OH^- que pour les autres alcalins, et ce même à faible concentration. Le temps de vie d'une paire LiOH a été estimé à plusieurs nanoseconde à 0,5 mol L^{-1} . La simulation ne permet pas d'être plus précis car les paires LiOH ont une durée de vie supérieure au temps simulé. Afin de comprendre l'origine de ce temps, nous avons également évalué le temps de résidence des molécules d'eau en première sphère de coordination de Li^+ et celui-ci est supérieur à 500 ps à dilution infinie. Le temps de résidence des molécules d'eau

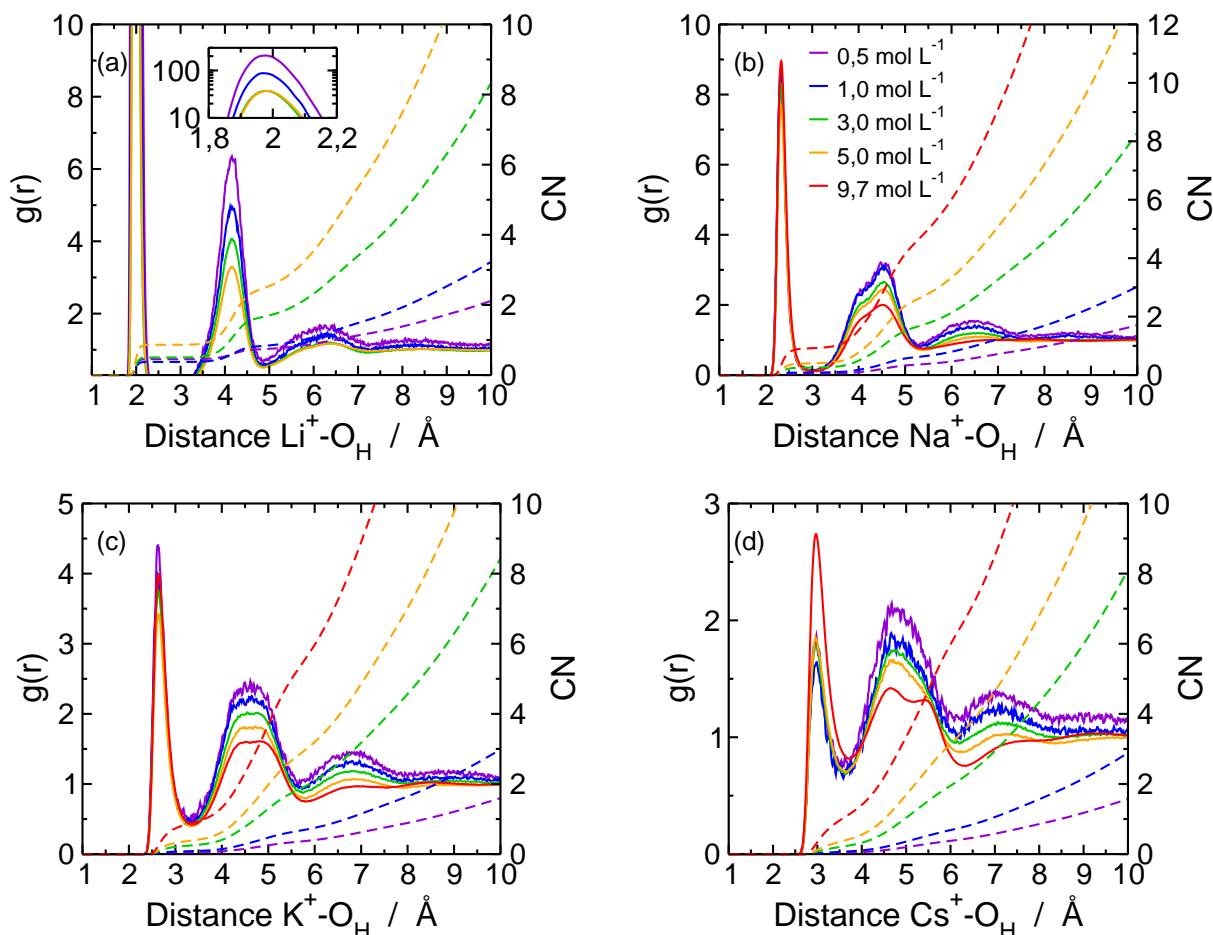


FIGURE 4.8 – Fonctions de Distribution Radiales (traits pleins) et nombres de coordination (pointillés) pour l'interaction (a) $\text{Li}^+\text{-OH}^-$, (b) $\text{Na}^+\text{-OH}^-$, (c) $\text{K}^+\text{-OH}^-$ et (d) $\text{Cs}^+\text{-OH}^-$ à différentes concentrations : 0,5 (violet), 1,0 (bleu), 3,0 (vert), 5,0 (orange) et 9,7 mol L^{-1} (rouge). O_H désigne l'atome d'oxygène de l'anion hydroxyde.

dans la première sphère de coordination de Li^+ a été calculé et les valeurs varient de 25 à 400 ps dans la littérature comme le rappelle Wilkins *et al.* qui a calculé un temps de résidence de 118 ps par simulation Ring Polymer Molecular Dynamics [180]³. On peut donc conclure que si le champ de force de Li^+ permet de représenter la structure de Li^+ en solution aqueuse, la dynamique est moins bien représentée. Pour les autres alcalins, le calcul des nombres de coordination a montré une probabilité de former des paires ioniques au contact similaire pour l'interaction $\text{M}^+\text{-OH}^-$ en passant de Na^+ à Cs^+ . Une tendance se dégage de l'analyse de l'interaction $\text{M}^+\text{-OH}^-$ pour la série des alcalins. Lorsque le cation est de petite taille donc très polarisant, l'anion hydroxyde va former préférentiellement une seule liaison H avec les molécules d'eau de la première sphère de coordination. La Figure 4.9 montre la configuration la plus probable pour l'anion hydroxyde en deuxième sphère de coordination des cations Li^+ (Fig. 4.9.a) et Cs^+ (Fig. 4.9.b). Lorsque la taille augmente, la probabilité de former une liaison H diminue contrairement à celle de former

3. Méthode prenant en compte des effets quantiques par DM permettant de calculer les fonctions de corrélations temporelles avec précision [181].

TABLE 4.5 – Propriétés structurales de l'interaction alcalin-hydroxyde en fonction de la concentration et de la nature de l'alcalin.

C (mol L ⁻¹)	0,5	1,0	3,0	5,0	9,7
d _{Li⁺-OH} ¹	1,98	1,98	1,98	1,98	-
CN _{Li⁺-OH} ¹	0,5	0,4	0,5	0,9	-
d _{Li⁺-OH} ²	4,16	4,16	4,16	4,16	-
CN _{Li⁺-OH} ²	0,3	0,4	1,1	1,6	-
d _{K⁺-OH} ¹	2,63	2,64	2,64	2,65	2,65
CN _{K⁺-OH} ¹	0,05	0,1	0,2	0,4	0,9
d _{K⁺-OH} ² ^(a)	4,6	4,5	4,5	4,6	4,6
CN _{K⁺-OH} ²	0,3	0,6	1,6	2,6	4,7
d _{Cs⁺-OH} ¹	2,96	2,96	2,96	2,96	2,98
CN _{Cs⁺-OH} ¹	0,05	0,1	0,2	0,4	1,1
d _{Cs⁺-OH} ²	4,72/5,24	4,77/5,24	4,75/5,25	4,72/5,25	4,67/5,42
CN _{Cs⁺-OH} ²	0,3	0,6	1,8	2,9	5,5

^(a) La forme du pic ne permet pas de donner une distance plus précise pour cette sphère de coordination

deux liaisons. Les molécules d'eau autour du cation Li⁺ sont très orientées et forme un tétraèdre autour de l'ion. Les anions OH⁻ ne peuvent donc pas former deux liaisons H avec les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation de Li⁺ et ainsi perturber la géométrie tétraédrique comme on peut le voir pour Cs⁺. Cela s'explique par le fait que le cation Cs⁺ est très polarisable, les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation sont peu orientées et vont pouvoir se réarranger plus facilement.

4.4 Diffusion de rayons X aux grands angles : comparaison de l'intensité théorique et expérimentale

Les conditions expérimentales sont identiques à celles décrites pour les solutions NaOH concentrées. Comme mentionné dans le Chapitre 3, les intensités expérimentales ont été obtenues de la façon suivante : les mesures WAXS utilisant le rayonnement synchrotron ($\lambda = 0,43493 \text{ \AA}$, $E = 28,506 \text{ keV}$) ont été effectuées sur la ligne de faisceau Cristal des installations françaises du Synchrotron Soleil. Le faisceau diffusé a été enregistré à l'aide d'un grand détecteur à balayage en ligne (345 mm de diamètre, de MAR Research) situé à 2041 mm de l'étage de l'échantillon. Un monocristal d'hexaboride de lanthane (LaB6) a été utilisé comme étalon du vecteur de diffusion. Les spectres sont réalisés sur une plage de valeurs de q allant de 0.37 à 13 \AA^{-1} . Les intensités de diffusion ont été exprimées par rapport à la magnitude du vecteur de diffusion $q = [(4\pi)/\lambda] \sin(\theta/2)$, où λ est la longueur d'onde du rayonnement incident et θ est l'angle de diffusion. La pré-analyse des données

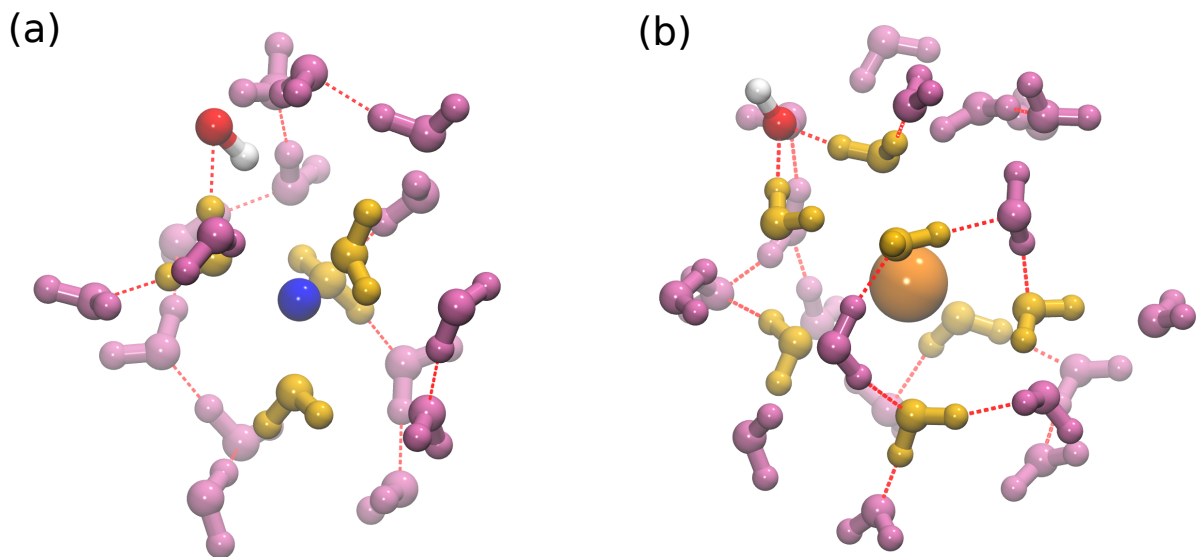


FIGURE 4.9 – Vues instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire des solutions aqueuses de (a) LiOH et (b) CsOH à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$. Le cation Li^+ est en bleu, le cation Cs^+ en orange, l’anion OH^- en rouge et blanc, les molécules d’eau de la première et deuxième sphère d’hydratation des cations sont respectivement en jaune et mauve.

a été réalisée à l’aide du logiciel FIT2D [160], en tenant compte du fond électronique du détecteur (le champ plat est homogène) et de la soustraction des cellules vides. Des capillaires en verre de 1,8 mm (pour les solutions de MOH et d’eau) ont été utilisés et le temps d’acquisition était de 60 s. Les expériences ont été réalisées par Dr. O. Diat et Dr. A. Poulesquen.

La Figure 4.10 représente les intensités du spectre de diffusion des rayons X aux grands angles WAXS. L’intensité totale a été calculée pour toutes les simulations à partir des fonctions de distribution radiales. Les intensités théoriques ont été calculées pour toutes les concentrations. La comparaison aux spectres expérimentaux a été faite pour les concentrations 1,0, 5,0 et $9,7 \text{ mol L}^{-1}$. Notons que pour les solutions d’hydroxyde de lithium, les données expérimentales ne sont pas disponibles.

Entre 1 et 4 \AA^{-1} , les intensités théoriques montrent un changement progressif de la structure de la solution avec la diminution de l’intensité du pic à 3 \AA^{-1} . Cela peut s’expliquer par l’effet du cation sur la structuration de l’eau dans son environnement proche. Pour les solutions de KOH, on retrouve un bon accord entre les structures expérimentales et théoriques pour des valeurs de q supérieures à 2 \AA^{-1} . Pour les valeurs inférieures à 2 \AA^{-1} , à partir de $5,0 \text{ mol L}^{-1}$, l’intensité théorique est plus élevée que la valeur expérimentale. Cela est dû à la pondération des facteurs de structure partiels $S_{\alpha\beta}(q)$. En effet, le facteur de forme atomique $f(q, \hbar\omega)$ où $\hbar\omega$ correspond à l’énergie du faisceau du rayon X, s’écrit

$$f(q, \hbar\omega) = f^0(q) + f'(\hbar\omega) + f''(\hbar\omega), \quad (4.1)$$

où $f^0(q)$ correspond à l’approximation sphérique utilisée dans le calcul, $f'(\hbar\omega)$ et $f''(\hbar\omega)$

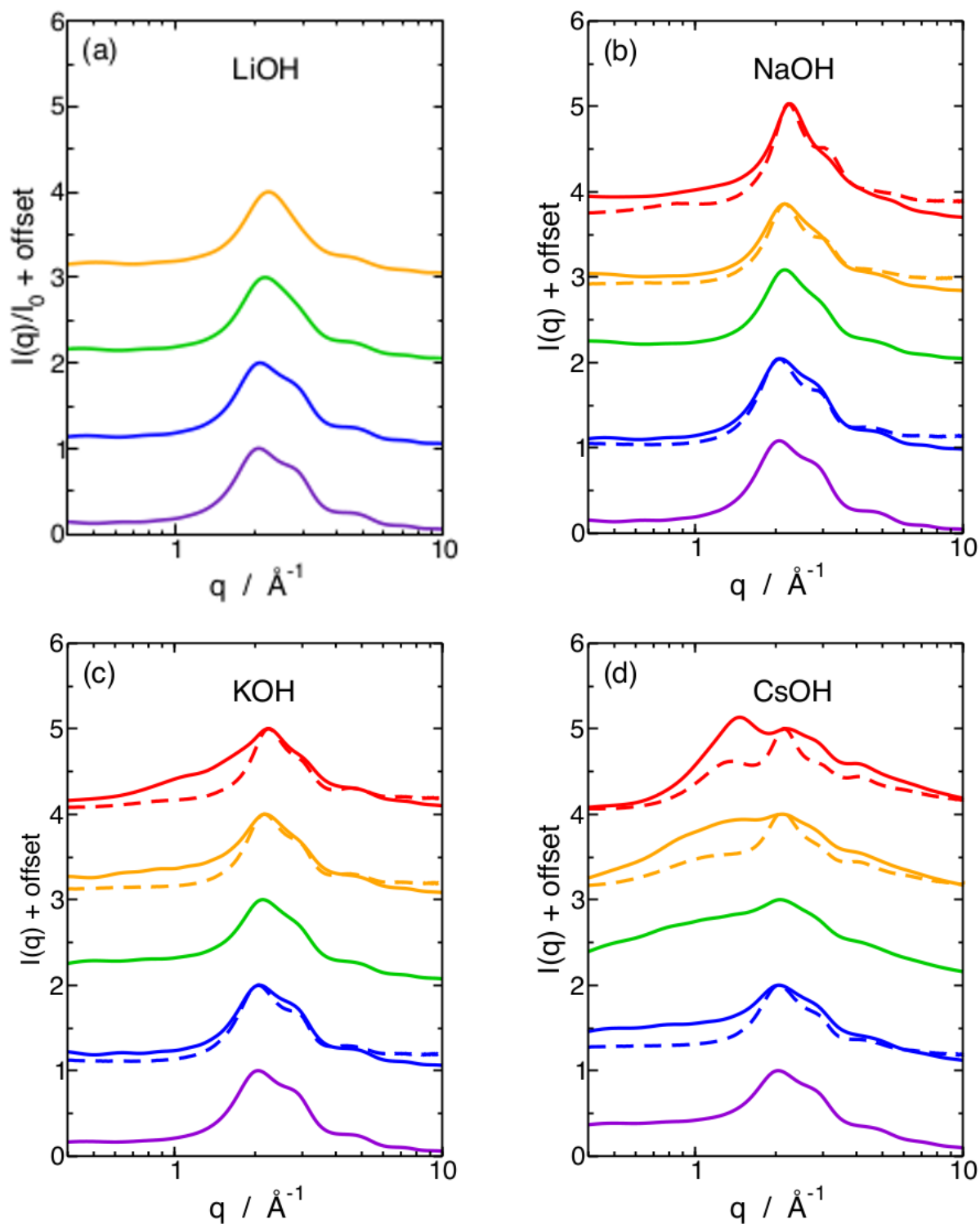


FIGURE 4.10 – Intensités WAXS théoriques (lignes) et expérimentales (pointillés) normalisées par rapport à l'intensité expérimentale (pour $q \approx 2 \text{ \AA}^{-1}$) pour les concentrations : 0,5 (violet), 1,0 (bleu), 3,0 (vert), 5,0 (orange) and 9,7 mol L⁻¹ (rouge).

correspondent respectivement aux parties réelle et imaginaire du terme de correction de la dispersion. Ces deux termes dépendent de l'énergie du faisceau et donc des conditions expérimentales. Le fait que le facteur de forme atomique $f(q)$ utilisé ici soit égal

à l'approximation sphérique sans la correction, entraîne pour les solutions de CsOH une importante surestimation du poids des interactions Cs-X (X= Cs, O et H). Cela se voit même à faible concentration (Fig. 4.10.d). Les interactions mettant en jeu Cs⁺ sont importantes sur le facteur de structure totale. Dans certains cas, cette forte contribution d'un élément, comme ici du Cs⁺, est intéressante lorsque l'on combine expériences et simulations Monte Carlo en utilisant le schéma Empirical Potential Structure Refinement (EPSR) [182, 183]. En effet, il est plus simple de différencier les contributions dues aux ions de celles du solvant. Dans ces méthodes, le processus est inverse puisque l'on cherche la structure théorique donnant le facteur de structure le plus proche de ceux expérimentaux obtenus par diffusion des neutrons et/ou des rayons X [184]. Ces facteurs $f(q, \hbar\omega)$ sont mesurables expérimentalement en faisant plusieurs expériences à différentes énergies de faisceau [90]. Pour nos données expérimentales, cela n'a pas été pris en compte. La Figure 4.10 montre qu'il est nécessaire de déterminer les facteurs de forme atomique expérimentaux pour les gros ions afin de ne pas surestimer l'intensité théorique en raison de l'absence de correction de la contribution des ions pour le facteur de forme atomique.

4.5 Propriétés thermodynamiques des solutions alcalines

4.5.1 Associations M⁺-OH⁻

L'analyse de la structure a montré des différences plus ou moins notables dans les propriétés structurales des solutions MOH en fonction de la concentration et de la nature de l'alcalin. Les propriétés thermodynamiques sont tout aussi importantes afin de caractériser le milieu et sont très utiles pour le génie des procédés. Des simulations de type Umbrella Sampling ont été effectuées afin de comprendre le processus d'association et de dissociation des paires M⁺-OH⁻. Les potentiels d'interaction M⁺-OH⁻ ont été calculés en phase aqueuse. Ces potentiels vont permettre notamment d'évaluer la constante d'association des paires d'ions et de calculer les coefficients osmotiques [150, 185]. Les simulations de dynamique moléculaire de type Umbrella Sampling ont été réalisées dans l'ensemble *NVT* à 298,15 K à l'aide du module SANDER 14 [78]. Les simulations biaisées, dont la coordonnée de réaction est la distance ion-ion, ont été réalisées pour des distances ion-ion allant de 2,0 à 12,0 Å avec un pas de 0,5 Å. La constante de force appliquée entre le cation M⁺ et l'oxygène de l'anion OH⁻ est de 2 kcal mol⁻¹Å⁻². La Figure 4.11 représente le potentiel McMillan-Mayer de chacune des paires M⁺-OH⁻.

Li⁺ Dans le cas de Li⁺ (Fig. 4.11), les minima du potentiel McMillan-Mayer correspondent bien aux distances des sphères de coordination observées sur les FDRs. La différence d'énergie entre la première et la seconde sphère de coordination est faible (0,9 $k_B T$). Par contre, la barrière d'énergie est importante entre ces deux sphères et est bien supé-

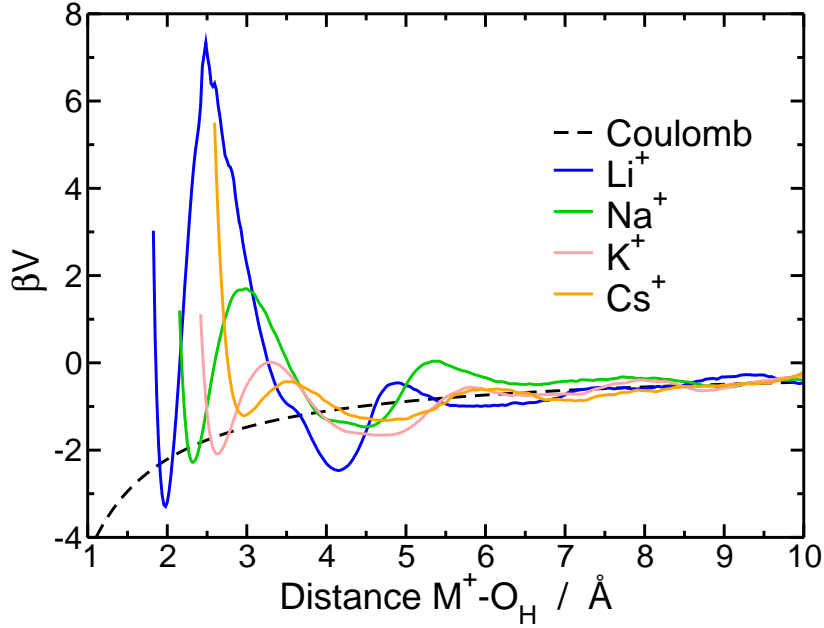


FIGURE 4.11 – Potentiels McMillan-Mayer $\text{Li}^+\text{-O}_\text{H}$ (bleu), $\text{Na}^+\text{-O}_\text{H}$ (vert), $\text{K}^+\text{-O}_\text{H}$ (rose) et (d) $\text{Cs}^+\text{-O}_\text{H}$ (orange). Les pointillés représentent le potentiel coulombien calculé avec la constante diélectrique du modèle d'eau POL3 [157] ($\epsilon_r = 126$), $\beta = 1/k_B T$.

rieure à l'agitation thermique. En effet, pour passer de la première à la seconde sphère de coordination il faut fournir une énergie d'environ $11 k_B T$. Cela explique en partie pourquoi le temps de vie de la paire LiOH est bien supérieur à celui des paires MOH pour les autres alcalins, on peut observer pour la seconde sphère de coordination deux minima à $3,5$ et $4,15 \text{ \AA}$, correspondant respectivement à la formation de deux ou une liaison(s) H avec les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation de Li^+ . On peut noter que la formation d'une seule liaison hydrogène est plus stable (environ $1 k_B T$ de différence). Au delà de 7 \AA , le potentiel McMillan-Mayer suit de plus en plus le potentiel coulombien. On remarque également que le passage de la troisième à la deuxième sphère de coordination est facile, la barrière d'énergie étant de $0,5 k_B T$. Le chemin inverse est, quant à lui, bien plus coûteux en énergie puisque la barrière est de $3 k_B T$.

K^+ Pour K^+ (Fig. 4.11), les minima sont aussi en accord avec les distances des sphères de coordination déterminées par l'analyse des FDRs. La différence d'énergie entre la première et la deuxième sphère de coordination est également faible, celle-ci étant de $0,5 k_B T$. Elle est plus faible que pour Li^+ et Na^+ et la barrière pour passer de la première à la seconde sphère de coordination est plus petite également ($2,1 k_B T$). En deuxième sphère de coordination, on retrouve quasiment un plateau pour les deux configurations de liaisons H détaillées précédemment. Le passage de la troisième à la deuxième sphère de coordination est plus facile que le chemin inverse. Cependant, la barrière correspondant au passage de la deuxième à la troisième sphère de coordination est de l'ordre de l'agitation thermique ($1 k_B T$). Enfin, le potentiel McMillan-Mayer suit relativement bien le potentiel coulombien

au delà de la troisième sphère de coordination.

Cs⁺ Pour Cs⁺ (Fig. 4.11), l'énergie de la première sphère de coordination est supérieure à l'électrostatique. La formation d'une CIP est donc moins favorable que l'électrostatique le prédit. La barrière d'énergie correspondant au passage de la première à la deuxième sphère de coordination est approximativement égale au chemin inverse. Pour autant, la deuxième sphère de coordination est plus stable thermodynamiquement. Le minimum de cette sphère correspond bien à la formation de deux liaisons H avec les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation de Cs⁺. Le passage de la deuxième à la troisième sphère de coordination, et inversement, est facile, la hauteur de la barrière dans les deux cas est inférieure à l'agitation thermique. Au-delà de la première sphère de coordination (4 Å), le potentiel McMillan-Mayer suit le potentiel coulombien.

En conclusion, les potentiels McMillan-Mayer M⁺-OH⁻ dans la série des alcalins ont montré de faibles différences d'énergie entre la première et la deuxième sphère de coordination. La barrière d'énergie entre la première et la deuxième sphère de coordination est grande pour l'interaction Li⁺-OH⁻ mais décroît rapidement avec la taille du cation alcalin. Pour Cs⁺, la formation d'une paire au contact est moins favorable que le prévoit le potentiel coulombien. Pour l'interaction M⁺-OH⁻ en seconde sphère de coordination, la tendance soulignée grâce aux FDRs se retrouve avec les potentiels de force moyenne calculés ici : plus le cation est petit, moins l'hydroxyde en seconde sphère de coordination aura tendance à former deux liaisons H avec les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation, traduisant ainsi une meilleure structuration des molécules d'eau autour du cation (une liaison pour Li⁺, contre deux pour Cs⁺).

A partir de ces potentiels McMillan-Mayer, nous avons calculé la constante d'association des paires M⁺-OH⁻ par la relation généralisée de Bjerrum.

$$K = \int_0^{r_{\max}} 4\pi r^2 \exp(\beta V^{\text{MM}}(r)) dr. \quad (4.2)$$

La Figure 4.12 représente les constantes d'association en fonction de la distance M⁺-O_H calculées pour Li⁺, Na⁺, K⁺ et Cs⁺. Tout d'abord, si l'on s'intéresse à l'association M⁺-OH⁻ en considérant les paires d'ion au contact (Fig. 4.13), on remarque que les constantes d'association sont similaires. Pour Li⁺ et Na⁺, les constantes d'association valent respectivement 0,12 et 0,10 L mol⁻¹, les constantes sont faibles. La constante d'association pour Li⁺ est du même ordre de grandeur que celle déterminée par mesure de conductivité (K_{exp.} = 0,97 à 25 °C) [186].

Pour K⁺ il est plus difficile de définir la valeur en première sphère de coordination, le plateau est moins bien défini. Si l'on prend la valeur de la constante au sommet de la barrière d'énergie entre la première et seconde sphère de coordination (3,35 Å ce qui correspond à la fin de la première sphère de coordination), la constante d'association vaut 0,20 L mol⁻¹.

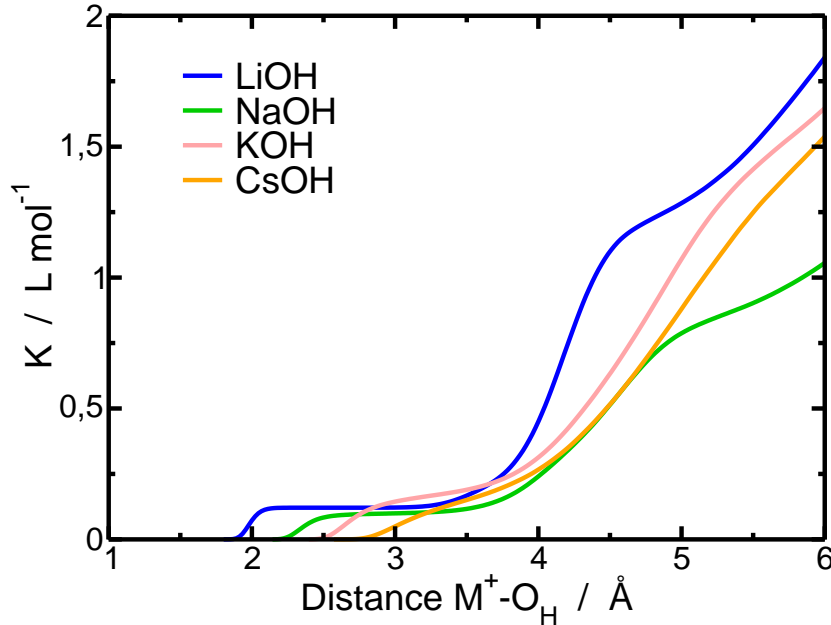


FIGURE 4.12 – Constantes d’association calculées en fonction de la distance M^+-OH^- pour les cations Li^+ (bleu), Na^+ (vert), K^+ (rose) et Cs^+ (orange).

Pour Cs^+ , il n’y a plus de plateau visible. En calculant la dérivée, on obtient une inflexion de la constante d’association en fonction de la distance entre 3,3 et 3,6 Å donnant une constante d’association de 0,15 $L mol^{-1}$. Les valeurs des constantes d’association obtenues sont très proches malgré des différences marquées dans l’interaction M^+-OH^- , notamment visibles sur les potentiels McMillan-Mayer et les FDRs. Cela s’explique par la faible différence d’énergie entre la première et la seconde sphère de coordination sur le potentiel McMillan-Mayer et des potentiels McMillan-Mayer qui suivent relativement le potentiel coulombien.

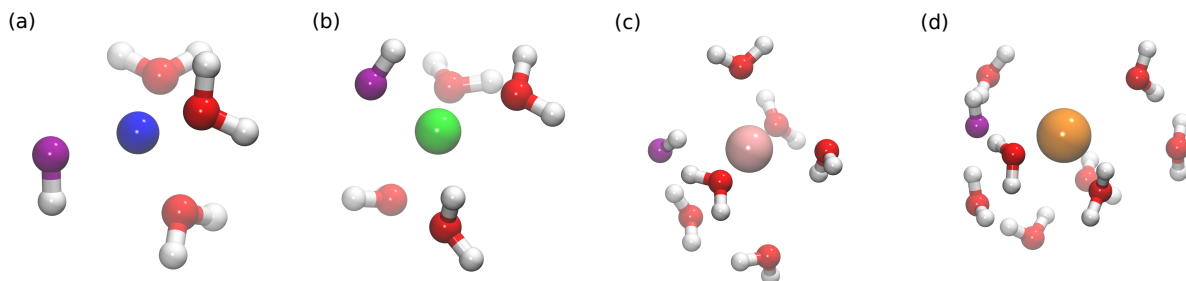


FIGURE 4.13 – Vues instantanées des paires ioniques au contact M^+-OH^- issues des simulations à $0,5 mol L^{-1}$ pour (a) $LiOH$, (b) $NaOH$, (c) KOH et (d) $CsOH$. Les cations de Li^+ à Cs^+ sont respectivement représentés en bleu, vert, rose et orange. Les atomes d’oxygène des molécules d’eau et de l’anion OH^- sont respectivement représenté en rouge et violet. Les atomes d’hydrogène sont en blanc.

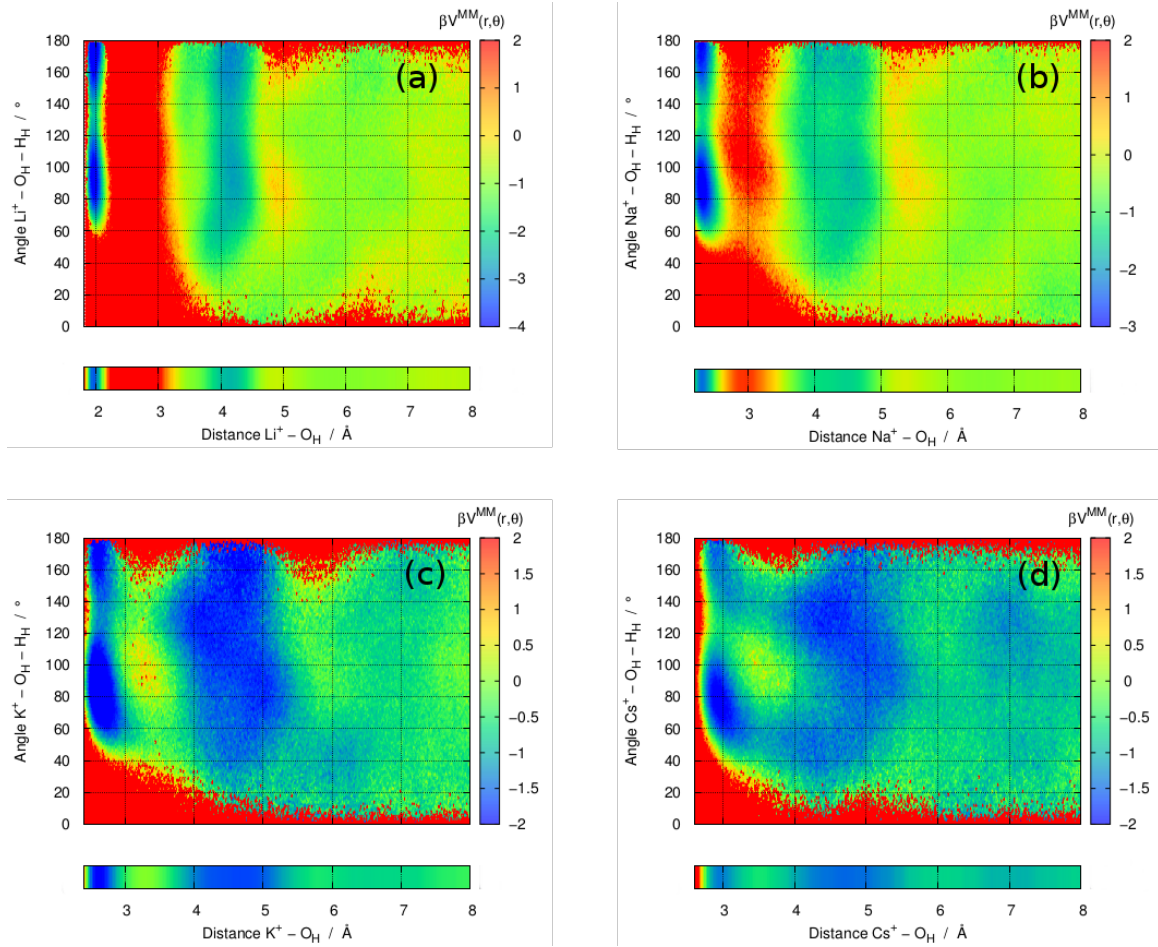


FIGURE 4.14 – Potentiels McMillan-Mayer en fonction de la distance et de l’angle $M^+ - \widehat{O_H - H_H}$ pour l’interaction (a) $Li^+ - O_H$, (b) $Na^+ - O_H$, (c) $K^+ - O_H$ et (d) $Cs^+ - O_H$ calculés avec la constante diélectrique du modèle d’eau POL3 [157] ($\epsilon_r = 126$), $\beta = 1/k_B T$. La bande de couleur sous les cartes correspond au potentiel $V^{MM}(r)$ (Fig. 4.11).

4.5.2 Dépendance angulaire de l’interaction $M^+ - OH^-$

A partir des probabilités de présence de l’anion hydroxide autour de l’alcalin en fonction de l’angle $M^+ - \widehat{O_H - H_H}$ et de la distance $M^+ - O_H$, nous avons calculé les potentiels McMillan-Mayer en fonction de la distance et de l’angle. L’intérêt est ici de confirmer les tendances observés jusqu’alors dans la série des alcalins et de déterminer si les angles préférentiels sont différents ou non en fonction de l’alcalin. La Figure 4.14 représente le potentiel McMillan-Mayer en fonction de l’angle $M^+ - \widehat{O_H - H_H}$ et de la distance $M^+ - O_H$ pour chacune des interactions $M^+ - OH^-$. L’analyse de ces cartes de potentiel permet de classer les alcalins en deux groupes : l’ion Li^+ et les autres alcalins de Na^+ à Cs^+ .

Pour Li^+ , on observe une barrière de potentiel très importante entre la première et seconde sphère de coordination. Aucun chemin de diffusion entre ces deux sphères de coordination n’est observée, contrairement à Na^+ . En seconde sphère de coordination, la

formation de deux liaisons H entre l'anion hydroxyde et les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation n'est pas favorable quel que soit l'angle $\widehat{\text{Li}^+ - \text{O}_\text{H} - \text{H}_\text{H}}$. Le passage de une à deux liaisons H se fait préférentiellement pour un angle autour de 60° . Au-delà de 5 \AA , le potentiel montre une surface relativement homogène et confirme bien que le potentiel suit le potentiel coulombien. On remarque que les configurations pour les angles 0 et 180° , ne que très rarement ou pas atteintes même à longue distance. Cela est dû à la statistique mais demanderait des temps de calcul bien plus longs.

Pour K^+ (Fig. 4.14.c) et Cs^+ (Fig. 4.14.d), les deux potentiels se ressemblent. Les positions préférentielles pour l'anion OH^- en première sphère de coordination correspondent à des angles se situant autour de 80 et 160° . On peut nettement voir des chemins de diffusion entre la première et la deuxième sphère de coordination pour des angles de 60 et 140° . Pour Cs^+ , on remarque une petite barrière en première sphère de coordination pour un angle de 120° . La barrière d'énergie entre la première et la deuxième sphère de coordination ne présente pas d'angle préférenciel pour lequel l'anion OH^- pourrait passer d'une sphère à l'autre car les énergies sont de l'ordre de $1 k_B T$ au maximum. Pour autant, les chemins de diffusion sont bien indentifiable pour ce cation. Au delà de 6 \AA , le potentiel est moins homogène en fonction de l'angle que pour les deux cations les plus petits. Pour autant, les différences d'énergie dans cette zone sont inférieures à $1 k_B T$.

Les potentiels en fonction de l'angle $\widehat{\text{M}^+ - \text{O}_\text{H} - \text{H}_\text{H}}$ et de la distance $\text{M}^+ - \text{OH}^-$ montrent plusieurs tendances dans la série des alcalins. Pour chacun des alcalins, on observe une paire ionique au contact formant un angle préférentiellement autour de 80 et 170° . Ces angles diminuent légèrement pour K^+ et Cs^+ . On peut voir également que l'augmentation de la taille de l'alcalin entraîne la formation de chemin de diffusion entre la première et la deuxième sphère de coordination. Les potentiels $V^{\text{MM}}(r, \theta)$ confirment bien, qu'au-delà de 6 \AA on peut considérer que l'interaction est principalement coulombienne.

4.5.3 Coefficients osmotiques

Pour aller vers un modèle macroscopique, les potentiels McMillan-Mayer des autres interactions ions-ions ont aussi été calculés afin de paramétrer les simulations Monte Carlo. Cela permet de développer un modèle mésoscopique à partir d'une approche moléculaire. Ce modèle pourrait trouver des applications en génie chimique pour prédire les grandeurs thermodynamiques dans des procédés impliquant ces solutions. Pour cela, des simulations Umbrella Sampling ont été effectuées en faisant varier la distance $\text{M}^+ - \text{M}^+$ et $\text{O}_\text{H} - \text{O}_\text{H}$ entre 2 et 12 \AA avec un pas de $0,5 \text{ \AA}$ et en appliquant une constante de force de $2 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$. Les boîtes de simulation contiennent 2 ions solvatés dans 1400 molécules d'eau. La méthodologie est identique à celle des autres calculs de potentiels McMillan-Mayer. La Figure 4.15 représente les potentiels McMillan-Mayer cation-cation pour chacun des alcalins et hydroxyde-hydroxyde en fonction de la distance.

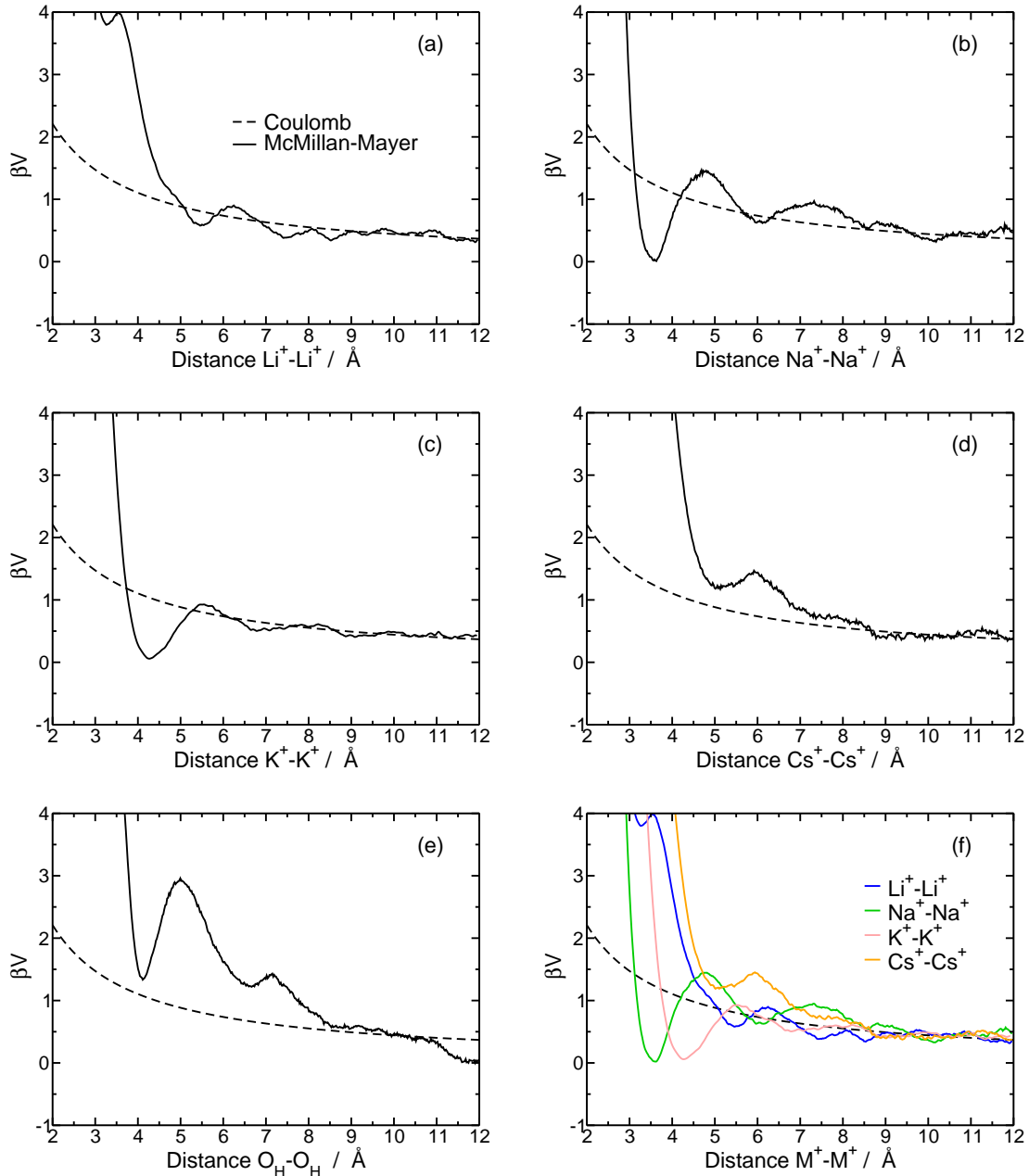


FIGURE 4.15 – Potentiels McMillan-Mayer calculés avec la constante diélectrique du modèle d'eau POL3 ($\epsilon_r = 126$ [157]) pour les interactions (a) Li^+-Li^+ , (b) Na^+-Na^+ , (c) K^+-K^+ et (d) Cs^+-Cs^+ et (e) OH^--OH^- . La figure (f) regroupe tous les potentiels M^+-M^+ .

Pour Li^+ (Fig. 4.15.a), l'interaction en première sphère de coordination est très défavorable, celle-ci est de l'ordre de $4 k_B T$ et plus. On observe une grande barrière de potentiel entre la première et la deuxième sphère de coordination. Les énergies de la deuxième et troisième sphère de coordination sont légèrement inférieures au potentiel coulombien. Au-delà de 5 \AA , le potentiel McMillan-Mayer suit le potentiel coulombien. Pour Na^+-Na^+ (Fig. 4.15.b) et K^+-K^+ (Fig. 4.15.c), l'interaction en première sphère de coordination est stable pour l'alcalin. Le potentiel McMillan-Mayer suit le potentiel coulombien. De plus,

les oscillations sont moins importantes lorsque la taille du cation augmente. Pour Cs^+ (Fig. 4.15.d), le potentiel est légèrement supérieur au potentiel coulombien. On peut voir que le potentiel MacMillan est très proche du potentiel coulombien pour l'interaction en deuxième sphère de coordination. Au-delà de 7 Å, le potentiel McMillan-Mayer suit le potentiel coulombien.

Ces potentiels McMillan-Mayer ont été également calculé par Molina *et al.* [185] à partir d'un autre modèle. On observe un bon accord avec ces derniers, les différences étant dues au fait que nous utilisons des champs de force différents, notamment polarisables. Nos potentiels oscillent moins à courte distance que ceux calculés par Molina. De petites différences sont notables au niveau des différences d'énergie entre le potentiel coulombien et les minima du potentiel. Cela peut s'expliquer par le fait que les deux potentiels ont été calculés avec des modèles d'eau différents, et donc avec des constantes diélectriques différentes. En effet, dans notre étude, nous avons utilisé $\epsilon_r = 126$, la constante diélectrique correspondant au modèle rigide d'eau POL3 [157]. Molina *et al.* a utilisé le modèle d'eau SPC/E avec une constante diélectrique $\epsilon_r = 72$ [185].

L'interaction entre deux OH^- a également été calculée (Fig. 4.15.e). Le potentiel McMillan-Mayer montre que l'interaction n'est favorable ni en première ni en deuxième sphères de coordination car les minima sont plus énergétiques que le potentiel coulombien. C'est au-delà de 8 Å, pour une interaction en troisième sphère de coordination, que le potentiel McMillan-Mayer suit le potentiel coulombien.

Grâce à ces potentiels McMillan-Mayer, nous pouvons déterminer les coefficients osmotiques des solutions d'hydroxyde d'alcalin en fonction de la nature de l'alcalin grâce à des simulations Monte Carlo en solvant continue. Pour cela, nous avons utilisé la méthode développée par J. Molina *et al.* [185]. Celle-ci a notamment été utilisée pour déterminer le coefficient osmotique d'électrolyte simple 1-1 [185, 187] ou encore de solutions de UO_2Cl_2 [150].

Les boîtes de simulations Monte Carlo contiennent chacune 108 sels MOH. La température est fixée à 298,15 K. Pour que les simulations Monte Carlo soient cohérentes avec le modèle d'eau utilisé pour les simulations de DM, nous avons utilisé la constante diélectrique du modèle POL3 ($\epsilon_r = 126$ [157]). Nguyen *et al.* [150] avait montré que prendre la constante de l'eau ($\epsilon_r = 78,4$) n'améliorait pas la précision de la méthode pour l'électrolyte UO_2Cl_2 dans le cas des solutions concentrées. Le cut-off des interactions est fixé à 16 Å. Les simulations ont été équilibrées pendant 500000 pas puis une simulation de 10000 pas a été lancée. La Figure 4.16 montre les coefficients osmotiques obtenus à partir des simulations Monte Carlo pour différentes concentrations en sels. Ils ne sont pas en accord avec les expériences. Les valeurs sont surestimées et la tendance expérimentale dans la série des alcalins n'est pas retrouvée. Cela s'explique par le nombre de paires ioniques $\text{M}^+\text{-OH}^-$ sous-estimé dans les simulations Monte Carlo. En effet, il est surprenant que le coefficient osmotique théorique pour CsOH soit plus petit que pour NaOH . D'après les potentiels McMillan-Mayer de l'interaction $\text{M}^+\text{-OH}^-$ (Fig. 4.11), on peut voir que la bar-

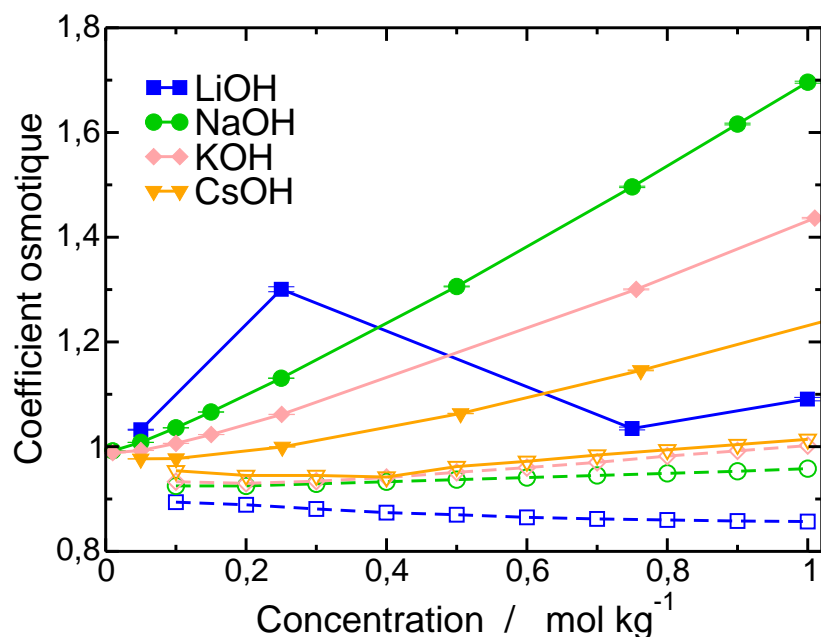


FIGURE 4.16 – Coefficients osmotiques calculés par simulations Monte Carlo à partir des potentiels McMillan-Mayer pour les solutions LiOH (bleu), NaOH (vert), KOH (rose) et CsOH (orange) entre 0,1 et 1,0 mol L⁻¹. Les coefficients calculés théoriquement sont représentés par des symboles pleins et les points expérimentaux par des symboles vides. Les lignes (pleines et pointillées) sont des guides pour l’oeil.

rière de potentiel entre la première et la deuxième sphère de coordination est importante et diminue lorsque la taille du cation augmente. C’est lorsque cette barrière de potentiel diminue que le coefficient osmotique diminue. Pour LiOH, dans certains cas, on forme des paires ioniques comme, par exemple, à 0,05, 0,75 et 1,0 mol L⁻¹, même si la probabilité est sous-estimée. Par contre, à 0,25 mol L⁻¹, les OH⁻ n’ont pas passé la barrière de potentiel ce qui explique la haute valeur du coefficient osmotique. Cela se confirme en traçant les FDRs obtenues par simulations Monte Carlo (Fig. 4.17). La probabilité de former des paires ioniques est bien plus faible pour les simulations Monte Carlo que pour les simulations de dynamique moléculaire. Cela explique l’écart entre les coefficients osmotiques théoriques et expérimentaux. Comme nous l’avons vu précédemment, les cations et les anions présents en solution sont très hydratés. Pour cette raison, il est difficile pour les ions de passer la barrière de potentiel. Un des moyens d’y parvenir serait d’augmenter la distance du déplacement des particules entre chaque tirage et d’augmenter le nombre d’échantillonnage. Il est à noter que les solutions LiOH sont les plus difficiles à simuler car, comme le montre la courbe du coefficient osmotique, la statistique n’est pas suffisante. On peut aussi utiliser l’équation intégrale HNC [59].

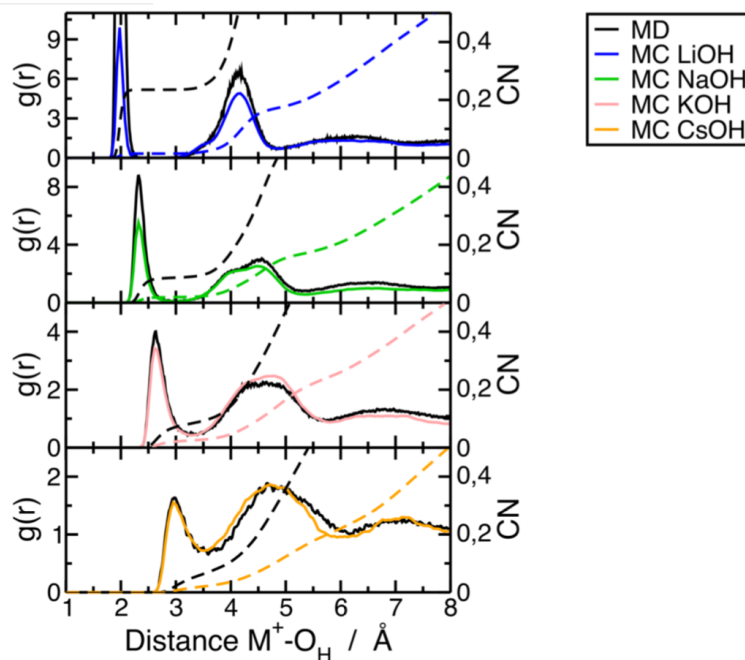


FIGURE 4.17 – Fonctions de distribution radiales (traits pleins) et nombre de coordination (traits pointillés) de l’interaction M^+-OH^- à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$ pour chacun des alcalins. Les simulations de dynamique moléculaire sont représentés en noir et les simulations Monte Carlo en couleur.

4.6 Conclusion

Cette étude en fonction de la nature de l’alcalin ainsi que la concentration a mis en évidence des différences structurales, dynamiques et thermodynamiques. Les résultats ont montré que les propriétés des solutions MOH sont très différentes avec le lithium. Les FDRs ont montré une forte hydratation des deux ions et a permis de voir néanmoins une probabilité de former des paires au contact Li^+-OH^- non négligeable, même à faible concentration. L’estimation du temps de résidence des molécules d’eau dans la première sphère d’hydratation de Li^+ indique que le champ de force de Li^+ représente mal les propriétés dynamiques de l’ion. Le temps de vie élevé des paires au contact ioniques Li^+-OH^- (et supérieur à plusieurs nanosecondes). Malgré cette forte association observée, le calcul du potentiel McMillan-Mayer a permis de calculer une constante d’association Li^+-OH^- relativement faible, ceci étant dû au large domaine interdit entre 2 et 3,5 Å.

Pour les solutions de NaOH à CsOH, l’évolution des propriétés structurales est en accord avec la prédiction suivant la série de Hofmeister. Plus la taille du cation augmente, moins l’interaction entre les ions est structurée. Il est à noter que les CNs évoluent de façon très similaire en première sphère de coordination pour toutes les interactions ions-ions. Pour l’interaction $OH^- - OH^-$, la nature du cation n’a pas d’effet excepté pour LiOH. Les potentiels McMillan-Mayer ont montré que plus la taille du cation augmentait moins la formation d’une paire ionique au contact était favorable. Pour autant, la barrière entre

les deux premières sphères de coordination est d'autant plus petite que la taille du cation augmente. Au-delà de 6 Å, les potentiels McMillan-Mayer suivent le potentiel coulombien. Les constantes d'association calculées pour l'interaction M^+-OH^- sont faibles quel que soit l'alcalin, et elles sont en accord avec les résultats expérimentaux.

La dépendance angulaire sur les potentiels McMillan-Mayer $V^{MM}(r, \theta)$ a également montré que lorsque la taille du cation augmentait, l'anion hydroxyde diffusait entre la première et seconde sphère de coordination par des chemins préférentiels. Cela est en accord avec les FDRs M^+-O_H où les deux premières sphères de coordination sont moins bien définies en allant Li^+ à Cs^+ . Les angles préférentiels $M^+ - \widehat{O_H} - H_H$ en première sphère de coordination sont autour de $80-90^\circ$ et $160-180^\circ$.

Finalement, les coefficients osmotiques ont été déterminés par simulations Monte Carlo grâce aux potentiels McMillan-Mayer obtenus par dynamique moléculaire. La comparaison des coefficients osmotiques aux expériences montre que les résultats théoriques sont surestimés. Cela est dû à la faible formation de paires ioniques au contact dans les simulations Monte Carlo. Le potentiel n'est pas assez attractif. Les paramètres des simulations devront être vérifiés afin de savoir si la surestimation est dû aux champs de force choisis pour le calcul des potentiels McMillan-Mayer ou à la mauvaise statistique des simulations Monte Carlo. Malgré ces limitations, le modèle proposé ici permet de prendre en compte l'effet de la nature de l'alcalin dans les solutions d'hydroxyde et il pourra ensuite être utilisé afin de décrire les solutions plus complexes de géopolymères.

Chapitre 5

Solutions silicatées : développement du modèle

5.1 Introduction

Il existe de nombreux champs de force classiques pour simuler des structures contenant des silicates telles que des argiles [53] ou des verres [188] ou bien des phases cimentaires [189], mais très peu voire un seul pour les oligomères solubles [57]. Les solutions d'oligomères de silicate ou gels sont plutôt étudiés par dynamique moléculaire à cause de la réactivité de ces solutions. Les études ont surtout été focalisées sur la compréhension de l'oligomérisation au niveau de l'évolution de la connectivité des silicates ou des aluminates grâce à la dynamique moléculaire réactive [55, 189, 190]. Les champs de force classiques sont privilégiés dans l'étude de l'interaction entre une interface solide et une solution [191, 192], mais ce travail est balbutiant pour les géopolymères.

Pour autant, pour aller plus loin dans la compréhension des interactions entre les ions à l'équilibre, la dynamique moléculaire classique est une méthode de choix. Dans cette partie, les paramètres du champ de force « universel » que nous avons développé pour simuler les silicates sont décrits. Les propriétés d'hydratation d'un fragment neutre et d'un fragment ionique ont été étudiées au travers des monomères $\text{Si}(\text{OH})_4$ et $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$. Par la suite, une étude paramétrique des solutions concentrées de solutions alcalines de monomères ou de dimères puis des mélanges est présentée en faisant varier la spéciation, la charge sur les silicates, la nature de l'alcalin ainsi que la connectivité des silicates. Le but est de mieux comprendre les interactions entre les ions dans ces solutions d'électrolytes complexes pour aller progressivement vers la modélisation de solutions expérimentales réelles.

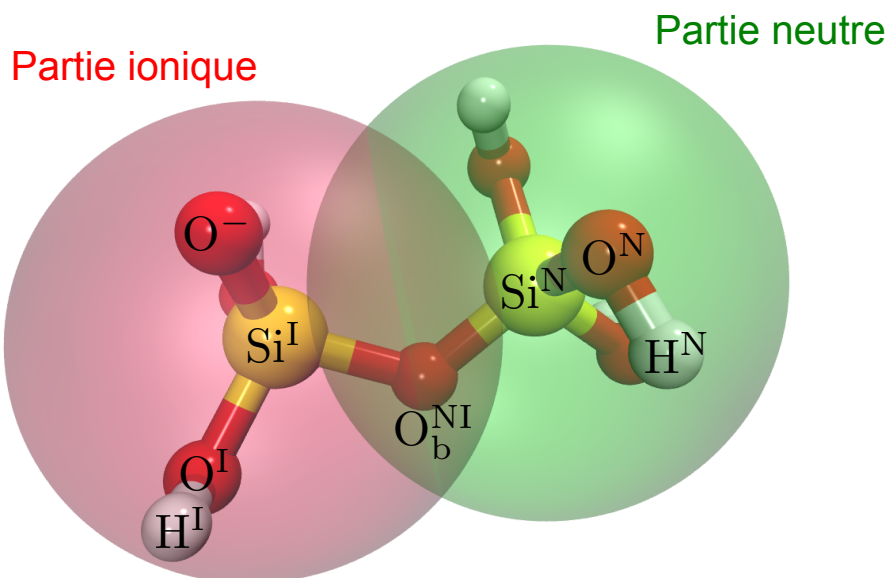


FIGURE 5.1 – Schéma représentant chaque type d'atome du champ de force « universel » pour les silicate développé.

5.2 Détermination des paramètres

Le modèle présenté ici a été développé à partir du modèle de Jorge *et al* [57]. Ce champ de force pour des oligomères de silicates a été notamment utilisé pour simuler des phénomènes de micellisation ainsi que des bio-silicates [57, 193, 194]. Initialement, Peirera *et al.* [28] a développé un champ de force pour les silicates neutres solubles basé sur les calculs *ab initio* de Hill et Sauer [195]. Les auteurs ont simulé des solutions concentrées d'orthosilicate de tétraméthyle (TMOS) et d'orthosilicate de tétraéthyle (TEOS) contenant du méthanol ou éthanol avant ajout de HCl pour enclencher la condensation. Leur champ de force a été validé par comparaison à des données expérimentales, telles que les densités et l'enthalpie de vaporisation, les coefficients de diffusion des espèces pour des alcoxydes de silice purs et liquides à plusieurs températures et pressions [196]. Par la suite, Jorge *et al.* a repris ce potentiel et l'a étendu pour en faire un modèle « universel » pour simuler les espèces anioniques. Ils ont effectué des calculs de DFT (Density Functionnal Theory) [197] sur un grand échantillon de silicates pour déterminer de nouvelles charges atomiques partielles et ont déterminé de nouvelles distances intramoléculaires plus précises. Afin de généraliser le champ de force des silicates, Jorge *et al.* a défini dix types d'atomes (Fig. 5.1) :

- un atome de silicium appartenant à un fragment neutre (Si^N),
- un silicium appartenant à un fragment anionique (Si^I),
- un oxygène d'un groupe hydroxyle appartenant à un fragment neutre (O^N) et à un

TABLE 5.1 – Charges atomiques partielles obtenues par la méthode RESP pour les six structures du trimères linéaires de silicates.

Atome	Si ^N -Si ^N -Si ^N	Si ^N -Si ^I -Si ^N	Si ^N Si ^N Si ^I	Si ^I -Si ^N -Si ^I	Si ^N -Si ^I -Si ^I	Si ^I -Si ^I -Si ^I
Si ^N	1,401/1,386	1,424	1,772/1,413	1,633	1,544	-
Si ^I	-	1,317	1,404	1,579	1,483/1,398	1,397/1,516
O ^N	-0,814/-0,804	-0,793	-0,841/-0,774	-0,910	-0,853	-
O _b ^{NN}	-0,669	-	-0,723	-	-	-
O _b ^{IN}	-	-0,735	-0,787	-0,877	-0,852	-
O _b ^{II}	-	-	-	-	-0,850	-0,813
O ^I	-	-0,828	-0,870	-0,853	-0,879/-0,853	-0,907/-0,909
O ⁻	-	-0,991	-0,999	-1,094	-1,028	-1,056/-1,113
H ^N	0,456/0,451	0,411	0,454/0,408	0,461	0,418	-
H ^I	-	0,418	0,420	0,366	0,412/0,415	0,406/0,405

La première valeur correspond au fragment central et la seconde au fragment terminal

fragment anionique (O^I),

- un hydrogène hydroxyle dans un fragment neutre (H^N) et dans un fragment anionique (H^I),
- un atome d'oxygène chargé négativement dans un fragment anionique (O⁻),
- un atome d'oxygène pontant reliant deux fragments neutres (O_b^{NN}), un fragment neutre et un fragment anionique (O_b^{NI}) ou deux fragments anioniques (O_b^{II}).

Les constantes de rigidité des angles intramoléculaires, les paramètres de torsion et les paramètres 12-6 Lennard-Jones sont ceux définis par Pereira *et al.* [28]. Les distances et les angles intramoléculaires ont été légèrement modifiés par Jorge *et al.* [57]. A partir de ce champ de force non polarisable, nous avons développé une version polarisable. Du fait de l'ajout de la polarisation, nous avons choisi de recalculer les charges partielles atomiques.

Les charges atomiques partielles ont été calculées en utilisant la procédure « Restricted Electrostatic Potential » (RESP) développée par de Bayly *et al.* [198]. Celle-ci est implémentée dans la suite AmberTools 13. L'optimisation de la géométrie et les calculs de charge nécessaires pour la procédure RESP ont été réalisés grâce à Gaussian03 [199]. La base de calcul 6-31G(d) a été employée. Pour déterminer les nouvelles charges atomiques partielles, le choix a été de se concentrer sur les trimères linéaires de silicates. Notons que notre modèle ne permet pas de modéliser des oligomères contenant des fragment chargés supérieur à -1. Dans le cas contraire, la charge totale serait non entière. Pour ces solutions contenant des sites SiO₄ chargé -2 et plus (à des pH au-delà de 13 [35]), il serait nécessaire de définir de nouveaux types d'atomes. Chacune des structures des six trimères a été optimisée puis la procédure RESP a été appliquée sur les six trimères. Le Tableau 5.1 donne les valeurs des charges atomiques partielles obtenues par la méthode RESP pour six trimères : Si₃O₁₀H₈, Si₃O₁₀H₅³⁻ et les deux isomères Si₃O₁₀H₇⁻ et Si₃O₁₀H₆²⁻. Ce choix de trimères a été motivé par le fait qu'ils permettent, en première approximation, de prendre en compte l'effet des groupements voisins. Evidemment, le modèle ne prend pas en compte l'effet de géométrie cyclique fermée (*i.e.*, cycle de trois atomes de silicium),

TABLE 5.2 – Paramètres du modèle polarisable des oligomères de silicates utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire.

Atome	$\epsilon^{(a)}$ (kcal mol ⁻¹)	$\sigma^{(a)}$ (Å)	q (e)	$\alpha^{(b)}$ (Å ³)
Si ^N	0,0951	4,435	1.304	0,3672
Si ^I	0,0951	4,435	1.103	0,3672
O ^N	0,1592	3,462	-0.716	0,1350
O ^I	0,1592	3,462	-0.744	0,1350
O _b ^{NN}	0,1623	3,451	-0,652	0,1350
O _b ^{NI}	0,1623	3,451	-0,724	0,1350
O _b ^{II}	0,1623	3,451	-0,796	0,1350
O ⁻	0,1592	3,462	-0,909	0,1350
H ^N	0,9890	2,354	0,309	0,1510
H ^I	0,9890	2,354	0,346	0,1510

^(a) *Issus de la Ref. [57].*

^(b) *Issus de la Ref. [201] pour les atomes d'oxygène et d'hydrogène et de la Ref. [202] pour les atomes de silicium*

notamment visible en RMN du silicium 29. Cependant, dans les conditions de notre étude, les concentrations alcalines des solutions considérées ne permettent pas d'avoir un grand nombre de cycles car la basicité est trop faible (pH autour de 12). Les six trimères utilisés pour le paramétrage permettent donc de bien tenir compte de toutes les possibilités de déprotoner ou non les trois sites. Les résultats montrent qu'il est difficile d'obtenir des tendances claires pour les charges partielles, celles-ci dépendant de l'environnement proche.

Pour déterminer les nouvelles charges atomiques partielles, une minimisation a été effectuée pour que les nouvelles valeurs soient le plus proches possibles des valeurs du Tableau 5.1 pour chaque type d'atome. Ensuite, un facteur 0,8 a été appliqué sur les charges atomiques partielles des atomes de silicium et de l'oxygène, car la procédure RESP surestime les charges atomiques partielles, comme cela se fait généralement [200]. Notons qu'en fixant la charge atomique partielle d'un atome, les valeurs des autres seront contraintes par celle-ci car le modèle se veut général. Il a donc été choisi d'ajuster en premier les atomes d'oxygène terminaux, puis les atomes de silicium et d'hydrogène et enfin les atomes oxygènes pontants. Le Tableau 5.2 donne les paramètres 12-6 LJ, les charges partielles ainsi que les polarisabilités atomiques pour les dix types d'atome définis. Les paramètres intramoléculaires des silicates sont inchangés par rapport à ceux de Jorge *et al.* [57]. Les polarisabilités atomiques prises pour les atomes Si [202], O [201] et H [201] ont été calculées par les auteurs en suivant le modèle généralisé de Thole. Les paramètres de torsions ont été ajustés directement sur ceux de Hill et Sauer [195] car ils sont à l'origine des paramètres du modèle.

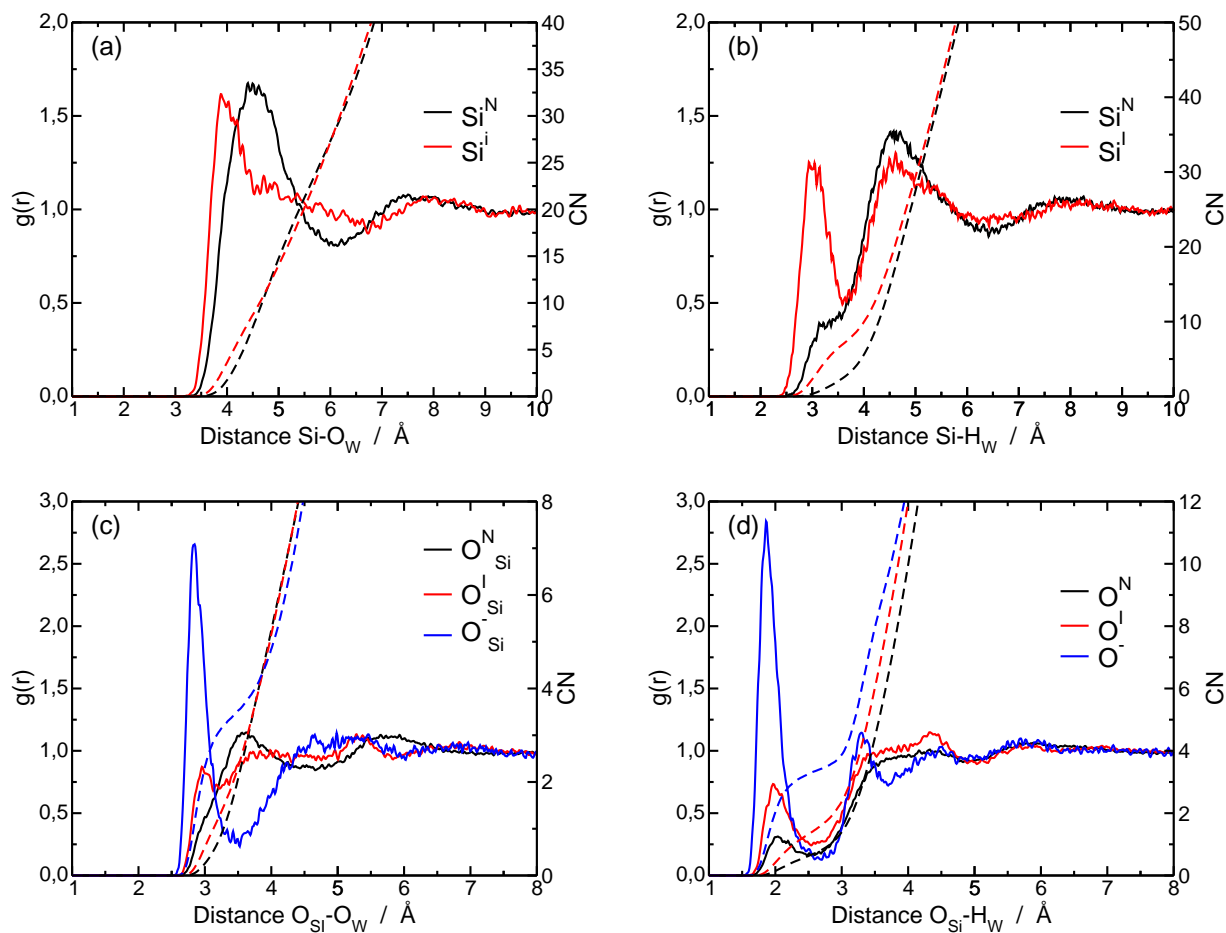


FIGURE 5.2 – Fonctions de distribution radiales (trait plein) et nombres de coordination (pointillé) de l'interaction (a) Si-O_W, (b) Si-H_W, (c) O_{Si}-O_W et (d) O_{Si}-H_W pour les monomères Si(OH)₄ et SiO(OH)₃⁻. Les indices correspondent aux types d'atomes décrit dans le Tableau 5.2.

5.2.1 Validation du modèle : cas des Si(OH)₄ et SiO(OH)₃⁻

Les propriétés d'hydratation des silicates neutres et anioniques ont été déterminées à dilution infinie. Deux simulations contenant 1000 molécules d'eau et un monomère Si(OH)₄ et SiO(OH)₃⁻ ont été réalisées. La Figure 5.2 représente les fonctions de distribution radiales (FDRs) entre les atomes de silicium et d'oxygène des silicates et les atomes d'oxygène/hydrogène des molécules d'eau pour les monomères Si(OH)₄ et SiO(OH)₃⁻.

La Figure 5.2.a montre les FDRs Si-O_W pour les deux types d'atomes de silicium (Si^N et Si^I). Pour l'atome Si^N, les première et deuxième sphères d'hydratation sont respectivement à 4,5 et 7,5 Å. La première sphère d'hydratation est large. Le monomère neutre ne structure que très peu le solvant environnant. La première sphère de coordination contient 29 molécules d'eau, ce qui est important et s'explique par la faible structuration. Pour l'atome Si^I, la FDR présente deux pics à 3,9 et 8,1 Å correspondant respectivement à la première et à la deuxième sphère de coordination. On peut voir un épaulement à 4,5 Å, cette distance étant similaire à celle de la première sphère de coordination pour

Si^N. Les positions à 3,9 et 4,5 Å sont dues respectivement aux atomes d'oxygène déprotonés et protonés. Ces distances pour la première sphère de coordination sont similaires aux distances calculées par Trinh *et al.* par simulations de dynamique moléculaire Car-Parrinello sur la dimérisation entre un monomère Si(OH)₄ et un monomère SiO(OH)₃⁻ [31], ou celles de Jing *et al.* qui ont étudié les étapes initiales de la synthèse de zéolithes (pour des solutions bien plus concentrées) par simulations de type « replica exchange reactive molecular » [51]. Cette faible structuration a également été observée par simulations de dynamique moléculaire réactive d'une des phases présente dans les ciments appelé Silicate Calcium Hydrate (CSH) avec une distance Si-O en première sphère de coordination autour de 4,0 Å [48, 203].

La Figure 5.2.b montre les FDRs Si-H_W pour les deux types d'atomes de silicium (Si^N et Si^I). Pour l'atome Si^N, la FDR montre deux pics à 4,6 et 7,8 Å correspondant respectivement à la première et deuxième sphère de coordination. On peut voir un épaulement à 3,1 Å très peu marqué pour le monomère neutre correspondant à un nombre de coordination d'environ 3. Pour autant, l'intensité du pic est bien supérieure lorsque le monomère devient chargé négativement. Pour l'atome Si^I, on observe trois pics à 3,0, 4,6 et 7,9 Å. Le nombre de coordination du premier pic est de 7,6. Les distances des pics en première sphère de coordination sont légèrement inférieures lorsque le monomère est chargé.

Les Figures 5.2.c et d montrent respectivement les FDRs O_{Si}-O_W et O_{Si}-H_W, c'est-à-dire les FDRs entre les atomes d'oxygène des silicates et les atomes O et H des molécules d'eau. Elles montrent que l'atome d'oxygène déprotoné structure plus la phase aqueuse. Pour le monomère neutre, la FDR O_{Si}^N-O_W présente deux pics correspondant à la première et seconde sphère de coordination. Le premier pic est très large, avec une valeur d'équilibre à 3,57 Å. Un épaulement à 3 Å est visible mais peu marqué. La deuxième sphère de coordination (5,6 Å) est tout aussi large. Ces distances O-O sont différentes de celles déterminées dans l'eau pure (2,8-2,88 et 4,4 Å pour la première et seconde sphère de coordination pour l'eau pure POL3). Pour le monomère déprotoné, les deux types d'atome O⁻ et O^I structurent les molécules d'eau environnantes différemment. En effet, pour l'atome d'oxygène déprotoné, on observe deux pics à 2,84 et 4,7 Å et l'intensité entre les pics retombe presque à zéro. Pour l'atome d'oxygène O^I, on observe deux pics peu définis à 2,97 Å et vers 5 Å. Ces différences expliquent la forme de la FDR Si^I-O_W.

Pour l'interaction O_{Si}-H_W (Fig. 5.2.d), les FDRs pour les trois types d'atomes montrent des tendances en fonction de la charge partielle des atomes d'oxygène des groupements hydroxyles. Plus la charge atomique partielle des atomes d'oxygène terminaux est élevée, plus la distance du premier pic de coordination Si^I-O_W est petite. En effet, les distances sont de 2,00 Å pour O^N et O^I et 1,86 Å pour O⁻. De plus, la structuration de l'interaction augmente avec la charge partielle atomique. Le nombre de coordination indique que plus la charge atomique partielle des atomes d'oxygène terminaux est élevée, plus le nombre de liaisons H est élevé. Pour O^N, O^I et O⁻ on obtient respectivement 0,6, 1,3 et 3,3 liaisons H.

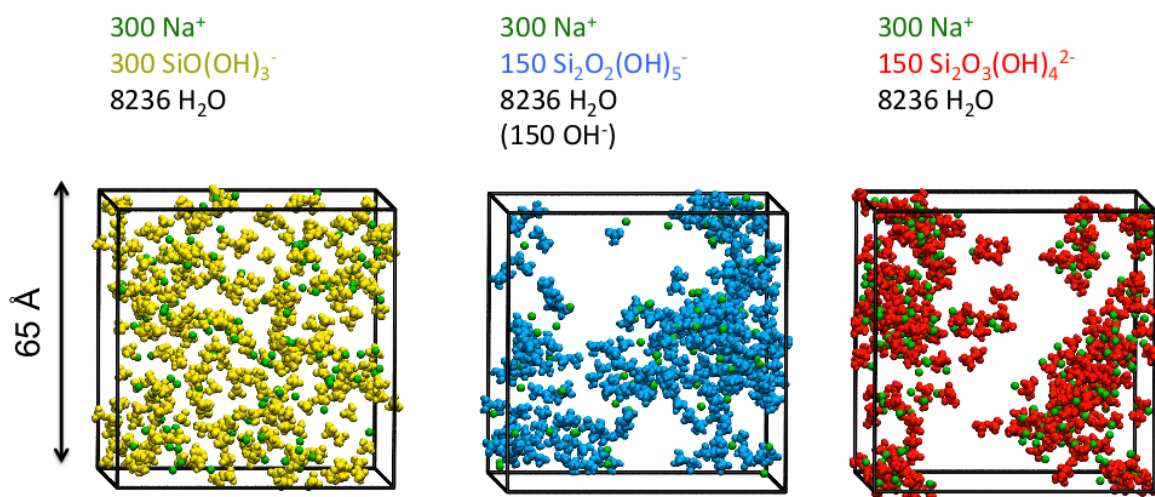


FIGURE 5.3 – Vues instantanées issues des simulations de DM montrant la structure des solutions alcalines de monomères ou dimères.

Les FDRs des monomères à dilution infinie ont mis en évidence une faible structuration du solvant environnant. En augmentant la charge du monomère, les sphères de coordination des interactions Si/O- H_W sont mieux définies. De plus, on peut voir que les distances silicates molécules d'eau diminuent légèrement lorsque la charge augmente.

5.3 Etude de solutions alcalines concentrées d'oligomères

Afin de mieux comprendre l'influence de la spéciation, de la charge sur les silicates et de la nature de l'alcalin, des solutions alcalines de monomères ainsi que de dimères purs ont été simulées. Nous avons choisi de garder un rapport $[\text{Na}^+]/[\text{Si}]$ égal à 1 et une dilution identique ($2,0 \text{ mol kg}^{-1}$ de silicium). Cette concentration en silicium a été choisie car elle est proche de celle des solutions expérimentales. Les oligomères considérés ici sont les monomères SiO(OH)_3^- et les dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$.

Chacune des boîtes de simulations contient 300 atomes de silicium, 300 cations Na^+ et 8236 molécules d'eau. Les anions OH^- sont ajoutés pour avoir une charge totale neutre dans la boîte de simulation. Pour toutes les simulations, le cut-off a été fixé à 16 \AA et la température est fixée à $298,15 \text{ K}$. Des simulations préliminaires ont montré qu'il n'y avait pas de différence entre un cut-off de 16 et de 20 \AA . Les trois systèmes ont été équilibrés pendant 15 ns puis des simulations de 6 ns ont été lancées et analysées. La Figure 5.3 montre la structure des solutions de monomères et dimères purs. Chacune des boîtes de simulation a un volume d'environ $65 \times 65 \times 65 \text{ \AA}^3$ et une densité de $1,1 \text{ g cm}^{-3}$. Les vues des simulations de DM montrent des différences de structure visibles surtout entre la solution de monomères et celles de dimères. La solution de monomères SiO(OH)_3^- est plutôt « homogène ». L'analyse de la trajectoire de la simulation montre la formation d'agrégats peu stables et de petites tailles. Quant aux solutions de dimères, on peut ob-

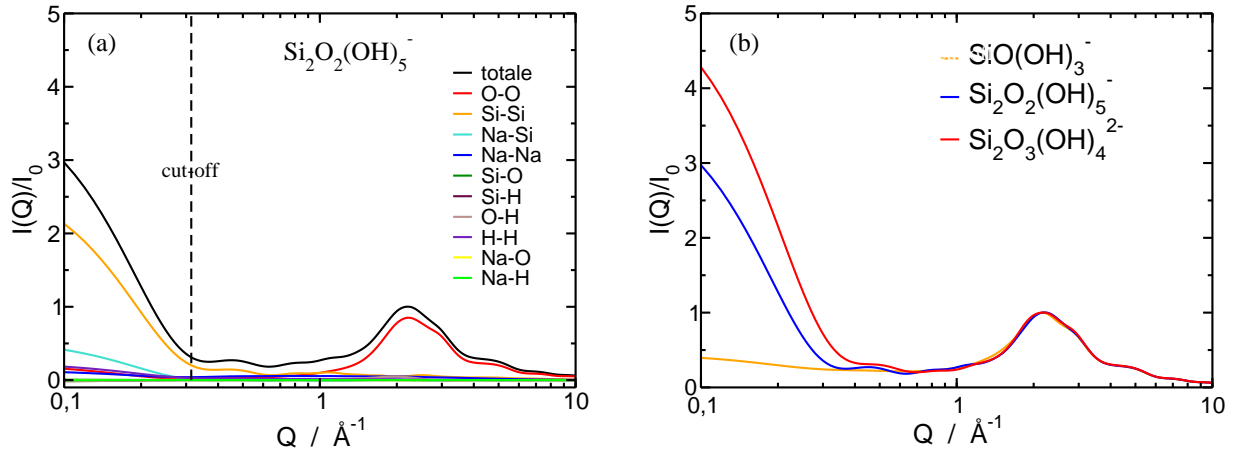


FIGURE 5.4 – (a) Intensité du spectre de diffusion des rayons X totale (noire) ainsi que les intensités partielles dominantes (couleurs) pour la solution contenant $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$. (b) Comparaison des intensités du spectre de diffusion des rayons X totales pour les solutions contenant le monomère $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ (orange), le dimère $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ (bleu) et le dimère $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ (rouge).

server la présence de gros agrégats en solution composés de silicates et de cations Na^+ . Pour la solution de silicate $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, les agrégats sont plus denses. Cela est dû à la charge plus élevée du dimère. Cela se retrouve lorsque l'on calcule l'intensité du spectre de diffusion des rayons X correspondant à chaque solution.

La Figure 5.4.a représente l'intensité totale ainsi que toutes les intensités partielles calculées pour la simulation contenant les dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$. Elle montre une structure aux grands angles similaires aux solutions aqueuses. Comme pour les solutions d'hydroxyde d'alcalin concentrées, les FDRs ont été calculées sans faire de distinction entre les types d'atome. Pour les petits angles, la valeur de q minimale est de $0,1 \text{ \AA}^{-1}$, correspondant à la taille de la boîte. En deçà de cette valeur l'intensité est purement extrapolée. On retrouve le double pic entre 1 et 4 \AA^{-1} caractéristique de la structure de l'eau. Notons que, aux grands angles ($q > 1 \text{ \AA}^{-1}$), l'intensité totale est essentiellement due à l'interaction O-O, comme observé précédemment. Aux petits angles, on observe une remontée pour des valeurs de q inférieures à $0,6 \text{ \AA}^{-1}$. Celle-ci est essentiellement due à l'interaction Si-Si. La présence d'une remontée aux petits angles signifie qu'il y a une agrégation en solution d'un gros agrégat ou d'une multitude [204, 205]. Pour autant, l'interaction $\text{Na}^+\text{-Si}$ n'est pas négligeable en dessous de $0,2 \text{ \AA}^{-1}$.

La Figure 5.4.b représente les intensités totales calculées pour chacune des solutions alcalines concentrées d'oligomères. De façon générale, la structure aux grands angles est similaire pour chacune des solutions, *i.e.*, pour des valeurs de q supérieures à $0,7 \text{ \AA}^{-1}$. Cela est attendu car l'interaction dominante est toujours O-O. Pour la solution de monomères, l'intensité aux petits angles est faible. Cela est en accord avec les observations faites à partir de la visualisation de la trajectoire où l'on n'observe pas d'agrégation. Pour

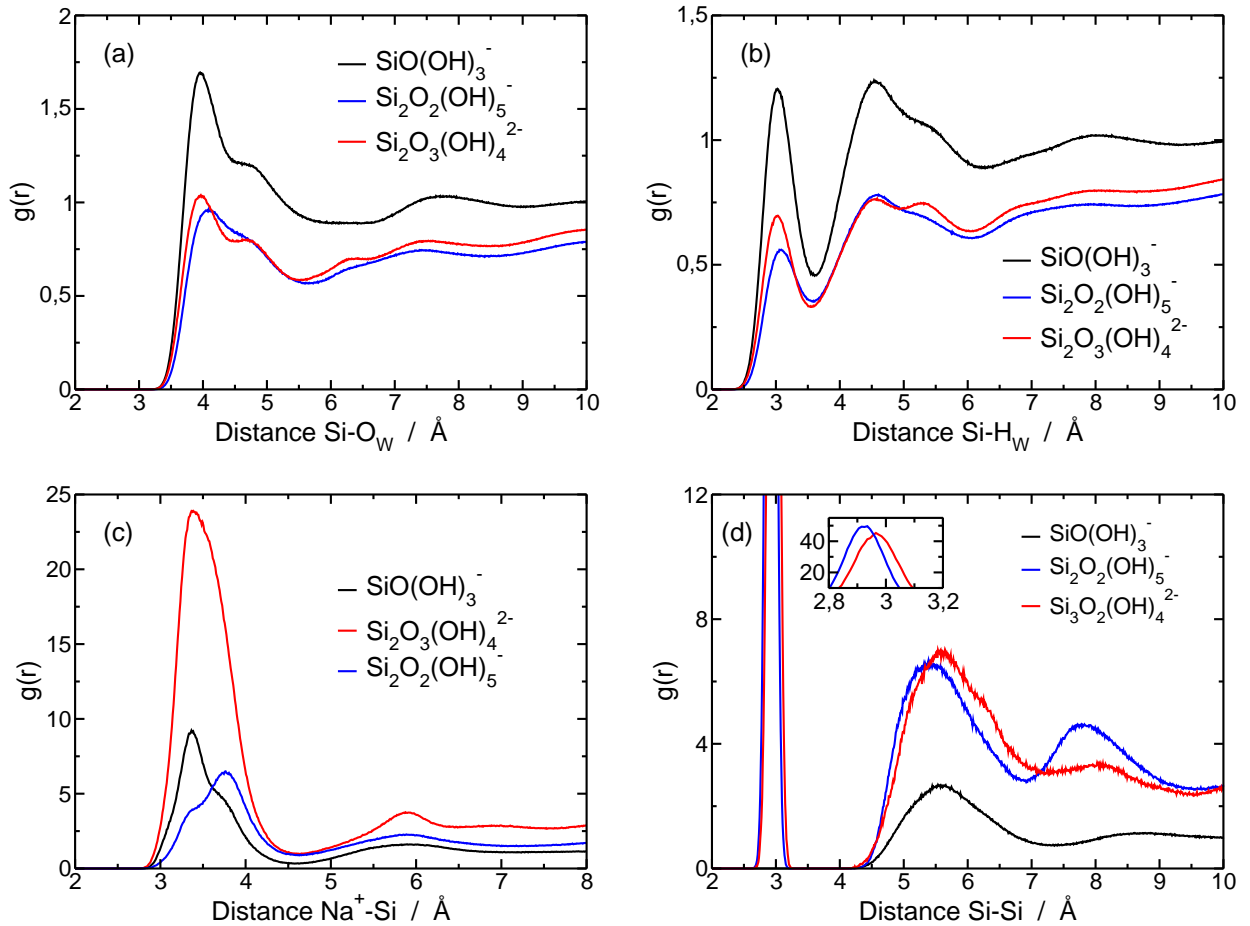


FIGURE 5.5 – Fonctions de distribution radiales de l'interaction (a) Na-Si et (b) Si-Si (c) Si-O_W et (d) Si-H_W de solutions de monomères ou dimères .

les solutions de dimères, on observe des différences pour des valeurs de q inférieures à $0,6 \text{ \AA}^{-1}$. La remontée est plus faible pour la solution des dimères Si₂O₂(OH)₅⁻ car la structure est moins dense. Les interactions Na⁺-Si et Na⁺-Na⁺ sont aussi plus importantes pour la solution de dimères Si₂O₃(OH)₄²⁻. La remontée aux petits angles nous montre que l'aggrégation (taille des agrégats et/ou nombre d'agrégats) augmente avec la charge du silicate.

Les RDFs Si-O_W, Si-H_W, Si-Na⁺ et Si-Si ont également été calculées pour les trois solutions (Fig. 5.5). La Figure 5.5.a montre les FDRs Si-O_W pour les trois solutions. La FDR présente trois pics correspondant aux première (4,0 et 4,5 Å) et deuxième (7,6 Å) sphères d'hydratation. En calculant le nombre de coordination on obtient respectivement 8 et 10 molécules d'eau environ pour les pics à 4 et 4,5 Å. Pour les deux dimères, les intensités des FDRs sont plus faibles en raison de la déshydratation de certains dimères. Notons que ces FDRs présentent deux pics à 4,0 et 4,5 Å tout comme pour les monomères. Au-delà de 5,5 Å, les FDRs présentent des pics à 6,2 et 7,4 Å qui ne sont pas visibles pour les monomères. Cependant, il est difficile de donner une interprétation à ces pics car ils sont très peu marqués et peuvent être dus à l'hydratation des dimères voisins à la surface

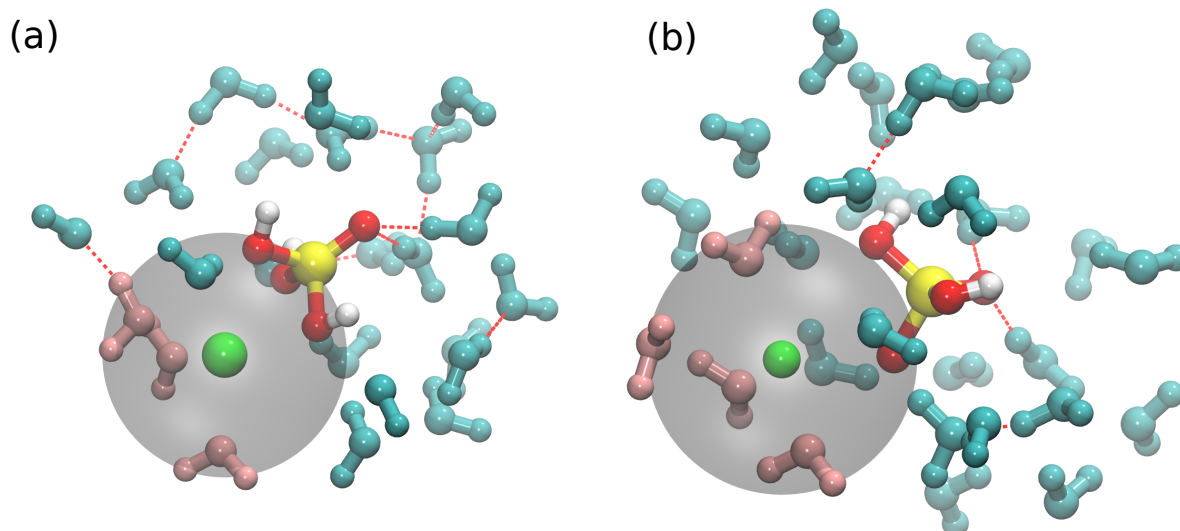


FIGURE 5.6 – Vues instantanées de l’interaction $\text{Na}^+\text{-Si}$ à (a) 3,12 et (b) 3,68 Å pour la solution de monomères. Le cation Na^+ est en vert, les atomes Si/O/H du monomère sont respectivement en jaune, rouge et blanc. Les molécules d’eau de la première sphère d’hydratation du monomère sont en cyan, les molécules d’eau en rose sont celles partagées avec la première sphère d’hydratation du cation Na^+ .

des agrégats.

La Figure 5.5.b montre les FDRs Si- H_W pour les trois solutions. Pour la solution de monomères, la FDR présente trois pics à 3,02, 4,55 et 5,3 Å et est très similaire à celle calculée à dilution infinie. Pour autant, le nombre de coordination indique que 5,6 atomes d’hydrogène sont présents dans la première sphère d’hydratation de silicates. Pour le dimère $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$, la FDR présente trois pics à 3,07, 4,58 et 5,4 Å. Les distances sont légèrement plus grandes à cause du fragment neutre. Pour le dimère $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, la FDR présente trois pics à 3,01, 4,51 et 5,3 Å. Les distances sont très similaires à la solution de monomères.

La Figure 5.5.c représente l’interaction $\text{Na}^+\text{-Si}$ pour les trois simulations. Pour la solution de monomères, on voit deux pics à 3,4 et 3,7 Å. Les deux distances correspondent à un nombre différent d’atomes d’oxygène des silicates dans la première sphère d’hydratation de Na^+ . En effet, à 3,12 Å (Fig. 5.6.a), le cation Na^+ forme une paire ionique au contact avec le monomère. A cette distance, trois atomes d’oxygène du monomère sont dans la première sphère de coordination du cation Na^+ . Pour le pic à 3,68 Å (Fig. 5.6.b), un seul atome d’oxygène du silicate se trouve dans la première sphère de coordination du silicate. La seconde sphère de coordination (5,8 Å) est très peu marquée. Il est à noter que le cation Na^+ approche le monomère par le côté opposé à l’oxygène déprotoné, les liaisons H entre cet atome d’oxygène et les molécules d’eau sont relativement fortes. Cela a déjà été observé par Pavlova *et al.* [33]. Les FDRs pour les deux solutions de dimères présentent elles aussi deux pics. Quant aux dimères, de par la forme de la molécule, la paire ionique au contact peut se former entre le cation et les deux sites de la molécule

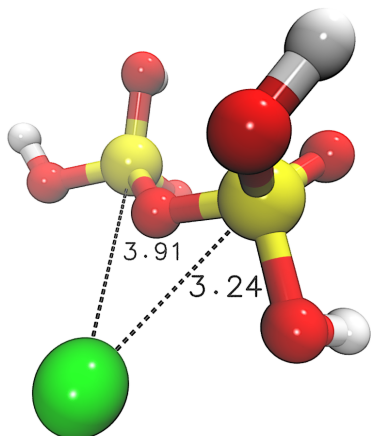


FIGURE 5.7 – Vue instantanée issue de la simulation de la solution de dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ montrant la formation d’une paire ionique au contact entre le dimère et le cation Na^+ . Le cation Na^+ est représenté en vert, les atomes Si/O/H du dimère sont respectivement en jaune, rouge et blanc.

comme le montre la Figure 5.7. Les deux pics pour les dimères sont dus à la forme de l’ion et correspondent tous les deux à la formation d’une paire ionique cation-anion. Pour la solution de $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, le pic à 3,7 Å n’est pas marqué car pour ce dimère les deux atomes d’oxygène déprotonés sont en contact avec le cation Na^+ qui se place au niveau de l’oxygène pontant. Il est à noter que cette distance de 3,38 Å est en très bon accord avec les distances expérimentales déterminées par diffusion de neutrons [206] et de rayons X [207]. En effet, White *et al.* a déterminé une distance T-Na de 3,38 Å (T = Si, Al) en calculant les fonctions de distribution de paires dans des gels de geopolymères.

A partir de ces FDRs, le nombre de Na^+ associés aux silicates a été calculé en fonction du temps. Pour la solution de monomères, le nombre de coordination pour l’interaction à 4,5 Å est de 1. Chaque silicate est en moyenne en contact avec un Na^+ . Pour les solutions de dimères, le nombre de cations Na^+ ayant au moins un atome de silicium pour une distance inférieure à 4,5 Å a été calculé sur les trois dernières nanosecondes de la simulation. Le choix de 4,5 Å correspondant à la fin de la première sphère de coordination (Fig. 5.5.c). Pour la solution de $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ 36 % des cations Na^+ sont associés. Pour la solution de $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, le taux est de 71 %. On retrouve ici le fait que l’interaction Na^+ -Si soit plus importante pour la solution de $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$. Les anions OH^- dans la solution de $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ sont peu associés et le nombre de molécules d’eau moyen autour des OH^- est de 5,2. Notons que ce nombre est similaire à celui d’une solution de NaOH à 3,0 mol L⁻¹ (5,3). Le nombre d’hydroxydes en première sphère de coordination du cation Na^+ est de 0,06. Le reste correspond aux anions hydroxydes interagissant au contact des silicates. Même si les cations Na^+ sont moins associés que dans la solution de dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, l’agrégation est importante.

Afin de mieux déterminer l’agrégation au cours du temps, j’ai développé un code afin de calculer le nombre de silicates connectés. Pour cela, nous avons choisi un critère de distance par rapport à l’interaction Si-Si (Fig. 5.5.d). Nous avons donc considéré, pour les deux dimères, que deux silicates étaient en contact si la distance Si-Si était inférieure à 6,0 Å. En

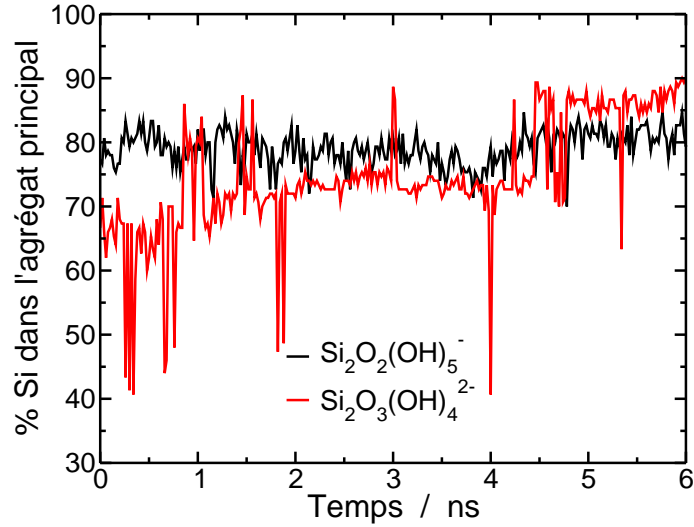


FIGURE 5.8 – Fluctuations du pourcentage d’atome de silicium au sein de l’agrégat principal pour les solutions de $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ (noir) and $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ (rouge).

effet, à cause de la géométrie des dimères, le second pic pour la solution de $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ à 6,4 Å est déjà pris en compte en imposant le critère de distance à 6,0 Å car il s’agit d’un même dimère. Il n’est donc pas nécessaire de prendre en compte tous les atomes de silicium jusqu’à 6,6 Å car une partie correspondrait à la deuxième sphère de coordination. La Figure 5.8 représente la variation de la taille de l’agrégat principal au cours du temps sur 6 ns. D’un point de vue général, la solution de $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ est à l’équilibre. On observe de faibles fluctuations de la taille de l’agrégat principal contrairement à la solution de $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ qui semble être à l’équilibre uniquement sur la dernière nanoseconde car les fluctuations oscillent autour de plusieurs valeur d’équilibre. A cause de l’interaction plus importante cation-anion pour ce dimère, le réarrangement des silicates est plus lent. Pour la solution de $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$, on obtient un agrégat d’en moyenne 238 atomes de silicium soit environ 80 % du nombre total. Le reste des dimères sont non agrégés ou forme des agrégats avec un nombre de silicium inférieur à 10. Pour la solution de $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, on obtient deux tailles d’agrégat maximales de 218 et 260 atomes de silicium, soit respectivement 72 et 86 % des atomes de silicium. Les autres agrégats sont de petites tailles et contiennent en majorité entre un ou deux dimères. Lorsque l’agrégat dominant est de 218 atomes de silicium, des agrégats de huit dimères sont formés en solution. Il s’agit d’agrégats se décrochant de l’agrégat principal avec un temps de vie allant d’une dizaine de picosecondes à une centaine de picosecondes avant de se retrouver à nouveau dans le principal.

Ces simulations ont permis de mettre en évidence une faible agrégation des monomères déprotonés contrairement aux dimères. Pour autant, l’interaction des monomères et des cations Na^+ est importante car en moyenne, chaque monomère est au contact d’un cation Na^+ . Pour les solutions de dimères, l’augmentation de la charge entraîne une densification des agrégats formés. Dans les deux cas, un agrégat principal est formé contenant une très grande partie des dimères en équilibre avec des dimères en solution formant ou non des

agrégats de petites tailles contenant quatre dimères au maximum. Pour la solution de $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, on peut voir une taille maximale plus faible sur plusieurs nanosecondes, ceci étant dû au décrochage d'une partie de l'agrégat.

5.4 Solutions de mélange d'oligomères

Nous allons maintenant nous intéresser aux mélanges de ces trois espèces de silicates. Différents mélanges ont été réalisés afin de comprendre l'influence de la spéciation des oligomères sur les interactions entre les ions et la structure en solution. Les mélanges de silicates contiennent tous le même nombre de molécules d'eau (8236) et un rapport $[\text{Na}]/[\text{Si}]$ de 1. En fonction de la charge sur les silicates, les anions hydroxyde sont ajoutés afin de garantir la neutralité de la boîte de simulation. Notons que toutes les positions de départ des espèces dans les boîtes de simulation sont aléatoires.

5.4.1 Evolution de l'agrégation des silicates en fonction du temps

Un suivi temporel a été réalisé avec deux simulations différentes. Pour cela, deux simulations ont été équilibrées pendant 1 ns puis analysées jusqu'à atteindre ce que la taille des agrégats en solution soit stable : un mélange de dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ en proportion identique et un mélange de monomères et des deux dimères ($\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$) où le nombre de monomère est égal au nombre de dimères.

Mélange de deux dimères La première solution est donc un mélange composé de 75 dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et 75 dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$. Pour neutraliser la charge, la boîte de simulation contient en plus 75 anions OH^- . La densité obtenue est similaire aux simulations de solutions alcalines de monomères ou de dimères ($1,1 \text{ g cm}^{-3}$), ceci étant cohérent avec le fait que la composition des boîtes est similaire en nombre de chaque type d'atome. Le volume de la boîte de simulation est aussi identique ($65 \times 65 \times 65 \text{ \AA}^3$).

La Figure 5.9 montre l'évolution de la structure des silicates et des cations Na^+ au cours du temps après équilibration. On peut voir que l'on part d'une solution où les dimères sont dispersés pour aller vers la formation d'un seul agrégat dense en équilibre. Sa forme est très allongée proche de former un cylindre au sein de la boîte de simulation. Cet agrégat est en équilibre avec des dimères en solution. Notons qu'en mélangeant les deux dimères, on obtient un agrégat bien plus dense en solution que pour la solution ne contenant seulement $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$. L'origine d'une telle agrégation comparée aux autres simulations est difficile à expliquer. Cela pourrait être dû au rapport entre dimères chargés $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ car la quantité d'anions OH^- dans cette boîte de simulation est intermédiaire à celle présente dans les solutions alcalines de dimères. De plus, pour ces deux simulations les agrégats sont plus petits. Comme on peut le voir à 26 ns, les anions OH^- sont en solution et non pas au contact des silicates.

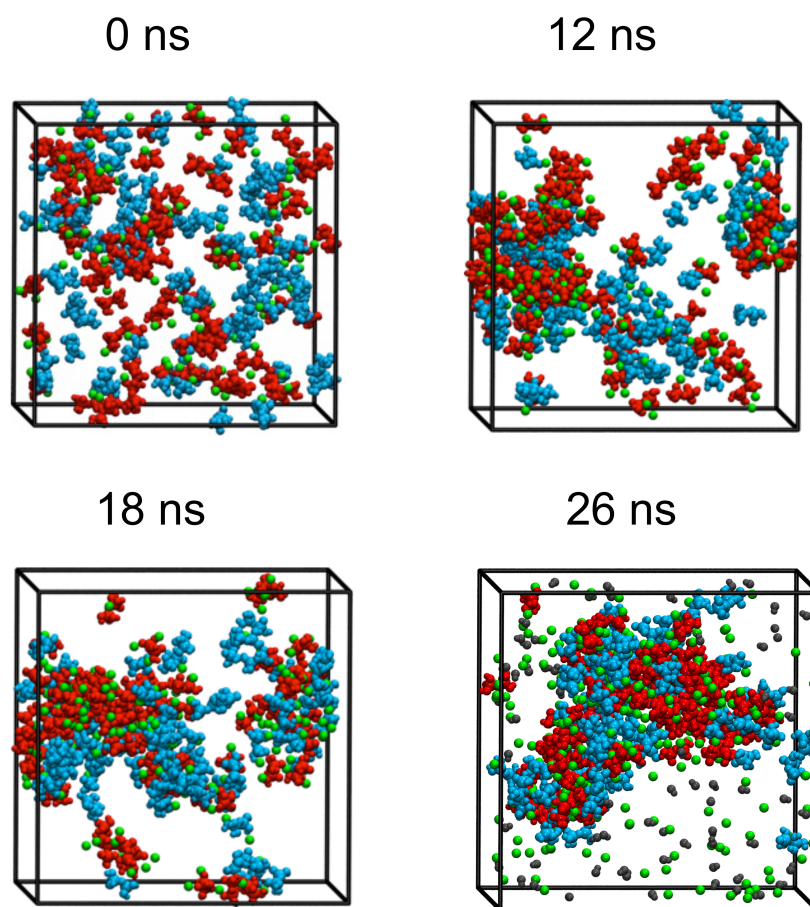


FIGURE 5.9 – Images instantanées issues de la simulation de dynamique moléculaire d'un mélange de dimères. Les dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ sont en bleu, les dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ en rouge, les cation Na^+ en vert et les OH^- en gris. Pour plus de clarté, seuls les cations Na^+ au contact de silicates sont représentés de 0 à 18 ns, et les anions hydroxydes ne sont représentés que pour 26 ns.

La Figure 5.10.a montre l'évolution de la taille de l'agrégat principal ainsi que du nombre de cations Na^+ libres. La taille de l'agrégat augmente pendant 18 ns : initialement, deux agrégats principaux étaient en solution et ont fusionné pour former un agrégat contenant 86 % des atomes de silicium. Au delà de 30 ns, on atteint un équilibre. Le calcul de l'historique de la taille de l'agrégat à l'équilibre, c'est à dire au-delà de 30 ns, indique que le profil de distribution de la taille est gaussien (Fig. A.1 dans l'annexe A). Les fluctuations sont relativement faibles autour de la valeur moyenne (257 atomes de silicium). Quant aux cations Na^+ libres, on peut voir sur la figure 5.10.a que leur nombre est quasiment constant au long de la simulation. On observe une légère diminution en passant de 40% à 32% sur les 50 ns. Cette diminution est visible durant la formation de l'agrégat principal. Au-delà de 30 ns, on observe des fluctuations dues à l'adsorption des Na^+ à la surface de l'agrégat. Les cations Na^+ participent donc au phénomène d'agrégation

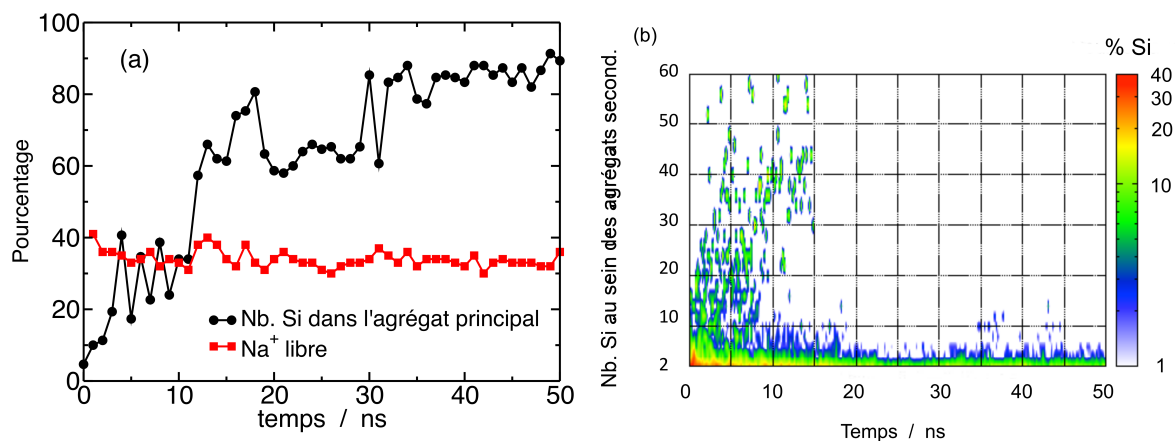


FIGURE 5.10 – (a) Evolutions du pourcentage de Si total dans l'agrégat le plus important (cercles noirs) et de cations Na⁺ libres en solution (carrés rouges) en fonction du temps pour le mélange de dimères pour une solution de dimères Si₂O₂(OH)₅⁻ et Si₂O₃(OH)₄²⁻. (b) Population des agrégats secondaires en fonction du temps. Pour des raisons de clarté, l'agrégat principal a été enlevé.

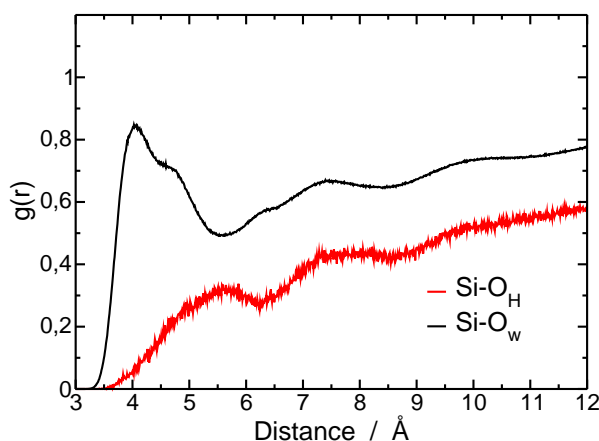


FIGURE 5.11 – Fonctions de distributions radiales de l'interaction Si-O_w et Si-O_H pour une solution de dimères Si₂O₂(OH)₅⁻ et Si₂O₃(OH)₄²⁻.

dès le départ. Les agrégats formés au cours du temps sont composés de silicates et de cations Na⁺. La solution contient des groupements de silicates neutres et donc également des anions OH⁻. L'interaction entre les silicates et les anions hydroxyde est très faible comme le montre la FDR de la Figure 5.11 et est très peu structurée. En effet, une distance Si-O intermoléculaire est typiquement de 4 Å environ si l'on se réfère à la FDR Si-O_w. Hors ici, la première sphère de coordination de l'interaction Si-O_H est à 5,5 Å. Les anions hydroxyde sont donc très peu adsorbés sur les silicates et préfèrent faire des liaisons H avec les molécules d'eau de la première sphère d'hydratation des silicates pour former alors des paires de type Solvent Shared Ion Pair (SSIP). Le CN indique que la probabilité de former une SSIP est de 25 % pour l'anion OH⁻. L'interaction Na⁺-OH⁻ est inchangée dans les solutions de NaOH et de silicates est identique, la présence des

silicates n'influe pas sur cette interaction. Le CN de l'interaction $\text{Na}_{\text{libre}}^+ - \text{O}_\text{H}$ est de 0,1, ce qui est identique aux solutions les moins concentrées de l'étude des solutions NaOH. La solution ici correspond à une solution de NaOH peu concentrée dans laquelle on a un agrégat en équilibre avec quelques dimères en solution. Notons qu'une telle densité pour agrégation, où l'on observe un seul agrégat dense en solution, n'est observée que pour cette solution. Cela est probablement dû à la seule présence des dimères en solution et au rapport sites tétraédriques neutres et anioniques pour ce mélange. En effet, pour les solutions contenant seulement $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ ou $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, l'agrégat principal occupe un volume plus important.

La Figure 5.10.b représente la population d'agrégat en fonction du temps, l'agrégat principal n'étant pas pris en compte pour des raisons de clarté. On voit une grande diversité de tailles d'agrégats avant 15 ns comme cela se voit sur la Figure 5.10.a. Au delà de 15 ns, les agrégats les plus importants ont fusionné. Il ne reste en solution que des espèces de petite taille, typiquement ayant un nombre d'atome de silicium inférieur à 10. Après 20 ns, l'agrégat principal est en équilibre avec des dimères en solution. La fraction de dimères entièrement solvatés est de 10 % environ. La formation de paires au contact de deux ou trois dimères est très faible, et en moyenne, on n'observe pas plus d'une de ces espèces en solution à chaque pas de temps dans la simulation.

Mélange monomères/dimères L'évolution de la structure a aussi été étudiée pour un mélange contenant 152 monomères et 37 dimères de chaque espèce. La boîte de simulation contient 37 anions hydroxyde. La Figure 5.12 représente l'évolution de la structure en fonction du temps. La structure obtenue en simulation est bien plus complexe à caractériser que pour le mélange précédent. La présence des monomères déstabilise l'agrégation et tend à former des agrégats plus petits. On peut observer une solution de monomères $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ dispersés avec des agrégats composés de dimères et de quelques Na^+ situés au centre de ses agrégats. Le réseau des monomères autour de ces centres permet aux agrégats de se connecter, mais à cause de la mobilité des monomères le réseau est instable et cela se retrouve sur les fluctuations de la taille de l'agrégat principal. Ici, le calcul du nombre d'atomes de silicium au sein d'une même entité supramoléculaire témoigne non pas de la taille de l'agrégat mais de la taille du réseau. Les monomères sont adsorbés à la surface ou en solution.

L'évolution de la taille de l'agrégat principal (Fig. 5.13) et celle de la concentration des cations Na^+ libres montrent que l'équilibre est atteint à partir de 23 ns environ. En effet, on peut voir que le système est en équilibre entre deux états où l'on a un agrégat contenant 60 % des atomes de silicium et un état où l'on a deux agrégats plus petits. Il s'agit en fait de la position des monomères entre les deux agrégats qui fluctue et entraîne cette différence de taille en fonction du temps. Le critère de distance pour déterminer si deux atomes de silicium sont connectés est plus sensible pour les simulations contenant les monomères car les agrégats fluctuent plus rapidement et sont moins stables. Pour ce

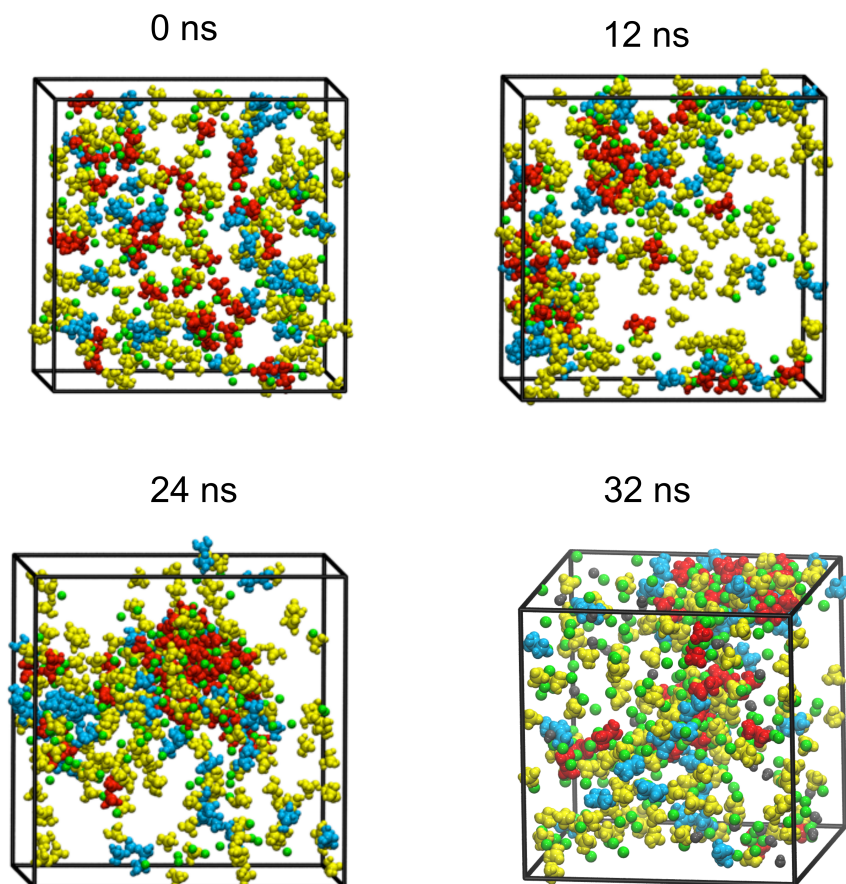


FIGURE 5.12 – Vues instantanées issues de la simulation de dynamique moléculaire d'un mélange de dimères et monomères. Les dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ sont en bleu, les dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ en rouge, les monomères $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ en jaune, les cations Na^+ en vert et les anions OH^- en gris. Pour plus de clarté, seuls les cations Na^+ au contact des silicates sont représentés entre 0 et 24 ns, et les anions OH^- ne sont représentés que pour 32 ns.

qui est de l'interaction entre les silicates et les cations Na^+ , à l'équilibre, un tiers des cations Na^+ sont libres. Ce nombre est plus faible que pour le mélange de dimères et peut s'expliquer par la concentration en monomère $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ importante. En effet, comme l'a montré la simulation d'une solution alcaline de monomères, l'association Na^+ -Si est très importante avec le monomère. Du fait de la présence des anions hydroxyde ainsi que des dimères, on observe un nombre de Na^+ libres en solution plus important. En effet, les nombres de coordination entre l'anion OH^- et les cations Na^+ indiquent que chaque OH^- est entouré de 0,1 Na^+ en première sphère de coordination. Ce CN est similaire à celui observé pour les solutions aqueuses de NaOH peu concentrées. Le CN pour l'interaction OH^- -Si indique que chaque anion hydroxyde forme une paire de type SSIP avec une probabilité de 37 %. Ceci est supérieur au mélange de dimères, et est sûrement dû à la dispersion plus importante des silicates.

L'étude de la population des agrégats en fonction du temps a aussi été calculée

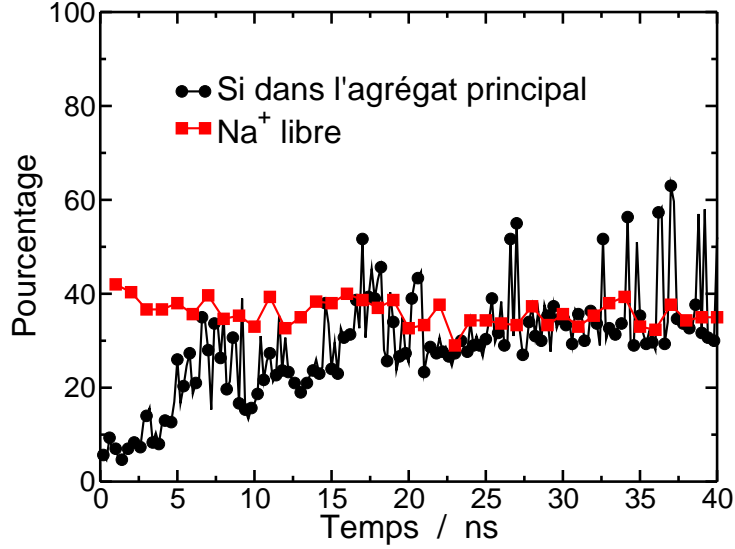


FIGURE 5.13 – Evolutions du pourcentage de Si dans l’agrégat principal (cercles noirs) et de cations Na^+ libres (carrés rouges) en fonction du temps pour le mélange de monomères $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et de dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$.

(Fig. 5.14). On peut voir jusqu’à 25 ns une augmentation de la taille des agrégats qui fusionnent ensuite. Au début de la simulation (de 0 à 15 ns), une grande variété d’agrégats est observée. Au delà, seul(s) le ou les deux agrégats principaux subsistent avec de petits agrégats dont la taille est inférieure à 5 atomes de silicium. Pour les agrégats principaux, la taille fluctue rapidement. Cela est dû aux monomères présents qui restent très mobiles en solution. A l’équilibre (au-delà de 25 ns), 20% des atomes de silicium sont sous forme de monomères non agrégés. Les agrégats en dehors des deux plus importants ont une taille n’excédant pas sept atomes de silicium en moyenne. On observe aussi des agrégats composés de 40 à 80 atomes de silicium, il s’agit du même agrégat dont la taille fluctue à cause des monomères très mobiles et des collisions avec l’agrégat principal.

5.4.2 Rôle de la charge

Afin de mieux comprendre l’influence de la charge des dimères sur la structure, deux autres simulations ont été effectuées en gardant la moitié des atomes silicium formant des monomères et l’autre moitié formant des dimères. Dans cette partie, deux solutions sont comparées où l’on a la moitié des atomes de silicium qui forment 152 monomères $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et le reste qui forment 72 dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ ou $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$. Les simulations ont été équilibrées pendant 20 ns, puis une simulation de 12 ns a été lancée et analysée. La Figure 5.15 représente les boîtes de simulations de ces deux solutions différentes. Pour la simulation contenant les silicates $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et les anions hydroxyde (présent pour neutraliser la solution), la structure à l’équilibre montre un amas central poreux, donc peu dense, en équilibre avec les autres ions très dispersés en solution. Comme pour le mélange de monomères et des deux types de dimères (Fig. 5.12), la présence de monomères

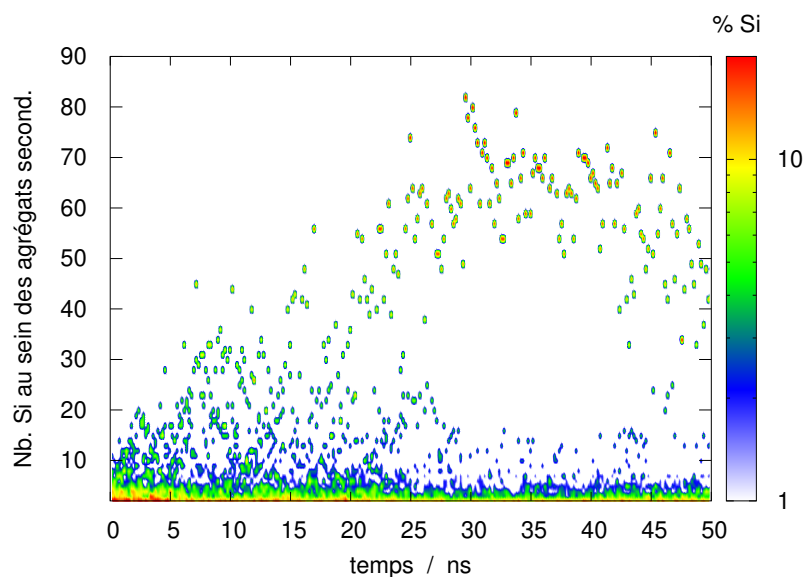


FIGURE 5.14 – Population des agrégats secondaires en fonction du temps. Pour des raisons de clarté, l’agrégat principal (Fig. 5.13) a été soustrait.

déstabilise la formation d’une seule grosse entité et entraîne une dispersion des silicates plus importante en solution.

Pour la simulation contenant les silicates $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$, on a une organisation différente. Les silicates se structurent autour de plusieurs agrégats composés de dimères et de cations Na^+ ayant des tailles bien inférieures à ce qui a été observé dans les simulations contenant les dimères jusque là. Quant aux monomères, ils sont adsorbés à la surface de ces agrégats et en solution. Les monomères connectent les agrégats entre eux. La présence des monomères entraîne également une déstabilisation de la formation d’un gros agrégat. Ici, l’organisation des silicates correspond à la formation d’un réseau de silicates. La charge du silicate a donc une influence sur la structure et l’organisation en solution. Le rôle des monomères $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, dans les deux simulations, est donc de déstabiliser la formation d’agrégats de grande taille. La taille de ces agrégats est donc moins importante.

La Figure 5.16 montre l’évolution de l’agrégat principal et du nombre de cations Na^+ libres pour les deux solutions simulées.

Pour la solution contenant les dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ (Fig. 5.16.a), la taille de l’agrégat principal fluctue au cours du temps avec des variations importantes. Cette taille oscille autour de 150 atomes de silicium. La structure de la solution correspond à un équilibre entre un agrégat principal et des silicates hydratés en solution. La concentration en cation Na^+ libres est très stable au cours du temps. Environ la moitié des cations Na^+ ne forment pas de paires ioniques avec les silicates. On peut voir que les variations sont liées à l’agrégat principal car lorsque la taille de l’agrégat augmente, la quantité de Na^+ libres en solution diminue et inversement.

Pour la solution contenant les dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ (Fig. 5.16.b), la taille de l’agrégat

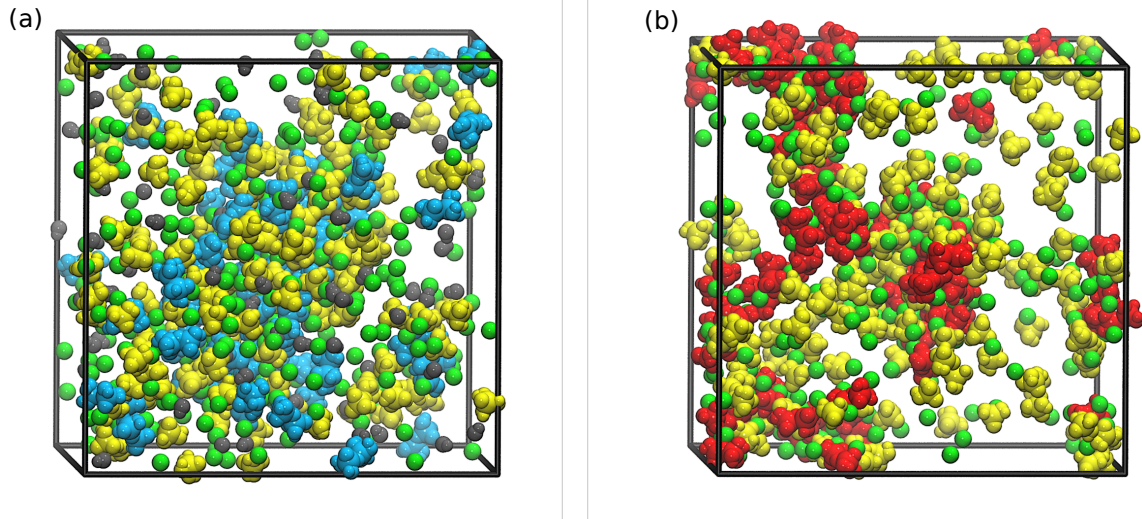


FIGURE 5.15 – Images instantanées issues des simulations de dynamique moléculaire des mélanges de (a) $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et (b) $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$. Les dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ sont en bleu, les dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ en rouge, les monomères $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ en jaune, les cations Na^+ en vert et les anions OH^- en gris.

principal est difficile à déterminer car, comme on peut le voir, celle-ci semble évoluer avec un agrégat principal pouvant contenir jusqu'à 50 % des atomes de silicium. Pour être sûr que l'équilibre soit atteint, le temps de simulation aurait pu être prolongé. Comme on peut le voir, la taille de l'agrégat principal varie de manière brutale correspondant à la fusion ou à la dissociation d'agrégat de taille importante. Il faut environ 2-3 ns pour observer une nouvelle collision ou dissociation pour l'agrégat principal.

Le nombre de cations Na^+ libres dans la solution contenant les dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ est inférieur à celui calculé pour la simulation contenant des dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$, mais est du même ordre de grandeur que pour la simulation contenant le monomère et les deux dimères (Fig. 5.13). Ici, les variations du nombre de Na^+ libres ne sont pas directement liées à l'évolution de l'agrégat principal comme on peut le voir sur la Figure 5.16.a. Environ 25 % des Na^+ sont libres en solution, ce qui est inférieur aux autres solutions contenant des monomères et des dimères. Cela peut s'expliquer par la forte association avec les cations Na^+ pour le mélange contenant les dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ (Fig. 5.13.b).

Ces résultats confirment une nouvelle fois que l'introduction de monomères déstabilise la formation d'un gros agrégat en équilibre avec une faible fraction de silicates en solution. La Figure 5.17 représente l'évolution de la population des agrégats.

Pour la solution contenant le dimère $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ (Fig. 5.17.a), l'équilibre est relativement simple. La solution contient essentiellement des agrégats inférieurs à cinq atomes de silicium. Les variations des concentrations et des tailles d'agrégats en solution sont faibles comparé à la solution contenant les dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ (Fig. 5.17.b). Le nombre de monomères en solution varie entre 45 et 60. L'équilibre en solution est plus rapide à être atteint en présence des dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ qu'en présence des dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$.

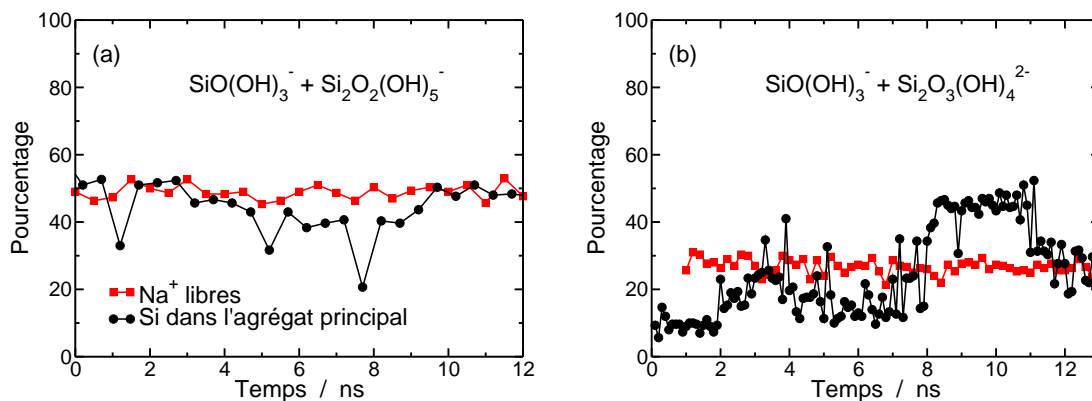


FIGURE 5.16 – Evolutions de la taille de l'agrégat principal (cercles noirs) et du nombre de cations Na^+ (carrés rouges) en fonction du temps pour les mélanges (a) $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et (b) $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$.

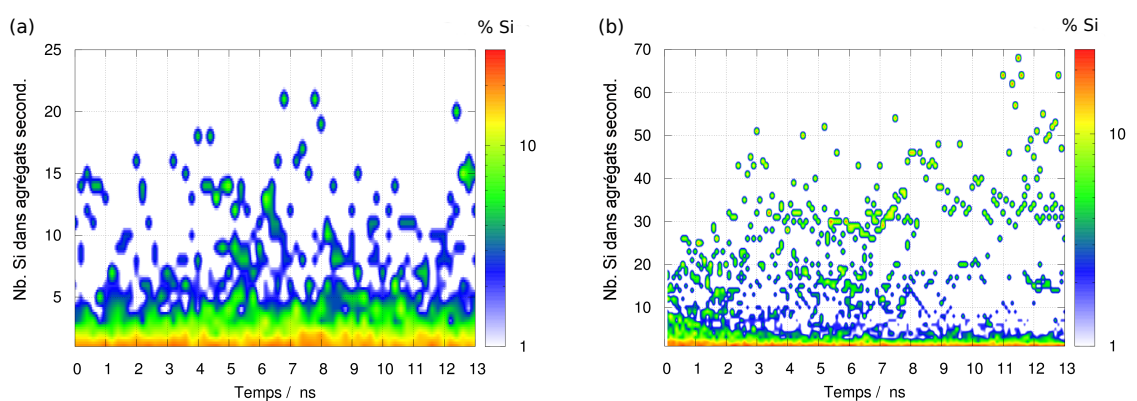


FIGURE 5.17 – Evolution de la population des agrégats secondaires en fonction du temps pour les mélanges (a) $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et (b) $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$, $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$. l'agrégat principal (Fig. 5.16) a été soustrait.

Pour la solution contenant le dimère $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ (Fig. 5.17.b), l'équilibre est bien plus complexe et on retrouve bien une grande variété de structures confirmant les observations faites à partir de l'analyse de la trajectoire. Cette figure montre aussi que l'équilibre est plus difficile à atteindre car entre 6 et 8 ns, on observe une évolution progressive de la taille de l'agrégat et un plus grand nombre d'espèces d'agrégats composés de 10 à 30 atomes de silicium. Il est important de garder à l'esprit que pour cette solution, la taille des agrégats, calculée grâce au critère de la distance interatomique entre deux atomes de silicium, ne reflète pas seulement la taille de l'agrégat, mais aussi celle du réseau formé autour. Les variations de tailles sont dues à l'arrangement des monomères entre les agrégats ou bien au rapprochement d'agrégats. On observe également entre 50 et 60 monomères environ non agrégés. Comme le montre la carte de la population des agrégats, il est difficile de parler d'équilibre tant la solution semble évoluer. Par conséquent, de grand temps de simulation sont nécessaires. De plus, le temps de vie des agrégats de plus de 150 atomes de silicium est court (environ une centaine de picosecondes).

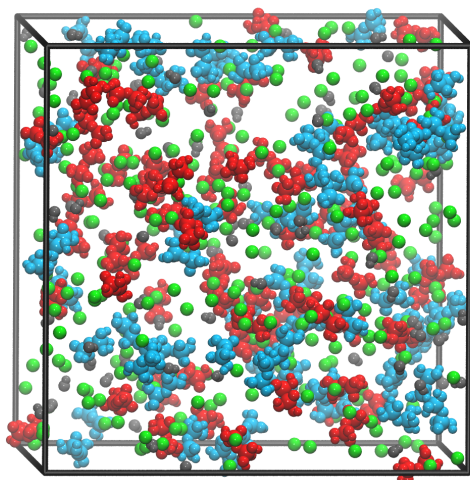


FIGURE 5.18 – Images instantanées issues de simulation de dynamique moléculaire d’un mélange de dimères. Les dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ sont en bleu, les dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ en rouge, les anions OH^- en gris et cation Cs^+ en vert.

Les variations maximales de la taille de l’agrégat le plus important sont seulement dues au contact ou non des monomères entre deux agrégats. Le temps de vie de ces « ponts » est très court, comme on peut le voir sur les deux cartes. Une tendance se dégage toutefois de ces simulations : l’équilibre est plus long à atteindre lorsque le nombre de dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ augmente. Cela peut s’expliquer par la forte association avec les cations Na^+ . En effet, pour observer un échange, il est nécessaire d’augmenter le temps de calcul. L’introduction de monomères déstabilise la formation de très gros agrégats pour en former plusieurs de plus petites tailles. Pour autant, il est difficile de voir une tendance pour le nombre de Na^+ associés et libres dans cette étude. La présence d’anions hydroxyde et/ou de fragments de silicates neutres favorise la concentration de cations Na^+ libres. De plus, il semble qu’un rapport entre fragments neutres et ioniques proche de 1/4 favorise la formation d’un gros agrégat dense. Pour autant, il est difficile de résumer le rapport $\text{Na}_{\text{ads.}}^+/\text{Na}_{\text{libre}}^+$ par rapport aux charges sur les silicates.

5.4.3 Rôle de la nature de l’alcalin

Dans cette partie, les cations Na^+ de la simulation contenant 75 $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ et 75 $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ (Section 5.4.1) ont été remplacés par des cations Cs^+ . Le point initial de la simulation contenant Cs^+ est le point final de la simulation contenant Na^+ (Fig. 5.9). Le choix de Cs^+ a été motivé par le fait qu’il y a une continuité dans la série des alcalins pour les propriétés structurales et thermodynamiques. L’effet de l’augmentation de la taille du cation avec Cs^+ est exacerbé par rapport à celui obtenu par K^+ . La simulation a été équilibrée pendant 30 ns. Puis une simulation de 7 ns a été lancée et analysée. La Figure 5.18 représente la solution au bout de 7 ns de simulation. On remarque immédiatement une déstabilisation complète de la formation d’agrégats. En effet, on peut voir l’absence d’agrégation, la solution est relativement homogène contrairement à celles

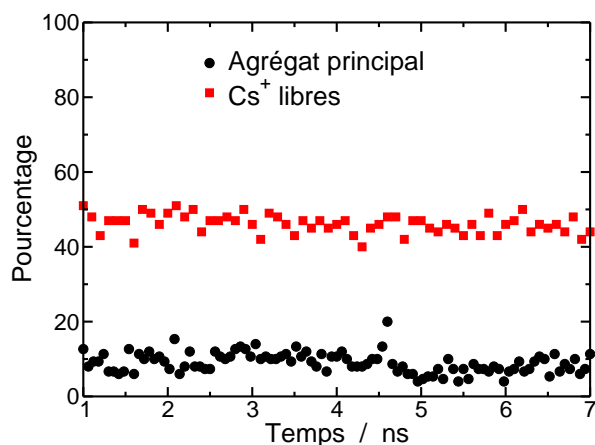


FIGURE 5.19 – Evolutions de l’agrégat le plus important (cercles noirs) et du nombre de cation Cs^+ (carrés rouges) en fonction du temps pour un mélange de dimères avec le césium comme contre-ion.

obtenues avec le cation Na^+ . On peut voir la formation de petits agrégats par endroit mais la majeure partie des dimères est en solution. Cela se confirme en traçant la taille de l’agrégat le plus gros à chaque pas de la simulation (Fig. 5.19). Les fluctuations de la taille sont faibles tout comme celles du nombre de cations Cs^+ libres. Si l’on s’intéresse à l’interaction Cs^+ -O (Fig. 5.20.a), les distances sont similaires à celles déterminées dans les solutions d’hydroxyde de césium concentrées. Les distances de la première et de la deuxième sphère de coordination sont respectivement 3,08 et 5,4 Å, comme pour les solutions à 3,0 et 5,0 mol L^{-1} de CsOH . Le nombre d’oxygène entourant le cation Cs^+ en première sphère de coordination est de 9. Il est très légèrement supérieur à celui des solutions de CsOH (8,8). Parmi les 9 atomes d’oxygène, 7 proviennent des molécules d’eau en première sphère d’hydratation. Les anions hydroxyde ne sont que très rarement en contact avec les autres ions. En effet, le nombre de molécules d’eau en première sphère d’hydratation de l’anion OH^- est d’environ 5,4, ce qui correspond à la valeur à dilution infinie. La diminution du nombre de molécules d’eau en première sphère d’hydratation de OH^- est aussi due à la formation de paires ioniques entre les cations Cs^+ et les dimères. La Figure 5.20.b représente la FDR et le CN de l’interaction Cs^+ -Si. La FDR montre deux pics correspondant à la première et seconde sphère de coordination à respectivement 3,98 et 6,69 Å. Le CN indique qu’en moyenne chaque cation Cs^+ forme une paire de type CIP avec un groupement silicate. Cependant, le calcul du nombre de cation Cs^+ indique que la moitié des cations sont libres. Il est important de noter que l’échange des cations Na^+ en Cs^+ a non seulement diminué l’agrégation mais les agrégats formés sont aussi peu denses et sont très hydratés. Le calcul de la connectivité des silicates indique qu’en moyenne, 40 % des dimères ne sont pas agrégés et que 20 % sont sous la forme d’agrégats de dimères. De plus, la probabilité de formation d’agrégats plus gros diminue avec la taille du cation. Toutes ces différences avec les solutions de silicates en milieu sodium confirment bien le fait qu’en augmentant la taille du cation, le processus d’agrégation est

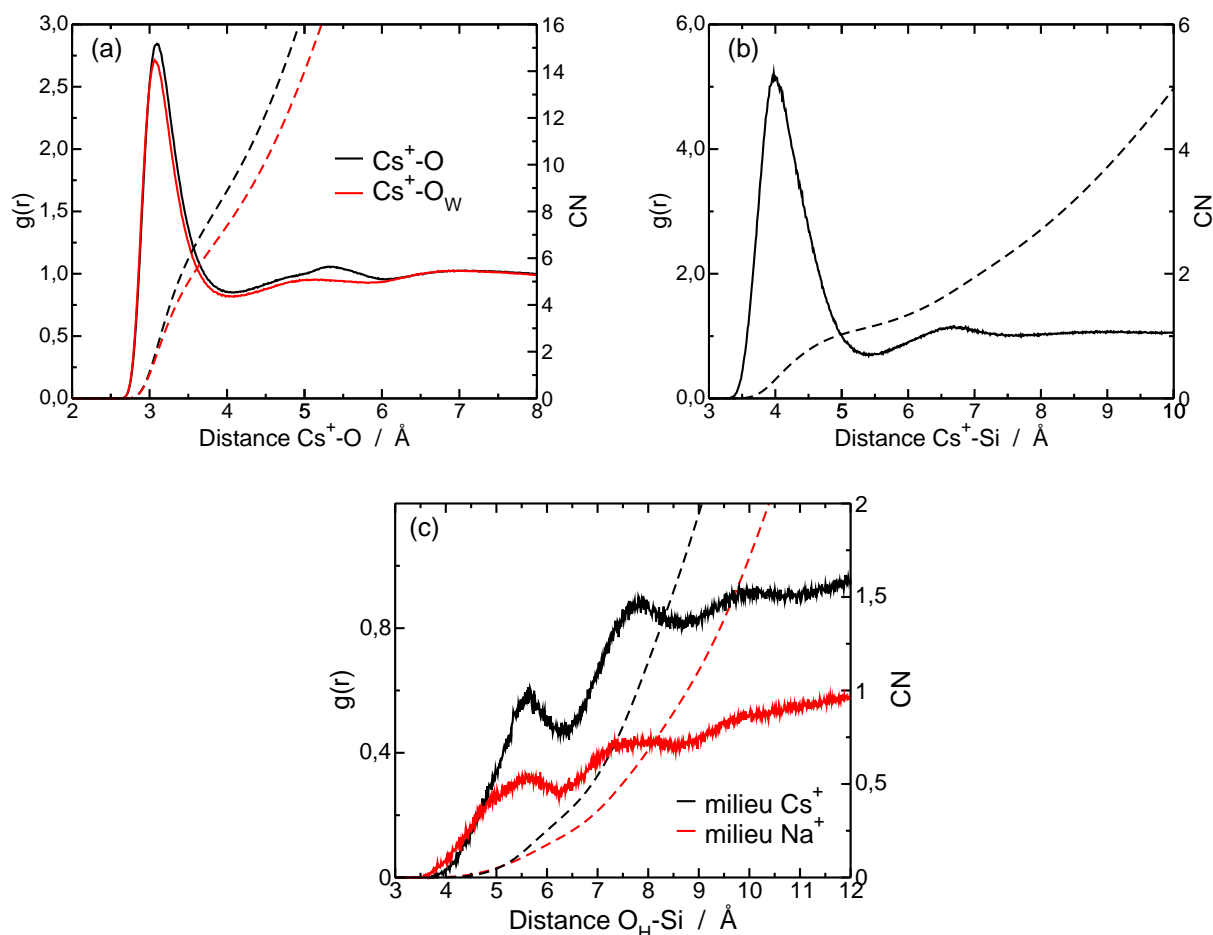


FIGURE 5.20 – Fonctions de distribution radiales (trait plein) et nombre de coordination CN (pointillé) de pour l'interaction (a) $\text{Cs}^+\text{-O}$ (b) $\text{Cs}^+\text{-Si}$ et (c) $\text{OH}^-\text{-Si}$.

ralenti. Sur la Figure 5.20.c, qui représente la FDR de l'interaction $\text{OH}^-\text{-Si}$, on peut voir une interaction plus structurée en présence de Cs^+ que de Na^+ . On observe deux pics bien définis correspondant à la première ($5,63 \text{ \AA}$) et à la deuxième ($7,87 \text{ \AA}$) sphère de coordination. On peut voir un CN en première sphère de coordination supérieur pour le milieu Cs^+ , mais compte tenu des différences de structure, on ne peut pas conclure que l'interaction soit favorisée en milieu Cs^+ , car les $g(r)$ sont inférieure à 1 ce qui traduit tout de même une faible structuration pour les deux milieux sodium et césium.

L'augmentation de la taille de l'alcalin a donc un impact direct sur la structure de la solution menant même à une quasi-disparition de l'agrégation. Les ions sont dispersés en solution et vont préférer être solvatés au lieu de former de plus grosses entités comme en témoigne la taille du plus gros cluster calculé au cours du temps.

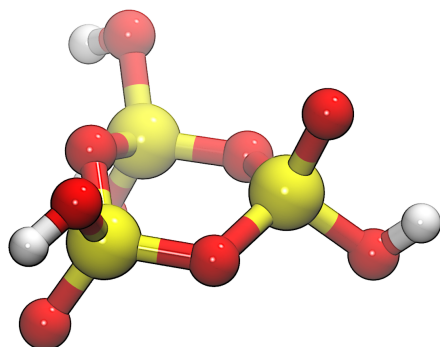


FIGURE 5.21 – Représentation du trimère cyclique $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$. Les atomes de silicium sont en jaune, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

5.5 Vers des oligomères de silicates plus gros

5.5.1 Prise en compte des silicates cycliques

Afin de déterminer si la structure cyclique a un effet sur l'interaction Na^+ -Si, une solution contenant 100 trimères cycliques $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ (Fig. 5.21), 100 anions OH^- a été simulée. La solution contient également 300 cations Na^+ et 8236 molécules d'eau. La densité de la solution est de 1.12 g cm^{-3} . Le volume est de $64,6 \times 65,5 \times 65,5 \text{ \AA}^3$. Le volume et la densité sont similaires aux autres solutions. Sur la Figure 5.22 représentant la structure de la solution obtenue par dynamique moléculaire, on peut voir que l'agrégation est importante. Cependant, la Figure 5.22.b montre que cette structure de silicates est peu dense et que les anions hydroxyde sur la Figure 5.22.a sont en solution et non au contact des silicates. Notons que le rapprochement des anions hydroxyde des silicates est dû à la présence des cations Na^+ à la surface des agrégats comme le montre la Figure A.2.

Le nombre de coordination de l'interaction Si- O_H indique que la probabilité de présence de l'anion hydroxyde en CIP ou SSIP (jusqu'à $6,1 \text{ \AA}$) est de 6 %. Cette probabilité est supérieure à celle de former une paire ionique Na^+ - OH^- qui est de 3 % (Fig 5.23.a). Les distances des sphères de coordination pour les interactions Na^+ - O_W et Na^+ - O_H sont similaires à celle observées pour les solutions concentrées NaOH, il n'y a donc pas d'effet de l'ajout des silicates sur la structure de Na^+ . La Figure 5.23.b représente les FDRs des interactions Na^+ -Si et Na^+ - Na^+ .

Pour l'interaction Na^+ -Si, on peut voir que les pics correspondant à la première ($3,31$ $3,57 \text{ \AA}$) et à la deuxième ($5,34$ et $5,9 \text{ \AA}$) sphère de coordination sont dédoublés. De plus, la présence de ces deux pics indique également que le cation Na^+ ne va pas se positionner au centre du triangle formé par les trois atomes de silicium du trimère mais bien interagir avec le trimère comme on a pu l'observer pour les dimères (Fig. 5.7). Chaque cation Na^+ forme une paire ionique au contact avec 1,6 groupements silicate. Si l'on retire la proportion de Na^+ libres (Fig. 5.23.d), le nombre d'atomes de silicium autour de chaque Na^+ est approximativement de 3,5. De plus, l'intensité du pic de la première sphère de

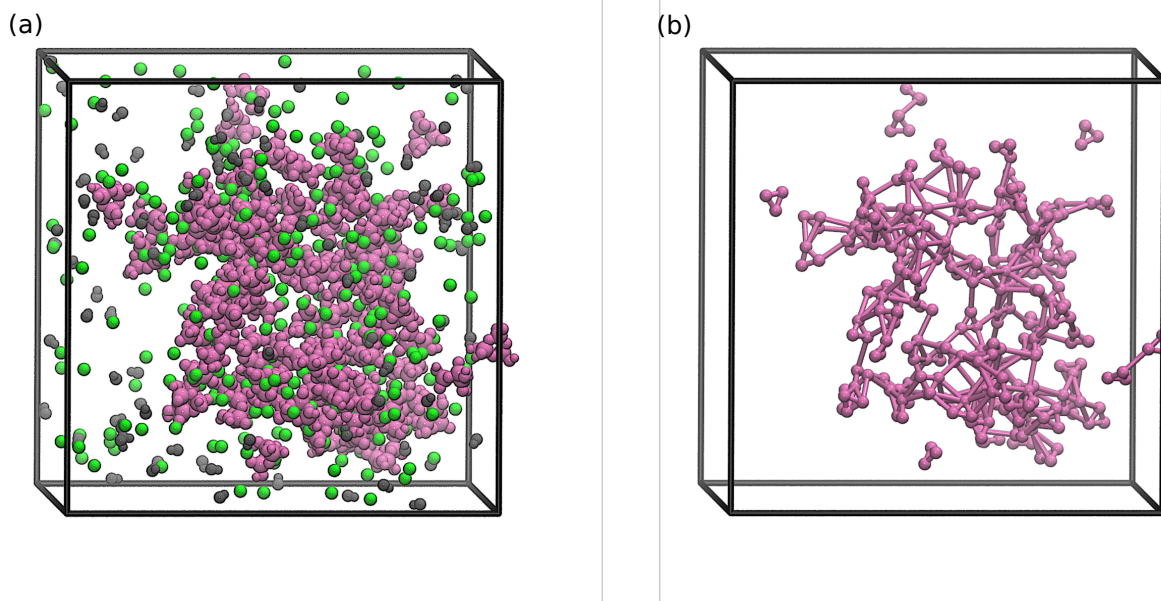


FIGURE 5.22 – (a) Images instantanées issues de la simulation d’une solution de trimères cycliques. Les trimères $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$ sont en mauve, les anions OH^- en gris et les cations Na^+ en vert. (b) Images instantanées issues de la simulation d’une solution de trimères cycliques où le réseau Si-Si des silicates en contact est représenté par les liaisons mauves.

coordination de l’interaction Na^+ -Si indique que la paire ionique au contact est stable.

La FDR Na^+ - Na^+ (Fig. 5.23.b) présente deux pics bien définis à 3,69 et 6,5 Å correspondant respectivement à la première et à la deuxième sphère de coordination. Les distances des deux sphères sont plus grandes que celles observées dans les solutions de NaOH. En effet, on calcule respectivement 3,69 et 6,5 Å contre 3,56 et 6,14 Å pour la solution de NaOH à $1,0 \text{ mol L}^{-1}$. Cette augmentation des distances est due à l’agrégation importante en solution.

Les FDRs Si-O_W et Si-H_W sont similaires à ceux obtenus pour les autres silicates. La FDR Si-O_W présente deux pics à 3,96 et 4,68 Å avec un plateau entre 6,5 et 7,4 Å. Les deux premiers pics sont similaires aux propriétés d’hydratation des autres silicates, le plateau quant à lui est dû à la forme de l’oligomère présent en solution. Le nombre de coordination des deux premiers pics est de 11,5. Le nombre d’atomes d’oxygène moyen dans la première sphère d’hydratation de l’atome d’oxygène déprotoné est de 3,2. La FDR Si-H_W présente trois pics à 3,00, 4,55 et 5,2 Å. Le nombre d’atomes d’hydrogène en première sphère d’hydratation est de 3,3. Malgré la forte agrégation des trimères cycliques, les nombres de coordination nous indique que les oligomères sont bien solvatés.

A partir de la distance Si-Si (Fig. A.3), le calcul de la taille des agrégats a été effectué en prenant comme critère de coupure une distance de 6,5 Å pour que deux groupements silicate soient en contact. La Figure 5.24 montre l’évolution de l’agrégat principal au cours du temps ainsi que le celle du nombre de sodium libre. La taille de l’agrégat fluctue entre 65 et 90 % des atomes de silicium. Ces fluctuations sont rapides et de l’ordre à la nanoseconde. L’agrégation est très forte comme pour la solution du mélange de dimères.

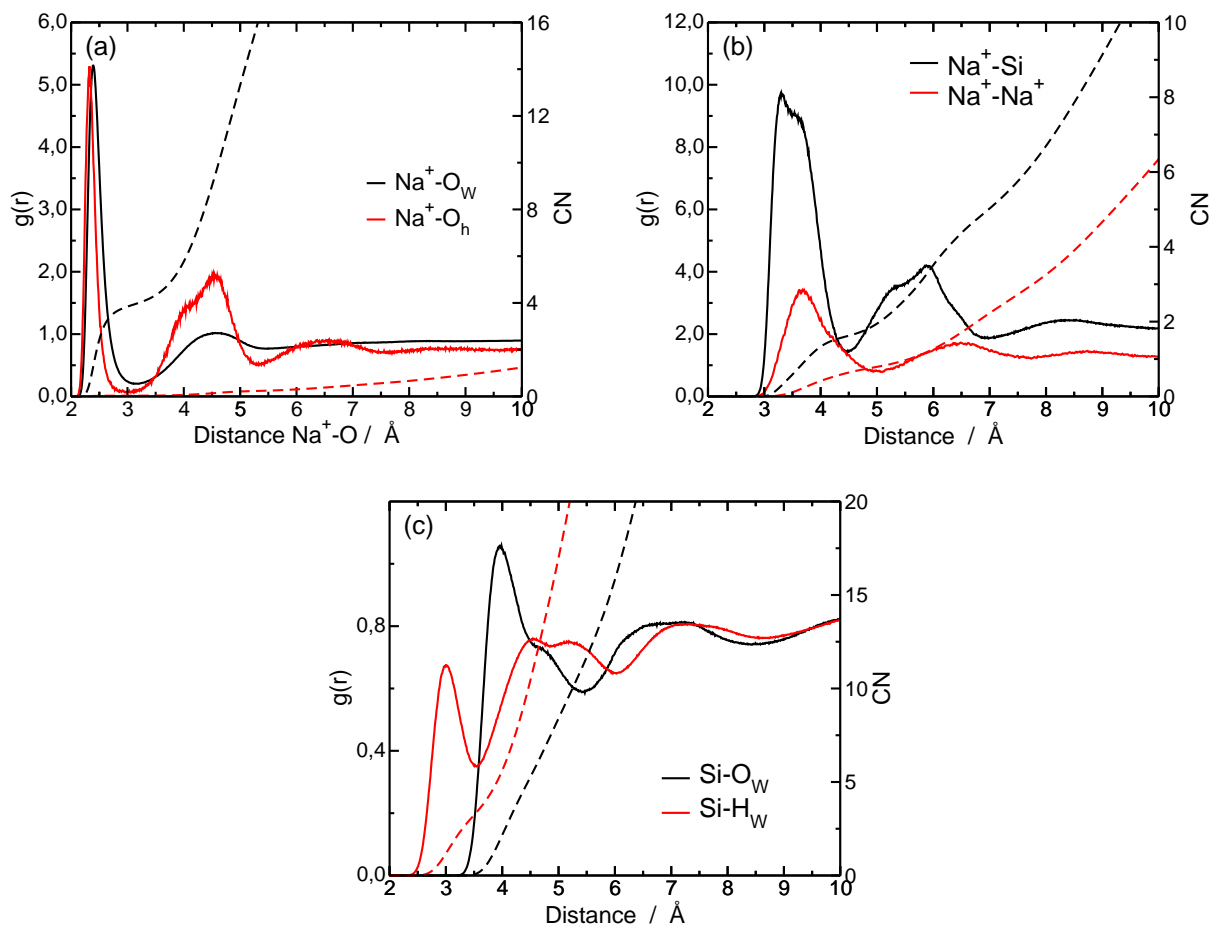


FIGURE 5.23 – Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination pour l’interaction (a) $\text{Na}^+ - \text{O}_{\text{W/H}}$, (b) $\text{Na}^+ - \text{Si}$, $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$, (c) $\text{Si} - \text{O}_{\text{W}}$, $\text{Si} - \text{H}_{\text{W}}$ et (d) $\text{Si} - \text{Si}$.

Pour autant, ici, la structure de l’agrégat est très différente. Dans cette simulation, environ 55 % des Na^+ sont libres en solution, ce qui est bien supérieur aux autres simulations pour un tel agrégat en solution. De plus, la quantité de Na^+ libres ne varie que très peu. Au-delà de 2 ns les fluctuations sont typiques d’un système à l’équilibre et sont faibles. Cela veut donc dire que les silicates ont une forte interaction avec les cations Na^+ et c’est cette paire ionique Na^+ -silicate qui va s’agréger. La Figure 5.25 confirme bien, qu’avant 5 ns, l’agrégat principal en train de se former. Au-delà, il semble que l’on atteigne un équilibre. On peut voir la présence d’agrégats formés de plus de 10 atomes de silicium, pour autant une seule espèce est présente à chaque temps t . De plus, ces agrégats ayant entre 10 et 20 atomes de silicium ne sont pas stables dans le temps, comme on peut le voir sur cette figure. La majorité des agrégats sont d’une taille inférieure à 10 atomes de silicium.

5.5.2 Silicates de type Q^3

Une solution alcaline d’octamères cubiques a été simulée. La boîte de simulation contient trois types d’octamères chargés 3-, 4- et 8-, chacun de ces oligomères est au

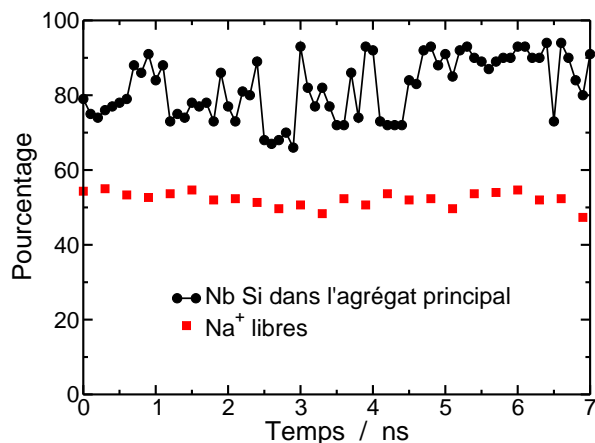


FIGURE 5.24 – Evolutions de la taille de l'agrégat le plus important (cercles noirs) et du nombre de cation Na^+ (carrés rouges) en fonction du temps pour un solutions de trimères cycliques $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$.

nombre de 12 dans la boîte de simulation. L'octamère est l'un des silicates les plus simples ne contenant que des atomes de silicium de type Q^3 (Fig. 5.26), chaque atome de silicium est ponté à trois autres atomes de silicium. Ces oligomères ont été observés dans des solutions silicatées en milieu très basique. Pour compléter et garder un rapport $[\text{Na}^+]/[\text{Si}]$ égal à 1, 6 dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ sont ajoutés. Le nombre d'anions OH^- est de 108. La densité est de $1,12 \text{ g cm}^{-3}$ avec un volume de $64,6 \times 65,5 \times 65,5 \text{ \AA}^3$. Le fait de calculer une densité similaire aux autres solutions silicatées nous conforte dans l'idée que le champ de force permet de simuler des oligomères plus gros tout en gardant des propriétés structurales identiques. La simulation a été équilibrée pendant 6 ns puis une simulation de 10 ns a été lancée. La Figure 5.27 représente la structure obtenue à l'équilibre. On peut observer que la quasi totalité des oligomères sont connectés entre eux et forment un réseau traversant la boîte de simulation. En effet, en calculant le nombre d'atomes de silicium connectés, on obtient qu'approximativement 90 % des atomes de silicium sont dans le réseau, les autres étant en solution ou sous forme de petits agrégats. Sur les oligomères chargés 8-, les cations Na^+ viennent s'adsorber au centre des faces de la structure cubique. Contrairement à la solution de dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$ ou celle de trimères cycliques contenant le même nombre de charges portées par les silicates (et donc le même nombre d'anions hydroxyde), la structure forme un réseau traversant la boîte de simulation.

Cette plus grande organisation des oligomères de silicates est bien visible sur l'intensité SWAXS calculée à partir des simulations de dynamique moléculaire. La Figure 5.28 représente l'intensité totale ainsi que les contributions dominantes dans le calcul de l'intensité. Comme le montre le double pic entre 1 et 4 \AA^{-1} , la structure est bien celle d'une solution aqueuse comme décrite précédemment, l'intensité totale est donc essentiellement celle de l'interaction O-O. Pour des valeurs de q inférieur à 1 \AA^{-1} . L'intensité augmente avec un pic à $0,5 \text{ \AA}^{-1}$ correspondant à une plus grande structuration de l'interaction Si-Si. Même si l'interaction Si-Si est dominante pour ces valeurs de q , les interactions $\text{Na}^+\text{-Si}$,

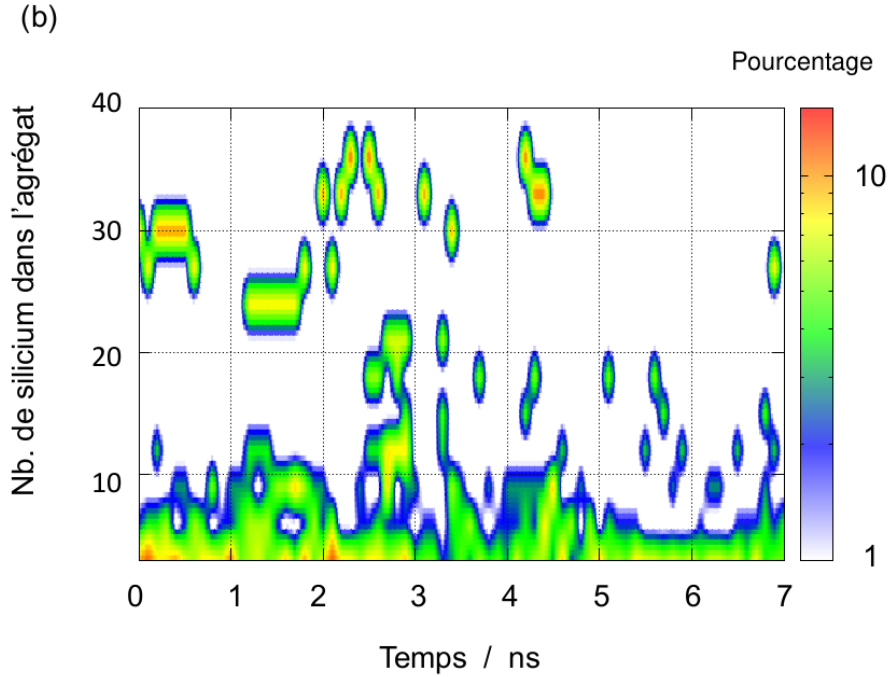


FIGURE 5.25 – Evolution de la population des agrégats en fonction du temps pour une solution de trimères $\text{Si}_3\text{O}_5(\text{OH})_4^{2-}$.

$\text{Na}^+\text{-Na}^+$ et O-O sont aussi importantes. Pour $\text{Na}^+\text{-Si}$ et $\text{Na}^+\text{-Na}^+$, cela a déjà été observé. Pour O-O , l'augmentation de la structuration des atomes d'oxygène est due aux octamères cubiques. Ces oligomères sont rigides à cause de la connectivité des atomes de silicium.

Les propriétés d'hydratation des anions silicate sont différentes en fonction de la charge totale des octamères. La Figure 5.29.a représente les FDRs Si-O_w pour chacun des oligomères. On peut voir un premier pic bien défini à $2,83 \text{ \AA}$ pour l'octamère chargé 3-. Il s'agit d'une molécule d'eau piégée dans l'oligomère. Ce passage de la molécule d'eau à l'intérieur de l'oligomère a eu lieu à l'équilibration lors des premiers pas de simulation

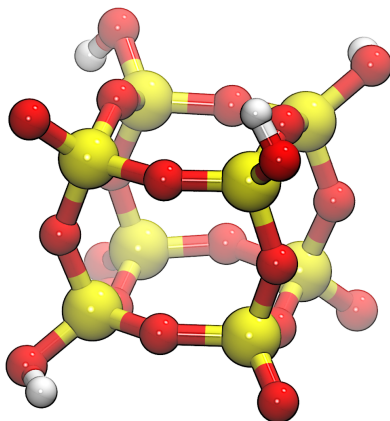


FIGURE 5.26 – Représentation d'un octamère cubique chargé -3. Les atomes de silicium sont en jaune, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc.

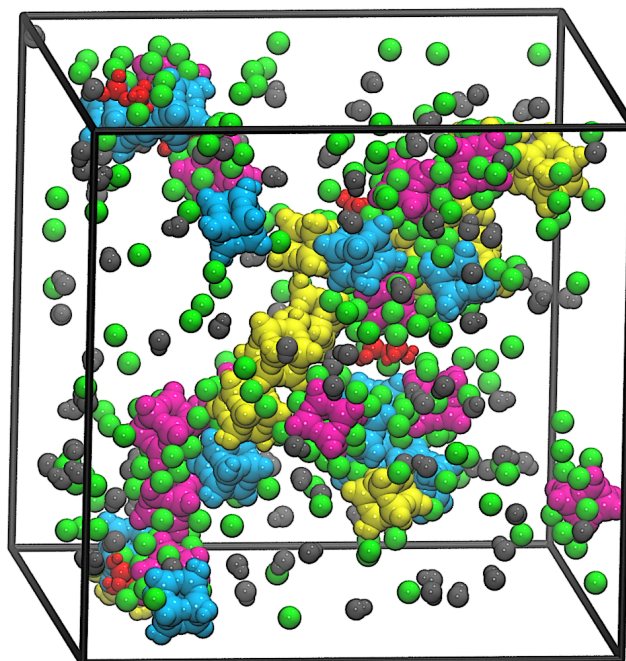


FIGURE 5.27 – Vue instantanée issue de la simulation d’une solution d’octamères cubiques. Les dimères $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$ sont en rouge, les octamères chargé 3- sont en bleu, les 4- en jaune, les 8- en magenta. Les cations Na^+ sont en vert et les anions hydroxyde en gris.

lorsque l’énergie dans le système est très élevée. Le second pic correspond donc à la première sphère d’hydratation. On peut voir que plus la charge sur l’octamère est élevée, plus la distance de la première sphère d’hydratation est courte, la distance diminue de 3,94 Å pour l’octamère chargé -3 à 3,80 Å pour l’octamère chargé 8-. Les FDRs indiquent que les sphères d’hydratation ne sont pas mieux définies lorsque la charge totale des octamères augmente. En moyenne, le nombre de molécules d’eau augmente lorsque la charge de l’octamère devient de plus en plus négative. Cependant, la différence entre l’octamère chargé 4- et celui chargé 8- est très faible. Notons qu’un épaulement à 4,8 Å est seulement visible pour l’octamère le plus chargé. Cela est dû aux cations Na^+ adsorbés sur les faces de la structure cubique (Figure 5.29.c).

La Figure 5.29.b représente les FDRs de l’interaction Si- H_W . Le premier pic à 2,2 Å correspond à une molécule d’eau piégée dans la structure cubique. Le pic à 2,96 Å pour l’octamère 3- correspond à la première sphère d’hydratation. La distance Si- H_W diminue lorsque la charge augmente, passant de 2,96 pour l’octamère chargé 3- à 2,86 Å pour l’octamère 8-. Le pic à 4,4 Å a déjà été observé à dilution infinie (Fig. 5.2.b). Cependant, malgré le fait que la FDR présente de nombreux pics, il est difficile d’interpréter les autres pics à cause de la structure.

L’interaction Si- Na^+ est celle qui est la plus influencée par la charge des oligomères. En effet, on peut observer pour l’oligomère le plus chargé (8-) deux pics à 3,22 et 6,02 Å. Ces deux pics sont dus à l’adsorption des cations Na^+ sur les faces des oligomères. Pour les

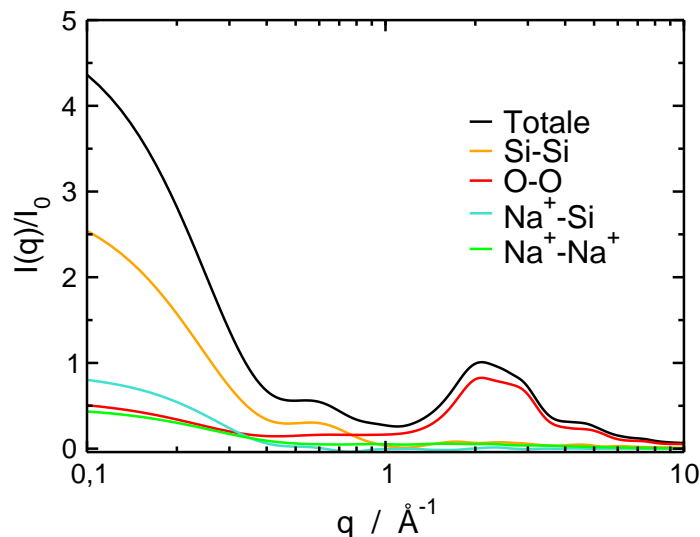


FIGURE 5.28 – Intensité totale SWAXS (noir) ainsi que les intensités partielles dominantes : Si-Si (jaune), O-O (rouge), Na^+ -Si (cyan) et Na^+ - Na^+ (vert). Les intensités ont été normalisées par rapport au maximum du pic de l'intensité totale à environ 2 \AA^{-1} .

autres octamères chargés 3- et 4-, les distances sont similaires aux FDRs de l'interaction Si- Na^+ décrites précédemment. De plus, le nombre de Na^+ libres en solution calculé est de $42 \% \pm 2,4 \%$. Le calcul du CN de l'interaction Na^+ - O_H indique que la probabilité de présence d'un anion hydroxyde dans la première sphère de coordination du cation Na^+ est de 5 %. Une partie importante des cations Na^+ est donc libre en solution. Les ions hydroxyde, quand à eux, sont peu associés aux silicates, la probabilité d'avoir un anion OH^- formant une paire SSIP avec les silicates étant de 14 % (à $6,1 \text{ \AA}$).

5.6 Conclusion

Un champ de force « universel » polarisable pour les oligomères de silicate a été développé. Les différentes simulations ont montré que la densité et le volume de la solution sont indépendants de la nature des silicates considérés, cela indique que le champ de force est robuste. L'étude des silicates à dilution infinie a montré une faible interaction des monomères protonés et déprotonés avec les molécules d'eau environnantes. L'hydratation des silicates est faible et peu structurée à l'exception de l'oxygène déprotoné dont les liaisons H sont stables. En augmentant la concentration et en simulant des solutions d'un type d'oligomère (monomères $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$ et dimères $\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$, $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$), nous avons mis en évidence une agrégation spontanée des dimères en solution contrairement aux monomères anioniques qui restent dispersés en solution pour favoriser l'entropie configurationnelle. Les agrégats formés sont composés de silicates et de cations Na^+ .

L'étude des solutions alcalines concentrées d'oligomères simples du monomère à l'octamère cubique a permis de mettre en lumière une influence importante de la géométrie et de la charge des oligomères. En effet, chacune des simulations présentées ici montre une

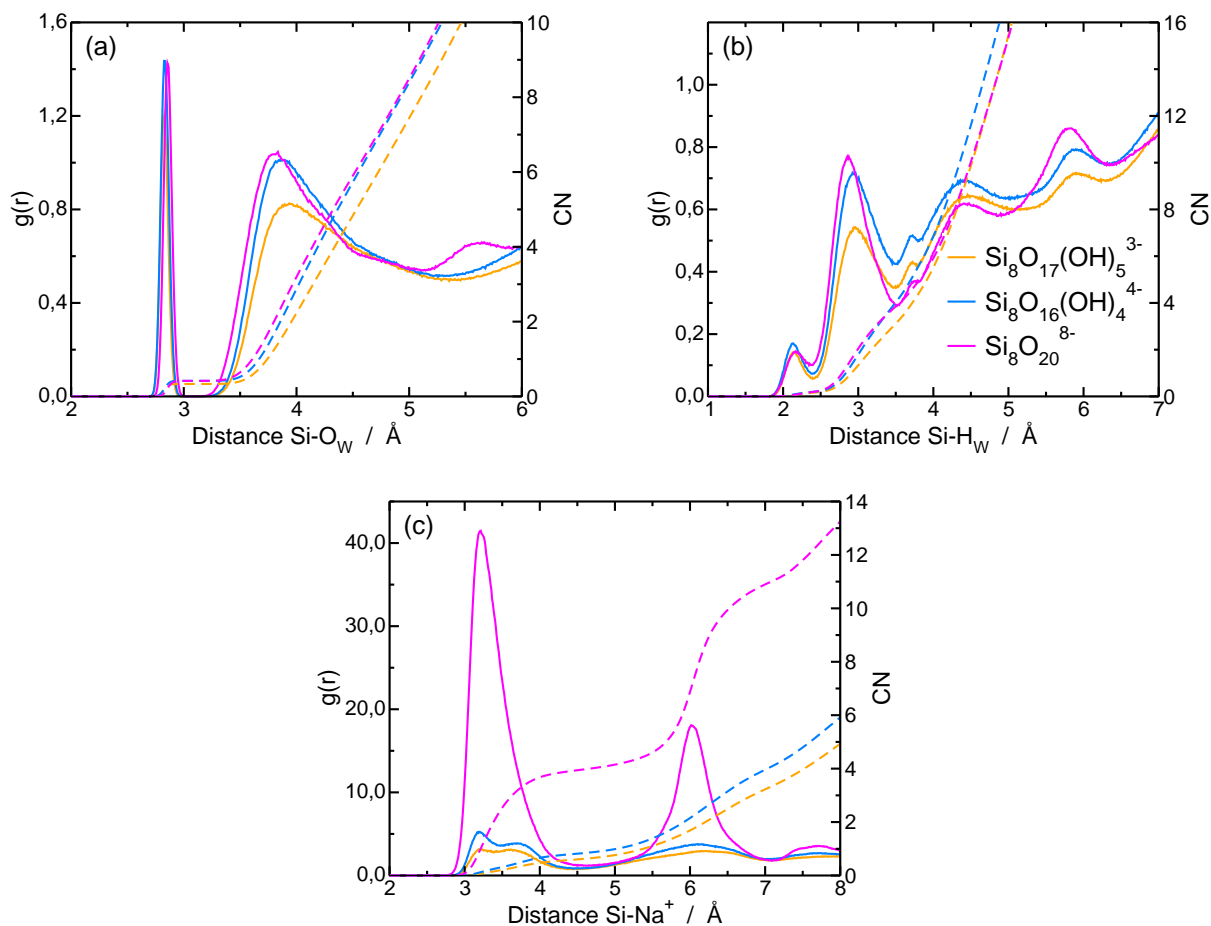


FIGURE 5.29 – Fonctions de distribution radiales (traits pleins) et nombres de coordination (pointillés) pour l’interaction (a) Si-O_W, (b) Si-H_W et (c) Si-Na⁺ pour les octamères cubiques chargés -3 (orange), -4 (bleu) et -8 (violet). Les couleurs correspondent à celles de la prise de vue instantanée issue de la simulation (Fig. 5.27).

structure différente. Les monomères déstabilisent l’agrégation des silicates et sont très mobiles. De plus, leur association avec les cations Na⁺ est importante. Les dimères forment spontanément des agrégats composés de silicates et de cations Na⁺. Les mélanges de silicates ont permis de mettre en évidence une spéciation des agrégats en solution dépendante de la composition en oligomères. La nature de l’alcalin influence également la structure de la solution, en effet pour le même mélange de dimères Si₂O₂(OH)₅⁻ et Si₂O₃(OH)₄²⁻, le cation Na⁺ favorise l’agrégation et le cation Cs⁺ la dispersion des silicates.

Lorsque la charge de l’oligomère devient importante, les interactions avec les cations Na⁺ augmentent également. La taille des agrégats ainsi que les populations en agrégats sont fortement dépendantes de la composition de la solution. La proportion en fragments neutres et anioniques semble importante afin de favoriser la formation d’un gros agrégat dense. Ces résultats montrent que la spéciation initiale des simulations de solutions silicatées est importante et impacte la structure finale. Afin de simuler des solutions « réelles », il est donc nécessaire de faire attention aux oligomères présents initialement dans la boîte

de simulation. White *et al.* a d'ailleurs montré par simulations Monte Carlo avec un modèle gros grains pour les silicates que le point de départ influençait la structure finale du gel [35].

Chapitre 6

Vers la modélisation moléculaire des solutions réelles

6.1 Introduction

Cette partie s'est faite en collaboration avec Dr. Arnaud Poulesquen et Dr. Donatien Gomes-Rodrigues collaborateurs (DE2D CEA Marcoule), Dr. Dominique Petit (Laboratoire Charle Coulomb, Université de Montpellier) pour la partie expérimentale de SAXS et RMN et avec Dr. Romain Dupuis (CNRS/MIT) qui a calculé une structure de silicate de base qui a servi à construire les oligomères de mes simulations.

Les solutions présentées dans le chapitre précédent ne sont pas observables expérimentalement comme le montre le diagramme dans l'introduction (Fig. 1.1), les silicates formant des oligomères complexes dont la structure ne peut pas être déterminée expérimentalement. Les publications de RMN du ^{29}Si qui ont déterminé les structures exactes des silicates en solution se sont placées dans des conditions particulières de concentrations (en silicate et alcalin) et de dilution [19, 208]. Dans notre étude, nous avons choisi de modéliser des solutions « bétol » en collaboration avec les différents partenaires du projet ANR DYNAMISTE qui ont étudiés ces mêmes solutions expérimentalement.

Dr. A. Poulesquen et Dr. D. Gomes-Rodrigues ont mesuré les spectres de diffusion des rayons X de ces solutions de « bétol » et ont calculé un diamètre moyen des silicates en solution de 12 Å. En parallèle, les spectres RMN, déterminés par Dr. D. Gomes-Rodrigues S. Maynadie et Dr. D. petit, ont montré une grande quantité de Q^3 et Q^4 en solution, ce qui est en accord avec le diamètre moyen calculé. La notation Q^n représente l'environnement tétraédrique de chaque silicium. n désigne le nombre d'oxygène pontant : un Si isolé des autres et entouré simplement d'atomes d'oxygène est noté Q^0 , un Si lié à un autre Si par un pont Si-O-Si est noté Q^1 , un Si lié à deux autres Si par des ponts Si-O-Si est noté Q^2 , un Si lié à trois autres Si par des ponts Si-O-Si est noté Q^3 , un Si lié à quatre autres Si par des ponts Si-O-Si est noté Q^4 . Les structures cycliques de trois atomes de Si sont notées par l'indice c .

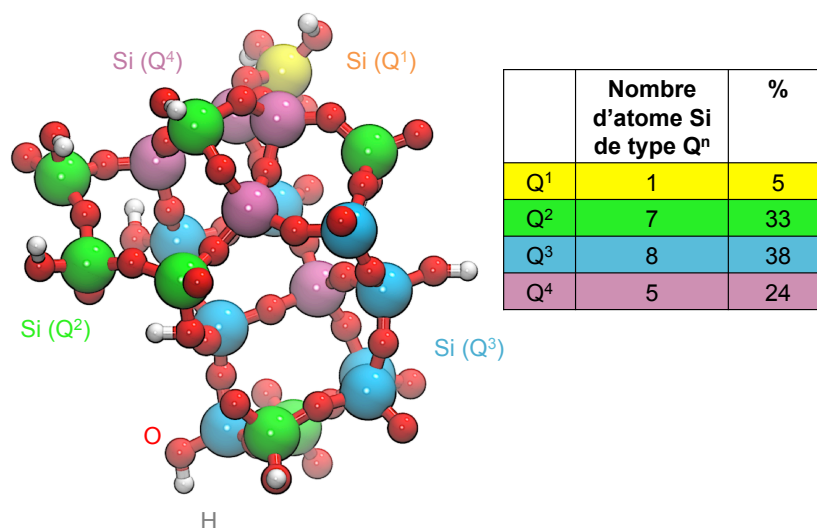


FIGURE 6.1 – Structure issue d’une simulation de dynamique moléculaire réactive.

Les expériences de RMN du ^{29}Si ont été réalisées avec un spectromètre Bruker 400 Avance III fonctionnant à 79,5 MHz. Afin d’éviter le signal résiduel de silicium du tube de verre, une sonde MAS de 4 mm avec rotor en zircone a été utilisée pour enregistrer les spectres. Les décalages chimiques pour la RMN sont rapportés en parties par million par rapport au tétraméthylsilane (TMS) référencé à 0 ppm. Après l’introduction de l’échantillon liquide dans le rotor, les spectres ^{29}Si ont été enregistrés avec un temps d’acquisition de 0,4 s, un délai de relaxation de 65 s et une largeur d’impulsion de $4,5 \mu\text{s}$ à 90° . La distribution des différentes connectivités des unités de silicate a été déterminée à partir des intensités relatives des pics correspondants en ajustant les spectres avec des modèles gaussiens-lorentziens.

Pour construire les simulations de dynamique moléculaire classique, il fallait que les particules de silicates ressemblent le plus possibles aux informations structurales déterminées pour les solutions de « betol »¹ par Dr. A. Poulesquen *et al.* Pour créer les particules de silicates, un cluster issu de simulations de dynamique moléculaire réactive de gel silicaté a été utilisé comme brique de départ. Ce gel a été obtenu par condensation spontanée de monomères $\text{Si}(\text{OH})_4$. Des simulations de DM réactive de ce cluster dans des solutions alcalines a montré qu’il était stable. La Figure 6.1 représente la structure issue de la simulation de gel. A partir de cette structure, des modifications ont été effectuées pour créer différents clusters afin de pouvoir créer un mélange plus représentatif de la structure des silicates présents dans chaque solution étudiée. Les modifications ont été, en outre, la création de ponts Si-O-Si et l’ajout ou la suppression de tétraèdre SiO_4 , le but étant de modifier le moins possible la structure de base. Un code de minimisation a permis de

1. Solutions fabriquées par Woellner Gmb & Co. KG grâce un processus complexe et non documenté de fusion / dissolution à partir de matières premières très pures.

TABLE 6.1 – Données structurales pour deux solutions expérimentales type « betol » de l’industriel partenaire Woellner du projet ANR DYNAMISTE [210].

	$C_{\text{Si}}^{(a)}$	$C_{\text{Na}^+}^{(a)}$	$\rho^{(b)}$	pH	Q^0	Q^1	Q^2	Q_{cyclic}^2	Q^3	Q_{cyclic}^3	Q^4
Solution 1	2.25	1.31	1.128	11.86	1.53	4.83	20.15	0.87	49.84	3.77	19.01
Solution 2	2.25	1.61	1.146	12.17	2.05	7.03	28.04	1.34	43.31	8.39	9.84

^(a) concentration en mol L⁻¹

^(b) densité en g cm³

déterminer un mélange de différents clusters respectant les proportions en Q^n connues expérimentalement. Les simulations suivantes sont représentatives des solutions, pour autant, d’autres mélanges pourraient répondre aux critères structuraux (connectivités des Si et diamètre moyen des silicates en solution). Il est évident que les boîtes de simulations créées ici sont un mélange possible parmi d’autres.

L’étude de la dispersion de nanoparticules par dynamique moléculaire a fait ses preuves. Lammers *et al.* a étudié l’adsorption du sodium et césium sur des nanoparticules d’illite² [209]. Les auteurs ont montré une adsorption des alcalins différentes en fonctions des sites et ont montré une plus grande affinité du césium. Pour autant, à ma connaissance, aucune étude théorique à l’échelle moléculaire contenant des nanoparticules de silicates n’est reportée dans la littérature. On retrouve par contre de nombreuses études expérimentales.

Le Tableau 6.1 récapitule les données expérimentales structurales des solutions alcalines de silicate modélisées déterminées par les partenaires du projet DYNAMISTE.

6.2 Cas de la solution à $[\text{Na}^+] = 1,31 \text{ mol L}^{-1}$

6.2.1 Construction de la boîte

Pour la solution 1 (Tab. 6.1), le rapport $[\text{Si}]/[\text{Na}^+]$ est de 1,72. Cette solution contient le plus grand nombre de Q^4 et Q^3 . Les clusters formés seront plus rigides que pour l’autre solution car les atomes de silicium sont plus connectés. Le Tableau 6.2 et la Figure A.4 contiennent les données structurales des particules de silicates présentes dans la boîte de simulation. La Figure A.4 représente chacun des types de particules de silicates présentes en solution. La simulation ne contient pas d’anion hydroxyde car, à ce pH (11.86), le nombre d’hydroxyde par rapport à la taille de boîte peut être considéré comme nul. Une autre approximation a été de considérer les Q^{2c} et Q^{3c} comme des Q^2 et Q^3 . Cette approximation est aussi due au fait que la répartition des structures cycliques des particules pour les solutions expérimentales n’est pas connue. Cependant, les particules de silicates construites permettent tout de même de mieux comprendre les interactions physico-chimiques dans

2. Argile de formule chimique $\text{K}_{0,7}\text{Al}_2(\text{Si}_{3,3}\text{Al}_{0,7})\text{O}_{10}(\text{OH})_2$

TABLE 6.2 – Description des espèces silicatées en solutions.

Cluster	Nb. Q ⁰	Nb. Q ¹	Nb. Q ²	Nb. Q ³	Nb. Q ⁴	Charge	Nb. en solution
Si(OH) ₃ ⁻	1	0	0	0	0	-1	4
Si ₂ O ₅ (OH) ₄ ²⁻	0	2	0	0	0	-2	2
Si ₄ O ₇ (OH) ₆ ⁴⁻	0	2	2	0	0	-4	2
CR1	0	0	4	14	5	-11	6
CR2	0	1	3	7	2	-6	1
CR3	0	1	2	7	3	-7	2
CR4	0	1	2	7	3	-9	3
CR5	0	0	2	10	1	-10	1
CR6	0	0	6	10	4	-12	3

ces solutions complexes. Les particules de silicates sont toutes dérivées de la structure obtenue par dynamique moléculaire réactive. Pour la répartition des charges sur les silicates noté CR1-6 dans le Tableau 6.2, un algorithme de tirage aléatoire a été utilisé avec pour critère de ne pas avoir plus d'un oxygène déprotoné par site car les pK_a issus de la littérature indiquent que seule la première déprotonation a lieu pour ces valeurs de pH et le modèle n'est pas adapté ($pK_a^2 > 13$ [35]). Le nombre de cations Na^+ dans la boîte de simulation est de 175 et le nombre de molécules d'eau est de 7658.

Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées dans l'ensemble *NPT*, les conditions aux limites périodiques ont été appliquées aux boîtes de simulation. Le cut-off est de 16 Å. La température est fixée à 298,15 K, le thermostat-barostat de Berensen est utilisé [74]. La simulation a été équilibrée pendant 20 ns puis a été lancée et analysée pendant 15 ns. La densité de la solution est de 1,1049 g cm⁻³, ce qui est en bon accord avec la valeur expérimentale (1,128 ± 0,056 g cm⁻³). Les dimensions de la boîte de simulation sont 62,6 × 62,5 × 62,6 Å³.

6.2.2 Analyse de la trajectoire

La Figure 6.2 montre une vue instantanée de la boîte de simulation à 15 ns. Le film de la trajectoire montre que les particules de silicates (notées CR dans le tableau 6.2) sont rigides. Cela était attendu à cause du grand nombre de Q³ et Q⁴ présents dans la structure de ces silicates. Les silicates linéaires, qui sont aussi les plus petits en taille, sont bien plus flexibles et mobiles. Les silicates sont organisés en un réseau de particules et de Na^+ et on observe un amas central faisant 30 Å de diamètre environ. La structure semble stable au cours de la trajectoire. L'agrégation des silicates semble être cohérente avec les données disponibles dans la littérature, car les études expérimentales contenant des nanoparticules de silice amorphe (en général plus grosse 15 nm) ont tendance à spontanément former des agrégats stables [211]. Comme observé précédemment, les cations Na^+ s'adsorbent en partie à la surface des silicates et permettent le contact entre les différents silicates. Au cours de la simulation, les cations Na^+ n'ont pas le même comportement. Certains

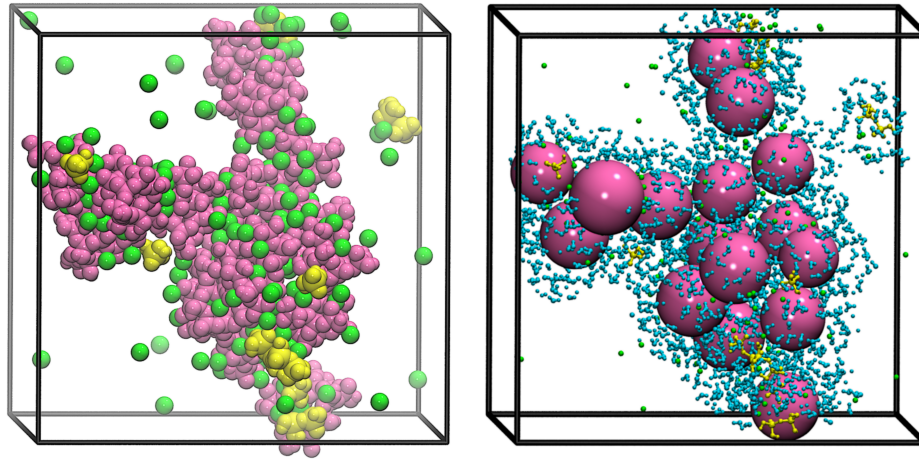


FIGURE 6.2 – Deux vues instantanées de la même simulation à 15 ns. Les cation Na^+ sont représentés en vert, les silicates linéaires en jaune, les particules de silicates en rose et les molécules d'eau dans l'environnement proche des silicates sont en bleu. A gauche, tous les atomes des particules sont représentés. A droite, chaque particule est représenté par une sphère centrée sur le centre de gravité englobant tous les atomes de la particules.

cations ne sont pas associés aux silicates (c'est-à-dire sont libres), d'autres le sont. Parmi les cations associés, on peut observer des cations Na^+ collés à la surface des particules de silicates et qui ne vont pas quitter leur site. D'autres fluctuent entre former des paires ioniques au contact et être hydratés par les molécules d'eau en solution. On observe des phénomènes de migration de surface des cations Na^+ se déplaçant également le long du réseau de particules de silicates. L'équilibre entre les cations adsorbés et les cations en solution sera décrit plus en détail par la suite. Le rôle des cations Na^+ est semblable à celui d'une colle faisant s'agréger les particules de silicates entre elles. En effet, une partie des cations s'adsorbe à la surface des particules de silicates et neutralise/diminue la charge locale, ce qui permet aux silicates d'être en contact. De plus, le potentiel McMillan-Mayer Na^+-Na^+ calculé au Chapitre 3 a montré que le contact entre deux cations était possible du point de vue thermodynamique. Les silicates linéaires ne semblent pas avoir de rôle particulier dans l'organisation de la structure. Ceux-ci sont adsorbés sur les silicates plus gros ou en solution. Les types de site d'adsorption des Na^+ sur les particules de silicates sont nombreux (Fig. 6.3). Ils peuvent s'adsorber au centre des structures cycliques composées de 5 ou 6 atomes de silicium ou encore entre les atomes d'oxygène pontants et les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles. Il est très difficile de déshydrater complètement les cations Na^+ comme le montre la Figure 6.3.b. De ce fait, le rôle des molécules d'eau au sein de l'amas de silicates est difficile à déterminer ici sans prendre en compte la chimie. Meijer et ses collaborateurs ont calculé les profils d'énergie d'activation de la condensation des silicates par dynamique moléculaire Car-Parrinello avec et sans cation Na^+ [31, 33]. La présence de cation induit une augmentation de l'énergie d'activation nécessaire pour former un pont Si-O-Si, mais le cation ne forme pas de paire ionique au contact comme dans notre étude. De plus, comme l'a montré l'étude des solutions concen-

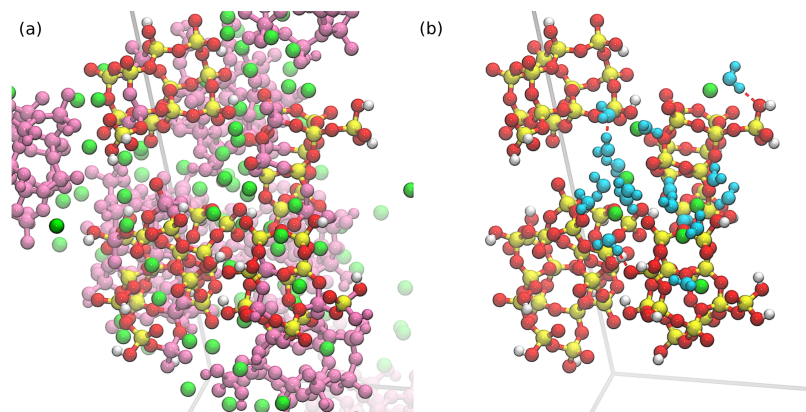


FIGURE 6.3 – Vue instantanée issue de la simulation montrant des paires ioniques au contact sodium/silicate, les atomes de silicium sont en jaune. Les atomes d’oxygène et d’hydrogène des silicates sont respectivement en rouge et blanc, les molécules d’eau en première sphère de coordination des Na^+ sont en cyan, et les cations Na^+ sont en vert.

trées de soude (Chap. 3), les Na^+ ont tendance à être fortement hydratés. A la différence des solutions présentées dans le Chapitre 5, tous les silicates ici sont hydratés comme le montre la Figure 6.2.b et A.5. Cela est vrai même dans la zone la plus concentrée des amas. Cette présence d’eau est peut-être due à la géométrie des particules de silicates qui empêche, comme pour les solutions théoriques de chasser toutes les molécules. Cela peut être aussi dû à la difficulté, sur le plan thermodynamique, de déshydrater les atomes d’oxygène déprotonés.

6.2.3 Propriétés structurales de la solution

Les fonctions de distribution radiales (FDRs) ont également été calculées pour cette boîte de simulation (Fig. 6.4). Pour l’interaction Na-O_W , on observe une forme de la FDR similaire à celle observé pour les solutions NaOH (Fig. 6.4.a). La FDR présente deux pics à 2,41 et 4,51 Å. La première sphère d’hydratation a une distance similaire aux solutions les plus concentrées de NaOH . La distance de la deuxième sphère de coordination est inférieure à celle calculée dans les solutions de NaOH . Cela semble être dû aux cations Na^+ adsorbés et à l’hydratation de la structure supra-moléculaire des agrégats composés de silicate et de sodium. Le nombre de molécules d’eau est de 3,1, ce qui est bien inférieur à celui d’un Na^+ à dilution infinie (5,5) car une partie des Na^+ sont collés à la surface des silicates. Pour l’interaction Na-O (où l’on considère tous les atomes d’oxygène), la FDR présente trois pics à 2,45, 4,53 et 6,94 Å, correspondant respectivement à la première, deuxième et troisième sphère de coordination. La distance de la première sphère de coordination est légèrement plus grande que celle calculée pour les molécules d’eau. Le nombre d’atomes d’oxygène est de 6,1, ce qui est supérieur au nombre moyen de molécules d’eau autour d’un cation Na^+ . Les cations Na^+ sont donc hypercoordinés.

Pour l’interaction $\text{Na}^+\text{-Si}$ (Fig. 6.4.b), on observe plusieurs pics dont trois pics corres-

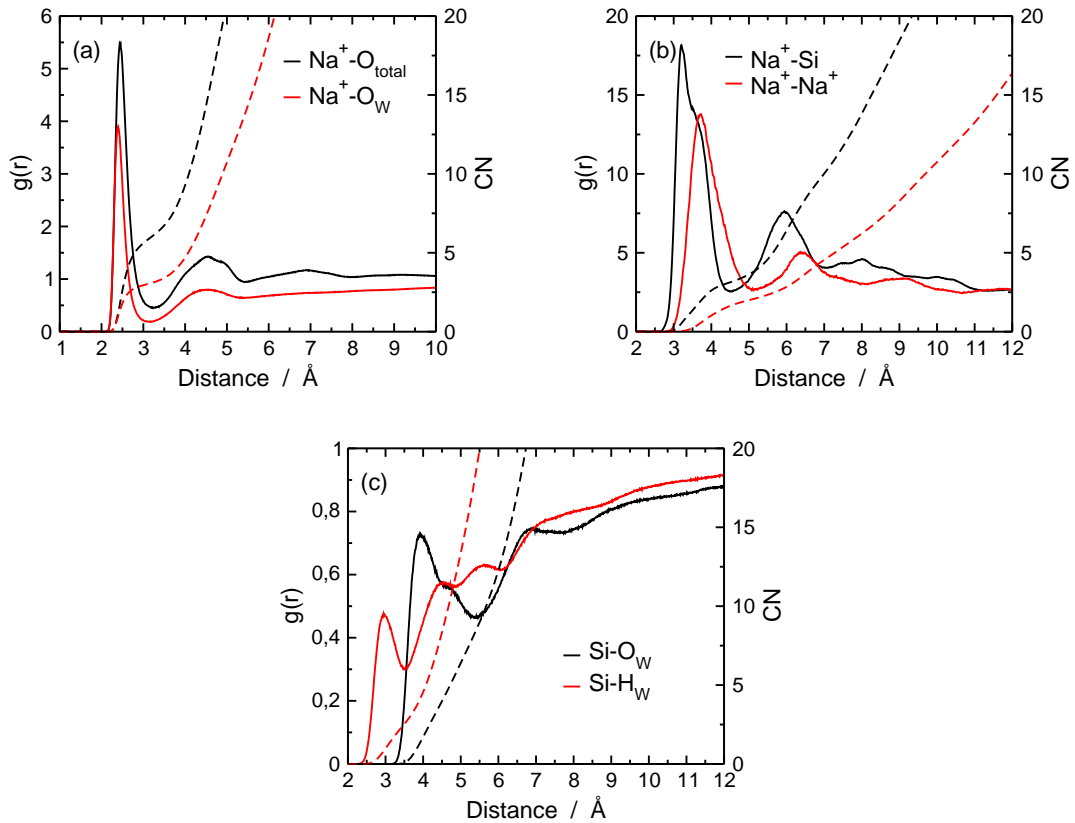


FIGURE 6.4 – (a) Fonctions de distribution radiales (trait plein) et nombres de coordination CNs (pointillés) de l'interaction $\text{Na}^+\text{-O}$, (b) de l'interaction $\text{Na}^+\text{-Si}$ et $\text{Na}^+\text{-Na}^+$ et (c) de l'interaction Si-O_W et Si-H_W .

pendant à la première (3,21 et 3,60 Å) et à la deuxième (5,98 Å) sphère de coordination. Les distances des deux pics de la première sphère de coordination sont en accord avec les distances des FDRs calculées par dynamique moléculaire réactive [51] (environ 3,33 et 3,68 Å) et avec la distance calculée par diffusion des rayons X (3,36 Å) [207]. Plus le nombre de silicium est important autour du cation Na^+ , plus la distance $\text{Na}^+\text{-Si}$ est petite. Les nombres de coordination pour les deux pics sont respectivement 1 et 2,2. Le pic de la deuxième sphère de coordination est à 6,41 Å. Pour l'interaction $\text{Na}^+\text{-Na}^+$, on observe deux pics à 3,72 et 6,41 Å correspondant à la première et à la deuxième sphère de coordination. Le nombre de coordination est de 2 pour la première sphère. Ces distances $\text{Na}^+\text{-Na}^+$ sont difficilement comparables avec les études théoriques et expérimentales car ce sont des gels qui sont étudiés et non des solutions de précurseurs [51, 206, 207].

Ces propriétés structurales montrent que les silicates sont très associés aux cations Na^+ qui jouent le rôle de colle permettant aux particules de silicates de former un réseau traversant la boîte de simulation.

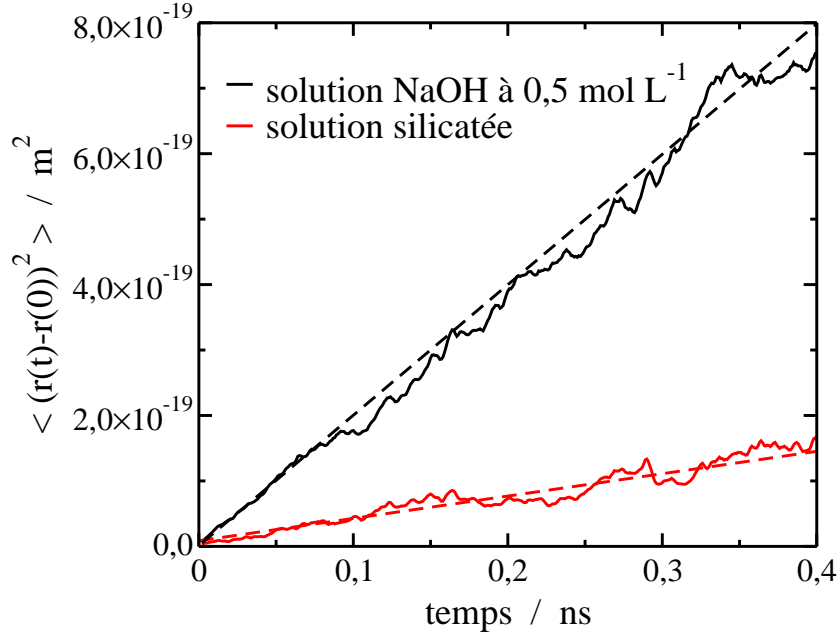


FIGURE 6.5 – Déplacement quadratique moyen des cations Na^+ (noir) et des clusters de silicate (rouge). Les ajustements pour calculer les coefficients de diffusion sont représentés en pointillé.

6.2.4 Dynamique des cations Na^+

Les propriétés structurales sont importantes mais les propriétés dynamiques le sont également pour mieux comprendre le rôle des cations Na^+ . La Figure 6.5 représente les déplacements quadratiques moyens des cations Na^+ dans la solution théorique de NaOH à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ et dans la solution à $1,31 \text{ mol L}^{-1}$ de Na^+ en milieu silicaté. Cette figure montre une chute nette du déplacement quadratique moyen des cations en présence des silicates, cela est dû à la formation du réseau de silicate et de Na^+ . En effet, si l'on calcule le coefficient de diffusion grâce à la relation d'Einstein

$$6D = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle}{t} \quad (6.1)$$

où D correspond au coefficient de diffusion³ et $\langle |r(t) - r(0)|^2 \rangle$ au déplacement quadratique moyen, on obtient pour la solution à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH un coefficient de diffusion de Na^+ de $1,34 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ et $0,06 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ pour la solution silicatée. Faisons l'approximation que les Na^+ libres ont le même coefficient de diffusion que les Na^+ à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ de NaOH . Sachant que le coefficient de diffusion des Na^+ est la moyenne arithmétique du coefficient de tous les cations Na^+ , on peut en déduire

$$D = D_{\text{libre}} \times \frac{\overline{N_{\text{libre}}}}{N} + D_{\text{associé}} \times \frac{1 - \overline{N_{\text{libre}}}}{N} \quad (6.2)$$

3. le coefficient de diffusion de l'eau du modèle POL3 est de $2,4 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ [157]

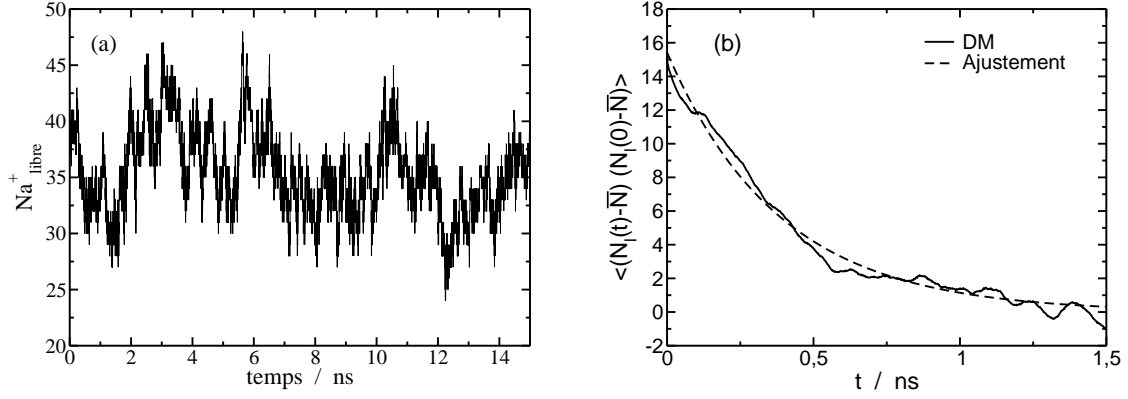


FIGURE 6.6 – (a) fluctuation du nombre de cations Na^+ libres en solution en fonction du temps (pour une distance $\text{Na}^+\text{-Si} < 4,5 \text{ \AA}$). (b) fonction d'autocorrélation du nombre de cations Na^+ libres en fonction du temps .

où D est le coefficient de diffusion calculé précédemment, D_{libre} celui des Na^+ dans une solution NaOH à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$, N le nombre de Na^+ total dans la boîte de simulation et $\overline{N_{\text{libre}}}$ le nombre moyen de Na^+ libres (36 avec une variance de 15, voir Fig. 6.6.a). On obtient alors un coefficient de diffusion pour les Na^+ associés de $27,15 \pm 8,30 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$. L'incertitude sur le coefficient de diffusion est importante, car comme cela a été montré, les Na^+ n'ont pas un comportement identique. Certains sont seulement à la surface des particules d'autres sont dans le milieu interstitiel entre les silicates. Le coefficient de diffusion des Na^+ associés est très faible par rapport aux Na^+ libres, celui-ci indique également que les silicates diffusent lentement, le coefficient étant inférieur ou égal à celui des Na^+ associés.

De plus, à partir de la trajectoire de la simulation, on peut calculer les fluctuations du nombre de Na^+ libres en solution, c'est à dire les Na^+ qui sont à plus de $4,5 \text{ \AA}$ d'un atome de silicium. La Figure 6.6.a représente les fluctuations du nombre de Na^+ libres en fonction du temps pour les 15 ns de simulation. Cette figure montre que les fluctuations sont importantes mais on n'observe pas de changement brutal dans les fluctuations, la simulation a donc atteint un état « d'équilibre ». A partir de ces fluctuations, on peut accéder à la valeur de la constante cinétique k de la réaction [1, 2]



par la procédure suivante décrite plus dans l'annexe C. A partir des fluctuations, la fonction d'autocorrélation du nombre de Na^+ libres en fonction du temps $S(t)$ s'écrit

$$S(t) = \langle (N_1(t) - \bar{N})(N_1(0) - \bar{N}) \rangle, \quad (6.4)$$

où \bar{N} correspond à la moyenne algébrique du nombre de CIPs sur la simulation entière.

TABLE 6.3 – Description des espèces silicatées en solutions pour les solutions : $[\text{Si}] = 2,25 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{M}^+] = 1,61 \text{ mol L}^{-1}$.

Cluster	Nb. Q ⁰	Nb. Q ¹	Nb. Q ²	Nb. Q ³	Nb. Q ⁴	Charge	Nb. en solution
Si(OH) ₃ ⁻	1	0	0	0	0	-1	5
Si ₄ O ₇ (OH) ₆ ⁴⁻	0	2	2	0	0	-2	6
CR1	0	0	4	14	5	-13	1
CR3	0	1	3	7	3	-9	5
CR4	0	1	3	7	2	-8	1
CR5	0	0	0	5	8	-10	9
CR6	0	0	6	10	4	-12	1
CR8	0	1	2	7	3	-5	1

La fonction exponentielle ajustée sur le résultat de la simulation est de la forme

$$f(t) = N_0 \exp(-kt), \quad (6.5)$$

où N_0 correspond à la valeur en $t = 0$ et k est la constante cinétique de l'association des Na^+ aux silicates ($k = k_{-1} + k_1$). k_{-1} et k_1 sont respectivement les constantes de vitesse de réaction directe et inverse. On obtient un temps caractéristique k^{-1} de 350 ps. Celui-ci est inférieur à notre temps de simulation, cette valeur est donc représentative du système.

6.3 Etude de l'influence de la nature de l'alcalin ($[\text{M}^+] = 1,61 \text{ mol L}^{-1}$)

6.3.1 Détails des boîtes de simulation

La composition du mélange de silicates pour les solutions à $[\text{M}^+] = 1,61 \text{ mol L}^{-1}$ est détaillé dans le Tableau 6.3. Le choix d'avoir un mélange de silicates différent a été motivé par le fait que les proportions des Q^n sont très différentes, la répartition des charges sur les silicates est donc également différentes. Le nombre de cations M^+ est de 215 et le nombre de molécules d'eau est de 7740. Ici, nous nous intéressons à l'influence de la nature de l'alcalin sur les propriétés structurales et dynamiques des solutions. Nous avons simulé les solutions avec des cations Na^+ , K^+ et Cs^+ . Comme pour la simulation à $1,31 \text{ mol L}^{-1}$, les atomes de silicium de type Q^{2c} et Q^{3c} sont respectivement assimilés à des Q^2 et Q^3 . Les charges sur les atomes d'oxygène terminaux ont aussi été réparties aléatoirement sur les Q^3 , les Q^1 et Q^2 portent une charge. La difficulté pour ce mélange est l'augmentation du nombre de Q^2 (comme cela a été déterminé expérimentalement, Tab. 6.1) car cela entraîne une diminution de la rigidité des particules. Il est donc difficile de prédire la forme des particules une fois modifiées en solution aqueuse. Aucune donnée sur la structure des cycles n'est disponible pour ces solutions.

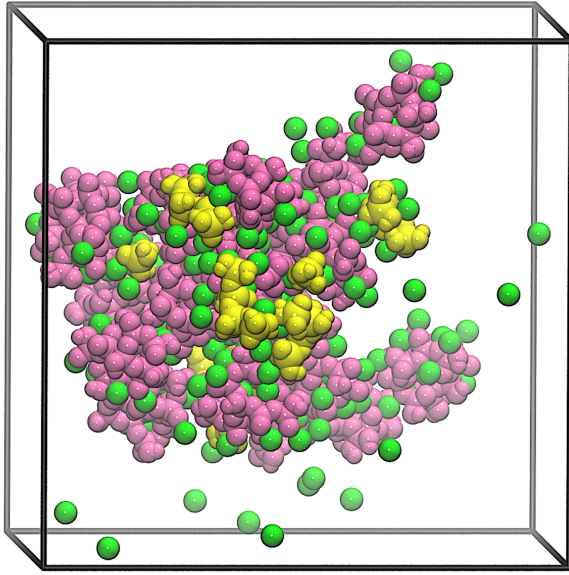


FIGURE 6.7 – Vue instantanée issue de la simulation à 15 ns, les cations Na^+ sont représentés en vert, les silicates linéaires en jaune, les particules de silicates en rose.

6.3.2 Analyse de la trajectoire

Na^+ La Figure 6.7 représente la boîte de simulation à 15 ns. On observe une forte aggrégation des silicates formant un amas central hydraté même au centre de la structure pour la solution contenant des cations Na^+ . Les silicates linéaires sont également adsorbés. Seuls quelques cations Na^+ sont complètement hydratés par les molécules d'eau et se déplacent librement en solution. Le rôle de colle des Na^+ est accentué ici par l'augmentation du nombre de cations. La structure a évolué au cours du temps. En effet, à partir d'une solution où les ions sont dispersés, la structure a évolué en formant un réseau comme pour la solution à $1,31 \text{ mol L}^{-1}$ de Na^+ , puis sur les 5 dernières nanoseconde de la simulation, vers la formation d'un amas, comme le montre la Figure A.7. De plus, cette évolution peut aussi se suivre en calculant le déplacement quadratique moyen où l'on observe une diminution de la mobilité des cations Na^+ (Fig. A.8). On voit clairement que, sur la mobilité des cations Na^+ , le changement de structure a lieu autour de 10 ns.

K^+ La Figure 6.8 représente la boîte de simulation à 15 ns. Comme pour Na^+ , on retrouve une forte condensation des silicates mais la structure est très différente au bout des 15 ns de simulation pour une solution contenant des cations K^+ . Les particules de silicates se structurent en un réseau. Les silicates linéaires sont soit adsorbés à la surface ou soit en solution. Le nombre de cations K^+ libres semble supérieur au nombre de cations libres dans la solution contenant Na^+ . Comme dans le cas de Na^+ , les cations K^+ jouent le rôle de colle. On retrouve une partie des cations adsorbés sur des sites à la surface des particules de silicates restant dans cette configuration tout au long de la simulation. On observe également ici une migration de surface pour une partie des cations K^+ . Les sites sont ici aussi multiples. On retrouve des cations K^+ au centre de cycles formés par les liaisons Si-O-Si des silicates, ou encore en interaction avec les atomes d'oxygène pontant et

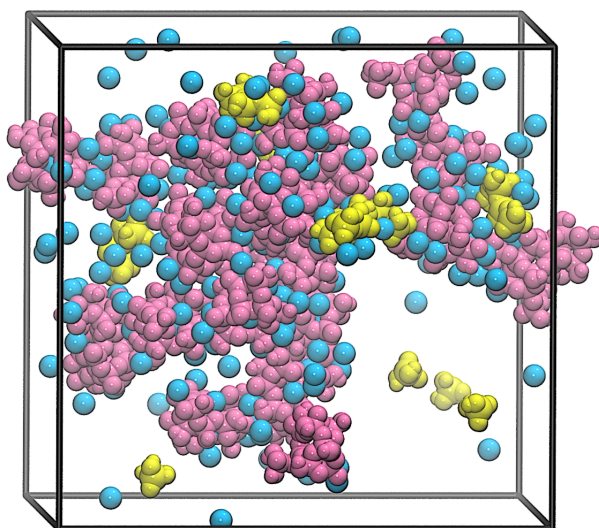


FIGURE 6.8 – Vue instantanée issue de la simulation à 15 ns, les cation K^+ sont représentés en bleu, les silicates linéaires en jaune, les particules en rose.

terminaux, comme cela a été observé pour Na^+ . Le film de la trajectoire montre également des cations K^+ plus mobiles que les ions Na^+ .

Cs^+ La Figure 6.9 représente la boîte de simulation au bout de 15 ns de simulation pour une solution contenant des cations Cs^+ . Contrairement aux simulations avec Na^+ et K^+ , ici la solution est relativement homogène. La solution est une dispersion de silicates dans une solution aqueuse contenant des cations Cs^+ . Ce résultat est en accord avec les observations faites pour la solution présentée au chapitre précédent (Fig. 5.18). On n'observe pas de structure supramoléculaire notable car les cations Cs^+ adsorbés sur les particules de silicate empêchent que les particules se collent. L'effet du Cs^+ sur la structure de la solution est inverse aux deux autres alcalins, ici l'entropie de mélange est favorisée par la présence de Cs^+ . Cela est d'autant plus difficile pour les particules de silicate de se coller à cause de la grande mobilité des cations Cs^+ comparé aux deux autres alcalins. De plus, les cations Cs^+ ne restent pas adsorbés longtemps sur le même site tout au long de la simulation, le suivi de leur trajectoire indique qu'ils parcourent la boîte de simulation.

En conclusion, l'analyse de la structure des solutions en fonction de la nature de l'alcalin montre un effet de différenciation très marqué. Dans le cas de Na^+ , la structure a évolué pour former un amas grossièrement sphérique. Pour la solution contenant K^+ , la structure ressemble plus à un réseau. Il est cependant difficile d'affirmer que pour Na^+ et K^+ la structure n'évolue pas sur des temps de simulation bien plus longs. Les simulations ont été relancées afin de vérifier que l'équilibre est bien atteint. Dans les deux cas, malgré les contacts des particules de silicate entre elles, celles-ci ne présentent pas de zone où l'eau est absente. La cause est difficile à déterminer car il peut s'agir d'un problème stérique ou bien thermodynamique car les atomes d'oxygène déprotonés des silicates ont une première sphère d'hydratation bien définie. Les propriétés collantes des cations Na^+ et

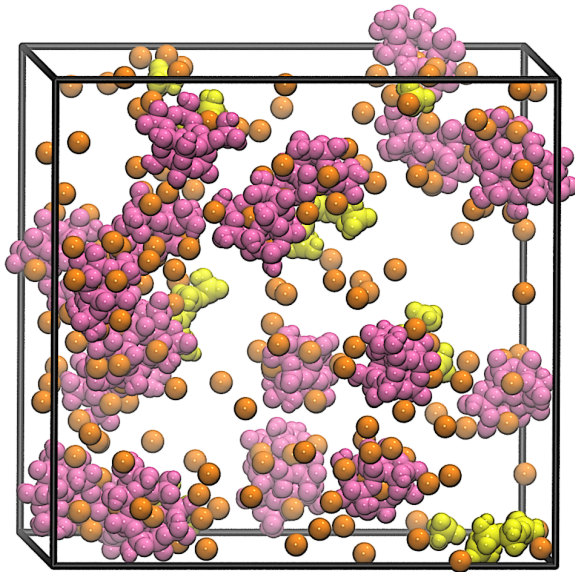


FIGURE 6.9 – Vue instantanée issue de la simulation à 15 ns, les cation Cs^+ sont représentés en orange, les silicates linéaires en jaune, les clusters en rose.

K^+ peuvent être dus non seulement à la diminution de la charge apparente des particules, ce qui leur permet de se rapprocher, mais aussi au fait que, comme l'a montré le calcul des potentiels McMillan-Mayer, la formation d'une paire ionique au contact n'est pas défavorable sur le plan thermodynamique (puisque les énergies des positions d'équilibre sont inférieures aux potentiels coulombiens). Pour Cs^+ , la formation de paire ionique au contact n'est pas favorable et peut avoir un effet opposé à l'attraction des particules due à la diminution/neutralisation de la charge apparente. En calculant la FDR de l'interaction Si-Si intermoléculaire, on peut voir que la distance minimum est d'environ $4,5 \text{ \AA}$ (Fig. A.9) pour Na^+ et K^+ alors que les distances d'équilibre sont respectivement de $5,65$ et $5,98 \text{ \AA}$. Cette différence est peut-être simplement due à l'augmentation de la taille du cation. Pour Cs^+ , il n'y a pas de structuration de l'interaction, les particules gardant un mouvement brownien.

6.3.3 Propriétés structurales des solutions

Les fonctions de distribution radiales (FDRs) ainsi que les nombres de coordination (CNS) pour les trois solutions sont représentés sur la Figure 6.10. Celles-ci ont été

Interaction Si- O_w (Fig. 6.10.a) Pour Na^+ , on observe trois pics correspondant à la première ($3,91$ et $4,64 \text{ \AA}$) et à la deuxième ($6,92 \text{ \AA}$) sphère de coordination. Malgré les différences d'intensité, les distances sont similaires à celles déterminées précédemment. Pour rappel, les premiers pics correspondent respectivement aux atomes d'oxygène déprotonés et aux protonés. Le nombre de molécules d'eau correspondant au premier pic est de $4,8$. La présence du cation à la surface des particules de silicate semble avoir un rôle dans la solvation des sites tétraédriques SiO_4 .

Pour K^+ , on observe trois pics correspondant à la première ($3,89$ et $4,83 \text{ \AA}$) et à la

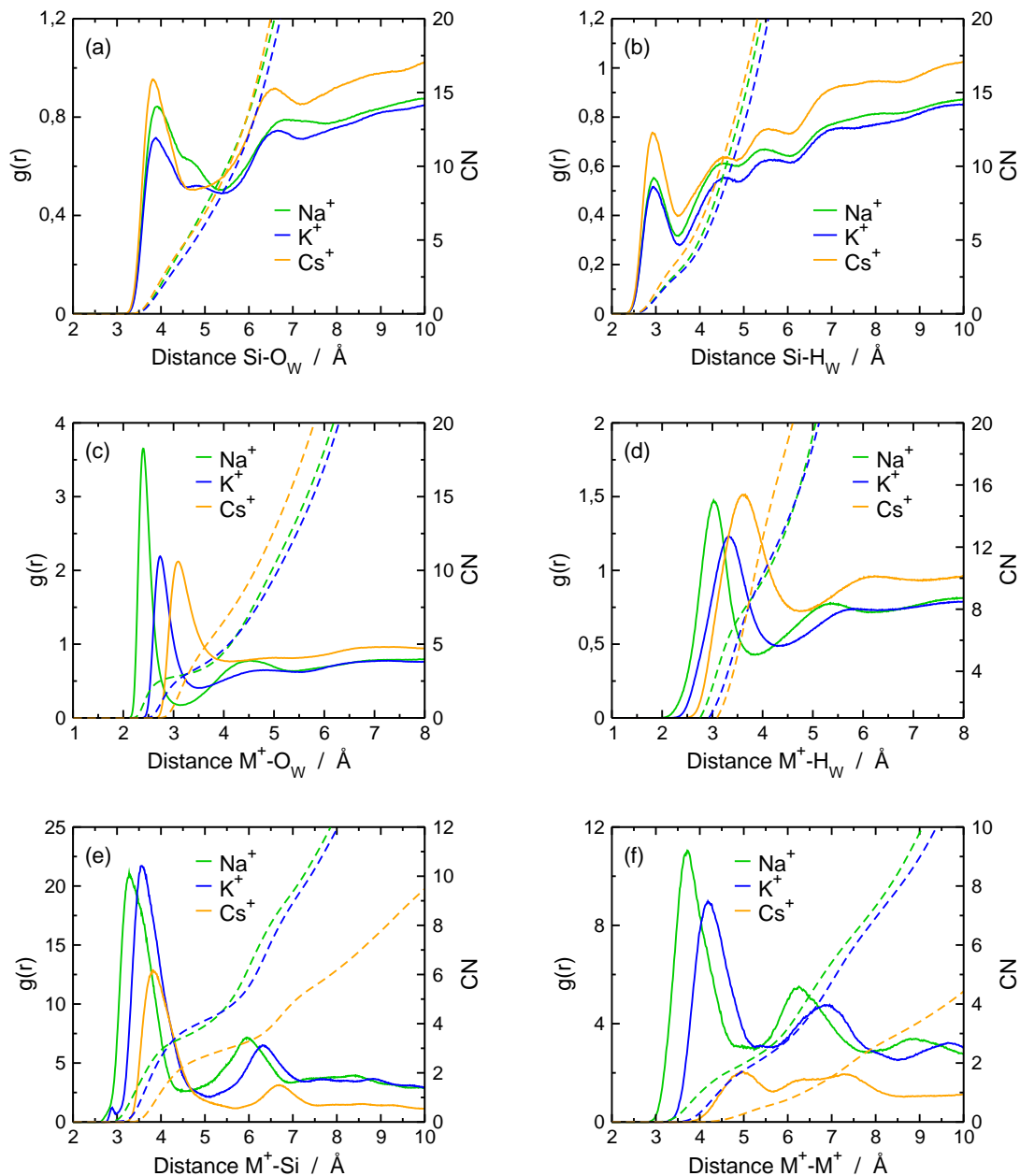


FIGURE 6.10 – Fonctions de distribution radiales (trait plein) et nombres de coordination CNs (pointillé) pour les interaction (a) Si-O_W, (b) Si-H_W, (c) M⁺-O_W, (d) M⁺-H_W, (e) M⁺-Si et (f) M⁺-M⁺.

deuxième (6,67 Å) sphère de coordination. Les distances des pics sont plus courtes que pour les Na⁺. Le nombre de molécules d'eau correspondant au premier pic est de 4,0.

Pour Cs⁺, on observe deux pics correspondant à la première (3,81 Å) et à la deuxième (6,57 Å) sphère de coordination. Le pic en première sphère de coordination (entre 4,6 et 4,9 Å) n'est plus visible dans le cas du césium. L'interaction est donc différente dans le cas du césium par rapport au sodium et au potassium comme nous pouvions nous y attendre. Le nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination du silicium est de 5,1.

Les FDRs montrent un impact important de la nature du cation sur l'hydratation des

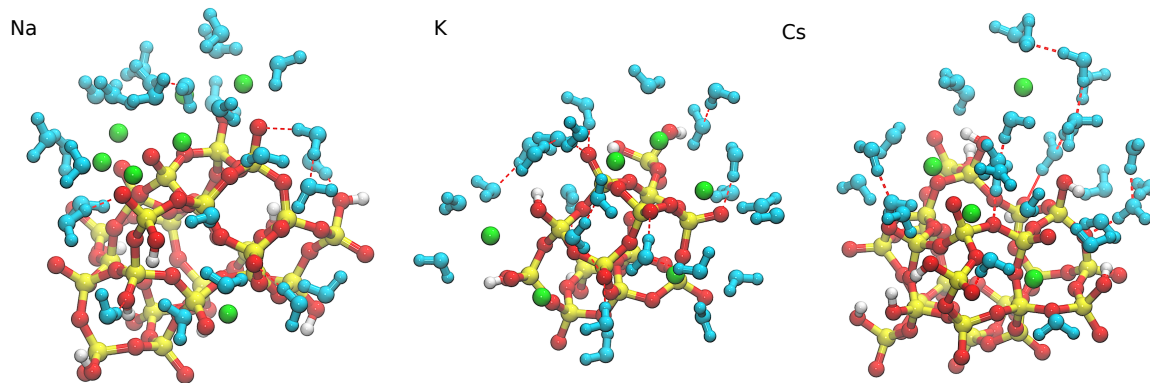


FIGURE 6.11 – Vue instantanées de la simulation d’une particule de silicate, les cations M^+ sont représentés en vert, les atomes de silicium, oxygène et hydrogène de la particule sont respectivement en jaune, rouge et blanc. Les molécules d’eau de la première sphère d’hydratation des cations et des silicium dans l’environnement proche de ces cations sont en bleu.

particules de silicates. Plus le cation est gros, plus les distances des sphères de coordinations sont petites. On peut également voir que si la taille du cation augmente, dans l’interaction, seul le pic des atomes d’oxygène déprotonés est visible. La présence du cation M^+ semble avoir un effet non négligeable sur l’hydratation.

Interaction Si- H_W (Fig 6.10.b) Pour Na^+ , le premier pic correspond à la première sphère de coordination (2,97 Å). On observe également d’autres pics mais il n’est pas possible de les indexer à des sphères de coordination. Le nombre d’hydrogène de molécules d’eau est de 2,8.

Pour K^+ , le premier pic correspond à la première sphère de coordination (2,95 Å). Les autres pics sont également difficiles à indexer à des sphères de coordination. Le nombre d’atomes d’hydrogène des molécules d’eau pour la première sphère de coordination est de 2,7. Malgré quelques variations pour les distances des pics, la FDR est similaire à celle calculée Na^+ . Encore une fois, le nombre de molécules d’eau calculée en prenant la FDR Si- O_W (4,0) pour les mêmes raisons que Na^+ .

Pour Cs^+ , le premier pic correspond à la première sphère de coordination (2,94 Å). Comme pour Na^+ et K^+ , les autres pics sont également difficiles à indexer à des sphères de coordination. Le nombre d’atomes d’hydrogène de molécules d’eau pour la première sphère de coordination est de 3,7. Malgré quelques variations pour les distances des pics, la FDR est similaire à celle pour Na^+ . A la différence des deux autres alcalins (Na^+ et K^+), le CN est plus élevé dans le cas du césium. Cela s’explique par une orientation accrue des molécules d’eau vers les oxygènes terminaux des particules de silicates dans le cas du césium comme le montre la Figure 6.11. La présence des cations Cs^+ semble favoriser la formation d’un réseau de liaisons H entre les molécules d’eau et les particules de silicate puisque Cs^+ déstructure moins l’eau environnante que Na^+ et K^+ .

Interaction M^+-O_W et M^+-H_W Pour l'interaction M^+-O_W des trois alcalins (Fig 6.10.c), les distances du premier pic sont similaires à celles déterminées à dilution infinie. On obtient respectivement en allant de Na^+ à Cs^+ , 2,41, 2,73 et 3,08 Å. Les nombres de molécules d'eau en première sphère d'hydratation pour chacun sont respectivement de 2,9, 3,4 et 6,6. En calculant les FDRs sans différencier les atomes d'oxygène, il est notable de remarquer que les CNs des cations Na^+ et K^+ sont hypercoordinés par rapport au CN à dilution infinie (Fig. A.10). En effet, pour Na^+ on obtient 6,1 atomes d'oxygène contre 5,5 à dilution infinie et pour K^+ , le nombre d'atomes d'oxygène est de 7,4 contre 6,6 à dilution infinie. Le cation Cs^+ a un nombre d'atomes d'oxygène à peu près similaire : 8,9 contre 8,6 à dilution infinie. Pour l'interaction M^+-H_W (Fig 6.10.d), les pics de la première sphère d'hydratation sont respectivement, en allant de Na^+ à Cs^+ , à 3,03, 3,34 et 3,61 Å. Les deuxième sphères de coordination sont moins structurées que pour les cations alcalins à dilution infinie.

Interaction M^+-Si (Fig 6.10.e) Pour Na^+ , on observe deux pics correspondant respectivement à la première (3,29 Å) et à la deuxième (5,98 Å) sphère de coordination. La distance du pic de la première sphère de coordination est plus petite que celle déterminée par diffusion des rayons X (3,36 Å [207]), mais cela peut s'expliquer par le fait que certains cations se sont retrouvés piégés au sein des particules de silicates. Il sera nécessaire de déterminer s'il s'agit d'un problème ayant lieu lors de l'équilibration ou s'il s'agit de la structure de la particule qui permet au cation de venir se coller à l'intérieur. Cela se voit également avec K^+ , le pic à 2,9 Å est dû au même phénomène.

Pour K^+ , la forme de la FDR est très similaire à celle de Na^+ mais les distances des sphères de coordination sont plus grandes. En effet, pour la première et la deuxième sphère de coordination les pics sont respectivement à 3,58 et 3,07 Å.

Pour Cs^+ , on observe deux pics correspondant à la première (3,81 Å) et à la deuxième (6,69 Å) sphère de coordination. Le nombre de silicium entourant Cs^+ en première sphère de coordination est de 3,0. La FDR a une forme semblable au deux autres.

Les formes des trois FDRs sont très similaires et on observe des différences pour les distances d'équilibre mais cela s'explique par la différence de taille des cations. Le nombre de coordination de la première sphère est similaire pour les trois cations ; cela peut indiquer que les trois cations s'adsorbent globalement de la même façon.

Interaction M^+-M^+ (Fig 6.10.f) Pour Na^+ , on observe deux pics correspondant à la première (3,70 Å) et à la deuxième (5,40 Å) sphère de coordination. Le CN de la première sphère de coordination est de 1,9. Les distances sont différentes de celles déterminées au Chapitre 3 car la structuration de cette interaction dépend fortement de la structure des silicates.

Pour K^+ , on observe également deux pics correspondant à la première (4,20 Å) et à la deuxième (6,87 Å) sphère de coordination. Le nombre de coordination associé au premier

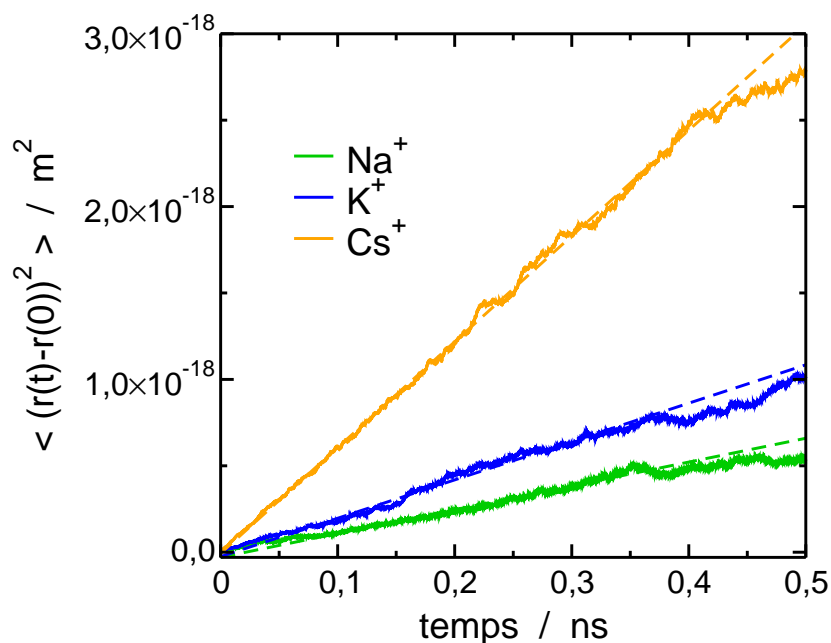


FIGURE 6.12 – Déplacements quadratiques moyens des cations M^+ calculés pour les simulations à $[M^+] = 1,61 \text{ mol L}^{-1}$.

pic est de 2. Malgré le décalage des pics, probablement du à la taille des cations, la forme des FDRs est similaire à celle calculée pour Na^+ .

Pour Cs^+ (Fig 6.10.f), on observe deux pics correspondant à la première (4,93 Å) et à la deuxième (6,32 et 7,30 Å) sphère de coordination. Le nombre de coordination associé au premier pic est de 0,5. Ici, la forme de la FDR est radicalement différente des deux autres. Cela explique également pourquoi dans le cas du césium, la structure de la solution est « homogène » comparée aux solutions contenant Na^+ ou K^+ .

L'analyse des FDRs a permis de mettre en évidence des différences entre les cations qui sont surtout marquées entre le césium et les deux autres alcalins. En effet, les FDRs ion-ion montrent que pour Na^+ et K^+ , les interactions sont similaires, les distances étant différentes en raison de la taille des deux cations. Pour l'hydratation des silicates, plus la taille du cation augmente moins l'interaction des atomes d'oxygène protonés est bien définie. Pour les deux autres alcalins (Na^+ et K^+), l'interaction Si-H_W est similaire tout comme le CN de la première sphère d'hydratation. Pour les propriétés d'hydratation des cations, on n'observe pas de différence pour la première sphère d'hydratation. En revanche, la deuxième sphère est moins structurée, cela étant dû à la présence des silicates.

6.3.4 Dynamique des cations alcalin

Les propriétés dynamiques ont également été étudiées pour les solutions à $1,61 \text{ mol L}^{-1}$ de M^+ . La Figure 6.12 représente le déplacement quadratique moyen des cations pour les trois simulations. Il est à noter que, pour Na^+ et K^+ , seul la fin de la simulation (les

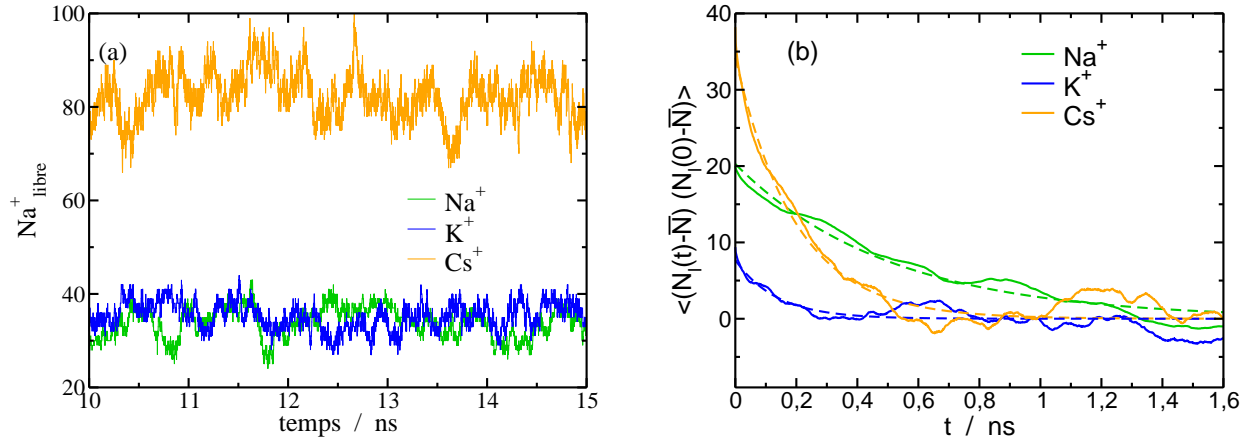


FIGURE 6.13 – (a) Fluctuations du nombre de cations M^+ libres en solution en fonction du temps. (b) Fonctions d'autocorrélation du nombre de cations M^+ libres en fonction du temps. Les résultats pour le sodium sont en vert, pour le potassium en bleu et le césium en orange.

cing dernières nanosecondes) a été prise en compte à cause des changements structuraux. On peut voir que plus la taille du cation augmente, plus celui-ci est mobile. Grâce à la relation d'Einstein, on a calculé les coefficients de diffusion globaux dans la solution de silicates et pour l'hydroxyde :

- D_{Na^+} : $0,230 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($1,34 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour NaOH à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$)
- D_{K^+} : $0,370 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($2,03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour KOH à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$)
- D_{Cs^+} : $1,020 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ($2,00 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour CsOH à $0,5 \text{ mol L}^{-1}$)

L'évolution des coefficients de diffusion de Na^+ , K^+ et Cs^+ est en accord avec les coefficients de diffusion reportés dans la littérature (respectivement autour de $1,33 \times 10^{-9}$, $1,95 \times 10^{-9}$ et $2,06 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ pour K^+ et Cs^+ pour les solutions diluées [52]). En utilisant la même méthode que pour la solution à $1,31 \text{ mol L}^{-1}$ de Na^+ , on peut remonter aux coefficients de diffusion des cations associés et aussi à celui des silicates. On calcule le nombre moyen de cations libres en solution grâce au critère de distance : tous les cations qui ont un atome de silicium en première sphère de coordination (Fig 6.10.e) sont considérés comme associés. En calculant le nombre moyen de cations libres (Fig. 6.13.a), on obtient alors respectivement pour Na^+ , K^+ et Cs^+ 34, 35 et 82,5 cations libres. Il est notable de voir que les fluctuations pour Cs^+ sont très grandes, on obtient une variance de 26,8 sur les fluctuations. Pour Na^+ et K^+ les variances sont bien plus faibles avec respectivement 10,3 et 8,5. On obtient donc pour les coefficients de diffusion des cations associés les valeurs suivantes :

- $D_{\text{Na}^+}^{\text{associé}}$: $1,85 \pm 0,56 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- $D_{\text{K}^+}^{\text{associé}}$: $5,37 \pm 0,13 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$
- $D_{\text{Cs}^+}^{\text{associé}}$: $42,0 \pm 13,2 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$

Les coefficients de diffusion montrent bien que les propriétés dynamiques des ions ont une influence importante sur les solutions silicatées. Si l'on compare le coefficient de diffusion

des cations Na^+ associés à $1,31$ ($27,15 \pm 8,30 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$) et $1,61 \text{ mol L}^{-1}$ ($1,85 \pm 0,56 \times 10^{-11} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$), on observe une grande différence, les cations sont treize fois plus rapides dans la solutions à $1,31 \text{ mol L}^{-1}$. Cela peut s'expliquer par la forme de l'agrégat car, à $1,61 \text{ mol L}^{-1}$, on observe plus de cations piégés entre deux particules de silicates formant un unique gros amas, ce qui diminue leur mobilité.

Les fonctions d'autocorrélation du nombre de cations libres en fonction du temps ont été calculées à partir des fluctuations (Fig. 6.13.b). D'un point de vue général, la décroissance est lente pour Na^+ contrairement à Cs^+ et K^+ . Il est à noter que pour Na^+ et K^+ , les fonctions d'autocorrélation ont été calculées sur les 5 dernières nanosecondes pour éviter que l'évolution de la structure n'impacte trop le calcul. Les temps caractéristiques de l'association des cations sur les silicates ont été déterminés et $k^{-1} = 505, 135$ et 197 ps pour respectivement Na^+ , K^+ et Cs^+ . Là encore, on remarque une influence de la nature du cation. La valeur du temps caractéristique est supérieur ici à celui calculé pour la solution à $1,31 \text{ mol L}^{-1}$ de $[\text{Na}^+]$.

Les propriétés dynamiques des cations ont montré de réelles différences en fonction de la nature et de la concentration en alcalin. Plus la taille de l'alcalin est petite, plus l'association avec les silicates est importante. Néanmoins, la constante de réaction de la réaction d'association des alcalins sur les silicates indique que la cinétique reste rapide, les temps sont mesurables par simulations de dynamique moléculaire.

6.4 Conclusions

Dans cette partie, on a simulé des particules de silicates dont les structures ont été créées afin de respecter les données structurales des solutions de « betol ». Il est bien évident que les solutions présentées ici ne représentent qu'une petite partie qu'un des nombreux équilibres possibles pour modéliser les solutions silicatées. Pour aller plus loin, il serait intéressant d'avoir les proportions en cycle Si-O-Si pour avoir des structures plus représentatives. Néanmoins, les solutions simulées ici ont permis de mettre en évidence l'influence de l'alcalin sur les propriétés structurales et dynamiques des solutions.

L'étude des solutions de Na^+ à $1,31$ et $1,61 \text{ mol L}^{-1}$ de sodium a permis de mettre en évidence le rôle de colle du sodium. En effet, les cations Na^+ s'adsorbent en partie à la surface des particules de silicates, diminuant ainsi la charge locale de la particule de silicates et permettant l'attraction des particules de silicates. Ces cations Na^+ adsorbés sont partiellement hydratés et le nombre d'atomes d'oxygène moyen les entourant est supérieur au nombre d'atomes d'oxygène présents dans la première sphère de coordination d'un cation Na^+ à dilution infinie. Certains cations se sont retrouvés également piégés à l'intérieur des particules de silicates. Cela est probablement dû à l'équilibration des boîtes de simulation : lors des premiers pas l'énergie est très importantes et cela a permis aux cations de rentrer à l'intérieur. Les simulations devront être relancées en déplaçant ces cations pour vérifier si cela est un effet de l'équilibration ou un résultat. Les FDRs ainsi que

l'étude des films de la trajectoire ont montré que les particules ne sont pas complètement déshydratées. Les propriétés de solvatation des sites tétraédriques SiO_4 des particules ne sont pas différentes de celles calculées à dilution infinie des monomères.

L'étude des propriétés dynamiques des alcalins a montré une influence importante de la concentration et de la nature de l'alcalin. Les différences sont plus marquées au niveau des propriétés dynamiques. Si l'on étend ces résultats au rôle des cations lors des premiers stades de la gélification, on voit bien que le sodium va favoriser les contacts entre les particules de silicates, bien plus que le potassium ne le ferait. Les propriétés dynamiques des cations ont montré de réelles différences en fonction de la nature et de la concentration en alcalin. Plus la taille du cation et la concentration en alcalin augmentent, plus la constante de la réaction de l'équilibre entre cations libres et associés augmente. Les simulations à $1,61 \text{ mol L}^{-1}$ d'alcalins seront relancées afin d'améliorer la précision du calcul des constantes cinétiques de la réaction d'association des alcalins sur les surfaces. Ces résultats ont montré une plus grande affinité entre le sodium et les silicates, l'affinité diminue avec la taille de l'alcalin. Pour aller plus loin, le calcul de la viscosité des solutions est en cours, malheureusement la première méthode envisagée, par le calcul de l'autocorrélation du tenseur des contraintes (méthode Green-Kubo [59, 212]) s'est révélée impossible du fait de l'algorithme SHAKE [76] utilisé pour le modèle d'eau rigide : les forces écrites en sortie d'AMBER ne tiennent pas compte de toutes les forces s'exerçant sur chaque atome et cela à pour effet de sous-estimer la viscosité de l'eau (Fig. A.11).

Chapitre 7

Conclusion générale et perspectives

7.1 Conclusions

L'objectif de ma thèse était de proposer un modèle moléculaire réaliste et précis des solutions de silicates afin d'étudier le comportement des solutions silicatées en milieux alcalins en fonction de la composition. L'étude des solutions silicatées par une approche basée sur des simulations de dynamique moléculaire (DM) m'a amené à développer un champ de force pour les anions hydroxyde ainsi qu'un champ de force « universel » pour les oligomères de silicates. Nous avons tout d'abord étudié le milieu alcalin en nous intéressant aux solutions aqueuses d'hydroxyde d'alcalin. Ensuite, l'influence de la présence de silicates en milieu alcalin a été étudiée en modélisant, tout d'abord, des solutions théoriques pour mieux comprendre l'interaction entre les ions. Par la suite, des particules de silicates ont été construites en tenant compte des données expérimentales pour modéliser des solutions « réelles » expérimentales. La Figure 7.1 schématise l'approche suivie au cours de ma thèse.

Le champ de force de l'anion hydroxyde polarisable pour les simulations de dynamique moléculaire classique a été développé afin de décrire les propriétés structurales et thermodynamiques du sel NaOH en solution aqueuse. Les résultats sont en accord avec les expériences pour une large gamme de concentrations. L'étude des propriétés structurales des solutions NaOH a mis en évidence une hydratation relativement forte de Na^+ et OH^- même à des concentrations élevées. Cela a été confirmé par l'étude des propriétés thermodynamiques à dilution infinie en calculant le potentiel McMillan-Mayer. A partir du potentiel McMillan-Mayer, la constante d'association de la paire d'ions au contact Na^+-OH^- a été calculée ($K = 0.1 \text{ L mol}^{-1}$), la valeur obtenue est cohérente avec la valeur expérimentale. En calculant ensuite le potentiel effectif de McMillan-Mayer en fonction de la distance et de l'angle nous avons pu mettre en évidence des angles préférentiels de l'anion dans la première sphère de coordination du cation Na^+ autour de 90 et 180°.

Le couplage entre simulations de DM et des expériences de Wide Angle X-ray Scattering (WAXS) a montré que cette approche était efficace pour la compréhension et l'inter-

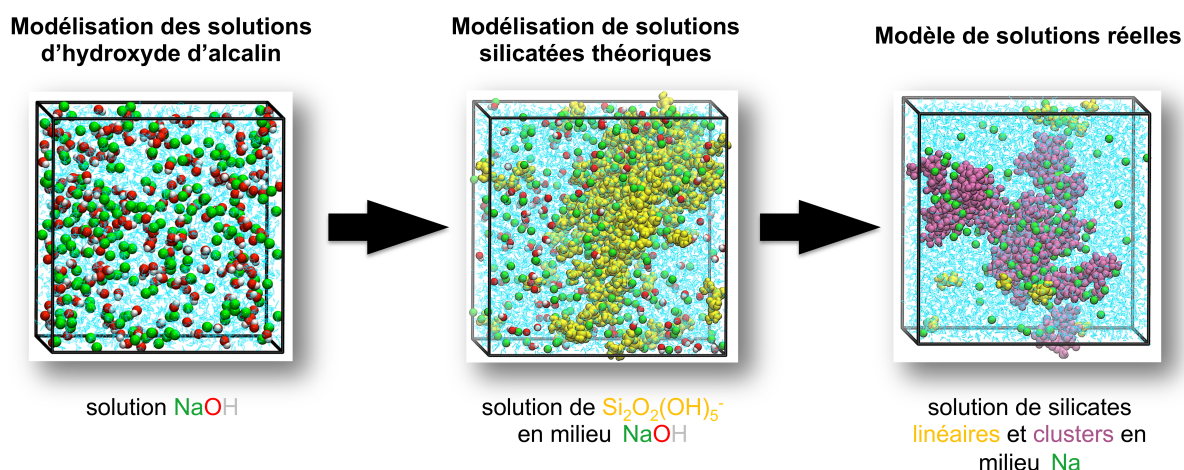


FIGURE 7.1 – Schéma de l'approche suivie durant la thèse.

prétation des données expérimentales. En effet, notre modèle actuel permet de reproduire correctement les intensités des spectres SWAXS des milieux alcalins pour une large gamme de concentrations en sel de NaOH, typiquement jusqu'à $5,0 \text{ mol L}^{-1}$, bien que quelques petites différences entre la théorie et les expériences sont observées à la concentration la plus élevée ($9,7 \text{ mol L}^{-1}$).

Par la suite, nous nous sommes intéressés à l'influence de la nature de l'alcalin, de Li^+ à Cs^+ , sur les propriétés structurales et thermodynamiques des solutions. Les propriétés structurales et thermodynamiques des solutions MOH de la dilution infinie à $9,7 \text{ mol L}^{-1}$ ont été étudiées. Les résultats ont montré que ces propriétés sont très différentes pour le lithium, par rapport aux autres alcalins. Dans le cas des solutions d'hydroxyde de lithium, l'étude des propriétés structurales a révélé une forte hydratation des deux ions. Néanmoins, nous avons montré que la probabilité de former des paires d'ions au contact $\text{Li}^+\text{-OH}^-$ était négligeable, même à faible concentration. Cependant, nous avons pu montrer que le champ de force représente mal les dynamiques de l'ion en phase aqueuse.

Pour les autres alcalins, l'évolution des propriétés structurales dans la série est en accord avec la prédiction de la série Hofmeister. Plus la taille du cation augmente, moins l'interaction entre les ions est structurée. Il faut noter que les nombres de coordination évoluent de façon très similaire en première sphère de coordination pour toutes les interactions ion-ion. Le bon accord entre les intensités WAXS théoriques et expérimentales avec, cependant, quelques différences, notamment dues aux approximations faites pour le facteur de forme atomique, nous conforte sur la validité du champ de force polarisable que nous avons développé pour l'anion OH^- .

Les potentiels McMillan-Mayer de l'interaction $\text{M}^+\text{-OH}^-$ ont montré que plus la taille du cation augmentait, moins la formation d'une paire ionique au contact était favorable.

Pour autant, la barrière entre les deux premières sphères de coordination est d'autant plus petite que la taille du cation augmente. Au-delà de 6 Å, les potentiels McMillan-Mayer suivent le potentiel coulombien. Les constantes d'association calculées pour l'interaction M^+-OH^- sont faibles quel que soit l'alcalin et sont en accord avec les résultats expérimentaux. Il faut tout de même noter que, pour Cs^+ uniquement, l'interaction Cs^+-OH^- apparaît moins favorable que ne le prédit l'électrostatique.

La dépendance angulaire sur les potentiels McMillan-Mayer $V^{MM}(r, \theta)$ a également montré que lorsque la taille du cation augmentait, l'anion hydroxyde diffusait entre la première et seconde sphère de coordination par des chemins préférentiels. Cela est en accord avec les fonctions de distribution radiales M^+-OH^- où les deux premières sphères de coordination sont moins bien définies en allant Li^+ à Cs^+ . Les angles préférentiels $M^+ - \widehat{O_H} - H_H$ en première sphère de coordination sont autour de 80-90° et 160-180°.

Pour finir, les coefficients osmotiques ont été déterminés par simulations Monte Carlo grâce aux potentiels McMillan-Mayer obtenus par dynamique moléculaire. La comparaison des coefficients osmotiques aux expériences montre que les résultats théoriques sont surestimés. Cela est dû à la faible proportion de paires ioniques au contact formées dans les simulations Monte Carlo par rapport aux simulations de dynamique moléculaire. Un meilleur ajustement des paramètres des simulations Monte Carlo est envisagé pour le futur. En conclusion, le modèle proposé ici permet de reproduire les propriétés des solutions alcalines.

A la suite de cette étude, nous nous sommes focalisés sur l'influence de la présence de silicates en solution alcaline. Après le développement d'un champ de force polarisable « universel » permettant de décrire un grand nombre d'oligomères de silicates, nous nous sommes intéressés, dans un premier temps, aux propriétés des solutions alcalines contenant les oligomères de silicate. L'étude de l'hydratation des silicates à dilution infinie a montré une faible interaction des monomères protonés et / ou déprotonés avec les molécules d'eau environnantes. L'hydratation des silicates est faible et peu structurée à l'exception de l'oxygène déprotoné, dont les liaisons H avec les molécules d'eau sont stables. En augmentant la concentration et en simulant des solutions ne contenant qu'une seule espèce de silicate, nous avons mis en évidence une agrégation spontanée des dimères en solution, contrairement aux monomères anioniques qui restent dispersés en solution favorisant ainsi l'entropie configurationnelle. Les agrégats formés sont composés de silicates et de cations Na^+ .

L'étude des solutions alcalines concentrées d'oligomères simples a permis de mettre en lumière une influence importante de la géométrie et de la charge des oligomères sur les propriétés d'agrégation. Chacune des simulations étudiées a montré une structure différente. Les monomères déstabilisent l'agrégation des silicates et sont très mobiles. De plus, leur association avec les cations Na^+ est importante. Les dimères forment spontanément des agrégats composés de silicates et de cations Na^+ . Les mélanges de silicates ont permis de

mettre en évidence une spéciation des agrégats en solution dépendante de la composition en oligomères. Lorsque la charge totale portée par l'oligomère devient importante, l'interaction entre les silicates et les cations Na^+ augmente également. La taille des agrégats ainsi que les populations en agrégats sont fortement dépendantes de la composition de la solution. La proportion en fragments neutres et anioniques semble aussi importante dans la formation ou non de gros agrégats denses. Ces résultats montrent que la spéciation initiale des solutions silicatées est importante et impacte la structure finale. En changeant la nature de l'alcalin, typiquement en remplaçant les cations Na^+ par des cations Cs^+ , les simulations ont montré que le césium déstabilisait les agrégats.

Pour finir, des solutions « réelles » expérimentales ont été simulées, ces solutions respectant les données structurales des solutions de « betol ». Bien que les solutions étudiées ici ne correspondent qu'à un petit nombre d'équilibres parmi tous ceux possibles pour modéliser les solutions silicatées, elles permettent de mieux comprendre les propriétés d'équilibre de ces solutions. L'étude des solutions à 1,31 et 1,61 mol L^{-1} de sodium a permis de mettre en évidence le rôle de colle des cations. En effet, les cations Na^+ s'adsorbent en partie à la surface des particules de silicates, diminuant ainsi la charge locale de la particule et permettant l'attraction des particules. Ces cations Na^+ adsorbés sont partiellement hydratés et le nombre d'oxygène moyen les entourant est supérieur au nombre d'oxygène présent dans la première sphère de coordination d'un cation Na^+ à dilution infinie. Les fonctions de distribution radiales, ainsi que l'étude des trajectoires, ont montré que les sites tétraédriques des particules ne sont pas complètement déshydratés. Les propriétés d'hydratation des sites tétraédriques SiO_4 des particules ne sont pas différentes de celles calculées à dilution infinie pour les monomères. De plus, la concentration en Na^+ a un effet sur la structure de la solution puisqu'on passe d'un réseau de silicates à 1,31 mol L^{-1} de sodium à un amas de silicates à 1,61 mol L^{-1} . En changeant la nature de l'alcalin, les simulations ont montré un effet sur les propriétés structurales et dynamiques. Cet effet est particulièrement marqué entre le césium et le sodium / potassium, confirmant l'effet observé pour les solutions contenant des oligomères simples. La présence du sodium et du potassium entraîne une agrégation des silicates tandis que le césium disperse les silicates en solution. Enfin, l'étude des propriétés dynamiques des alcalins a montré une forte diminution du coefficient de diffusion des cations associés : plus la taille du cation augmente, plus les cations diffusent rapidement. Si l'on étend ces résultats aux rôles des cations lors des premiers stades de la gélification, on observe bien que le sodium va favoriser les contacts entre les particules de silicates plus que ne le fait le potassium. De plus, on observe un éloignement plus important entre les particules dans le cas du potassium. Les propriétés dynamiques des cations ont montré de réelles différences en fonction de la nature et de la concentration en alcalin. Plus la taille du cation et la concentration en alcalin augmentent, plus le temps de l'association silicate-alcalin augmente. Les simulations à 1,61 mol L^{-1} d'alcalin pourront être relancées afin d'améliorer la précision du calcul des

constantes cinétiques de la réaction d'association des alcalins. Ces résultats ont montré une plus grande affinité pour entre le sodium et les silicates, l'affinité diminuant avec la taille de l'alcalin dans la série.

7.2 Perspectives

Ces travaux sur les solutions silicatées ouvrent la voie vers de nombreuses questions. Afin de comparer les simulations de DM avec les résultats expérimentaux, il est nécessaire que les oligomères simulés soient représentatifs des espèces présentes dans les solutions expérimentales. D'un point de vue structural, il est difficile de déterminer avec précision les structures de silicates par RMN du ^{29}Si uniquement. En effet, cela est généralement possible en couplant des expériences de RMN avec des calculs de DFT [213]. Pour aller plus loin, il serait intéressant d'avoir les proportions en cycle Si-O-Si pour que les structures soient plus représentatives des oligomères présents dans les solutions expérimentales car la cinétique de l'équilibre entre les cations libres et associés dépend des sites de sorption disponibles pour les alcalins. De façon plus simple, des simulations de dynamique moléculaire pourraient être effectuées en maximisant dans chacune les différents sites accessibles.

Toujours d'un point de vue structural, les intensités théoriques des spectres de diffusion des rayons X pourront être comparées aux expériences. L'effet de la taille de la boîte de simulation sur la structure de la solution serait un point intéressant à vérifier car pour Na^+ à $1,31 \text{ mol L}^{-1}$ et K^+ à $1,61 \text{ mol L}^{-1}$ nous avons vu que la structure des agrégats de silicates traversait la boîte de simulation. En doublant le nombre de molécules, cela permettrait de vérifier si la taille du système a une influence. De plus des données expérimentales sont disponibles pour des solutions moins concentrées ayant le même rapport $[\text{Na}]/[\text{Si}]$. Il serait également intéressant de voir l'effet de la concentration en simulant la solution à $1,31 \text{ mol L}^{-1}$ d'alcalin avec le potassium et le césium sur les propriétés structurales et dynamiques ou encore d'étudier l'effet de la dilution. L'ajout d'anion hydroxyde en solution serait intéressant à étudier afin de simuler des solutions lors du mélange de la solution silicatée avec la solution d'activation pour comprendre comment l'équilibre entre les cations libres et adsorbés évolue.

Comme l'a montré l'étude des trajectoires, on observe une diffusion des alcalins Na^+ et K^+ à la surface des particules de silicates. Il serait intéressant d'analyser plus en détails les trajectoires en déterminant s'il existe des chemins de diffusion des cations et des molécules d'eau environnantes. Le calcul de la viscosité sera également important pour compléter l'étude dynamique des solutions. Pour compléter l'étude des propriétés dynamiques, le calcul de la viscosité η des solutions est en cours. Cependant, son calcul par la méthode envisagée initialement, c'est-à-dire par le calcul de l'autocorrélation du tenseur

des contraintes (méthode de Green-kubo [212])

$$\eta = \frac{1}{Vk_B T} \int_{t_0}^{\infty} \langle \sigma_{xy}(t_0) \sigma_{xy}(t_0 + t) \rangle_{t_0} dt, \quad (7.1)$$

$$\sigma_{xy} = \left[\sum_{i=1}^N m_i u_i^x u_i^y + f_i^x y_i \right] \quad (7.2)$$

où V correspond au volume, T à la température et P_{xz} correspond au tenseur des contraintes xz s'est révélé impossible pour les solutions aqueuses. Du fait de l'utilisation de l'algorithme SHAKE pour simuler le modèle d'eau rigide POL3, les forces des fichiers de sortie du code AMBER ne tiennent pas compte de toutes les forces s'exerçant sur chaque atome, ce qui entraîne une sous-estimation de la viscosité A.11. Par conséquent, la viscosité pourrait être calculée par la relation généralisée d'Einstein

$$\eta = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{1}{6Vk_B T t} \left\langle \sum_{x < y} \left[\sum_{i=1}^N m_i u_i^x(t + t_0) y_i(t + t_0) - \sum_{i=1}^N m_i u_i^x(t) y_i(t) \right]^2 \right\rangle \quad (7.3)$$

où $u_{ix}(t)$ et $r_{iz}(t)$ sont respectivement la vitesse selon x et la position selon z de la particule de masse m . Actuellement, le code est en cours de développement. Si l'on considère les particules de silicates comme des nanoparticules sphériques (Fig. 6.2), la dynamique brownienne pourrait être une méthode de choix pour modéliser les propriétés dynamiques de ces solutions [214], comme cela l'a été pour modéliser des macro-ions nanométriques dans une solution saline. Des simulations de type « multiparticle collision dynamics » pourraient également être envisagées [215].

Enfin, si la dimension du système a un impact sur la structure de la solution, afin de s'affranchir de ces problèmes de taille de boîtes de simulation, nous pourrions envisager d'effectuer des simulations « gros-grains », comme l'ont fait Jorges, Gomes et leurs collaborateurs qui ont développé un modèle gros grain à partir du champ de force « universel » pour les silicates [57], et qui l'ont appliqué à des systèmes contenant des silicates et des surfactants [216]. Cette approche nécessiterait néanmoins le développement d'un champ de force gros grains issus de nos simulations de dynamique moléculaire.

Bibliographie

- [1] M. Berzelius, « XLII. On the mode of obtaining silicium, and on the characters and properties of that substance », *Philos. Mag.* **65**, (1825), 254–267.
- [2] C. T. Knight and S. D. Kinrade, « Silicon in Agriculture », tome 8 (Elsevier, 2001).
- [3] D. J. Belton, O. Deschaume, and C. C. Perry, « An Overview of the Fundamentals of the Chemistry of Silica with Relevance to Biosilicification and Technological Advances », *FEBS J.* **279**, (2012), 1710–1720.
- [4] K. L. Scrivener, P. Juilland, and P. J. Monteiro, « Advances in understanding hydration of Portland cement », *Cement and Concrete Research* **78**, (2015), 38 – 56.
- [5] S. V. Patwardhan, « Biomimetic and bioinspired silica : recent developments and applications », *Chem. Commun.* **47**, (2011), 7567–7582.
- [6] D. J. Belton, O. Deschaume, and C. C. Perry, « An overview of the fundamentals of the chemistry of silica with relevance to biosilicification and technological advances », *The FEBS Journal* **279**, (2012), 1710–1720.
- [7] V. Van Speybroeck, K. Hemelsoet, L. Joos, M. Waroquier, R. G. Bell, and C. R. A. Catlow, « Advances in theory and their application within the field of zeolite chemistry », *Chem. Soc. Rev.* **44**, (2015), 7044–7111.
- [8] J. Davidovits, « Geopolymers », *J. Therm. Anal.* **37**, (1991), 1633–1656.
- [9] H. Alghamdi, A. Dakhane, A. Alum, M. Abbaszadegan, B. Mobasher, and N. Neithalath, « Synthesis and characterization of economical, multi-functional porous ceramics based on abundant aluminosilicates », *Mater. Design* **152**, (2018), 10–21.
- [10] K. Komnitsas and D. Zaharaki, « Geopolymerisation : A review and prospects for the minerals industry », *Min. Eng.* **20**, (2007), 1261–1277.
- [11] S. Petlitckaia, « Synthesis geopolymer foams for the decontamination of liquid nuclear waste », Mémoire de thèse, Université Montpellier (2018).

- [12] E. Prud'homme, P. Michaud, E. Joussein, J.-M. Clacens, S. A. Arie-Clacens, I. Sobrados, C. Peyratout, A. Smith, J. Sanz, and S. Rossignol, « Structural characterization of geomaterial foams - Thermal behavior », *J. Non-Crystal. Solids* **357**, (2011), 3637–3647.
- [13] J. W. Phair and J. S. J. Van Deventer, « Effect of Silicate Activator pH on the Leaching and Material Characteristics of Waste-Based Inorganic Polymers », *Min. Eng.* **14**, (2001), 289 – 304.
- [14] A. V. McCormick, A. T. Bell, and C. J. Radke, « Influence of Alkali-Metal Cations on Silicon Exchange and Silicon-29 Spin Relaxation in Alkaline Silicate Solutions », *J. Phys. Chem.* **93**, (1989), 1737–1741.
- [15] A. V. McCormick, A. T. Bell, and C. J. Radke, « Multinuclear NMR Investigation of the Formation of Aluminosilicate Anions », *J. Phys. Chem.* **93**, (1989), 1741–1744.
- [16] F. Gaboriaud, A. Nonat, D. Chaumont, A. Craievich, and B. Hanquet, « ^{29}Si NMR and Small-Angle X-ray Scattering Studies of the Effect of Alkaline Ions (Li^+ , Na^+ , and K^+) in Silico-Alkaline Sols », *J. Phys. Chem. B* **103**, (1999), 2091–2099.
- [17] S. A. Pelster, W. Schrader, and F. Schüth, « Monitoring Temporal Evolution of Silicate Species during Hydrolysis and Condensation of Silicates Using Mass Spectrometry », *J. Am. Chem. Soc.* **128**, (2006), 4310–4317.
- [18] S. D. Kinrade and T. W. Swaddle, « Silicon-29 NMR studies of aqueous silicate solutions. 1. Chemical shifts and equilibria », *Inorg. Chem.* **27**, (1988), 4253–4259.
- [19] C. Knight, R. Balec, and S. Kinrade, « The Structure of Silicate Anions in Aqueous Alkaline Solutions », *Angew. Chem. Int. Ed.* **46**, (2007), 8148–8152.
- [20] S. D. Kinrade and D. L. Pole, « Effect of alkali-metal cations on the chemistry of aqueous silicate solutions », *Inorg. Chem.* **31**, (1992), 4558–4563.
- [21] J. L. Provis, P. Duxson, G. C. Lukey, F. Separovic, W. M. Kriven, and J. S. J. van Deventer, « Modeling Speciation in Highly Concentrated Alkaline Silicate Solutions », *Ind. Eng. Chem. Res.* **44**, (2005), 8899–8908.
- [22] J. Melar, G. Renaudin, F. Leroux, A. Hardy-Dessources, J.-M. Nedelec, C. Taviot-Gueho, E. Petit, P. Steins, A. Poulesquen, and F. Frizon, « The Porous Network and its Interface Inside Geopolymers as a Function of Alkali Cation and Aging », *J. Phys. Chem. C* **119**, (2015), 17619–17632.
- [23] A. Poulesquen, F. Frizon, and D. Lambertin, « Rheological Behavior of Alkali-Activated Metakaolin during Geopolymerization », *J. Non-Cryst. Solids* **357**, (2011), 3565 – 3571.

- [24] P. Leroy, N. Devau, A. Revil, and M. Bizi, « Influence of surface conductivity on the apparent zeta potential of amorphous silica nanoparticles », *J. Colloid Interface Sci.* **410**, (2013), 81 – 93.
- [25] J. C. G. Pereira, C. R. A. Catlow, and G. D. Price, « Silica Condensation Reaction : an Ab Initio Study », *Chem. Commun.* , (1998), 1387–1388.
- [26] 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**, (1999), 3252–3267.
- [27] J. C. G. Pereira, C. R. A. Catlow, and G. D. Price, « Ab Initio Studies of Silica-Based Clusters. Part II. Structures and Energies of Complex Clusters », *J. Phys. Chem. A* **103**, (1999), 3268–3284.
- [28] J. C. G. Pereira, C. R. A. Catlow, and G. D. Price, « Molecular Dynamics Simulation of Methanolic and Ethanolic Silica–Based Sol–Gel Solutions at Ambient Temperature and Pressure », *J. Phys. Chem. A* **106**, (2002), 130–148.
- [29] M. J. Mora-Fonz, C. R. A. Catlow, and D. W. Lewis, « Oligomerization and Cyclization Processes in the Nucleation of Microporous Silicas », *Angew. Chem. Int. Ed.* **44**, (2005), 3082–3086.
- [30] M. J. Mora-Fonz, C. R. A. Catlow, and D. W. Lewis, « H-Bond Interactions between Silicates and Water during Zeolite Pre-Nucleation », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, (2008), 6571–6578.
- [31] T. T. Trinh, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, and E. Jan Meijer, « The Role of Water in Silicate Oligomerization Reaction », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **11**, (2009), 5092–5099.
- [32] T. T. Trinh, A. P. J. Jansen, R. A. van Santen, J. VandeVondele, and E. J. Meijer, « Effect of Counter Ions on the Silica Oligomerization Reaction », *Chem. Phys. Phys. Chem.* **10**, (2009), 1775–1782.
- [33] A. Pavlova, T. T. Trinh, R. A. van Santen, and E. J. Meijer, « Clarifying the Role of Sodium in the Silica Oligomerization Reaction », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **15**, (2013), 1123–1129.
- [34] R. Dupuis, J. S. Dolado, J. Surga, and A. Ayuela, « Doping as a Way To Protect Silicate Chains in Calcium Silicate Hydrates », *ACS Sustain. Chem. Eng.* **6**, (2018), 15015–15021.
- [35] C. E. White, J. L. Provis, T. Proffen, and J. S. J. van Deventer, « Quantitative Mechanistic Modeling of Silica Solubility and Precipitation during the Initial Period of Zeolite Synthesis », *J. Phys. Chem. C* **115**, (2011), 9879–9888.

- [36] X.-Q. Zhang, R. A. van Santen, and A. P. J. Jansen, « Kinetic Monte Carlo modeling of silicate oligomerization and early gelation[dagger] », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **14**, (2012), 11969–11973.
- [37] M. Ciantar, C. Mellot-Draznieks, and C. Nieto-Draghi, « A Kinetic Monte Carlo Simulation Study of Synthesis Variables and Diffusion Coefficients in Early Stages of Silicate Oligomerization », *J. Phys. Chem. C* **119**, (2015), 28871–28884.
- [38] A. Malani, S. M. Auerbach, and P. A. Monson, « Monte Carlo Simulations of Silica Polymerization and Network Formation », *J. Phys. Chem. C* **115**, (2011), 15988–16000.
- [39] C. E. White and J. L. Provis, « Comment on “Structure-Directing Role of Counterions in the Initial Stage of Zeolite Synthesis” », *J. Phys. Chem. C* **116**, (2012), 1619–1621.
- [40] 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 Journal* **58**, (2011), 2241–2253.
- [41] K. Yang and C. E. White, « Modeling the Formation of Alkali Aluminosilicate Gels at the Mesoscale Using Coarse-Grained Monte Carlo », *Langmuir* **32**, (2016), 11580–11590.
- [42] W. Loewenstein, « The distribution of aluminum in the tetrahedra of silicates and aluminates », *Am. Mineral.* **39**, (1954), 92–96.
- [43] A. V. Larin, « The Loewenstein rule : the increase in electron kinetic energy as the reason for instability of Al–O–Al linkage in aluminosilicate zeolites », *Phys. Chem. Minerals* **40**, (2013), 771–780.
- [44] M. Moqadam, E. Riccardi, T. T. Trinh, P.-O. Astrand, and T. S. van Erp, « A test on reactive force fields for the study of silica dimerization reactions », *J. Chem. Phys.* **143**, (2015), 184113.
- [45] S. Bhattacharya and J. Kieffer, « Fractal dimensions of silica gels generated using reactive molecular dynamics simulations », *J. Chem. Phys.* **122**, (2005), 094715.
- [46] S. Bhattacharya and J. Kieffer, « Molecular Dynamics Simulation Study of Growth Regimes during Polycondensation of Silicic Acid : from Silica Nanoparticles to Porous Gels », *J. Phys. Chem. C* **112**, (2008), 1764–1771.
- [47] M. Zhang, N. A. Deskins, G. Zhang, R. T. Cygan, and M. Tao, « Modeling the Polymerization Process for Geopolymer Synthesis through Reactive Molecular Dynamics Simulations », *J. Phys. Chem. C* **122**, (2018), 6760–6773.

- [48] M. R. Sadat, K. Muralidharan, and L. Zhang, « Reactive Molecular Dynamics Simulation of the Mechanical Behavior of Sodium Aluminosilicate Geopolymer and Calcium Silicate Hydrate Composites », *Comput. Mater. Sci.* **150**, (2018), 500–509.
- [49] Y. Zhang, J. Zhang, J. Jiang, D. Hou, and J. Zhang, « The Effect of Water Molecules on the Structure, Dynamics, and Mechanical Properties of Sodium Aluminosilicate Hydrate (NASH) Gel : A Molecular Dynamics Study », *Constr. Build. Mater.* **193**, (2018), 491–500.
- [50] X. Wan, D. Hou, T. Zhao, and L. Wang, « Insights on molecular structure and micro-properties of alkali-activated slag materials : A reactive molecular dynamics study », *Constr. Build. Mater.* **139**, (2017), 430–437.
- [51] Z. Jing, L. Xin, and H. Sun, « Replica exchange reactive molecular dynamics simulations of initial reactions in zeolite synthesis », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **17**, (2015), 25421–25428.
- [52] R. Robinson and R. Stokes, « Electrolyte Solutions » (Dover Publications, Molinea, New York, 2002).
- [53] S. Tesson, W. Louisfremea, M. Salanne, A. Boutin, E. Ferrage, B. Rotenberg, and V. Marry, « Classical Polarizable Force Field To Study Hydrated Charged Clays and Zeolites », *J. Phys. Chem. C* **122**, (2018), 24690–24704.
- [54] D. Hou, Y. Zhang, T. Yang, J. Zhang, H. Pei, J. Zhang, J. Jiang, and T. Li, « Molecular Structure, Dynamics, and Mechanical Behavior of Sodium Aluminosilicate Hydrate (NASH) Gel at Elevated Temperature : a Molecular Dynamics Study », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, (2018), 20695–20711.
- [55] D. Hou, T. Li, and P. Wang, « Molecular Dynamics Study on the Structure and Dynamics of NaCl Solution Transport in the Nanometer Channel of CASH Gel », *ACS Sustainable Chemistry & Engineering* **6**, (2018), 9498–9509.
- [56] Y. Zhang, T. Li, D. Hou, J. Zhang, and J. Jiang, « Insights on magnesium and sulfate ions’ adsorption on the surface of sodium aluminosilicate hydrate (NASH) gel : a molecular dynamics study », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **20**, (2018), 18297–18310.
- [57] 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**, (2009), 708–718.
- [58] D. Frenkel and B. Smit, « Understanding Molecular Simulation ». 2nd édition (Academic Press, Inc., Orlando, FL, USA, 2001).
- [59] J. P. Hansen and I. McDonald, « Theory of Simple Liquids » (Academic, London, 1990).

- [60] J. J. Molina, « Multi-Scale Modelling of Ions in Solution : from Atomistic Descriptions to Chemical Engineering », Mémoire de thèse, Université Pierre et Marie Curie (2011).
- [61] H. L. Friedman, « A Course in Statistical Mechanics » (Prentice Hall College Div, 1985).
- [62] D. A. McQuarrie, « Statistical mechanics / Donald A. McQuarrie » (Harper & Row New York, 1975).
- [63] M. Bley, M. Duvail, P. Guilbaud, and J.-F. Dufrêche, « Simulating Osmotic Equilibria : A New Tool for Calculating Activity Coefficients in Concentrated Aqueous Salt Solutions », *J. Phys. Chem. B* **121**, (2017), 9647–9658.
- [64] P. Debye and E. Hückel, « Zur theorie der elektrolyte. II », *Phys. Zft* **24**, (1923), 305–325.
- [65] G. M. Kontogeorgis, B. Maribo-Mogensen, and K. Thomsen, « The Debye-Hückel Theory and its Importance in Modeling Electrolyte Solutions », *Fluid Phase Equilib.* **462**, (2018), 130–152.
- [66] T. Cartailier, P. Turq, L. Blum, and N. Condamine, « Thermodynamics of ion association in the mean spherical approximation », *J. Phys. Chem.* **96**, (1992), 6766–6772.
- [67] A. Villard, O. Bernard, and J.-F. Dufrêche, « Non-additivity of ionic radii in electrolyte solutions : Hofmeister effect on mixtures modeled by an Associated MSA model », *J. Mol. Liq.* **270**, (2018), 30–39.
- [68] W. G. McMillan and J. E. Mayer, « The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems », *J. Chem. Phys.* **13**, (1945), 276–305.
- [69] M. Breil and J. Mollerup, « The McMillan-Mayer framework and the theory of electrolyte solutions », *Fluid Phase Equilib.* **242**, (2006), 129–135.
- [70] L. Verlet and D. Levesque, « On the Theory of Classical Fluids II », *Physica* **28**, (1962), 1124–1142.
- [71] L. Verlet, « Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules », *Phys. Rev.* **159**, (1967), 98–103.
- [72] « Schematic representation of the idea of periodic boundary conditions. », <http://isaacs.sourceforge.net/phys/pbc.html>.
- [73] T. Darden, D. York, and L. Pedersen, « Particle Mesh Ewald : An $N \cdot \log(N)$ Method for Ewald Sums in Large Systems », *J. Chem. Phys.* **98**, (1993), 10089–10092.

- [74] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. DiNola, and J. R. Haak, « Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath », *J. Chem. Phys.* **81**, (1984), 3684–3690.
- [75] T. Schneider and E. Stoll, « Molecular-dynamics study of a three-dimensional one-component model for distortive phase transitions », *Phys. Rev. B* **17**, (1978), 1302–1322.
- [76] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. Berendsen, « Numerical Integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints : Molecular Dynamics of n-Alkanes », *J. Comput. Phys.* **23**, (1977), 327–341.
- [77] A. Gerschel, « Liaisons intermoléculaires : les forces en jeu dans la matière condensée » (EDP Sciences, CNRS Edition, 1995).
- [78] D. Case, V. Babin, J. Berryman, R. Betz, Q. Cai, D. Cerutti, T. E. Cheatham III, T. Darden, R. Duke, H. Gohlke, A. Goetz, S. Gusarov, N. Homeyer, P. Janowski, J. Kaus, I. Kolossváry, A. Kovalenko, T. Lee, S. LeGrand, T. Luchko, B. M. R. Luo, K. Merz, F. Paesani, D. Roe, A. Roitberg, C. Sagui, R. Salomon-Ferrer, G. Seabra, C. Simmerling, W. Smith, J. Swails, R. Walker, J. Wang, R. Wolf, X. Wu, and P. Kollman, « AMBER 14 » (2014), University of California, San Francisco.
- [79] R. A. Buckingham and J. E. Lennard-Jones, « The classical equation of state of gaseous helium, neon and argon », *Proc. Roy. Soc. A. Math. Phys.* **168**, (1938), 264–283.
- [80] V. Migliorati, A. Serva, F. M. Terenzio, and P. D’Angelo, « Development of Lennard-Jones and Buckingham Potentials for Lanthanoid Ions in Water », *Inorg. Chem.* **56**, (2017), 6214–6224.
- [81] J. W. Ponder, C. Wu, P. Ren, V. S. Pande, J. D. Chodera, M. J. Schnieders, I. Haque, D. L. Mobley, D. S. Lambrecht, R. A. DiStasio, M. Head-Gordon, G. N. I. Clark, M. E. Johnson, and T. Head-Gordon, « Current Status of the AMOEBA Polarizable Force Field », *J. Chem. Phys. B* **114**, (2010), 2549–2564.
- [82] J. G. Kirkwood and F. P. Buff, « The Statistical Mechanical Theory of Solutions. I », *J. Chem. Phys.* **19**, (1951), 774–777.
- [83] A. Perera, F. Sokolić, L. Almásy, and Y. Koga, « Kirkwood-Buff integrals of aqueous alcohol binary mixtures », *J. Chem. Phys.* **124**, (2006), 124515.
- [84] D. Frenkel, « Simulations : The Dark Side », *Eur. Phys. J. Plus* **128**, (2013), 10.
- [85] A. Coste, A. Poulesquen, O. Diat, J.-F. Dufrêche, and M. Duvail, « Investigation of the Structure of Concentrated NaOH Aqueous Solutions by Combining Molecular

- Dynamics and Wide–Angle X–ray Scattering », *J. Phys. Chem. B* **123**, (2019), 5121–5130.
- [86] M. Duvail, T. Dumas, A. Paquet, A. Coste, L. Berthon, and P. Guilbaud, « UO_2^{2+} Structure in Solvent Extraction Phases Resolved at Molecular and Supramolecular Scales : a Combined Molecular Dynamics, EXAFS and SWAXS Approach », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **21**, (2019), 7894–7906.
- [87] G. Hura, J. M. Sorenson, R. M. Glaeser, and T. Head-Gordon, « A High-Quality X-Ray Scattering Experiment on Liquid Water at Ambient Conditions », *J. Chem. Phys.* **113**, (2000), 9140–9148.
- [88] C. F. Buitrago, D. S. Bolintineanu, M. E. Seitz, K. L. Opper, K. B. Wagener, M. J. Stevens, A. L. Frischknecht, and K. I. Winey, « Direct Comparisons of X-ray Scattering and Atomistic Molecular Dynamics Simulations for Precise Acid Copolymers and Ionomers », *Macromolecules* **48**, (2015), 1210–1220.
- [89] R. Z. Troitzsch, G. J. Martyna, S. E. McLain, A. K. Soper, and J. Crain, « Structure of Aqueous Proline via Parallel Tempering Molecular Dynamics and Neutron Diffraction », *J. Phys. Chem. B* **111**, (2007), 8210–8222.
- [90] J. Als-Nielsen and D. McMorrow, « Elements of Modern X-ray Physics » (John Wiley & Sons, Ltd, 2011).
- [91] G. M. Torrie and J. P. Valleau, « Monte Carlo Free Energy Estimates Using Non-Boltzmann Sampling : Application to the Sub-Critical Lennard-Jones Fluid », *Chem. Phys. Lett.* **28**, (1974), 578–581.
- [92] G. Torrie and J. Valleau, « Nonphysical Sampling Distributions in Monte Carlo Free-Energy Estimation : Umbrella Sampling », *J. Comput. Phys.* **23**, (1977), 187–199.
- [93] J. Kastner, « Umbrella Sampling », *Wires Comput. Mol. Sci.* **1**, (2011), 932–942.
- [94] B. Roux, « The calculation of the potential of mean force using computer simulations », *Comput. Phys. Commun.* **91**, (1995), 275–282.
- [95] 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**, (1992), 1011–1021.
- [96] 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**, (1995), 1339–1350.

- [97] M. Souaille and B. Roux, « Extension to the Weighted Histogram Analysis Method : Combining Umbrella Sampling with Free Energy Calculations », *Comput. Phys. Commun.* **135**, (2001), 40–57.
- [98] A. Grossfield, « WHAM : an Implementation of the Weighted Histogram Analysis Method » (2015), version 2.0.9.
- [99] N. Metropolis and S. Ulam, « The Monte Carlo Method », *J. Am. Stat. Assoc.* **44**, (1949), 335–341.
- [100] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, « Equation of State Calculations by Fast Computing Machines », *J. Chem. Phys.* **21**, (1953), 1087–1092.
- [101] P. Duxson, A. Fernández-Jiménez, J. L. Provis, G. C. Lukey, A. Palomo, and J. S. J. van Deventer, « Geopolymer Technology : the Current State of the Art », *J. Mater. Sci.* **42**, (2007), 2917–2933.
- [102] P. Steins, A. Poulesquen, O. Diat, and F. Frizon, « Structural Evolution During Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material », *Langmuir* **28**, (2012), 8502–8510.
- [103] P. Steins, A. Poulesquen, F. Frizon, O. Diat, J. Jestin, J. Causse, D. Lambertin, and S. Rossignol, « Effect of Aging and Akali Activator on the Porous Structure of a Geopolymer », *J. Appl. Crystallogr.* **47**, (2014), 316–324.
- [104] C. S. Cundy and P. A. Cox, « The Hydrothermal Synthesis of Zeolites : Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism », *Microporous Mesoporous Mater.* **82**, (2005), 1–78.
- [105] S. Y. Oh, D. I. Yoo, Y. Shin, H. C. Kim, H. Y. Kim, Y. S. Chung, W. H. Park, and J. H. Youk, « Crystalline Structure Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbon Dioxide by Means of X-Ray Diffraction and FTIR Spectroscopy », *Carbohydr. Res.* **340**, (2005), 2376–2391.
- [106] F. Bruni, M. A. Ricci, and A. K. Soper, « Structural Characterization of NaOH Aqueous Solution in the Glass and Liquid States », *J. Chem. Phys.* **114**, (2001), 8056–8063.
- [107] S. Imberti, A. Botti, F. Bruni, G. Cappa, M. A. Ricci, and A. K. Soper, « Ions in Water : The Microscopic Structure of Concentrated Hydroxide Solutions », *J. Chem. Phys.* **122**, (2005), 194509.
- [108] M. Tuckerman, K. Laasonen, M. Sprik, and M. Parrinello, « Ab initio molecular dynamics simulation of the solvation and transport of hydronium and hydroxyl ions in water », *J. Chem. Phys.* **103**, (1995), 150–161.

- [109] Z. Ma and M. E. Tuckerman, « On the Connection Between Proton Transport, Structural Diffusion, and Reorientation of the Hydrated Hydroxide Ion as a Function of Temperature », *Chem. Phys. Lett.* **511**, (2011), 177–182.
- [110] M. Hellström and J. Behler, « Structure of Aqueous NaOH Solutions : Insights from Neural-Network-Based Molecular Dynamics Simulations », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **19**, (2017), 82–96.
- [111] A. Ouali, J.-P. Majoral, A.-M. Caminade, and M. Taillefer, « NaOH-Promoted Hydrogen Transfer : Does NaOH or Traces of Transition Metals Catalyze the Reaction ? », *ChemCatChem* **1**, (2009), 504–509.
- [112] D. Wang, C. Deraedt, J. Ruiz, and D. Astruc, « Sodium Hydroxide-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds and Nitroarenes using Ethanol or Isopropanol as both Solvent and Hydrogen Donor », *J. Mol. Catal. A : Chem.* **400**, (2015), 14–21.
- [113] T. Ogi, S.-y. Yokoyama, and K. Koguchi, « Direct Liquefaction of Wood by Alkali and Alkaline Earth Salt in an Aqueous Phase », *Chem. Lett.* **14**, (1985), 1199–1202.
- [114] Y.-L. Wang, J.-F. Zheng, S. Yan, Y.-Y. Ye, S.-R. Li, D. Wang, and Y.-Q. Liu, « Innovative One-Step Liquefying Method with High Conversion of Biomass Using Raney Nickel and NaOH as Combined Catalysts », *Energy & Fuels* **31**, (2017), 2907–2913.
- [115] C. Zhang, P. M. Slegers, J. Wisse, J. P. Sanders, and M. E. Bruins, « Sustainable Scenarios for Alkaline Protein Extraction from Lamy Biomass Using Green Tea Residue as a Model Material », *Biofuels Bioprod. Biorefin.* **12**, (2018), 586–599.
- [116] T. Megyes, S. Bálint, T. Grósz, T. Radnai, I. Bakó, and P. Sipos, « The Structure of Aqueous Sodium Hydroxide Solutions : A Combined Solution X-Ray Diffraction and Simulation Study », *J. Chem. Phys.* **128**, (2008), 044501.
- [117] A. K. Soper, « Empirical potential Monte Carlo simulation of fluid structure », *Chem. Phys.* **202**, (1996), 295–306.
- [118] E. F. Aziz, N. Ottosson, M. Faubel, I. V. Hertel, and B. Winter, « Interaction between Liquid Water and Hydroxide Revealed by Core-Hole De-Excitation », *Nature* **455**, (2008), 89–91.
- [119] M. E. Tuckerman, D. Marx, and M. Parrinello, « The Nature and Transport Mechanism of Hydrated Hydroxide Ions in Aqueous Solution », *Nature* **417**, (2002), 925–929.

- [120] A. A. Hassanali, J. Cuny, V. Verdolino, and M. Parrinello, « Aqueous solutions : state of the art in *ab initio* molecular dynamics », *Phil. Trans. R. Soc. A-Math. Phys. Eng. Sci.* **372**, (2014), 20120482.
- [121] N. Agmon, H. J. Bakker, R. Kramer Campen, R. H. Henchman, P. Pohl, S. Roke, M. Thämer, and A. Hassanali, « Protons and Hydroxide Ions in Aqueous Systems », *Chem. Rev.* **116**, (2016), 7642–7672.
- [122] Z. Zhu and M. E. Tuckerman, « *Ab Initio* Molecular Dynamics Investigation of the Concentration Dependence of Charged Defect Transport in Basic Solutions via Calculation of the Infrared Spectrum », *J. Phys. Chem. B* **106**, (2002), 8009–8018.
- [123] A. Chandra, M. E. Tuckerman, and D. Marx, « Connecting Solvation Shell Structure to Proton Transport Kinetics in Hydrogen–Bonded Networks via Population Correlation Functions », *Phys. Rev. Lett.* **99**, (2007), 145901.
- [124] J. Behler, « Representing Potential Energy Surfaces by High-Dimensional Neural Network Potentials », *J. Phys. : Condens. Matter* **26**, (2014), 183001.
- [125] J. Behler, « Atom-centered symmetry functions for constructing high-dimensional neural network potentials », *J. Chem. Phys.* **134**, (2011), 074106.
- [126] M. Gastegger and P. Marquetand, « High-Dimensional Neural Network Potentials for Organic Reactions and an Improved Training Algorithm », *J. Chem. Theory Comput.* **11**, (2015), 2187–2198.
- [127] M. Hellström and J. Behler, « Concentration-Dependent Proton Transfer Mechanisms in Aqueous NaOH Solutions : From Acceptor-Driven to Donor-Driven and Back », *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, (2016), 3302–3306.
- [128] A. Payaka, P. Yotmanee, and A. Tongraar, « Characteristics of the Hypercoordination of Hydroxide (OH^-) in Water : A Comparative Study of HF/MM and B3LYP/MM MD Simulations », *J. Mol. Liq.* **188**, (2013), 89 – 95.
- [129] P. Vassilev, M. J. Louwarse, and E. J. Baerends, « Hydroxyl Radical and Hydroxide Ion in Liquid Water : A Comparative Electron Density Functional Theory Study », *J. Phys. Chem. B* **109**, (2005), 23605–23610.
- [130] C. Knight, G. E. Lindberg, and G. A. Voth, « Multiscale Reactive Molecular Dynamics », *J. Chem. Phys.* **137**, (2012), 22A525.
- [131] C. D. Wick, « Comparing Hydroxide and Hydronium at the Instantaneous Air–Water Interface Using Polarizable Multi-State Empirical Valence Bond Models », *Comp. Theor. Chem.* **1116**, (2017), 64–72.

- [132] L. Atmani, C. Bichara, R. J.-M. Pellenq, H. Van Damme, A. C. T. van Duin, Z. Raza, L. A. Truffandier, A. Obliger, P. G. Kralert, F. J. Ulm, and J.-M. Leyssale, « From Cellulose to Kerogen : Molecular Simulation of a Geological Process », *Chem. Sci.* **8**, (2017), 8325–8335.
- [133] N. Agmon, « Mechanism of Hydroxide Mobility », *Chem. Phys. Lett.* **319**, (2000), 247–252.
- [134] M. E. Tuckerman, A. Chandra, and D. Marx, « A Statistical Mechanical Theory of Proton Transport Kinetics in Hydrogen-Bonded Networks Based on Population Correlation Functions with Applications to Acids and Bases », *J. Chem. Phys.* **133**, (2010), 124108.
- [135] R. Vácha, D. Horinek, M. L. Berkowitz, and P. Jungwirth, « Hydronium and Hydroxide at the Interface between Water and Hydrophobic Media », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **10**, (2008), 4975–4980.
- [136] R. Vácha, T. Megyes, I. Bakó, L. Pusztai, and P. Jungwirth, « Benchmarking Polarizable Molecular Dynamics Simulations of Aqueous Sodium Hydroxide by Diffraction Measurements », *J. Phys. Chem. A* **113**, (2009), 4022–4027.
- [137] J. R. Pliego Jr. and J. M. Riveros, « On the Calculation of the Absolute Solvation Free Energy of Ionic Species : Application of the Extrapolation Method to the Hydroxide Ion in Aqueous Solution », *J. Phys. Chem. B* **104**, (2000), 5155–5160.
- [138] I. S. Ufimtsev, A. G. Kalinichev, T. J. Martinez, and R. J. Kirkpatrick, « A Charged Ring Model for Classical OH^- (aq) Simulations », *Chem. Phys. Lett.* **442**, (2007), 128–133.
- [139] J. S. Hub, M. G. Wolf, C. Caleman, P. J. van Maaren, G. Groenhof, and D. van der Spoel, « Thermodynamics of Hydronium and Hydroxide Surface Solvation », *Chem. Sci.* **5**, (2014), 1745–1749.
- [140] D. J. Bonthuis, S. I. Mamatkulov, and R. R. Netz, « Optimization of Classical Nonpolarizable Force Fields for OH^- and H_3O^+ », *J. Chem. Phys.* **144**, (2016), 104503.
- [141] E. C. Meng and P. A. Kollman, « Molecular Dynamics Studies of the Properties of Water Around Simple Organic Solutes », *J. Phys. Chem.* **100**, (1996), 11460–11470.
- [142] J. Aqvist, « Ion-Water Interaction Potentials Derived from Free Energy Perturbation Simulations », *J. Phys. Chem.* **94**, (1990), 8021–8024.
- [143] L. X. Dang, « Computational Study of Ion Binding to the Liquid Interface of Water », *J. Phys. Chem. B* **106**, (2002), 10388–10394.

- [144] M. Bley, M. Duvail, P. Guilbaud, and J.-F. Dufrêche, « Activity Coefficients of Aqueous Sodium, Calcium, and Europium Nitrate Solutions from Osmotic Equilibrium MD Simulations », *J. Phys. Chem. B* **122**, (2018), 7726–7736.
- [145] J. Mahler and I. Persson, « A Study of the Hydration of the Alkali Metal Ions in Aqueous Solution », *Inorg. Chem.* **51**, (2012), 425–438.
- [146] T. Ikeda, M. Boero, and K. Terakura, « Hydration of Alkali Ions from First Principles Molecular Dynamics Revisited », *J. Chem. Phys.* **126**, (2007), 034501.
- [147] D. Bucher, A. Gray-Weale, and S. Kuyucak, « *Ab Initio* Study of Water Polarization in the Hydration Shell of Aqueous Hydroxide : Comparison Between Polarizable and Nonpolarizable Water Models », *J. Chem. Theory Comput.* **6**, (2010), 2888–2895.
- [148] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, « VMD : Visual Molecular Dynamics », *J. Molec. Graphics* **14**, (1996), 33–38.
- [149] J. P. Mitchell, J. B. Butler, and J. G. Albright, « Measurement of Mutual Diffusion Coefficients, Densities, Viscosities, and Osmotic Coefficients for the System KSCN-H₂O at 25°C », *J. Solution Chem.* **21**, (1992), 1115–1129.
- [150] T.-N. Nguyen, M. Duvail, A. Villard, J. J. Molina, P. Guilbaud, and J.-F. c. Dufrêche, « Multi-scale modelling of uranyl chloride solutions », *J. Chem. Phys.* **142**, (2015), 024501.
- [151] M. Galib, G. K. Schenter, C. J. Mundy, N. Govind, and J. L. Fulton, « Unraveling the Spectral Signatures of Solvent Ordering in K-edge XANES of Aqueous Na⁺ », *J. Chem. Phys.* **149**, (2018), 124503.
- [152] T. Head-Gordon and G. Hura, « Water Structure from Scattering Experiments and Simulation », *Chem. Rev.* **102**, (2002), 2651–2670.
- [153] V. Vchirawongkwin, B. M. Rode, and I. Persson, « Structure and Dynamics of Sulfate Ion in Aqueous Solution An *ab initio* QMCF MD Simulation and Large Angle X-ray Scattering Study », *J. Phys. Chem. B* **111**, (2007), 4150–4155.
- [154] D. Chandler, « Introduction to Modern Statistical Mechanics » (Oxford University Press, 2000 Madison Avenue, New York, New York 10016, 1987).
- [155] D. Magde, E. Elson, and W. W. Webb, « Thermodynamic Fluctuations in a Reacting System—Measurement by Fluorescence Correlation Spectroscopy », *Phys. Rev. Lett.* **29**, (1972), 705–708.
- [156] Q. Zhang, H. Chen, T. Wu, T. Jin, Z. Pan, J. Zheng, Y. Gao, and W. Zhuang, « The Opposite Effects of Sodium and Potassium Cations on Water Dynamics », *Chem. Sci.* **8**, (2017), 1429–1435.

- [157] 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**, (2012), 7999–8008.
- [158] J. J. Molina, J.-F. Duf r che, M. Salanne, O. Bernard, and P. Turq, « Primitive Models of Ions in Solution from Molecular Descriptions : a Perturbation Approach », *J. Chem. Phys.* **135**, (2011), 234509.
- [159] H. Bianchi, H. R. Corti, and R. Fern andez-Prini, « Electrical Conductivity of Aqueous Sodium Hydroxide Solutions at High Temperatures », *J. Solution Chem.* **23**, (1994), 1203–1212.
- [160] A. P. Hammersley, « *FIT2D* : a Multi-Purpose Data Reduction, Analysis and Visualization Program », *J. Appl. Crystallogr.* **49**, (2016), 646–652.
- [161] K. Amann-Winkel, M.-C. Bellissent-Funel, L. E. Bove, T. Loerting, A. Nilsson, A. Paciaroni, D. Schlesinger, and L. Skinner, « X-Ray and Neutron Scattering of Water », *Chem. Rev.* **116**, (2016), 7570–7589.
- [162] J. G. Reynolds, « Salt Solubilities in Aqueous Solutions of NaNO₃, NaNO₂, NaCl, and NaOH : A Hofmeister-like Series for Understanding Alkaline Nuclear Waste », *ACS Omega* **3**, (2018), 15149–15157.
- [163] A. Yuan and Q. Zhang, « A Novel Hybrid Manganese Dioxide/Activated Carbon Supercapacitor Using Lithium Hydroxide Electrolyte », *Electrochem. Commun.* **8**, (2006), 1173–1178.
- [164] S. Imberti, A. Botti, F. Bruni, G. Cappa, M. A. Ricci, and A. K. Soper, « Ions in Water : The Microscopic Structure of Concentrated Hydroxide Solutions », *J. Chem. Phys.* **122**, (2005), 194509.
- [165] B. Hess and N. F. A. van der Vegt, « Cation Specific Binding with Protein Surface Charges », *Proc. Natl. Acad. Sci.* **106**, (2009), 13296–13300.
- [166] P. C. Ho, D. A. Palmer, and R. H. Wood, « Conductivity Measurements of Dilute Aqueous LiOH, NaOH, and KOH Solutions to High Temperatures and Pressures Using a Flow-Through Cell », *J. Phys. Chem. B* **104**, (2000), 12084–12089.
- [167] P. M. Sipos, G. Hefter, and P. M. May, « Viscosities and Densities of Highly Concentrated Aqueous MOH Solutions ($M^+ = Na^+, K^+, Li^+, Cs^+, (CH_3)_4N^+$) at 25.0 °C », *J. Chem. Eng. Data* **45**, (2000), 613–617.
- [168] M. A. Gebbie, H. A. Dobbs, M. Valtiner, and J. N. Israelachvili, « Long-range electrostatic screening in ionic liquids », *Proc. Natl. Acad. Sci.* **112**, (2015), 7432–7437.

- [169] A. M. Smith, A. A. Lee, and S. Perkin, « The Electrostatic Screening Length in Concentrated Electrolytes Increases with Concentration », *J. Phys. Chem. Lett.* **7**, (2016), 2157–2163.
- [170] M. S. Kilic, M. Z. Bazant, and A. Ajdari, « Steric effects in the dynamics of electrolytes at large applied voltages. II. Modified Poisson-Nernst-Planck equations », *Phys. Rev. E* **75**, (2007), 021503.
- [171] F. Hofmeister, « Zur Lehre von der Wirkung der Salze », *Archiv für experimentelle Pathologie und Pharmakologie* **24**, (1888), 247–260.
- [172] Y. Marcus, « Effect of Ions on the Structure of Water : Structure Making and Breaking », *Chem. Rev.* **109**, (2009), 1346–1370.
- [173] W. J. Xie and Y. Q. Gao, « A Simple Theory for the Hofmeister Series », *J. Phys. Chem. Lett.* **4**, (2013), 4247–4252.
- [174] H. I. Okur, J. Hladílková, K. B. Rembert, Y. Cho, J. Heyda, J. Dzubiella, P. S. Cremer, and P. Jungwirth, « Beyond the Hofmeister Series : Ion-Specific Effects on Proteins and Their Biological Functions », *J. Phys. Chem. B* **121**, (2017), 1997–2014.
- [175] R. Shannon, « Revised Effective Ionic Radii and Systematic Study of Inter Atomic Distances in Halides and Chalcogenides », *Acta Cryst. A* **32**, (1976), 751–767.
- [176] G. Lamoureux and B. Roux, « Absolute Hydration Free Energy Scale for Alkali and Halide Ions Established from Simulations with a Polarizable Force Field », *J. Phys. Chem. B* **110**, (2006), 3308–3322.
- [177] K. Hashimoto and T. Kamimoto, « Theoretical Study of Microscopic Solvation of Lithium in Water Clusters : Neutral and Cationic $\text{Li}(\text{H}_2\text{O})_n$ ($n = 1-6$ and 8) », *J. Am. Chem. Soc.* **120**, (1998), 3560–3570.
- [178] J. A. Pople, « Molecular orbital methods in organic chemistry », *Accounts of Chemical Research* **3**, (1970), 217–223.
- [179] B. Chen, I. Ivanov, J. M. Park, M. Parrinello, and M. L. Klein, « Solvation Structure and Mobility Mechanism of OH^- : A Car-Parrinello Molecular Dynamics Investigation of Alkaline Solutions », *J. Phys. Chem. B* **106**, (2002), 12006–12016.
- [180] D. M. Wilkins, D. E. Manolopoulos, and L. X. Dang, « Nuclear quantum effects in water exchange around lithium and fluoride ions », *J. Chem. Phys.* **142**, (2015), 064509.

- [181] I. R. Craig and D. E. Manolopoulos, « Quantum statistics and classical mechanics : Real time correlation functions from ring polymer molecular dynamics », *J. Chem. Phys.* **121**, (2004), 3368–3373.
- [182] V. Mile, L. Pusztai, H. Dominguez, and O. Pizio, « Understanding the Structure of Aqueous Cesium Chloride Solutions by Combining Diffraction Experiments, Molecular Dynamics Simulations, and Reverse Monte Carlo Modeling », *J. Phys. Chem. B* **113**, (2009), 10760–10769.
- [183] L. Pusztai, I. Harsányi, H. Dominguez, and O. Pizio, « Assessing the Level of Consistency Between Diffraction Experiments and Interaction Potentials : A Combined Molecular Dynamics (MD) and Reverse Monte Carlo (RMC) Approach », *Chem. Phys. Lett.* **457**, (2008), 96 – 102.
- [184] M. M. Probst, T. Radnai, K. Heinzinger, P. Bopp, and B. M. Rode, « Molecular Dynamics and X-Ray Investigation of an Aqueous Calcium Chloride Solution », *J. Chem. Phys.* **89**, (1985), 753–759.
- [185] J. J. Molina, M. Duvail, J.-F. Dufrière, and P. Guilbaud, « Atomistic Description of Binary Lanthanoid Salt Solutions : A Coarse-Graining Approach », *J. Phys. Chem. B* **115**, (2011), 4329–4340.
- [186] H. Corti, R. Crovetto, and R. Fernández-Prini, « Aqueous solutions of lithium hydroxide at various temperatures : Conductivity and activity coefficients », *J. Sol. Chem.* **8**, (1979), 897–908.
- [187] J. J. Molina, J.-F. Dufrière, M. Salanne, O. Bernard, and P. Turq, « Primitive models of ions in solution from molecular descriptions : A perturbation approach », *J. Chem. Phys.* **135**, (2011), 234509.
- [188] J. Du and A. N. Cormack, « Molecular Dynamics Simulation of the Structure and Hydroxylation of Silica Glass Surfaces », *J. Am. Ceram. Soc.* **88**, (2005), 2532–2539.
- [189] A. C. T. van Duin, A. Strachan, S. Stewman, Q. Zhang, X. Xu, and W. A. Goddard, « ReaxFFSiO Reactive Force Field for Silicon and Silicon Oxide Systems », *J. Phys. Chem. A* **107**, (2003), 3803–3811.
- [190] M. Pouvreau, J. A. Greathouse, R. T. Cygan, and A. G. Kalinichev, « Structure of Hydrated Kaolinite Edge Surfaces : DFT Results and Further Development of the ClayFF Classical Force Field with Metal–O–H Angle Bending Terms », *J. Phys. Chem. C* **123**, (2019), 11628–11638.
- [191] B. Rotenberg, V. Marry, M. Salanne, M. Jardat, and P. Turq, « Multiscale modelling of transport in clays from the molecular to the sample scale », *CR Geosci.* **346**, (2014), 298–306.

- [192] P. Simonnin, V. Marry, B. Noetinger, C. Nieto-Draghi, and B. Rotenberg, « Mineral and Ion-Specific Effects at Clay–Water Interfaces : Structure, Diffusion, and Hydrodynamics », *J. Phys. Chem. C* **122**, (2018), 18484–18492.
- [193] G. Pérez-Sánchez, J. R. B. Gomes, and M. Jorge, « Modeling Self-Assembly of Silica/Surfactant Mesostructures in the Templated Synthesis of Nanoporous Solids », *Langmuir* **29**, (2013-02-19), 2387–2396.
- [194] G. Pérez-Sánchez, S.-C. Chien, J. R. B. Gomes, M. N. D. S. Cordeiro, S. M. Auerbach, P. A. Monson, and M. Jorge, « Multiscale Model for the Templated Synthesis of Mesoporous Silica : The Essential Role of Silica Oligomers », *Chem. Mater.* **28**, (2016-04-26), 2715–2727.
- [195] J. R. Hill and J. Sauer, « Molecular mechanics potential for silica and zeolite catalysts based on ab initio calculations. 1. Dense and microporous silica », *J. Phys. Chem.* **98**, (1994), 1238–1244.
- [196] J. C. G. Pereira, C. R. A. Catlow, and G. D. Price, « Molecular Dynamics Simulation of Liquid H₂O, MeOH, EtOH, Si(OMe)₄, and Si(OEt)₄, as a Function of Temperature and Pressure », *J. Phys. Chem. A* **105**, (2001), 1909–1925.
- [197] J. R. Gomes, M. N. D. Cordeiro, and M. Jorge, « Gas-Phase Molecular Structure and Energetics of Anionic Silicates », *Geochim. Cosmochim. Acta* **72**, (2008), 4421–4439.
- [198] 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**, (1993), 10269–10280.
- [199] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery, Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, « Gaussian 03, Revision C.02 », Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2004.

- [200] 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**, (2015), 11184–11195.
- [201] P. T. van Duijnen and M. Swart, « Molecular and Atomic Polarizabilities : Thole's Model Revisited », *J. Phys. Chem. A* **102**, (1998), 2399–2407.
- [202] Y. Qiu, B. R. Schwegler, and L.-P. Wang, « Polarizable Molecular Simulations Reveal How Silicon-Containing Functional Groups Govern the Desalination Mechanism in Nanoporous Graphene », *J. Chem. Theory Comput.* **14**, (2018), 4279–4290.
- [203] H. Manzano, E. Masoero, I. Lopez-Arbeloa, and H. M. Jennings, « Shear Deformations in Calcium Silicate Hydrates », *Soft Matter* **9**, (2013), 7333–7341.
- [204] B. Qiao, G. Ferru, M. Olvera de la Cruz, and R. J. Ellis, « Molecular Origins of Mesoscale Ordering in a Metalloamphiphile Phase », *ACS Central Science* **1**, (2015), 493–503.
- [205] O. Pecheur, S. Dourdain, D. Guillaumont, J. Rey, P. Guilbaud, L. Berthon, M. Charbonnel, S. Pellet-Rostaing, and F. Testard, « Synergism in a HDEHP/TOPO Liquid–Liquid Extraction System : An Intrinsic Ligands Property ? », *J. Chem. Phys. B* **120**, (2016), 2814–2823.
- [206] C. E. White, J. L. Provis, A. Llobet, T. Proffen, and J. S. J. van Deventer, « Evolution of Local Structure in Geopolymer Gels : An In Situ Neutron Pair Distribution Function Analysis », *J. Am. Ceram. Soc.* **94**, (2011), 3532–3539.
- [207] C. E. White, K. Page, N. J. Henson, and J. L. Provis, « In Situ Synchrotron X-ray Pair Distribution Function Analysis of the Early Stages of Gel Formation in Metakaolin-Based Geopolymers », *Appl. Clay Sci.* **73**, (2013), 17–25.
- [208] H. Cho, A. R. Felmy, R. Craciun, J. P. Keenum, N. Shah, and D. A. Dixon, « Solution State Structure Determination of Silicate Oligomers by ^{29}Si NMR Spectroscopy and Molecular Modeling », *Journal of the American Chemical Society* **128**, (2006), 2324–2335.
- [209] L. N. Lammers, I. C. Bourg, M. Okumura, K. Kolluri, G. Sposito, and M. Machida, « Molecular Dynamics Simulations of Cesium Adsorption on Illite Nanoparticles », *J. Colloid Interface Sci.* **490**, (2017), 608–620.
- [210] D. Gomes-Rodrigues, D. Petit, and A. Poulesquen, « Communication personnelle ».
- [211] M. Monasterio, J. J. Gaitero, E. Erkizia, A. M. G. Bustos, L. A. Miccio, J. S. Dolado, and S. Cervený, « Effect of addition of silica and amine functionalized silica-nanoparticles on the microstructure of calcium silicate hydrate (C–S–H) gel », *J. Colloid Interface Sci.* **450**, (2015), 109 – 118.

- [212] B. Hess, « Determining the shear viscosity of model liquids from molecular dynamics simulations », *J. Chem. Phys.* **116**, (2002), 209–217.
- [213] K. T. Butler and D. W. Lewis, « Calculation of the ^{29}Si NMR Chemical Shifts of Aqueous Silicate Species », *J. Chem. Phys. A* **116**, (2012), 8786–8791.
- [214] V. Dahirel, M. Jardat, J. F. Duf r che, and P. Turq, « Two-scale Brownian dynamics of suspensions of charged nanoparticles including electrostatic and hydrodynamic interactions », *J. Chem. Phys.* **131**, (2009), 234105.
- [215] V. Dahirel, X. Zhao, and M. Jardat, « Comparison of different coupling schemes between counterions and charged nanoparticles in multiparticle collision dynamics », *Phys. Rev. E* **94**, (2016), 023317.
- [216] S.-C. Chien, G. P rez-S nchez, J. R. B. Gomes, M. N. D. S. Cordeiro, M. Jorge, S. M. Auerbach, and P. A. Monson, « Molecular Simulations of the Synthesis of Periodic Mesoporous Silica Phases at High Surfactant Concentrations », *J. Phys. Chem. C* **121**, (2017), 4564–4575.
- [217] S. Tazi, A. Bo an, M. Salanne, V. Marry, P. Turq, and B. Rotenberg, « Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models », *J. Phys. Condens. Matter* **24**, (2012), 284117.
- [218] L. Onsager, « Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. », *Phys. Rev.* **37**, (1931), 405–426.
- [219] L. Onsager, « Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. », *Phys. Rev.* **38**, (1931), 2265–2279.

Annexes

Annexe A

Figures relatives au chapitre 5

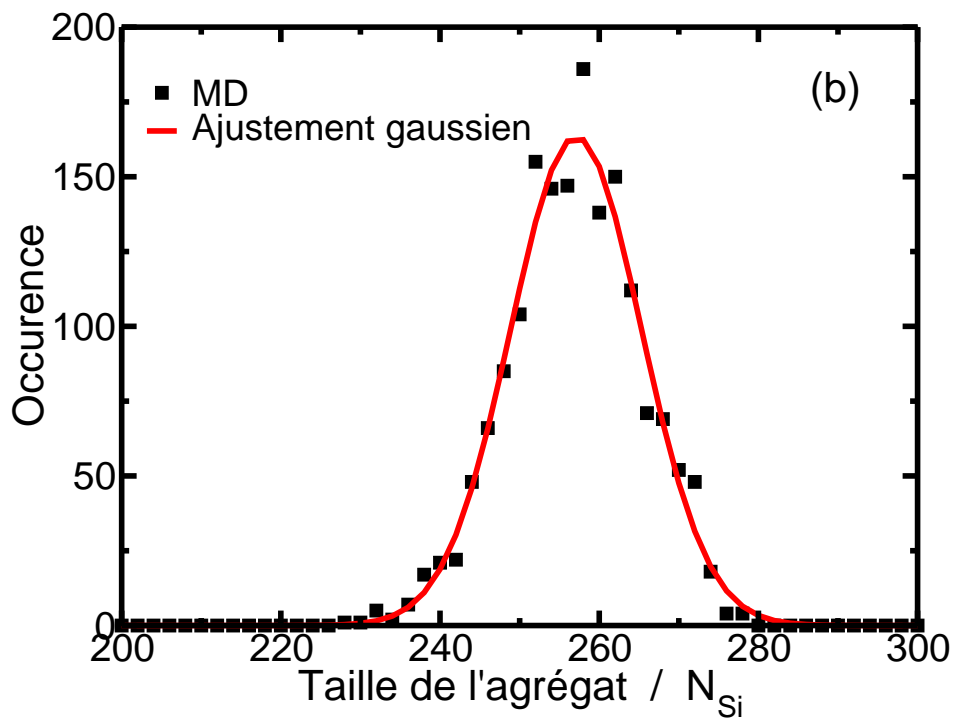


FIGURE A.1 – Profils de la taille de l'agrégat principal à l'équilibre (carrés noirs) et ajustement gaussien (trait rouge).

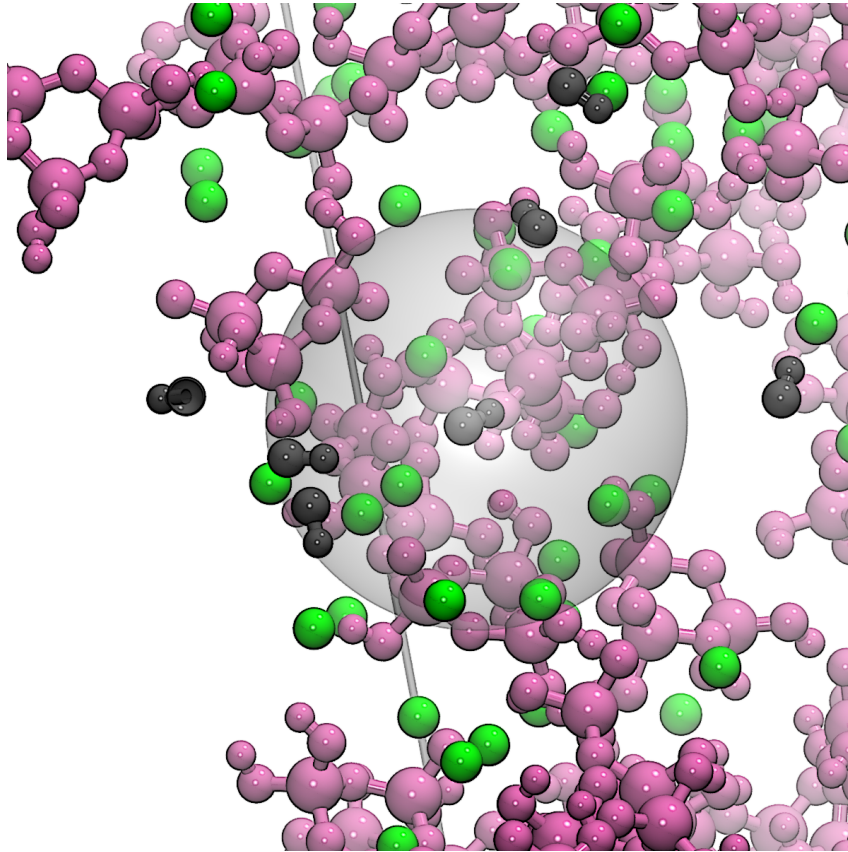


FIGURE A.2 – Anion OH^- au contact des silicates.

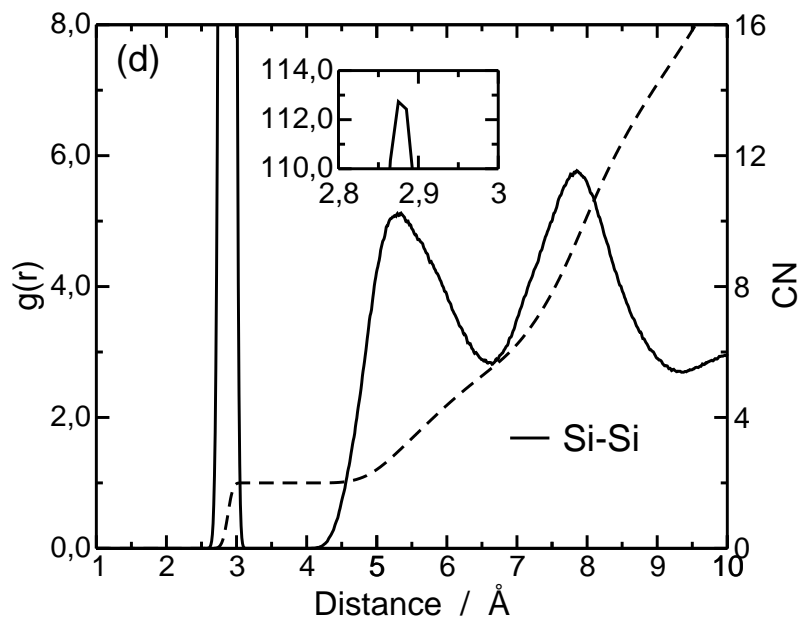


FIGURE A.3 – Fonction de distribution radiale (trait plein) et nombre de coordination CN (trait pointillé) de l'interaction Si-Si.

Annexe B

Figures relatives au chapitre 6

B.1 Figures relatives à la section 6.1 (solution à $[\text{Na}^+] = 1,31 \text{ mol L}^{-1}$)

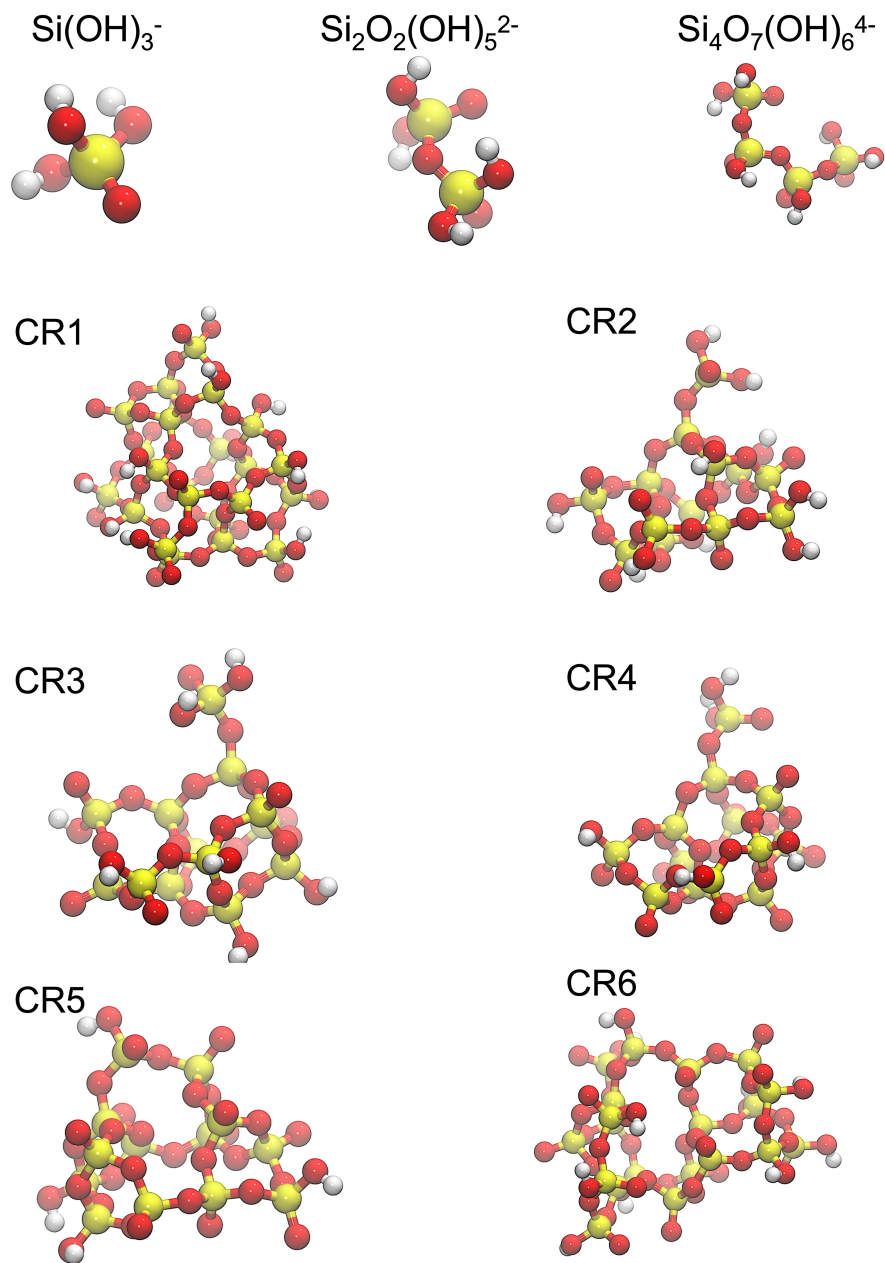


FIGURE A.4 – Représentation des différents oligomères utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire pour la solution alcaline d'oligomère à $[\text{Si}] = 2,25 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{M}^+] = 1,31 \text{ mol L}^{-1}$.

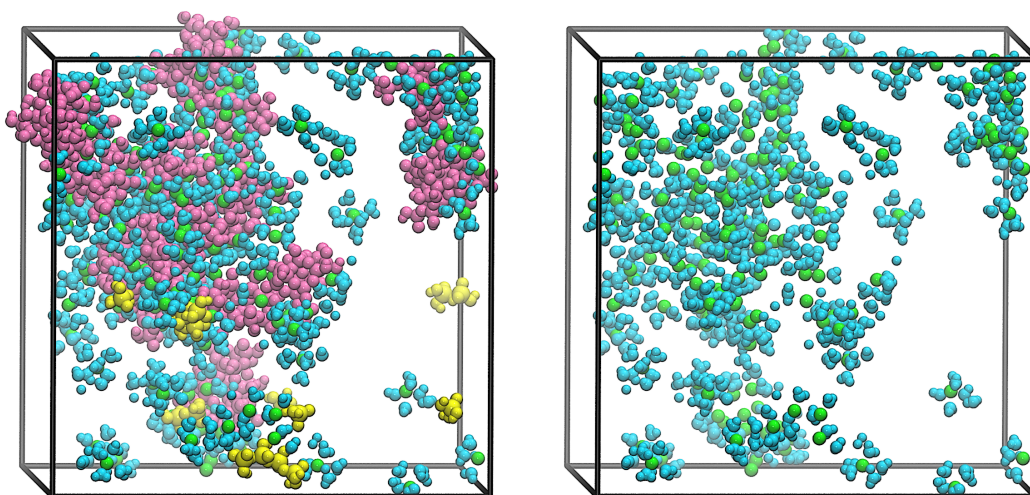


FIGURE A.5 – Vues instantanées issues de la boîte de simulation de la solution alcaline d'oligomère à $[\text{Si}] = 2,25 \text{ mol L}^{-1}$ et $[\text{Na}^+] = 1,31 \text{ mol L}^{-1}$ avec (gauche) et sans les silicates représentés. Les particules de silicates sont en rose, les silicates linéaires en jaune, les cations Na^+ en vert et les molécules d'eau en première sphère de coordination des Na^+ sont en cyan. La figure de droite

B.2 Figures relatives à la section 6.2 (solution à $[M^+] = 1,61 \text{ mol L}^{-1}$)

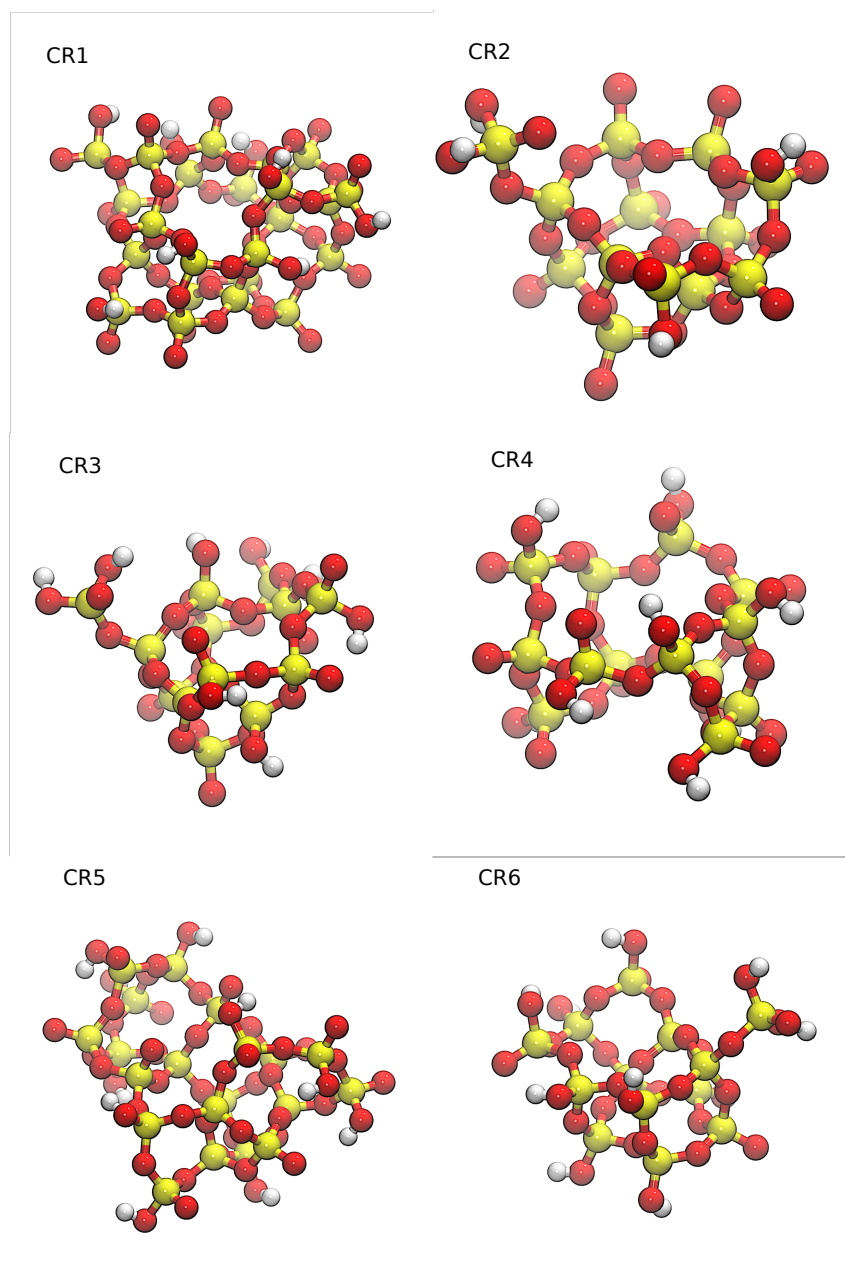


FIGURE A.6 – Représentation des différents oligomères utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire pour la solution alcaline d'oligomère à $[\text{Si}] = 2,25 \text{ mol L}^{-1}$ et $[M^+] = 1,61 \text{ mol L}^{-1}$.

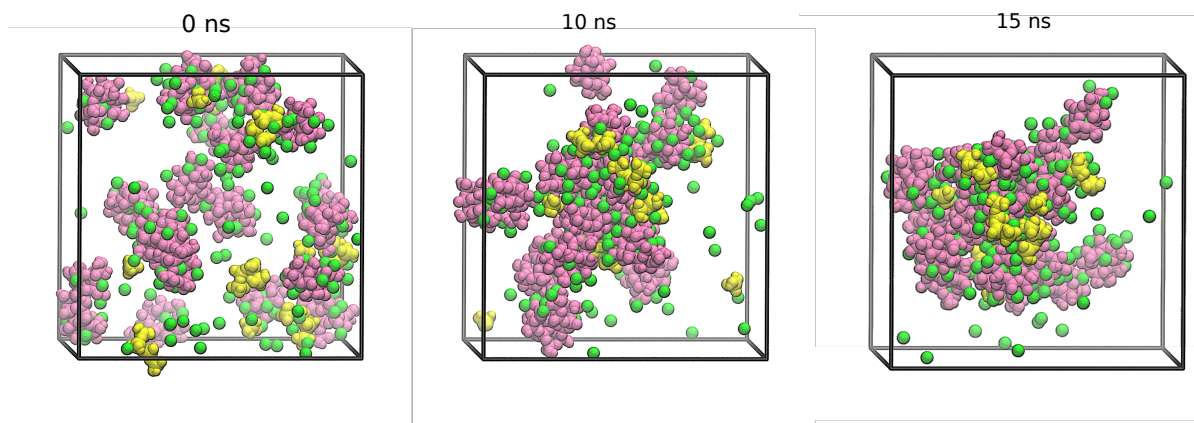


FIGURE A.7 – Vues instantanées issues de la simulation à différents temps de simulation. Les cations Na^+ sont représentés en vert, les silicates linéaires en jaune, les particules de silicates en rose.

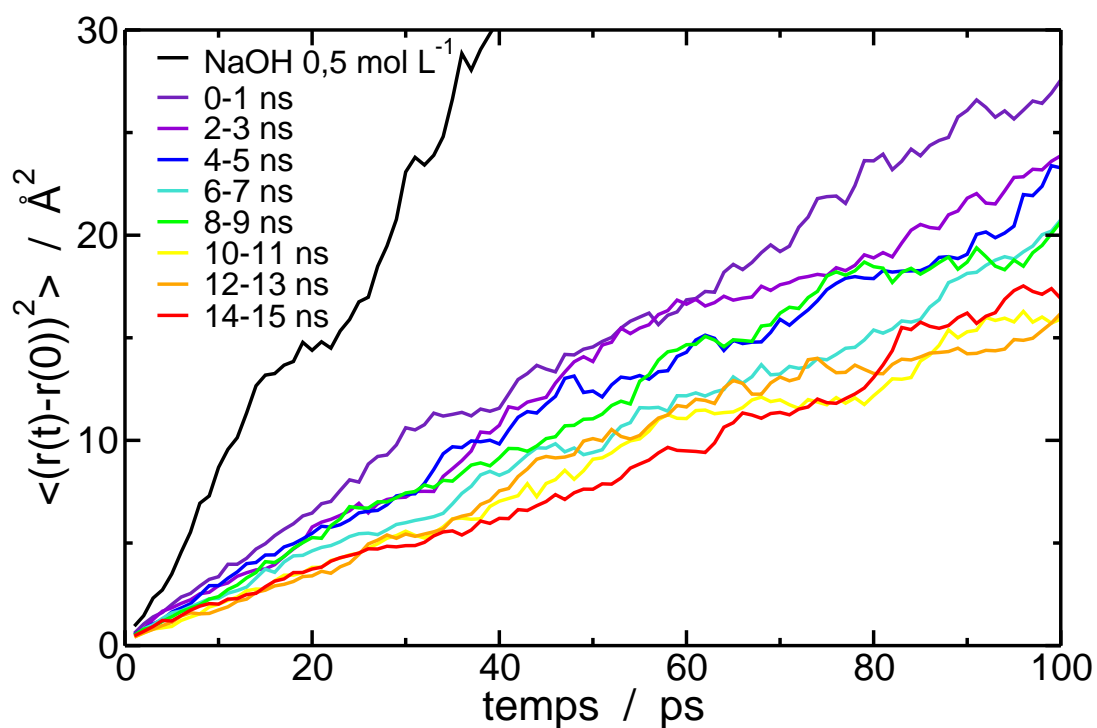


FIGURE A.8 – Evolutions du déplacement quadratique moyen des cations Na^+ au cours du temps.

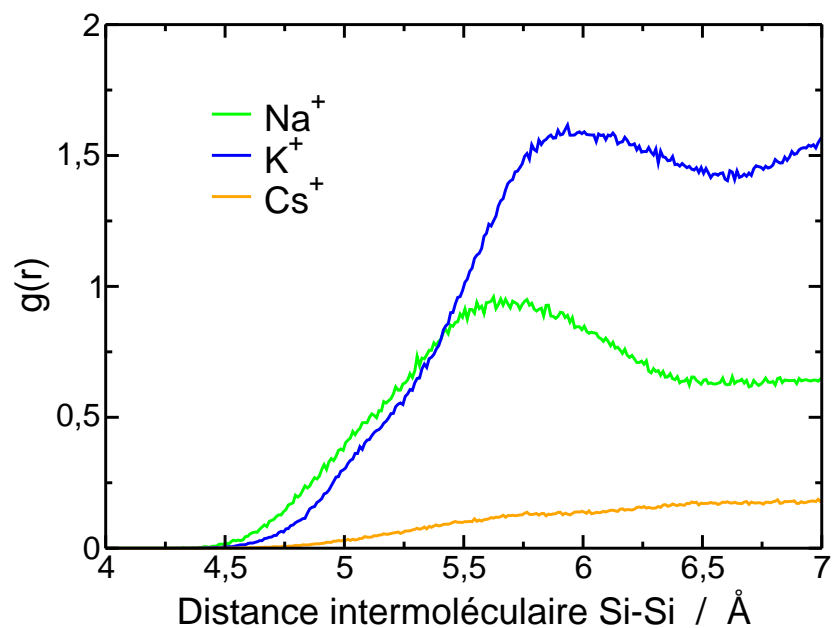


FIGURE A.9 – Fonctions de distribution radiales de l'interaction intermoléculaire Si-Si.

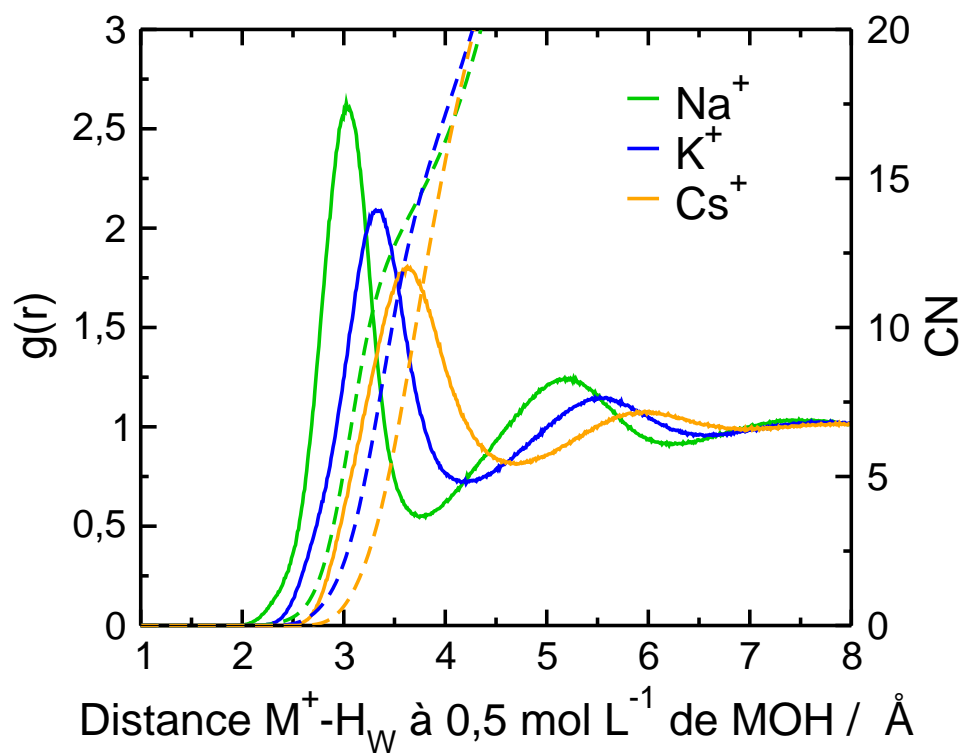


FIGURE A.10 – Fonctions de distribution radiales (trait plein) et nombre de coordination CN (pointillés) de l'interaction M^+-O_w pour Na^+ (vert), K^+ (bleu) et Cs^+ (orange).

B.3 Figure relatives à la section 6.3

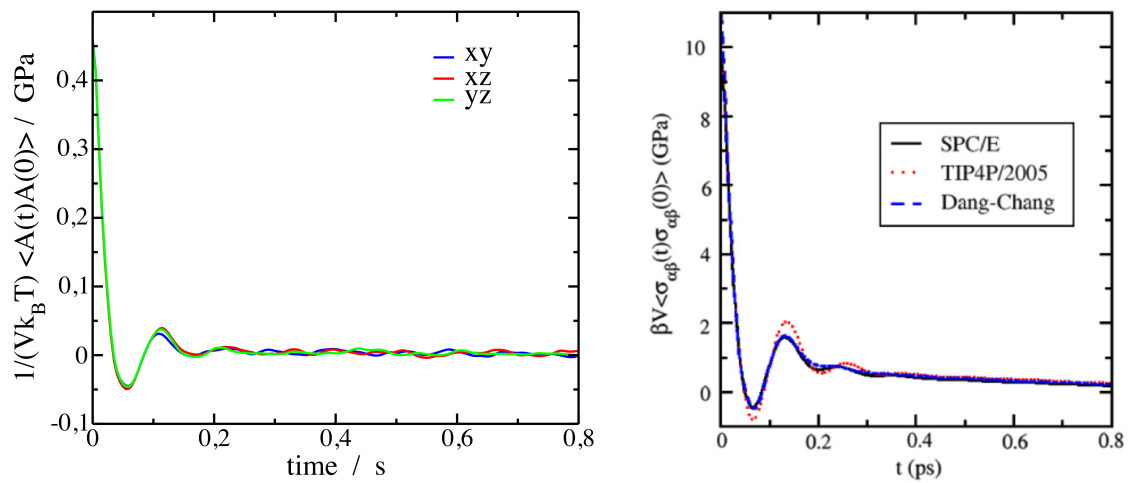


FIGURE A.11 – (Gauche) Fonctions d'autocorrélation des tenseurs de contraintes (xy, xz et yz) pour une simulation d'une solution aqueuse à 298,15 K. (Droite) Fonctions d'autocorrélation des tenseurs de contraintes pour différents modèles d'eau issues de la publication [217] (Fig. 2).

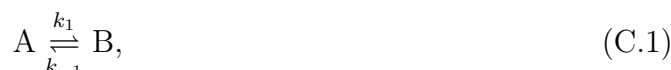
Annexe C

Cinétique chimique par la méthode des fluctuations

La méthode des fluctuations thermodynamiques appliquée à la chimie est décrite dans plusieurs sources dont le livre « Introduction to Modern Statistical Mechanics » de D. Chandler [1]. Elle a notamment été utilisée en biologie par Madge *et al.* pour étudier la cinétique chimique de la réaction de liaison réversible du Bromoéthane (EtBr) sur l'ADN [2]. Le modèle présenté ici s'applique à une réaction simple de solutés idéaux. Il ne tient donc pas compte des coefficients d'activités.

C.1 Cinétique chimique classique

Considérons la réaction chimique simple



où k_1 et k_{-1} sont respectivement les constantes de vitesse de réaction directe et inverse. On note n_A et n_B respectivement les quantités de matière des espèces A et B. Les équations différentielles décrivant les quantités de matière au cours du temps s'écrivent

$$\frac{dn_A}{dt} = k_{-1}n_B - k_1n_A \quad \text{et} \quad \frac{dn_B}{dt} = k_1n_A - k_{-1}n_B. \quad (\text{C.2})$$

A l'équilibre,

$$\frac{dn_A}{dt} = \frac{dn_B}{dt} = 0, \quad (\text{C.3})$$

ce qui implique

$$k_1n_A^{\text{eq}} = k_{-1}n_B^{\text{eq}}. \quad (\text{C.4})$$

On retourne donc la loi d'action de masse

$$\frac{n_B^{\text{eq}}}{n_A^{\text{eq}}} = \frac{k_1}{k_{-1}} = K^0. \quad (\text{C.5})$$

Définissons la fluctuation notée x autour du point d'équilibre de la réaction chimique des quantités de matière :

$$n_A = n_A^{\text{eq}} + x \quad \text{et} \quad n_B = n_B^{\text{eq}} - x. \quad (\text{C.6})$$

Si le système est fermé on a alors :

$$n_A + n_B = n_A^{\text{eq}} + n_B^{\text{eq}} = \text{cte}. \quad (\text{C.7})$$

Au cours du temps, la quantité de matière x vérifie

$$\frac{dx}{dt} = \frac{dn_A}{dt} - \frac{dn_A^{\text{eq}}}{dt} = k_{-1}n_B^{\text{eq}} - k_{-1}x - k_1n_A^{\text{eq}} - k_1x = -(k_1 + k_{-1})x. \quad (\text{C.8})$$

La solution de cette équation différentielle est

$$x = x(t=0) \times e^{-(k_1+k_{-1})t} \quad (\text{C.9})$$

Le système relaxe donc vers l'équilibre de façon exponentielle avec un temps caractéristique $(k_1 + k_{-1})^{-1}$.

C.2 Justification de ces lois cinétiques par la thermodynamique des phénomènes irréversibles

Calculons le taux de production d'entropie $\frac{dS}{dt}$ dans le cas d'un système isolé.

$$dS = \frac{dE}{T} + \frac{P}{T}dV - \frac{\mu_A}{T}dN_A - \frac{\mu_B}{T}dN_B - \sum_i \frac{\mu_i}{T}dN_i, \quad (\text{C.10})$$

où E correspond à l'énergie, P à la pression, V au volume du système, μ_α aux potentiels chimiques et N_α aux nombres de molécules de chaque espèce α . Supposons que seules les espèces A et B fluctuent en raison de la réaction chimique C.1

$$dS = -\frac{1}{T}(\mu_A dN_A + \mu_B dN_B). \quad (\text{C.11})$$

Sachant que $dN_B = -dN_A$, on peut écrire

$$\frac{dS}{dt} = \frac{\mu_B - \mu_A}{T} \frac{dN_A}{dt}. \quad (\text{C.12})$$

La production d'entropie se divise en deux termes. Le premier, $\frac{\mu_B - \mu_A}{T}$, est le terme de force thermodynamique. Le second, $\frac{dN_A}{dt}$, est le terme de flux. L'idée fondamentale de la thermodynamique des phénomènes irréversibles est que les termes de flux sont la

conséquence directe des termes de forces. Si la force est nulle, le système est à l'équilibre et le flux chimique est nul également. On écrit au premier ordre

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{L}{T}(\mu_B - \mu_A) \quad (\text{C.13})$$

où L est le coefficient de Onsager, ainsi

$$\frac{dS}{dt} = L \left(\frac{\mu_B - \mu_A}{T} \right)^2 \quad (\text{C.14})$$

Si $L > 0$, la création d'entropie est toujours positive. Dans la limite des petites fluctuations x , la cinétique chimique donnée par les lois cinétiques et celle obtenue par le coefficient de Onsager sont équivalentes. En effet,

$$\mu_A = \mu_A^0 + k_B T \ln \frac{n_A}{V} = \mu_A^{\text{eq}} + k_B T \ln \frac{n_A}{n_A^{\text{eq}}}, \quad (\text{C.15})$$

$$\mu_B = \mu_B^{\text{eq}} + k_B T \ln \frac{n_B}{n_B^{\text{eq}}}. \quad (\text{C.16})$$

Sachant que $n_A = n_A^{\text{eq}} + x$ et $n_B = n_B^{\text{eq}} - x$, le calcul de la différence de potentiel chimique $\mu_B - \mu_A$ donne

$$\mu_B - \mu_A = - \left(\frac{n_A^{\text{eq}} + n_B^{\text{eq}}}{n_A^{\text{eq}} n_B^{\text{eq}}} \right) x + o(x) \quad (\text{C.17})$$

où $o(x)$ est un infiniment petit devant x et

$$\frac{dN_A}{dt} = \frac{dx}{dt} = \frac{L}{T}(\mu_B - \mu_A) = -\frac{L}{T} \left(\frac{n_A^{\text{eq}} + n_B^{\text{eq}}}{n_A^{\text{eq}} n_B^{\text{eq}}} \right) x \quad (\text{C.18})$$

On obtient donc bien la même évolution avec

$$k_1 + k_{-1} = \frac{L}{T} \left(\frac{n_A^{\text{eq}} + n_B^{\text{eq}}}{n_A^{\text{eq}} n_B^{\text{eq}}} \right) \quad (\text{C.19})$$

Près de l'équilibre (lorsque les fluctuations sont faibles), les lois d'Onsager donnent la cinétique chimique du système [3, 4].

C.3 Formalisme de Kubo

Appliquons la loi cinétique aux fluctuations d'équilibre pour en déduire une relation donnant le coefficient d'Onsager L ou $(k_1 + k_{-1})$. On admet l'hypothèse d'Onsager qui postule que les fluctuations du système vérifient les lois macroscopiques. On calcule donc la fonction d'autocorrélation temporelle des fluctuations de concentration $\langle x(t)x(0) \rangle$ par identification avec l'équation C.9 et on obtient

$$\langle x(t)x(0) \rangle = e^{-(k_1+k_{-1})t} \langle x_0^2 \rangle. \quad (\text{C.20})$$

où x_0 est $x(t = 0)$. Cela revient ainsi à calculer $\langle x_0^2 \rangle = \langle x^2 \rangle - \langle x \rangle^2$, qui est la variance des fluctuations de quantités de matière dans le système. Il s'agit donc de déterminer les fluctuations de n_A et de n_B autour de leurs valeurs d'équilibre n_A^{eq} et n_B^{eq} . L'idée générale (due aux travaux d'Einstein) de la théorie des fluctuations est que l'entropie permet non seulement de connaître l'évolution d'un système mais aussi les fluctuations autour de l'équilibre. En effet :

$$S = k_B \ln W \quad (\text{C.21})$$

La probabilité d'avoir les variables thermodynamiques $\{X_i\}$ est ainsi proportionnelle à

$$W^t \propto e^{S^t/k_B} \quad (\text{C.22})$$

où S^t est l'entropie de l'univers quand le système a les variables $\{X_i\}$ et W^t son nombre d'état microscopique correspondant. Connaître l'expression de S permet donc d'obtenir les fluctuations thermodynamiques d'un système. Dans notre cas, on considère un système simple. Les variables sont T , P , N_A et N_B . Seuls N_A et N_B fluctuent au cours du temps à cause de la réaction chimique. T et P sont quant à eux imposés par un réservoir extérieur faisant office de thermostat-barostat. On peut montrer que l'entropie de l'univers S^t s'écrit

$$S^t = S - \underbrace{\frac{E}{T} - \frac{PV}{T}}_{\text{entropie du réservoir}} + \text{constante}, \quad (\text{C.23})$$

d'où

$$S^t = -\frac{\mu_A N_A}{T} - \frac{\mu_B N_B}{T} - \sum_i \frac{\mu_i N_i}{T} = -\frac{G}{T} \quad (\text{C.24})$$

à une constante près. La probabilité d'avoir les quantités N_A et N_B est donc proportionnelle à

$$W \propto e^{\frac{G}{k_B T}}. \quad (\text{C.25})$$

Calculons ce terme à l'ordre 2 en x :

$$\mu_A N_A + \mu_B N_B = \left(\mu_A(x) N_A(x) + \mu_B(x) N_B(x) \right) \quad (\text{C.26})$$

$$\approx \mu_A^{\text{eq}} N_A^{\text{eq}} + \mu_B^{\text{eq}} N_B^{\text{eq}} + \frac{kT x^2}{2} \left(\frac{1}{N_A^{\text{eq}}} + \frac{1}{N_B^{\text{eq}}} \right) \quad (\text{C.27})$$

Si la fluctuation x ne change pas les autres potentiels chimiques μ_i à cet ordre, nous obtenons

$$W \propto e^{-\frac{x^2}{2} \left(\frac{1}{N_A^{\text{eq}}} + \frac{1}{N_B^{\text{eq}}} \right)} \quad (\text{C.28})$$

L'équilibre est donc le cas le plus probable et les fluctuations sont à cet ordre gaussiennes. La variance est ainsi :

$$\langle x^2 \rangle = \frac{\int_{-\infty}^{\infty} x^2 e^{-\frac{x^2}{2} \left(\frac{1}{N_A^{\text{eq}}} + \frac{1}{N_B^{\text{eq}}} \right)} dx}{\int_{-\infty}^{\infty} e^{-\frac{x^2}{2} \left(\frac{1}{N_A^{\text{eq}}} + \frac{1}{N_B^{\text{eq}}} \right)} dx} \quad (\text{C.29})$$

$$= \frac{N_A^{\text{eq}} N_B^{\text{eq}}}{N_A^{\text{eq}} + N_B^{\text{eq}}} \quad (\text{C.30})$$

$$= \frac{1}{\left(\frac{1}{N_A^{\text{eq}}} + \frac{1}{N_B^{\text{eq}}} \right)}. \quad (\text{C.31})$$

D'où la relation

$$\langle x(t)x(t=0) \rangle = \frac{N_A^{\text{eq}} N_B^{\text{eq}}}{N_A^{\text{eq}} + N_B^{\text{eq}}} e^{-(k_1 + k_{-1})t}. \quad (\text{C.32})$$

En intégrant, on obtient directement la constante de vitesse et le coefficient d'Onsager

$$(k_1 + k_{-1})^{-1} = \left(\frac{1}{N_A^{\text{eq}}} + \frac{1}{N_B^{\text{eq}}} \right) \int_0^{\infty} \langle x(t)x(t=0) \rangle dt. \quad (\text{C.33})$$

$$\frac{L^{-1}}{T} = \left(\frac{1}{N_A^{\text{eq}}} + \frac{1}{N_B^{\text{eq}}} \right)^2 \int_0^{\infty} \langle x(t)x(t=0) \rangle dt. \quad (\text{C.34})$$

L'intérêt de ces relations de Kubo est qu'elles permettent de relier les constantes cinétiques de la réaction chimique aux fluctuations de celles-ci. Elles peuvent être utilisées en simulation pour calculer k_1 et k_{-1} .

Bibliographie

- [1] D. Chandler, « Introduction to Modern Statistical Mechanics » (Oxford University Press, 200 Madison Avenue, New York, New York 10016, 1987).
- [2] D. Magde, E. Elson, and W. W. Webb, « Thermodynamic Fluctuations in a Reacting System—Measurement by Fluorescence Correlation Spectroscopy », *Phys. Rev. Lett.* **29**, (1972), 705–708.
- [3] L. Onsager, « Reciprocal Relations in Irreversible Processes. I. », *Phys. Rev.* **37**, (1931), 405–426.
- [4] L. Onsager, « Reciprocal Relations in Irreversible Processes. II. », *Phys. Rev.* **38**, (1931), 2265–2279.

Annexe D

Investigation of the Structure of Concentrated NaOH Aqueous Solutions by Combining Molecular Dynamics and Wide-Angle X-ray Scattering

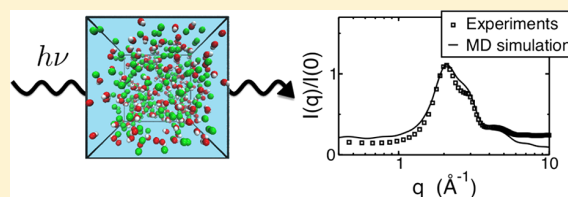
Les résultats présentés dans le Chapitre 3 ont fait l'objet d'une publication dans The Journal of Physical Chemistry B : Coste, Amaury and Poulesquen, Arnaud and Diat, Olivier and Dufrêche, Jean-François and Duvail, Magali, *Investigation of the Structure of Concentrated NaOH Aqueous Solutions by Combining Molecular Dynamics and Wide-Angle X-ray Scattering*, J. Phys. Chem. B 123 (2019), 5121-5130.

Investigation of the Structure of Concentrated NaOH Aqueous Solutions by Combining Molecular Dynamics and Wide-Angle X-ray Scattering

Amaury Coste,[†] Arnaud Poulesquen,[‡] Olivier Diat,[†] Jean-François Dufreche,[†] and Magali Duval^{*,†}[†]ICSM, Univ Montpellier, CEA, CNRS, ENSCM, Marcoule, France[‡]CEA, DEN, DE2D, SEAD, LCBC, F-30207 Bagnols-sur-Cèze, France

Supporting Information

ABSTRACT: Classical molecular dynamics has been performed with explicit polarization on NaOH aqueous solutions from 0.5 mol L⁻¹ up to 9.7 mol L⁻¹. We adapted a force field of OH⁻ for polarizable simulation in order to reproduce the NaOH structural and thermodynamics properties in aqueous solutions. A good agreement between theoretical and experimental results has been found. Wide-angle X-ray scattering (WAXS) intensities issued from molecular dynamics are compared to experimental ones measured on Synchrotron facilities. The structure of the first coordination shell of Na⁺ has been studied to determine the variation of the oxygen number and hydroxide oxygen around the cation. In addition, Na⁺–OH⁻ McMillan-Mayer potential issued from molecular dynamics simulations has been calculated and allows for calculating Na⁺–OH⁻ pair association constant of 0.1 L mol⁻¹, which is in good agreement with the experiments.



INTRODUCTION

Electrolyte solutions are involved in many industrial^{1–3} and biological processes.⁴ It is crucial to determine structural properties of the solution to optimize such processes. Among all electrolyte solutions, NaOH solutions are especially important due to the huge variety of applications in which these solutions are involved. From the synthesis of geopolymers,^{5–8} zeolyte,⁹ or polymer-layered silicate nanocomposites¹⁰ to the control of crystalline structure of cellulose,¹¹ the NaOH media play an important role in many processes. In biology/biochemistry also, for example, NaOH solutions are involved in green processes of protein extraction.¹² Aqueous sodium hydroxide concentrated solutions are interesting media for developing green chemistry. Indeed, in catalysis the use of NaOH solutions instead of solutions containing transition metals is efficient for many reactions.^{13,14} Furthermore, such solutions are also employed to catalyze the hydrothermal liquefaction (HTL) of biomass in process schemes of biofuels.^{15,16}

A lot of experimental studies have been performed to understand the structure of these solutions, especially Soper and co-workers who intensively studied those solutions by neutron and X-ray scattering techniques.^{17,18} Thanks to the neutron diffraction experiments, they highlighted that Na⁺–OH⁻ contact ion pairs are formed at 4.5 mol L⁻¹, this event becoming more and more likely when increasing the concentration. It was also confirmed by theoretical studies.^{19,20} They also determined the radial distribution function of the OH⁻ for several concentrations of salt thanks to the

development of empirical potential structure refinement (EPSR) method.

From a theoretical point of view, OH⁻ anion is challenging to model. It was extensively studied by ab initio calculation^{19,21,22} due to its mechanism of diffusion known as the Grotthuss mechanism.²³ Agmon and co-workers published an interesting review on the proton and hydroxide in aqueous solutions and their role in biology.²⁴ Quantum molecular dynamics is a powerful technique to study the structure of NaOH aqueous solution even at high concentration, notably Tuckerman et al., who gave an accurate description of the structure by comparing with wide-angle X-ray/neutron scattering results.²¹ Tuckerman and co-workers also investigated by ab initio molecular dynamics (AIMD) simulations the influence of the temperature²⁵ and the concentration²⁶ on the structural and dynamical properties of the hydroxide anion in pure water and in hydroxide alkali aqueous solutions. They pointed out a sensitive temperature dependence of the OH⁻ hydration shell and confirmed that the transport of the hydroxide is driven by a “dynamical hypercoordination” mechanism.²⁷ Hellström et al. have studied concentrated NaOH solutions by high dimensional neutral network (HDNN).^{20,28} Using this elegant kind of reactive simulation, they provided an accurate model to determine the structural properties of NaOH in aqueous solution. They determined that the number of Na⁺–OH⁻ pairs increases as a function of

Received: January 17, 2019

Revised: May 28, 2019

Published: May 29, 2019

the concentration, and the perpendicular and parallel orientation of the hydroxide anion to the $\text{Na}^+\text{--OH}^-$ bond increases. Furthermore, they showed that the formation of ion pairs increases the extent of interligand hydrogen bonding around Na^+ as a function of the concentration and the number of oxygen around the cation.

To model the hydroxide anion and also the alkali hydroxide solutions, *ab initio* calculations^{29,30} and Car–Parrinello molecular dynamics (CPMD)^{19,25,26} are methods of choice to access all the physicochemical properties of the system and also allow for modeling complete chemical processes. Recently, alternative methods have emerged with HDNN²⁰ or reactive molecular dynamics.^{31–33} Although some changes in their thermodynamics results have been observed, for example, the proton transfer,³¹ these methods allow for reproducing accurately the structural properties calculated by AIMD simulations. Moreover, these methods provide a real benefit on the computational cost. However, these methods do not currently allow for simulating large systems for a long simulation time. Indeed, such approaches generally used biased methods to accelerate the dynamics of the system. Classical molecular dynamics is a method of choice to describe the system at the equilibrium. It should be noticed here that, as already mentioned, because OH^- anions are involved in the process, the Grotthuss mechanism should be taken into account. However, it is well-known that such mechanism modifies only the transport properties and not the structure at the equilibrium.³⁴ Furthermore, it has been shown that the hydroxide “hypercoordinated” structure (four H-bonds with the hydroxide oxygen and a weak H-bond with the hydroxide oxygen) is stable in aqueous phase.³⁵ The development of accurate models for the alkali media compatible with the current force fields that are mostly developed for SPCE or TIP3 water model remains challenging. These last several decades, classical polarizable^{36,37} and nonpolarizable^{38–41} hydroxide force fields have been developed. Such classical force fields can also be used as inputs for simulations using multistate empirical valence bond model.⁴² Indeed, Ufimtsev et al. developed a reactive force field⁴² from their previous classical force field³⁹ in order to access the structural and dynamical properties of OH^- in aqueous phase.

However, although these studies prove the efficiency of MD simulations to reproduce accurately the structure of the hydroxide anion in aqueous solution, some of these force fields may be difficult to use since they are mostly adapted to a specific model of water. In the present study, we proposed a polarizable model for classical molecular dynamics using explicit polarization for describing the OH^- anion easily usable for a variety of molecular dynamics code. We adapted the force field issued developed by Pliego et al.³⁸ in order to obtain an accurate description of the structural properties of aqueous NaOH solutions for a large range of concentrations. We investigated more in detail the coordination shell of Na^+ by analyzing the variations of the oxygen coordination in the Na^+ first coordination shell. Furthermore, we combined theoretical studies to experiments in order to compare the structural properties of the solutions. To validate the structural properties of the model, densities and structural properties of the solutions were compared from MD simulations and experimental data obtained on Synchrotron facilities.

METHODS

Experiments. Three concentrations of sodium hydroxide solutions (1.0, 5.0, and 9.7 mol L⁻¹) have been prepared by dissolving NaOH (Prolabo, Rectapur, 0.98) pellets in Milli Q water. Densities of solutions were measured at room temperature by using a liquid pycnometer of 10 cm³. Wide-angle X-ray scattering (WAXS) measurements using Synchrotron-radiation ($\lambda = 0.43493$ Å, $E = 28.506$ keV) were performed on Cristal beamline from the French Synchrotron facilities Soleil. The scattered beam was recorded using a large online scanner detector (345 mm diameter from MAR Research) located at 2041 mm from the sample stage. Monocrystal of lanthanum hexaboride (LaB_6) was used as the scattering vector calibration standard. A q range (0.37 to 13 Å⁻¹) was covered by this scattering configuration. The scattered intensities were expressed versus the magnitude of scattering vector $\mathbf{q} = [(4\pi)/\lambda] \sin(\theta/2)$, where λ is the wavelength of incident radiation and θ is the scattering angle. Preanalysis of data was performed using FIT2D software,⁴³ taking into account the electronic background of the detector (the flat field is homogeneous) and empty cell subtraction. Glass capillaries 1.8 mm (for NaOH and water solutions) were used and the acquisition time was 60 s.

Molecular Dynamic Simulations. Molecular dynamics (MD) simulations of concentrated aqueous solutions of NaOH have been performed in the *NPT* ensemble using explicit polarization. Simulations have been carried out using SANDER 14, a module of AMBER 14.⁴⁴ Periodic boundary conditions have been applied to the simulation boxes. Long-range interactions were calculated using the particle-mesh Ewald method.⁴⁵ The nonbonded interaction cutoff is 20 Å. The equation of motion was numerically integrated by the Verlet algorithm^{46,47} with a time step of 1 fs. The Berendsen thermostat was used to maintain the temperature at 298.15 K during the simulation runs.⁴⁸ Snapshots issued from MD simulations have been made with the software VMD.⁴⁹

The van der Waals energy is described by a 12-6 Lennard-Jones (LJ) potential. Water molecules were described by the rigid POL3 model,⁵⁰ that takes into account the polarization (Table 1). Note that O_W denotes the oxygen of water molecule

Table 1. Parameters Used for Describing Na^+ , OH^- , and H_2O in Aqueous Solutions by Molecular Dynamics Simulations Using Explicit Polarization

atom	ϵ (kcal mol ⁻¹)	σ (Å)	q (e)	α (Å ³)
O_W^a	0.1560	3.2040	-0.7300	0.5280
H_W^a	0.0000	0.0000	0.3650	0.1700
Na^{+b}	0.0028	3.3284	1.0000	0.2500
O_H	0.0695	3.4505	-1.2456	0.0000
H_H	0.0000	0.0000	0.2456	0.0000

^aFrom ref 50. ^bFrom ref 51.

and O_H denotes the oxygen of the hydroxide anion. The 12-6 LJ parameters for describing the Na^+ cation have been taken from the nonpolarizable force field developed by Aqvist.⁵¹ The Na^+ atomic polarizability is taken from Dang et al.⁵² This Na^+ force field has already been used to calculate the activity coefficient of NaNO_3 solutions.⁵³ Using this force field allows for calculating 5.5 water molecules in the Na^+ first coordination shell at a $\text{Na}^+\text{--O}_W$ distance of 2.39 Å. This distance is consistent with experimental⁵⁴ (2.41 Å) and theoretical⁵⁵ studies (2.40 Å). The polarizable force field for

Table 2. Details of the Simulations Boxes at Different Concentrations of NaOH

concentration (mol L ⁻¹)	N _{H₂O}	N _{NaOH}	V (Å ³)	ρ _{th.} (g cm ⁻³)	ρ _{exp.} ^a (g cm ⁻³)
infinite dilution	1000	1	31.4 × 30.6 × 31.2	0.998 ± 0.002	1.00 ± 0.02
0.5	7100	64	59.5 × 59.2 × 60.0	1.024 ± 0.002	1.02 ± 0.07
1.0	3547	64	47.0 × 47.2 × 47.6	1.050 ± 0.002	1.04 ± 0.07
3.0	3973	216	48.6 × 49.2 × 49.3	1.130 ± 0.004	1.11 ± 0.07
5.0	2353	216	41.2 × 41.2 × 41.3	1.203 ± 0.003	1.18 ± 0.07
9.7	9200	1728	66.2 × 65.7 × 66.1	1.350 ± 0.002	1.32 ± 0.07

^aExperimental uncertainties have been estimated to 5%.

OH⁻ has been derived from the nonpolarizable one developed by Pliego et al.³⁸ Originally, their hydroxide model has been developed from the SPCE water model. Therefore, we recalculated the OH⁻ 12-6 LJ parameters (ϵ and σ) using the Lorentz–Berthelot mixing rules in order to be consistent with the POL3 model we used for water. The partial atomic charges on O_H and H_H have been reduced to take into account the polarization and to reproduce the hydration properties of the hydroxide anion.^{18,19,21,29} This polarizable force field gives a O_H–O_W distance of 2.61 Å with 5.4 water molecules around the anion in its first hydration shell. The O_H–O_W distance calculated (2.61 Å) is in agreement with the results obtained by Megyes et al. by Car–Parrinello molecular dynamics¹⁹ (2.65–2.71 Å) and with recent diffraction experiments obtained by Bruni et al.¹⁸ (2.5 Å). The coordination number we calculated is higher than the one calculated from ab initio calculations^{21,29} (4.5). However, this has already been observed with another hydroxide one point charge model.⁵⁶ All the parameters are given in Table 1.

In order to understand the effect of the concentration on the structural and thermodynamics properties of aqueous NaOH solutions, several concentrations of salt have been simulated from infinite dilution to 9.7 mol L⁻¹. Details of the MD simulations boxes are reported in Table 2. It gives the simulated concentration (C), the number of salts (N_{NaOH}) and water molecules ($N_{\text{H}_2\text{O}}$), the volume of the cubic simulation boxes (V), and the theoretical ($\rho_{\text{th.}}$) and experimental ($\rho_{\text{exp.}}$) densities. The number of salts has been chosen to have a simulation box large enough compared to cutoff value (20 Å). Indeed, preliminary MD simulations at 5.0 mol L⁻¹ have shown unphysical properties due to a shorter cutoff value. Systems have been first equilibrated at 298.15 K over at least 100 ps, and production runs were subsequently collected for 5 ns. For the highest concentrations, that is, 3.0, 5.0, and 9.7 mol L⁻¹, the equilibration time has been increased to 3 ns in order to avoid the formation of intermediate states that have no physical meaning.

Umbrella Sampling. Potentials of mean force (PMFs) between Na⁺ and OH⁻ in aqueous solution have been calculated from umbrella sampling simulations^{57–59} in order to determine the thermodynamic properties of the pair (e.g., the association constant). All of these simulations were carried out at 298.15 K in the NVT ensemble. Umbrella sampling method introduces a biasing potential in the force field to sample some regions or windows around an arbitrary “equilibrium” reaction coordinate, that is, the distance between the cation and the anion (the Na–O_H distance). For the Na⁺–O_H equilibrium distance, windows vary from 2.5 to 12.0 Å with a 0.5 Å step, corresponding thus to 21 windows. Here, the simulation boxes contain one NaOH pair solvated within 1400 water molecules. The boxes were equilibrated during at least

100 ps and production runs were collected for 2 ns. We applied a constraint constant on the Na⁺–OH⁻ distance equal to 2 kcal mol⁻¹ Å⁻². All of these umbrella sampling simulation boxes have been optimized to ensure a good overlap of the equilibrium windows and therefore a good representation of the reaction pathways. Then, free energy profiles were calculated using the weighted histogram analysis method (WHAM).^{60–62} The potential of mean force is finally obtained as

$$\omega(r) = -k_{\text{B}}T(\ln P(r) - 2 \ln r) \quad (1)$$

where k_{B} is the Boltzmann constant, T is the temperature, $P(r)$ is the energy profile calculated by WHAM, and $2 \ln r$ is the entropic correction.⁶³ Note that $\omega(r)$ determined at infinite dilution corresponds to the McMillan–Mayer (MM) effective potential (V^{MM}). It corresponds to the sum of a short-range interaction term and a long-range Coulombic term.⁶⁴ The MM potential is adjusted to the Coulomb potential at long-range. The dielectric constant used to calculate of the coulombian potential is the one of POL3 water model⁶⁵ ($\epsilon_r = 126$). More details on the method can be found elsewhere.⁶⁶ The association constant was calculated from the MM effective potential by the generalized Bjerrum equation^{67,68}

$$K = \int_0^{r_{\text{max}}} 4\pi r^2 \exp(-\beta V_{ij}^{\text{MM}}(r)) dr \quad (2)$$

Theoretical Wide-Angle X-ray Scattering. WAXS is a powerful tool to compare the structural properties of the solutions determined theoretically and experimentally. It allows comparing directly the MD structure to the experimental one. Moreover, each peak of the experimental spectra can be identified thanks to the decomposition of the theoretical intensity. Theoretical WAXS spectra intensity is

$$I(q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} f_{\alpha}(q) f_{\beta}(q) \sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}} S_{\alpha\beta}(q) \quad (3)$$

where $N_{\alpha\beta}$ is the number of atoms of each type, the structure factor $S_{\alpha\beta}(q)$ corresponds to the Fourier transform of the radial distribution functions calculated from MD simulations ($g_{\alpha\beta}(r)$). $S_{\alpha\beta}(q)$ is defined as

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + \sqrt{\rho_{\alpha}\rho_{\beta}} \text{FT}_{3\text{D}}(g_{\alpha\beta}(r) - 1) \quad (4)$$

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + \sqrt{\rho_{\alpha}\rho_{\beta}} \int_0^r (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (5)$$

where $\delta_{\alpha\beta}$ is the Dirac function ($\delta_{\alpha\alpha} = 1$ and $\delta_{\alpha\beta} = 0$). Then, the atomic form factor $f_{\alpha\beta}(q)$ is the Fourier transform of the electronic density of the atom. We considered the following expression

$$f_{\alpha,\beta}(q) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2\right) + c \quad (6)$$

where the a_i and b_i parameters are taken from the International Tables of Crystallography.⁶⁹ The WAXS intensity is calculated from 0.01 to 15.0 Å⁻¹ with a q step of 0.01 Å⁻¹. The theoretical intensity is calculated in arbitrary units. Therefore, in order to compare it with the experimental one, it has been normalized with respect to the experimental intensity of the solution at approximately 2.0 Å⁻¹ corresponding to the highest intensity of the peak. It should be noted that the present theoretical method can also be applied to a small wide angle X-ray scattering method.

RESULTS AND DISCUSSION

Molecular Structural Properties. First, we compared the densities calculated from MD simulations and measured experimentally in order to check the validity of our model. Figure 1 shows experimental (black spheres) and theoretical

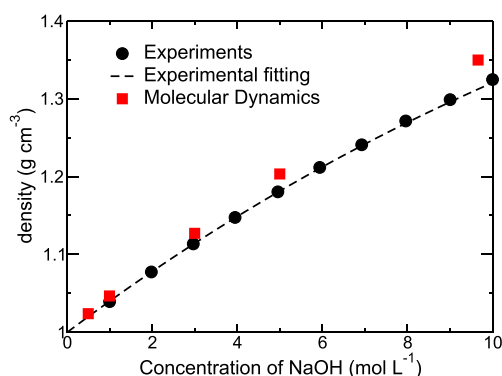


Figure 1. Experimental density (black circle) and theoretical density (red square). The dashed line represents the experimental fitting of the eq 7.

(red square) densities. The experimental densities are fitted by the method of least-squares using an analytical polynomial function as generally done⁷⁰

$$\rho = -0.00450354c^{3/2} + 0.04701c + 0.997057 \quad (7)$$

where ρ is density in g cm⁻³ and c is the molarity in mol L⁻¹. A good agreement between theoretical and experimental densities is observed for a large range of concentrations typically below 5.0 mol L⁻¹. Slight differences are observed above this concentration but remain within the error bars (Table 2).

Hydration properties of ions, that is, Na⁺ (see SI, Figure S1 and Table S1) and OH⁻, calculated from the radial distribution functions (RDFs) issued from MD simulations have been studied as a function of the concentration. For the O_H-O_W interaction, the RDFs show two peaks corresponding to the first (2.6 Å) and second (4.4 Å) coordination shells (Figure 2a). The analysis of the RDF shapes highlights two different regimes. From infinite dilution to 3.0 mol L⁻¹ the solutions are considered as diluted solutions because almost no change of the distance and the CN is observed for the first coordination shell (Table 3). Then, from 3.0 mol L⁻¹ to 9.7 mol L⁻¹, solutions are in a concentrated regime which is reflected by the decrease of the number of water molecules in the OH⁻ first

coordination shell and the distances of the second coordination shell. Such a behavior has already been observed in previous molecular dynamics studies of concentrated solutions.^{63,71} It can be noticed that at 9.7 mol L⁻¹ two peaks appear at 3.45 and 5.8 Å due to the increase of the number of ions (Na⁺ and OH⁻) in the Na⁺ first and second coordination shells. The first peak (3.45 Å) corresponds to an intermediate state where one water molecule is located between the two coordination shells during the exchange. The second peak (5.8 Å) corresponds to a water molecule forming a H-bond with a water molecule of the OH⁻ second hydration shell. Concerning the second hydration shell, the O_H-O_W distance decreases from 4.43 to 4.33 Å. These distances are consistent with other O_H-O_W distances obtained from AIMD simulations.^{19,21} The number of water molecules in the hydroxide first coordination shell decreases from 5.4 to 4.5 due to the presence of one Na⁺ cation in contact with the OH⁻ anion (Figure 2b). These analyses point out a relatively strong hydration of both Na⁺ and OH⁻.

For the Na⁺-Na⁺ interaction (Figure 2c), the RDFs present two peaks corresponding to the first (3.55 Å) and the second (6.12 Å) coordination shells. The corresponding configurations are illustrated in the Figure 3. The first peak corresponds to a contact ion pair stabilized by the formation of an H-bond between the hydroxide anion and water molecule in the Na⁺ first coordination shell (Figure 3a). The distance of the Na⁺-Na⁺ first coordination shell decreases as a function of the concentration from 3.58 to 3.50 Å. It can be noticed that the decrease is more pronounced between 5.0 and 9.7 mol L⁻¹ than for low concentrations. The number of Na⁺ cations in the Na⁺ first coordination shell (CN_{Na⁺-Na⁺}¹) raises from 0.1 to 1.84 from 0.5 to 9.7 mol L⁻¹, respectively (Table 4). This increase is directly linked to the presence of hydroxide anion in the Na⁺ first coordination shell. The average position of the peak corresponding to the second coordination (6.12 Å) does not change. It appears that the second coordination shell is wider at 9.7 mol L⁻¹, because at this concentration the end of the shell is shifted toward larger distances. It can be noticed that at 9.7 mol L⁻¹, a new peak appears at 4.63 Å on the RDF (Figure 2c marked by a star). This Na⁺-Na⁺ distance corresponds to the solvent separated ion pair (SSIP), where two Na⁺ cations share two water molecules of their first coordination shells (Figure 3b). This structure is stabilized by the presence of one hydroxide anion in the second coordination shells of the two cations.

For the O_H-O_H interaction (Figure 2d), the RDFs show two peaks corresponding to the first (4.10 Å at 0.5 mol L⁻¹) and second (6.46 Å at 0.5 mol L⁻¹) coordination shells. The position of the peak corresponding to the first coordination shell (almost 4.10 Å) is slightly smaller when the concentration increases. At 9.7 mol L⁻¹, a peak clearly appears at 3.3 Å due to the formation of an H-bond between two hydroxide anions. For the second coordination shell (6.46 Å), the peak becomes wider as a function of the concentration, and its maximum average position is shifted toward smaller distances. This is originated in the decrease of the number of water molecules per salt in the solution.

Finally, for the Na⁺-O_H interaction (Figure 2b), the RDFs present three peaks corresponding to the first (2.3 Å), second (4.2 Å), and the third (6.5 Å) coordination shells. The distances of the coordination shells do not change as a function of the concentration. The first shell is well-defined, and the number of hydroxide anions in the Na⁺ first coordination shell

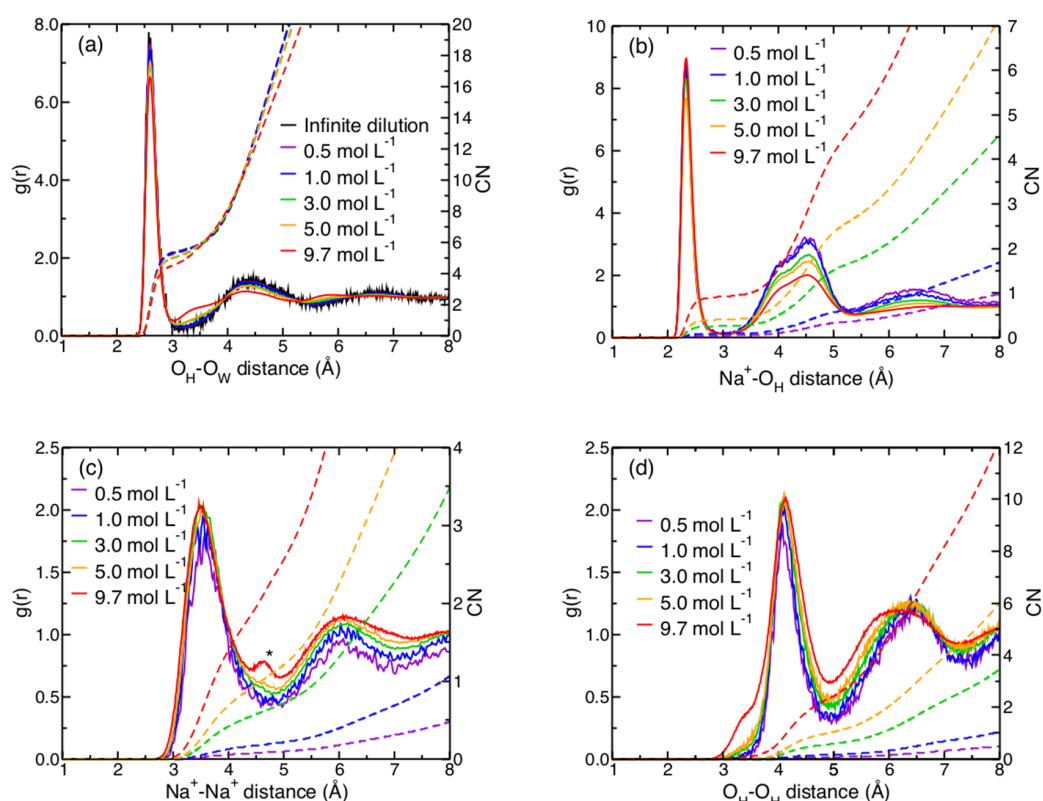


Figure 2. Radial distribution functions (lines) and coordination numbers (dashed lines) for (a) OH[−]–H₂O, (b) Na⁺–OH[−], (c) Na⁺–Na⁺, and (d) OH[−]–OH[−] interactions at different concentrations: 0.5 (purple), 1.0 (blue), 3.0 (green), 5.0 (orange), and 9.7 mol L^{−1} (red). O_W denotes the oxygen atom of water and O_H the oxygen atom of the hydroxide.

Table 3. Hydration Properties of OH[−] in Concentrated Sodium Hydroxide Solution

C (mol L ^{−1})	infinite dilution	0.5	1.0	3.0	5.0	9.7
$d_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}}^{\text{a}}$	2.61	2.61	2.60	2.60	2.60	2.60
$\text{CN}_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}}^{\text{b}}$	5.4	5.4	5.4	5.3	5.1	4.5
$d_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}}^{\text{c}}$	4.43	4.43	4.39	4.37	4.37	4.33
$\text{CN}_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}}^{\text{d}}$	20.3	18.6	18.6	17.4	16.8	14.6

^aOH[−] first ($d_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}}^{\text{a}}$ in Å) and second ($d_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{W}}^{\text{c}}$ in Å) hydration shell distances. ^bNumber of water molecules in the OH[−] first (CN¹) and second (CN²) coordination shells.

increases with the concentration from 0.1 at 0.5 mol L^{−1} to almost one at 9.7 mol L^{−1}. Moreover, the lifetimes of the contact ion pair can be estimated from the fluctuations^{72,73} (Figure S2). At 3.0–5.0 mol L^{−1}, it is estimated to be in the

range 50–100 ps. The number of hydroxide anions in the Na⁺ first coordination shell below 5.0 mol L^{−1} is consistent with theoretical results obtained by Hellström et al.²⁰ There is a clear preference for the water molecules to be in the Na⁺ first coordination shell rather than the hydroxide anion. Above this concentration, the number of hydroxide anions greatly increases (from 0.4 at 5.0 mol L^{−1} to 1.0 at 9.7 mol L^{−1}). At the highest concentration, one OH[−] anion is in interaction with one Na⁺ cation as contact ion pair. Adding the number of water molecules and hydroxide anions in the Na⁺ first coordination shell points out a very slight increase of the number of oxygen atoms from 5.6 at 0.5 mol L^{−1} to 5.8 at 9.7 mol L^{−1}. This was also observed by Hellström et al.²⁰ This means that one hydroxide anion takes the place of one water molecule. For the Na⁺ second coordination shell, two maxima located at 4.0 and 4.5 Å are observed in the RDFs (Figure 2b), corresponding to two different coordination modes of the hydroxide anion forming either two (4.0 Å) or one (4.5 Å) H-

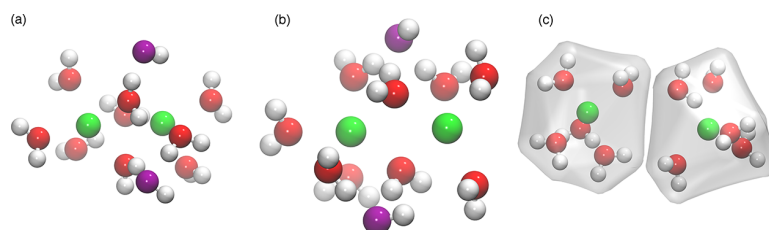


Figure 3. Snapshot issued from molecular dynamics of two Na⁺ cations at a Na⁺–Na⁺ distance of (a) 3.35 Å, (b) 4.63 Å, and (c) 6.12 Å. For the illustration, the Na⁺ cations are in green, hydrogen atoms are in white, water oxygen atoms are in red, and hydroxide oxygen atoms are in purple.

Table 4. Structural Properties of Ion–Ion Interactions in Concentrated Sodium Hydroxide Solution

C (mol L ⁻¹)	0.5	1.0	3.0	5.0	9.7
$d_{\text{Na}^+-\text{O}_\text{H}}^1$	2.32	2.33	2.34	2.33	2.33
$\text{CN}_{\text{Na}^+-\text{O}_\text{H}}^1$	0.1	0.1	0.3	0.4	1.0
$d_{\text{Na}^+-\text{O}_\text{H}}^2$	4.12/4.52	4.11/4.51	4.15/4.50	4.14/4.52	4.20/4.51
$\text{CN}_{\text{Na}^+-\text{O}_\text{H}}^2$	0.3	0.5	1.4	2.3	3.9
$d_{\text{Na}^+-\text{Na}^+}^1$	3.58	3.56	3.56	3.54	3.50
$\text{CN}_{\text{Na}^+-\text{Na}^+}^1$	0.1	0.2	0.7	1.1	1.8
$d_{\text{Na}^+-\text{Na}^+}^2$	6.12	6.13	6.14	6.12	6.12
$\text{CN}_{\text{Na}^+-\text{Na}^+}^2$	0.2	0.5	1.7	3.0	7.5
$d_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{H}}^1$	4.10	4.10	4.11	4.11	4.13
$\text{CN}_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{H}}^1$	0.1	0.2	0.6	1.00	2.3
$d_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{H}}^2$	6.46	6.43	6.40	6.34	6.20
$\text{CN}_{\text{O}_\text{H}-\text{O}_\text{H}}^2$	0.3	0.6	2.0	3.4	6.7

bonds with the water molecules located in the Na⁺ first coordination shell. It has already been observed for other cation–anion interactions.^{63,71} The third coordination shell peak disappears as a function of the concentration. This might be due to concentration effect.

To go further in the description of the Na⁺ first coordination shell, the distribution of oxygen atoms (water molecules and hydroxide anions) in this shell has been analyzed. Figure 4

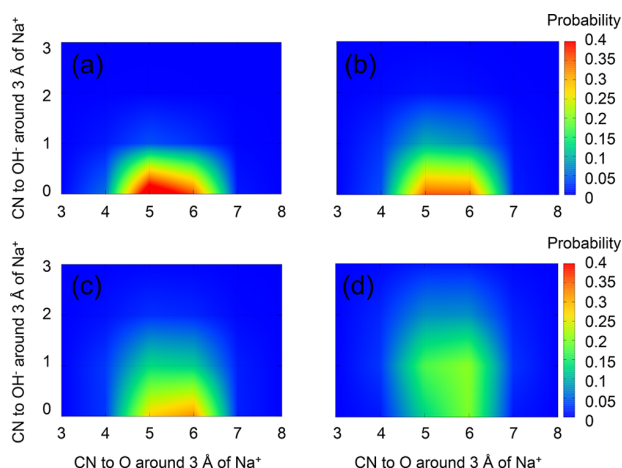


Figure 4. Variation of the number of oxygen around 3 Å of Na⁺ as a function of the number of OH⁻ for the different concentrations (a) 1.0, (b) 3.0, (c) 5.0, and (d) 9.7 mol L⁻¹.

gives the evolution of the average number of oxygen atoms around the Na⁺ cation for a Na⁺–O distance less than 3.0 Å, this distance corresponding to the end of the Na⁺ first coordination shell as observed in RDFs (Figures 2b and S1). Each map represents the probability of finding an O atom within 3 Å of the Na⁺ cation as a function of the coordination number of O_H atoms in the same Na⁺ shell. At 1.0 mol L⁻¹, the preferred coordinations are 5 and 6 O atoms of water molecules without any hydroxide anion in the shell. Both coordinations (5 and 6 atoms) correspond to a probability of 85%. The probability of having one hydroxide anion is approximately 8%. The residual probability corresponds to rare configurations. At 3.0 mol L⁻¹, the most probable configurations are again 5 and 6 O atoms without hydroxide anion. However, this represents only 35% at this concentration. At this concentration, the probability of finding one hydroxide

anion increases to 20% compared to what was observed at 1.0 mol L⁻¹ (8%). At 5.0 mol L⁻¹, the configuration of 6 O atoms without hydroxide anion becomes dominant (33%) compared to 5 (27%). Coordinations without hydroxide anion remain major but the presence of the hydroxide anion is now significant since the probability of finding one hydroxide anion is 30% and two hydroxide anions is 5%. Finally at 9.7 mol L⁻¹, the probability of finding one hydroxide anion is about 43%. The presence of two hydroxide anions around Na⁺ is now important (19%). The analysis of the Na⁺ first coordination shell from 1.0 to 9.7 mol L⁻¹ confirms the weak association between Na⁺ and OH⁻.

To confirm this weak Na⁺–OH⁻ association, the Na⁺–O_H McMillan-Mayer (MM) potential has been calculated in order to determine the Na⁺–O_H association constant. Figure 5

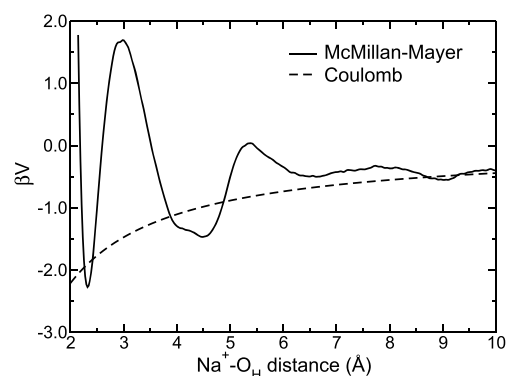


Figure 5. Na⁺–O_H McMillan-Mayer effective potential calculated with the dielectric constant of POL3 water model⁶⁵ ($\epsilon_r = 126$), $\beta = 1/k_B T$.

represents the Na⁺–OH⁻ MM potential averaged over the configurations of the water molecules. Each minimum of the potential corresponds to a coordination shell. Maxima correspond to energy barriers that the ions have to reach to pass from one coordination shell to the other one. The first minimum at 2.34 Å corresponds to the maximum of the first coordination shell peak observed in the RDFs (Figure 2b). This position is thermodynamically stable. The minima at 4.07 and 4.49 Å correspond to the positions of the second coordination shell as shown on the RDFs (Figure 2b). Again, the two coordination modes of the OH⁻ anion in the Na⁺ second coordination shell are observed even at infinite

dilution. Finally, the minimum around 6.5 \AA corresponds to the third coordination shell. From a thermodynamic point of view, the energy barrier to pass from the first to the second coordination shell ($3.94 k_B T$) is slightly higher than the reverse path ($3.0 k_B T$). Therefore, it is easier for the hydroxide anion to pass from the second to the first coordination shells than the reverse path. The energy barrier to pass from second to the third coordination shells (about $1.45 k_B T$) is higher than the energy barrier of the reverse path ($0.5 k_B T$). The exchange between the second and third coordination shells is easier than between the first and second because the energy barrier is almost the thermal energy. The McMillan-Mayer potential follows relatively well the Coulomb potential. This means that the potential between Na^+ and OH^- is mostly due to the electrostatic interactions. From McMillan-Mayer, the association constant has been calculated (eq 2). For the $\text{Na}^+ - \text{OH}^-$ contact ion pair, corresponding to the Na^+ first coordination shell, the constant calculated is 0.10 L mol^{-1} . This constant is in agreement with the experimental one obtained by Bianchi et al.⁷⁴ because they observed that the electrolyte is completely dissociated below $75 \text{ }^\circ\text{C}$. For the $\text{Na}^+ - \text{OH}^-$ solvent separated ion pair, the constant calculated is 0.92 L mol^{-1} . For both cases, that is, considering either CIP or SSIP, the calculated constants are low, which is consistent with the values of the osmotic coefficients.⁷⁵

WAXS Intensities. To characterize the average equilibrium structure of the solutions, theoretical WAXS intensities have been compared to the experimental ones. From a theoretical point of view, the WAXS intensities have been calculated from the Na–Na, Na–O, Na–H, O–O, O–H, and H–H radial distribution functions (RDFs) without making differences between oxygen (O_W and O_H) and hydrogen (H_W and H_H) atom types. The RDFs have been calculated up to 20 \AA that corresponds to the cutoff distance used in MD simulations. The experimental and theoretical WAXS intensities are reported in Figure 6. For all the theoretical and experimental WAXS intensities, a double peak is observed between 2 and 3 \AA^{-1} . This is the typically peak observed in aqueous solutions corresponding to the solvent peak.^{76,77} WAXS intensities for

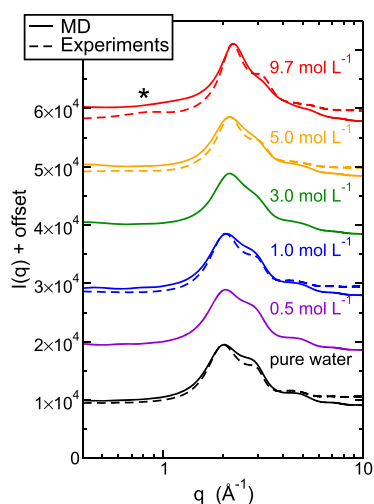


Figure 6. Comparison between theoretical results (lines) and experimental (dashed lines) WAXS intensities. Theoretical intensities have been normalized with respect to the experimental ones around 2 \AA^{-1} .

pure water and aqueous NaOH solutions from 0.5 to 5.0 mol L^{-1} are similar. In order to quantify the differences between the WAXS intensities measured/calculated as a function of the NaOH concentration and for pure water, residual WAXS intensities have been plotted in Figure 7, that is, the WAXS

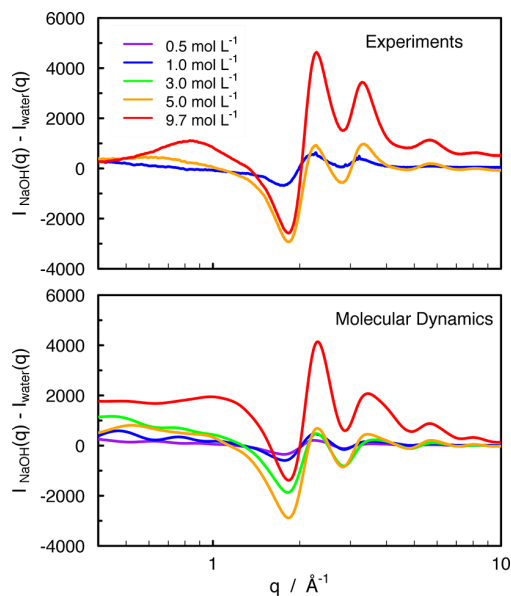


Figure 7. (Top) Experimental and (bottom) theoretical residual WAXS intensities calculated between the NaOH concentrated aqueous solutions and pure water.

intensities of concentrated NaOH solutions minus the WAXS intensities of pure water. The positions of the theoretical peaks are similar to the experimental ones, and the shapes of the theoretical and experimental residual WAXS intensities are very close. However, some differences between experimental and theoretical residual intensities are observed. For small q -values (typically for q -values less than 1.5 \AA^{-1}), the MD intensities are slightly higher than experimental ones. Furthermore, at 9.7 mol L^{-1} , the peak observed experimentally around 1 \AA^{-1} is not anymore visible in the theoretical WAXS intensity. This peak, marked with a star in Figure 6 and corresponding to the $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ interaction, is generally observed experimentally for concentrated alkali media.^{6–8} However, although this peak is not visible on the total theoretical WAXS intensity (Figure 6), it is visible when the water contribution is removed (Figure 7). Furthermore, the existence of this $\text{Na}^+ - \text{Na}^+$ correlation peak is observed on the structure factors $S_{\text{Na}^+ - \text{Na}^+}(q)$ (Figure S3).

In addition, the plateau for small and large q -values are slightly different. These discrepancies might originate in that we used theoretical atomic form factors $f(q)$ (eq 6) determined from crystallographic data that is a spherical approximation and might not be appropriate for highly concentrated solutions. Moreover, we have to keep in mind that MD simulations are finite size systems, and that eq 5 that gave the structure factor $S_{\alpha\beta}(q)$ is not exact for small q .⁷⁸ This also may explain the differences observed for the more concentrated systems. Despite these small differences, a good agreement is observed between theoretical and experimental WAXS intensities comforting us on the reliability of the force field

proposed here for describing the OH⁻ anion in aqueous solutions.

CONCLUSIONS

In the present paper, we developed a polarizable hydroxide force field for classical MD simulations in order to study the structure and the thermodynamics of concentrated NaOH solutions. This force field allows for describing structural and thermodynamic properties of NaOH salt in aqueous solutions in good agreement with the experiments for a wide range of concentrations. From the radial distribution functions, we highlighted a relatively strong hydration of Na⁺ and OH⁻ even at high concentrations. Probability maps representing the variation of the number of oxygen atoms in the vicinity of the Na⁺ cation emphasized the progressive intercalation of the OH⁻ anions in the Na⁺ first hydration shell. It was confirmed by the calculation of McMillan-Mayer effective potential and the Na⁺-OH⁻ association constant. The association constant of the Na⁺-OH⁻ contact ion pair ($K = 0.1 \text{ L mol}^{-1}$) is consistent with the experimental value. Coupling MD simulations and WAXS experiments is an efficient approach for understanding the effect of all the atom-atom interaction in the structural properties and molecular organization of the solution. Although theoretical structural properties are in good agreement with experimental data up to 5.0 mol L⁻¹, small differences between theory and experiments are observed at very high concentration (9.7 mol L⁻¹). However, the present model allows simulating the alkali media for a wide range of NaOH salt concentrations.

This work provides an accurate model, which can be used to describe alkali media in a wide range of concentrations. Moreover, this model is efficient from a computational point of view and easily implementable. Adapted for the standard polarizable water model, it paves the way for simulating more complex systems in which solution hydroxide solutions are involved.

ASSOCIATED CONTENT

Supporting Information

The Supporting Information is available free of charge on the ACS Publications website at DOI: 10.1021/acs.jpcc.9b00495.

(Figure S1) Radial distribution functions and coordination numbers for the hydration shells of Na⁺ at different concentrations. (Figure S2) Autocorrelation function of the number of contact ion pairs (lines) and fitting exponential functions (dashed lines) at 3.0 mol L⁻¹ (black curves) and 5.0 mol L⁻¹ (red curves). \bar{N} corresponds to the average value of the number of contact ion pairs. (Figure S3) Na⁺-Na⁺ interaction structure factors calculated with eq 5. (Table S1) Hydration properties of Na⁺ in concentrated sodium hydroxide solution. (PDF)

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: magali.duvail@icsm.fr.

ORCID

Amaury Coste: 0000-0002-8373-6659

Magali Duvail: 0000-0003-1586-260X

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors thank LabEx CheMISyst (ANR-10-LABEX-05-01) and ANR DYNAMISTE (ANR-15-CE07-0013) for financial support. We thank Eric Elkaim for help at the Cristal beamline. Soleil Synchrotron is acknowledged for providing beamtimes. The authors thank also the referees for their relevant and fruitful remarks.

REFERENCES

- (1) Aurbach, D.; Markovsky, B.; Levi, M.; Levi, E.; Schechter, A.; Moshkovich, M.; Cohen, Y. New Insights Into the Interactions Between Electrode Materials and Electrolyte Solutions for Advanced Nonaqueous Batteries. *J. Power Sources* **1999**, *81*–82, 95–111.
- (2) Weissenborn, P. K.; Pugh, R. J. Surface Tension of Aqueous Solutions of Electrolytes: Relationship with Ion Hydration, Oxygen Solubility, and Bubble Coalescence. *J. Colloid Interface Sci.* **1996**, *184*, 550–563.
- (3) Sokalski, T.; Ceresa, A.; Fibbioli, M.; Zwickl, T.; Bakker, E.; Pretsch, E. Lowering the Detection Limit of Solvent Polymeric Ion-Selective Membrane Electrodes. 2. Influence of Composition of Sample and Internal Electrolyte Solution. *Anal. Chem.* **1999**, *71*, 1210–1214.
- (4) Petsev, D. N.; Thomas, B. R.; Yau, S.-T.; Vekilov, P. G. Interactions and Aggregation of Apoferritin Molecules in Solution: Effects of Added Electrolytes. *Biophys. J.* **2000**, *78*, 2060–2069.
- (5) Duxson, P.; Fernández-Jiménez, A.; Provis, J. L.; Lukey, G. C.; Palomo, A.; van Deventer, J. S. J. Geopolymer Technology: the Current State of the Art. *J. Mater. Sci.* **2007**, *42*, 2917–2933.
- (6) Steins, P.; Poulesquen, A.; Diat, O.; Frizon, F. Structural Evolution During Geopolymerization from an Early Age to Consolidated Material. *Langmuir* **2012**, *28*, 8502–8510.
- (7) Steins, P.; Poulesquen, A.; Frizon, F.; Diat, O.; Jestin, J.; Causse, J.; Lambertin, D.; Rossignol, S. Effect of Aging and Alkali Activator on the Porous Structure of a Geopolymer. *J. Appl. Crystallogr.* **2014**, *47*, 316–324.
- (8) Melar, J.; Renaudin, G.; Leroux, F.; Hardy-Dessources, A.; Nedelec, J.-M.; Taviot-Gueho, C.; Petit, E.; Steins, P.; Poulesquen, A.; Frizon, F. The Porous Network and its Interface Inside Geopolymers as a Function of Alkali Cation and Aging. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 17619–17632.
- (9) Cundy, C. S.; Cox, P. A. The Hydrothermal Synthesis of Zeolites: Precursors, Intermediates and Reaction Mechanism. *Micro-porous Mesoporous Mater.* **2005**, *82*, 1–78.
- (10) Alexandre, M.; Dubois, P. Polymer-Layered Silicate Nanocomposites: Preparation, Properties and Uses of a New Class of Materials. *Mater. Sci. Eng., R* **2000**, *28*, 1–63.
- (11) Oh, S. Y.; Yoo, D. L.; Shin, Y.; Kim, H. C.; Kim, H. Y.; Chung, Y. S.; Park, W. H.; Youk, J. H. Crystalline Structure Analysis of Cellulose Treated with Sodium Hydroxide and Carbon Dioxide by Means of X-Ray Diffraction and FTIR Spectroscopy. *Carbohydr. Res.* **2005**, *340*, 2376–2391.
- (12) Zhang, C.; Slegers, P. M.; Wisse, J.; Sanders, J. P.; Bruins, M. E. Sustainable Scenarios for Alkaline Protein Extraction from Luffy Biomass Using Green Tea Residue as a Model Material. *Biofuels, Bioprod. Biorefin.* **2018**, *12*, 586–599.
- (13) Ouali, A.; Majoral, J.-P.; Caminade, A.-M.; Taillefer, M. NaOH-Promoted Hydrogen Transfer: Does NaOH or Traces of Transition Metals Catalyze the Reaction? *ChemCatChem* **2009**, *1*, 504–509.
- (14) Wang, D.; Deraedt, C.; Ruiz, J.; Astruc, D. Sodium Hydroxide-Catalyzed Transfer Hydrogenation of Carbonyl Compounds and Nitroarenes using Ethanol or Isopropanol as both Solvent and Hydrogen Donor. *J. Mol. Catal. A: Chem.* **2015**, *400*, 14–21.
- (15) Ogi, T.; Yokoyama, S.-y.; Koguchi, K. Direct Liquefaction of Wood by Alkali and Alkaline Earth Salt in an Aqueous Phase. *Chem. Lett.* **1985**, *14*, 1199–1202.
- (16) Wang, Y.-L.; Zheng, J.-F.; Yan, S.; Ye, Y.-Y.; Li, S.-R.; Wang, D.; Liu, Y.-Q. Innovative One-Step Liquefying Method with High

Conversion of Biomass Using Raney Nickel and NaOH as Combined Catalysts. *Energy Fuels* **2017**, *31*, 2907–2913.

(17) Bruni, F.; Ricci, M. A.; Soper, A. K. Structural Characterization of NaOH Aqueous Solution in the Glass and Liquid States. *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 8056–8063.

(18) Imberti, S.; Botti, A.; Bruni, F.; Cappa, G.; Ricci, M. A.; Soper, A. K. Ions in Water: The Microscopic Structure of Concentrated Hydroxide Solutions. *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 194509.

(19) Megyes, T.; Bálint, S.; Grósz, T.; Radnai, T.; Bakó, I.; Sipos, P. The Structure of Aqueous Sodium Hydroxide Solutions: A Combined Solution X-Ray Diffraction and Simulation Study. *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 044501.

(20) Hellström, M.; Behler, J. Structure of Aqueous NaOH Solutions: Insights from Neural-Network-Based Molecular Dynamics Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 82–96.

(21) Tuckerman, M. E.; Marx, D.; Parrinello, M. The Nature and Transport Mechanism of Hydrated Hydroxide Ions in Aqueous Solution. *Nature* **2002**, *417*, 925–929.

(22) Chen, M.; Zheng, L.; Santra, B.; Ko, H.-Y.; Distasio, R.; Klein, M. L.; Car, R.; Xifan, W. Hydroxide Diffuses Slower than Hydronium in Water Because its Solvated Structure Inhibits Correlated Proton Transfer. *Nat. Chem.* **2018**, *10*, 413–419.

(23) Aziz, E. F.; Ottosson, N.; Faubel, M.; Hertel, I. V.; Winter, B. Interaction between Liquid Water and Hydroxide Revealed by Core-Hole De-Excitation. *Nature* **2008**, *455*, 89–91.

(24) Agmon, N.; Bakker, H. J.; Kramer Campen, R.; Henchman, R. H.; Pohl, P.; Roke, S.; Thämer, M.; Hassanali, A. Protons and Hydroxide Ions in Aqueous Systems. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7642–7672.

(25) Ma, Z.; Tuckerman, M. E. On the Connection Between Proton Transport, Structural Diffusion, and Reorientation of the Hydrated Hydroxide Ion as a Function of Temperature. *Chem. Phys. Lett.* **2011**, *511*, 177–182.

(26) Zhu, Z.; Tuckerman, M. E. Ab Initio Molecular Dynamics Investigation of the Concentration Dependence of Charged Defect Transport in Basic Solutions via Calculation of the Infrared Spectrum. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 8009–8018.

(27) Chandra, A.; Tuckerman, M. E.; Marx, D. Connecting Solvation Shell Structure to Proton Transport Kinetics in Hydrogen-Bonded Networks via Population Correlation Functions. *Phys. Rev. Lett.* **2007**, *99*, 145901.

(28) Hellström, M.; Behler, J. Concentration-Dependent Proton Transfer Mechanisms in Aqueous NaOH Solutions: From Acceptor-Driven to Donor-Driven and Back. *J. Phys. Chem. Lett.* **2016**, *7*, 3302–3306.

(29) Payaka, A.; Yotmanee, P.; Tongraar, A. Characteristics of the Hypercoordination of Hydroxide (OH⁻) in Water: A Comparative Study of HF/MM and B3LYP/MM MD Simulations. *J. Mol. Liq.* **2013**, *188*, 89–95.

(30) Vassilev, P.; Louwse, M. J.; Baerends, E. J. Hydroxyl Radical and Hydroxide Ion in Liquid Water: A Comparative Electron Density Functional Theory Study. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 23605–23610.

(31) Knight, C.; Lindberg, G. E.; Voth, G. A. Multiscale Reactive Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 22A525.

(32) Wick, C. D. Comparing Hydroxide and Hydronium at the Instantaneous Air-Water Interface Using Polarizable Multi-State Empirical Valence Bond Models. *Comput. Theor. Chem.* **2017**, *1116*, 64–72.

(33) Atmani, L.; Bichara, C.; Pelleng, R. J.-M.; van Damme, H.; van Duin, A. C. T.; Raza, Z.; Truflandier, L. A.; Obliger, A.; Kralert, P. G.; Ulm, F. J.; et al. From Cellulose to Kerogen: Molecular Simulation of a Geological Process. *Chem. Sci.* **2017**, *8*, 8325–8335.

(34) Agmon, N. Mechanism of Hydroxide Mobility. *Chem. Phys. Lett.* **2000**, *319*, 247–252.

(35) Tuckerman, M. E.; Chandra, A.; Marx, D. A Statistical Mechanical Theory of Proton Transport Kinetics in Hydrogen-Bonded Networks Based on Population Correlation Functions with Applications to Acids and Bases. *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 124108.

(36) Vácha, R.; Horinek, D.; Berkowitz, M. L.; Jungwirth, P. Hydronium and Hydroxide at the Interface between Water and Hydrophobic Media. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4975–4980.

(37) Vácha, R.; Megyes, T.; Bakó, I.; Pusztai, L.; Jungwirth, P. Benchmarking Polarizable Molecular Dynamics Simulations of Aqueous Sodium Hydroxide by Diffraction Measurements. *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 4022–4027.

(38) Pliego, J. R., Jr.; Riveros, J. M. On the Calculation of the Absolute Solvation Free Energy of Ionic Species: Application of the Extrapolation Method to the Hydroxide Ion in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. B* **2000**, *104*, 5155–5160.

(39) Ufimtsev, I. S.; Kalinichev, A. G.; Martinez, T. J.; Kirkpatrick, R. J. A Charged Ring Model for Classical OH⁻(aq) Simulations. *Chem. Phys. Lett.* **2007**, *442*, 128–133.

(40) Hub, J. S.; Wolf, M. G.; Caleman, C.; van Maaren, P. J.; Groenhof, G.; van der Spoel, D. Thermodynamics of Hydronium and Hydroxide Surface Solvation. *Chem. Sci.* **2014**, *5*, 1745–1749.

(41) Bonthuis, D. J.; Mamatkulov, S. I.; Netz, R. R. Optimization of Classical Nonpolarizable Force Fields for OH⁻ and H₃O⁺. *J. Chem. Phys.* **2016**, *144*, 104503.

(42) Ufimtsev, I. S.; Kalinichev, A. G.; Martinez, T. J.; James Kirkpatrick, R. A Multistate Empirical Valence Bond Model for Solvation and Transport Simulations of OH⁻ in Aqueous Solutions. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 9420–9430.

(43) Hammersley, A. P. FIT2D: a Multi-Purpose Data Reduction, Analysis and Visualization Program. *J. Appl. Crystallogr.* **2016**, *49*, 646–652.

(44) Case, D.; Babin, V.; Berryman, J.; Betz, R.; Cai, Q.; Cerutti, D.; Cheatham, T. E., III; Darden, T.; Duke, R.; Gohlke, H. et al. *AMBER 14*; University of California: San Francisco, 2014

(45) Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. Particle Mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ Method for Ewald Sums in Large Systems. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 10089–10092.

(46) Verlet, L.; Levesque, D. On the Theory of Classical Fluids II. *Physica* **1962**, *28*, 1124–1142.

(47) Verlet, L. Computer “Experiments” on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Phys. Rev.* **1967**, *159*, 98–103.

(48) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; van Gunsteren, W. F.; DiNola, A.; Haak, J. R. Molecular Dynamics with Coupling to an External Bath. *J. Chem. Phys.* **1984**, *81*, 3684–3690.

(49) Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graphics* **1996**, *14*, 33–38.

(50) Meng, E. C.; Kollman, P. A. Molecular Dynamics Studies of the Properties of Water Around Simple Organic Solutes. *J. Phys. Chem.* **1996**, *100*, 11460–11470.

(51) Aqvist, J. Ion-Water Interaction Potentials Derived from Free Energy Perturbation Simulations. *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 8021–8024.

(52) Dang, L. X. Computational Study of Ion Binding to the Liquid Interface of Water. *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 10388–10394.

(53) Bley, M.; Duvail, M.; Guilbaud, P.; Dufêche, J.-F. Activity Coefficients of Aqueous Sodium, Calcium, and Europium Nitrate Solutions from Osmotic Equilibrium MD Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122*, 7726–7736.

(54) Mahler, J.; Persson, I. A Study of the Hydration of the Alkali Metal Ions in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2012**, *51*, 425–438.

(55) Ikeda, T.; Boero, M.; Terakura, K. Hydration of Alkali Ions from First Principles Molecular Dynamics Revisited. *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 034501.

(56) Bucher, D.; Gray-Weale, A.; Kuyucak, S. Ab Initio Study of Water Polarization in the Hydration Shell of Aqueous Hydroxide: Comparison Between Polarizable and Nonpolarizable Water Models. *J. Chem. Theory Comput.* **2010**, *6*, 2888–2895.

(57) Torrie, G. M.; Valleau, J. P. Monte Carlo Free Energy Estimates Using Non-Boltzmann Sampling: Application to the Sub-Critical Lennard-Jones Fluid. *Chem. Phys. Lett.* **1974**, *28*, 578–581.

- (58) Torrie, G.; Valleau, J. Nonphysical Sampling Distributions in Monte Carlo Free-Energy Estimation: Umbrella Sampling. *J. Comput. Phys.* **1977**, *23*, 187–199.
- (59) Kastner, J. Umbrella Sampling. *Wires Comput. Mol. Sci.* **2011**, *1*, 932–942.
- (60) Grossfield, A. WHAM: an Implementation of the Weighted Histogram Analysis Method. 2015; version 2.0.9, http://membrane.urmc.rochester.edu/wordpress/?page_id=126.
- (61) Kumar, S.; Rosenberg, J. M.; Bouzida, D.; Swendsen, R. H.; Kollman, P. A. The Weighted Histogram Analysis Method for Free-Energy Calculations on Biomolecules. I. The Method. *J. Comput. Chem.* **1992**, *13*, 1011–1021.
- (62) Kumar, S.; Rosenberg, J. M.; Bouzida, D.; Swendsen, R. H.; Kollman, P. A. Multidimensional Free-Energy Calculations Using the Weighted Histogram Analysis Method. *J. Comput. Chem.* **1995**, *16*, 1339–1350.
- (63) Nguyen, T.-N.; Duvail, M.; Villard, A.; Molina, J. J.; Guilbaud, P.; Dufreche, J.-F. Multi-Scale Modelling of Uranyl Chloride Solutions. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 024501.
- (64) Lee, L. L. Thermodynamic Consistency and Reference Scale Conversion in Multisolvant Electrolyte Solutions. *J. Mol. Liq.* **2000**, *87*, 129–147.
- (65) Wang, J.; Cieplak, P.; Cai, Q.; Hsieh, M.-J.; Wang, J.; Duan, Y.; Luo, R. Development of Polarizable Models for Molecular Mechanical Calculations. 3. Polarizable Water Models Conforming to Thole Polarization Screening Schemes. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 7999–8008.
- (66) Duvail, M.; Villard, A.; Nguyen, T.-N.; Dufreche, J.-F. Thermodynamics of Associated Electrolytes in Water: Molecular Dynamics Simulations of Sulfate Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119*, 11184–11195.
- (67) Marcus, Y.; Hefter, G. Ion Pairing. *Chem. Rev.* **2006**, *106*, 4585–4621.
- (68) Molina, J. J.; Dufreche, J.-F.; Salanne, M.; Bernard, O.; Turq, P. Primitive Models of Ions in Solution from Molecular Descriptions: a Perturbation Approach. *J. Chem. Phys.* **2011**, *135*, 234509.
- (69) Brown, P.; Fox, A. G.; Malsen, E. N.; O'Keefe, M. A.; Willis, B. T. M. *International Tables for Crystallography*; John Wiley and Sons, Ltd: Dordrecht, 2006; Vol. C; Chapter 61, pp 554–595.
- (70) Mitchell, J. P.; Butler, J. B.; Albright, J. G. Measurement of Mutual Diffusion Coefficients, Densities, Viscosities, and Osmotic Coefficients for the System KSCN-H₂O at 25°C. *J. Solution Chem.* **1992**, *21*, 1115–1129.
- (71) Bley, M.; Duvail, M.; Guilbaud, P.; Dufreche, J.-F. Simulating Osmotic Equilibria: A New Tool for Calculating Activity Coefficients in Concentrated Aqueous Salt Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2017**, *121*, 9647–9658.
- (72) Chandler, D. *Introduction to Modern Statistical Mechanics*; Oxford University Press: New York, 1987; Chapter 8.
- (73) Magde, D.; Elson, E.; Webb, W. W. Thermodynamic Fluctuations in a Reacting System-Measurement by Fluorescence Correlation Spectroscopy. *Phys. Rev. Lett.* **1972**, *29*, 705–708.
- (74) Bianchi, H.; Corti, H. R.; Fernández-Prini, R. Electrical Conductivity of Aqueous Sodium Hydroxide Solutions at High Temperatures. *J. Solution Chem.* **1994**, *23*, 1203–1212.
- (75) Robinson, R.; Stokes, R. *Electrolyte Solutions*; Dover Publications: Molinea, NY, 2002.
- (76) Amann-Winkel, K.; Bellissent-Funel, M.-C.; Bove, L. E.; Loerting, T.; Nilsson, A.; Paciaroni, A.; Schlesinger, D.; Skinner, L. X-Ray and Neutron Scattering of Water. *Chem. Rev.* **2016**, *116*, 7570–7589.
- (77) Hura, G.; Sorenson, J. M.; Glaeser, R. M.; Head-Gordon, T. A High-Quality X-Ray Scattering Experiment on Liquid Water at Ambient Conditions. *J. Chem. Phys.* **2000**, *113*, 9140–9148.
- (78) Frenkel, D. Simulations: The Dark Side. *Eur. Phys. J. Plus* **2013**, *128*, 10.

Annexe E

UO_2^{2+} structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales : a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach

Le code de calcul des intensités du spectre de diffusion des rayons X a été utilisé pour calculer l'intensité d'une solution organique contenant de l'uranyle. La publication est parue dans Physical Chemistry Chemical Physics : Duvail, Magali and Dumas, Thomas and Paquet, Amaury and Coste, Amaury and Berthon, Laurence and Guilbaud, Philippe, *UO_2^{2+} structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales : a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach*, Phys. Chem. Chem. Phys. 21 (2019), 7894-7906.



Cite this: *Phys. Chem. Chem. Phys.*,
2019, 21, 7894

UO₂²⁺ structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales: a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach†

Magali Duvail,^a Thomas Dumas,^b Amaury Paquet,^b Amaury Coste,^a Laurence Berthon^b and Philippe Guilbaud^b

A new polarizable force field for describing the solvation of the uranyl (UO₂²⁺) cation in solvent extraction phases has been developed for molecular dynamics simulations. The validity of the polarizable force field has been established by comparison with EXAFS and SWAXS experiments. This new force field allows for describing both the UO₂²⁺ hydration and solvation properties in good agreement with the experiments. In aqueous phases we demonstrated that the UO₂²⁺ force field has been improved from the previous one we developed. Indeed, the UO₂²⁺ structural and dynamics properties, *i.e.*, the dynamics of the water molecules in the vicinity of the uranyl cation, calculated from molecular dynamics are in better agreement with the EXAFS experiments. Furthermore, the transferability of the UO₂²⁺ force field proposed here has been validated on typical solvent extraction phases containing uranyl nitrate salts with extractant molecules, namely DMDOHEMA molecules, in *n*-heptane. The good agreements observed between the theoretical (MD simulations) and experimental UO₂²⁺ structures at the molecular (EXAFS) and supramolecular (SWAXS) scales prove the accuracy of the UO₂²⁺ force field developed and proposed in the present paper.

Received 23rd November 2018,
Accepted 19th March 2019

DOI: 10.1039/c8cp07230b

rsc.li/pccp

1 Introduction

The current interest in nuclear power technology is accompanied by the need for a fundamental understanding of the behavior of the elements involved in the process.^{1–4} Therefore, understanding the solvation properties of actinide cations, in particular the uranyl cation UO₂²⁺, is of fundamental interest for predicting its thermodynamics properties that remain crucial for improving the solvent extraction processes.^{5,6} Indeed, the uranyl cation is involved in several processes of solvent extraction under different conditions: in nitric acid,⁷ *e.g.*, in the Plutonium Uranium Refining by EXtraction (PUREX) process,⁸ in phosphoric acid for the U(VI) recovery^{9–11} or in sulfuric acid for extracting the uranium from mining.^{12–16}

Theoretical approaches, such as molecular dynamics (MD) simulations, coupled with experiments (*e.g.*, EXAFS, IR, UV-visible, SWAXS) are methods of choice to access the structural, dynamic, and thermodynamic properties of ions in solutions.^{7,17–31}

However, force fields for the molecular dynamics simulations have to be developed as accurately as possible in order to reproduce all the experimental solvation properties. This is far from obvious, especially in the case of actinide cations, since it is well known that polarization and charge transfer phenomena take part of these cations solvation process.^{32–39}

Experimentally, the hydration properties of the uranyl cation have been widely studied by means of a variety of spectroscopic (¹⁷O NMR,^{40–42} IR,³⁵ UV-vis³⁹) and diffraction techniques, and in particular by EXAFS spectroscopy that is a powerful tool to probe the close environment of the cation.^{43–45} In aqueous solution, it has been determined that the uranyl cation is surrounded by five water molecules in its equatorial plane at a U–O_{water} distance of 2.40–2.42 Å, and the two “yl” oxygen atoms are located at a distance of 1.76–1.78 Å from the uranium atom.^{17,43,46–48} Theoretically, these last decades, a lot of studies have been performed by means of quantum chemistry^{32,34,36–38,49–58} (DFT, *ab initio* calculations) and *ab initio*^{59–61} and classical^{5,6,62–74} molecular dynamics simulations. All these studies allow for determining UO₂²⁺ hydration properties in accordance with the experimental values. However, since the EXAFS spectroscopy does not allow for probing the local environment of the uranyl cation above about 4 Å from the uranium atom, it is far from obvious to estimate whether the structural properties calculated theoretically beyond this distance are in agreement with the experiments.

^a ICSM, CEA, CNRS, ENSCM, Univ Montpellier, Marcoule, France.

E-mail: magali.duvail@icsm.fr; Fax: +33 (0)4 66 79 76 11;

Tel: +33 (0)4 66 79 57 21

^b CEA, DEN, MAR, DMRC, SPDS, LILA, F-30207 Bagnols-sur-Cèze Cedex, France

† Electronic supplementary information (ESI) available: Fig. S1–S4 and Tables S1–S3. See DOI: 10.1039/c8cp07230b

As an example, this is actually the case for the existence (or not) of the apical bond between the oxygen atoms of the uranyl cation and the hydrogen atoms of the water molecules. It has been shown from MD simulations that this apical bond does not exist.^{33,50,59,62,64,66} Indeed, Nichols *et al.* have shown by Car–Parrinello simulations that some water molecules remain in the apical region of the uranyl cation but were “sporadically” H-bonded to the oxygen atoms of UO_2^{2+} .⁵⁹ Moreover, it has been proved that very good agreement between theoretical approaches, such as molecular dynamics simulations, and experiments are found when taking into account polarization and charge transfer effects.^{32–39} Sun *et al.* have pointed out from UV-vis experiments that strong charge transfer absorptions are observed between the uranyl cation and halide anion.^{32,39,75} Clavaguera *et al.* have also enlightened by Coordination Energy Partitioning important polarization and charge transfer contributions in the binding energy of $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})]^{2+}$ since they calculated that the polarization and the charge transfer contributions count for 24–25% and 13–16% in the total binding energy, respectively.³² Therefore, in an attempt of modeling and predicting the thermodynamics properties of UO_2^{2+} in processes it is generally involved (recovery of U(VI), extraction from mining, ...), and better understanding the mechanisms associated with its transfer in solvent extraction phases,⁷⁶ it is crucial to develop accurate force field for molecular dynamics allowing describing the UO_2^{2+} solvation properties in both the aqueous and organic phases.

Herein, molecular dynamics simulations coupled with EXAFS and SWAXS experiments have been used to access the solvation properties of UO_2^{2+} in aqueous and organic phases. Such approach, coupling MD simulations and EXAFS and SWAXS experiments has already been used by Ellis and co-workers^{26,27,77} and Guilbaud and co-workers^{78–80} and has proved his efficiency in determining the molecular phenomena that drive the mesoscale ordering.⁸¹ However, to our best knowledge, no prediction of both the molecular and the supramolecular structures of solvent extraction phases has been made from MD simulations and compared to EXAFS and SWAXS experiments without any fitting parameter.

The outline of the remainder of the text is as follows. First, we describe the experimental and theoretical methods used for accessing the UO_2^{2+} solvation properties in aqueous and organic phases. Results and discussions about these properties are presented, where we first discuss the results obtained in aqueous solution, comparing the results for the new force field with our previous one.⁵ Comparison between MD simulations and EXAFS experiments allows for validating the force field we developed for UO_2^{2+} in water. Then, the transferability of this force field is tested by comparing the theoretical molecular and supramolecular organizations properties of the complexes formed in organic phase in presence of DMDOHEMA molecules with EXAFS and SWAXS experiments. The last section summarizes and concludes.

2 Methods

2.1 EXAFS data acquisition and treatments

The EXAFS spectrum for the sample ($\text{UO}_2^{2+}(\text{H}_2\text{O})$) was recorded at the European Synchrotron Radiation Facility (ESRF, Grenoble, France)

(6 GeV at 200 mA) at the Rossendorf beamline (BM20). BM20 is equipped with a water-cooled Si(111) double crystal monochromator (DCM). Beam collimation and rejection of higher-order harmonics was achieved with two Pt-coated cylindrical-shaped mirrors before and after the DCM. The uranium L_3 -edge spectra were collected in transmission mode using argon filled ionization chambers at ambient temperature and pressure. X-ray absorption spectra for UO_2^{2+} in organic phase with DMDOHEMA molecules were recorded at MARS beamline of SOLEIL Synchrotron (St Aubin, France). MARS is equipped with a water-cooled Si(220) double crystal horizontal focusing monochromator (DCM), as well as two large water-cooled reflecting and vertical focusing mirrors, set with Pt strips at 3.1 mrad. An Y metal foil (first inflection point at 17038 eV) was used for energy calibration. The maximum energy of the absorption edges, also called white line (WL), confirms the redox state +VI for uranium (UO_2^{2+} WL at 17178.6 eV in both cases). Four scans were recorded and then averaged for each sample. The U L_3 threshold energy was defined as 17185 eV for consistency with previous studies.^{18,43} EXAFS data were extracted from the raw absorption spectra by standard methods including a spline approximation for the atomic background with the Athena code.⁸² Pseudo-radial distribution functions (PRDF) were obtained by Fourier transform between 1.7 and 16.9 \AA^{-1} for both samples.

Theoretical phase and amplitude functions were calculated with FEFF8.4 code.⁸³ For UO_2^{2+} in water, theoretical phase and amplitude functions have been calculated on the basis of a hypothetical $\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5^{2+}$ cluster. Experimental EXAFS data are then adjusted by metrical parameters. The first uranium shell consists in 7 oxygen atoms (2 short O_{y1} groups and 5 equivalent longer $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$). The fitting procedure is performed using the ARTEMIS code⁸² considering two individual two body single scattering paths (for O_{y1} and $\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$ groups) and one three body multiple scattering path (MS) to consider the double degenerated $\text{U}_{\text{O}_{y11}}-\text{U}_{\text{O}_{y12}}$ path contribution to the spectrum at $R + \phi = 2.8 \text{ \AA}$ (Fig. 1a). The R factor (%), the quality factor (QF, reduced χ^2) as well as errors on metrical parameters are provided from ARTEMIS.⁸² Coordination numbers (CN) for O_{y1} groups was fixed to 2 and amplitude reduction factors (S_0^2) to 1. The maximum number of fitting parameters is limited by the number of independent data point ($N_{\text{ind}} \sim 2\Delta k\Delta R/\pi + 2$). The considered Δk and ΔR are respectively 15.2 \AA^{-1} and 4 \AA giving 40 independent data point. Therefore, the maximum number of floating parameters is 8. In addition to the energy shift parameter (ΔE_0), five metrical floating parameters are used to determine distances ($\Delta R_{\text{O}_{y1}}$ and $\Delta R_{\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}}$), Debye Waller Factors ($\sigma_{\text{O}_{y1}}^2$ and $\sigma_{\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}}^2$) and coordination number ($N_{\text{H}_2\text{O}}$). For the MS path, ΔR and σ^2 are approximated twice the values of the corresponding single scattering O_{y1} path.

For UO_2^{2+} in organic phase with DMDOHEMA molecules ($[\text{DMDOHEMA}] = 0.75 \text{ mol L}^{-1}$, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] = 0.09 \text{ mol L}^{-1}$, and $[\text{H}_2\text{O}] = 0.23 \text{ mol L}^{-1}$), theoretical phase and amplitude functions were calculated from $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_x(\text{DMDOHEMA})_y$ complexes calculated from molecular dynamics simulations. Experimental EXAFS data are then adjusted with a limited

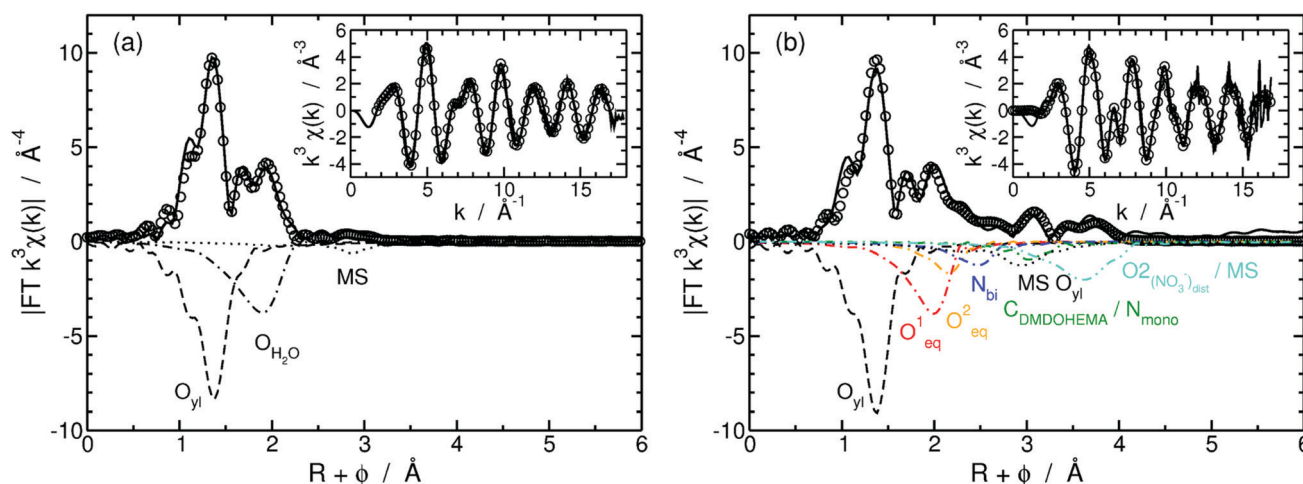


Fig. 1 Fourier transform (FT) obtained from k^3 -weighted EXAFS spectra (inset) for UO_2^{2+} in (a) aqueous and (b) organic phases, calculated using a k range of 1.7 to 16.9 and to 15.5 \AA^{-1} for the aqueous and the organic phase, respectively. The solid black line is the experimental spectrum; open circle is the fit, dashed black line is the O_{yl} contribution to the spectrum, and the black dotted line is the MS path. Equatorial contributions to the spectrum (dot-dashed lines) and distal oxygen atoms of the nitrate anions and correspond MS path (dot-dot-dashed line) are also showed.

number of metrical parameters. The first uranyl coordination shell consists in two axial O_{yl} atoms ($R_{\text{O}_{\text{yl}}} < 1.9 \text{ \AA}$), a first group of short distance equatorial oxygen atoms ($R_{\text{O}_{\text{eq}}} < 2.50 \text{ \AA}$) and a second group of long distance oxygen atoms ($R_{\text{O}_{\text{eq}}} > 2.50 \text{ \AA}$). The second uranyl coordination shell consists in short distance bidentate nitrate nitrogen atoms ($R_{\text{N}_{\text{bi}}/\text{NO}_3^-} < 3.00 \text{ \AA}$), and long distance carbon or nitrogen atoms respectively from monodentate DMDOHEMA ligands and monodentate nitrate. Uranyl coordination sphere is completed by a third sphere oxygen distal from bidentate nitrate anions. In complement, Multiple Scattering paths (MS) are considered to take into account linear uranyl and bidentate nitrate structures (Fig. 1b).

2.2 Small and wide-angle X-ray scattering (SWAXS)

SWAXS experiments were carried out on a bench built by Xenocs and using Mo radiation ($\lambda = 0.71 \text{ \AA}$). Thanks to off-centre detection, a large q range was covered ($0.03 \text{ \AA}^{-1} < q < 3 \text{ \AA}^{-1}$), with q defined as $q = [(4\pi)/\lambda]\sin(\theta/2)$. Collimation was applied using a 12:∞ multilayer Xenocs mirror coupled to two sets of Forvis scatterless slits providing a $0.8 \text{ mm} \times 0.8 \text{ mm}$ X-ray beam at the sample position. The experimental resolution is $\Delta q/q = 0.05$. Absolute intensities in cm^{-1} were obtained using a 2.36 mm-thick high-density polyethylene sample (From Goodfellow) as a calibration standard. Data pre-analysis was performed using FIT2D software taking into account the electronic background of the detector, transmission measurements (using a photodiode that can be inserted upstream the sample), and empty cell subtraction. Working with Mo radiation (17.45 keV) on uranyl compounds, fluorescence due to the uranium L-edge X-ray absorption will be detected and will increase the level of the intensity background. Then, the fluorescent background subtraction (a constant value *versus* q) was determined by SWAXS intensities at the same diamide concentration in organic phase without uranium (*i.e.*, $[\text{DMDOHEMA}] = 0.75 \text{ mol L}^{-1}$,

$[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] = 0.09 \text{ mol L}^{-1}$, and $[\text{H}_2\text{O}] = 0.23 \text{ mol L}^{-1}$). Subtraction value was the difference between the maximum intensity of peak at 1.42 \AA^{-1} (aliphatic chains first shell in the solution).

2.3 Molecular dynamics simulation details

Molecular dynamics (MD) simulations of UO_2^{2+} in aqueous solutions (one UO_2^{2+} cation in a 924 water molecules box) have been carried out with SANDER14, a module of AMBER14⁸⁴ 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.⁸⁵ Equations of motion were numerically integrated using a 1 fs time step. Systems were previously equilibrated at room temperature (298.15 K) over at least 100 ps, and production runs were subsequently collected for 10 ns.

Water molecules were described by the rigid POL3 model,^{86,87} which takes into account the polarization. The van der Waals energy is described here by a 12-6 Lennard-Jones (LJ) potential. The polarizable force field for describing the uranyl cation in aqueous solution has been adjusted in order to provide consistent results with the EXAFS results. The UO_2^{2+} LJ parameters have been taken from Rai *et al.*⁶⁴ who developed non polarizable models for uranyl as a function of the water model used, *i.e.*, SPC/Fw, TIP3P, TIP4P and TIP5P. Since we used the POL3 water model for the simulations, that corresponds to the “polarizable” model of SPC water model, the LJ parameters we used here correspond to those developed for the SPC/Fw model of water. The partial atomic charges on U and O_{yl} , as well as the bending parameters corresponding to the U– O_{yl} distance have been adjusted (Table 1). Indeed, the partial atomic charges on U and O have been rescaled compared to those calculated for non polarizable model of uranyl cation ($q_{\text{U}} = 2.5 e$)^{62,64} in order to take into account the polarization effects. As previously done, we used the atomic polarizability on U calculated by D. Guillaumont in ref. 5. For the oxygen atoms of the UO_2^{2+} cation,

Table 1 Parameters used for describing UO_2^{2+} in aqueous solutions by molecular dynamics simulations using explicit polarization

Model	Atom	ϵ (kJ mol ⁻¹)	σ (Å)	q^a (e)	α^b (Å ³)
URA1	$\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}$	1.356	2.815	+2.50	0.720
URA1	$\text{O}_{\text{UO}_2^{2+}}$	0.653	3.164	-0.25	0.434
URAnew	$\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}$	0.112	3.332	+2.30	0.720
URAnew	$\text{O}_{\text{UO}_2^{2+}}$	1.795	2.835	-0.15	0.156
Model	Bond	R_0^c (Å)	K_R^d (kJ mol ⁻¹ Å ⁻²)		
URA1	$\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{O}_{\text{yl}}$	1.77	2092.0		
URAnew	$\text{U}_{\text{UO}_2^{2+}}-\text{O}_{\text{yl}}$	1.75	1255.2		

^a Partial atomic charge. ^b Atomic polarizability. ^c Equilibrium distance. ^d Bending constant.

Table 2 Parameters used for describing NO_3^- anion by molecular dynamics simulations using explicit polarization

Atom	ϵ (kJ mol ⁻¹)	σ (Å)	q^a (e)	α^b (Å ³)
$\text{N}_{\text{NO}_3^-}$	0.711	3.350	+0.9934	0.276
$\text{O}_{\text{NO}_3^-}$	0.669	3.207	-0.6645	0.156

^a Partial atomic charge. ^b Atomic polarizability.

the atomic polarizability used is the one determined by van Duijnen *et al.* from *ab initio* calculations.⁸⁸ All these parameters allows for calculating a theoretical density of the solution ($\rho_{\text{MD}} = 0.806 \pm 0.001$ g cm³) in agreement with the experimental one ($\rho_{\text{exp}} = 0.8237$ g cm³).

In order to test the validity and the transferability of the UO_2^{2+} force field developed in the present paper, classical molecular dynamics simulations of aggregates composed of $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ salt in presence of water and DMDOHEMA molecules have been carried out in *n*-heptane at the same concentration than for the EXAFS experiments, *i.e.*, $[\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2] = 0.09$ mol L⁻¹, $[\text{DMDOHEMA}] = 0.75$ mol L⁻¹, and $[\text{H}_2\text{O}] = 0.23$ mol L⁻¹ (43 UO_2^{2+} , 86 NO_3^- , 108 H_2O , 369 DMDOHEMA and 2000 *n*-heptane molecules). Systems were previously equilibrated at 298.15 K and 1 atm over at least 100 ps, and production runs were subsequently collected for 10 ns. The polarizable force field developed by Minofar *et al.* has been used for the NO_3^- anions,⁸⁹ and the atomic partial charges have been calculated using the restricted electrostatic potential (RESP) procedure^{90,91} (Table 2). It should be mentioned here that the atomic partial charges calculated for the nitrate anions are very close from those calculated by Minofar *et al.*⁸⁹ The polarizable parm99 AMBER force field⁹² was used to model the DMDOHEMA and the *n*-heptane molecules as previously done.⁷⁹ Partial atomic charges on DMDOHEMA and *n*-heptane were calculated using the RESP procedure. In the case of the DMDOHEMA molecule, the partial atomic charges calculated have been averaged over ten different random conformations of the molecule (Fig. S1, ESI[†]). All the parameters used for the MD simulations in *n*-heptane in presence of DMDOHEMA molecules are described elsewhere.⁹³ Except for the water molecules, the atomic polarizabilities calculated from *ab initio* calculations by van Duijnen *et al.* have been used, *i.e.*, $\alpha_{\text{C}} = 0.482$ Å³, $\alpha_{\text{N}} = 0.276$ Å³ and $\alpha_{\text{O}} = 0.156$ Å³.⁸⁸

Theoretical EXAFS signals have been calculated directly from snapshots issued from molecular dynamics simulations,

typically 1000 (that is, each 10 ps) using the FEFF8.4 program,⁸³ and then analyzed by means of the IFFEFIT software.⁸²

Theoretical SWAXS intensities $I(q)$ have been calculated for the radial distributions functions issued from molecular dynamics simulations

$$I(q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} f_{\alpha}(q) f_{\beta}(q) \sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}} S_{\alpha\beta}(q) \quad (1)$$

where $N_{\alpha,\beta}$ is the number of atoms of each type, and $f_{\alpha,\beta}(q)$ is the atomic form factor that is the Fourier transform of the electronic density of an atom

$$f_{\alpha,\beta}(q) = \sum_{i=1}^4 a_i \exp\left(-b_i \left(\frac{q}{4\pi}\right)^2\right) + c \quad (2)$$

The a_i and b_i parameters are taken from the International Tables of Crystallography.⁹⁴ The structure factor $S_{\alpha\beta}(q)$ is the Fourier transform of the radial distribution function $g_{\alpha\beta}(r)$

$$\begin{aligned} S_{\alpha\beta}(q) &= \delta_{\alpha\beta} + \sqrt{\rho_{\alpha}\rho_{\beta}} \text{TF}_{3\text{D}}(g_{\alpha\beta}(r) - 1) \\ &= \delta_{\alpha\beta} + \sqrt{\rho_{\alpha}\rho_{\beta}} \int_0^r (g_{\alpha\beta}(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \end{aligned} \quad (3)$$

where $\delta_{\alpha\beta}$ is the Dirac function ($\delta_{\alpha\alpha} = 1$ and $\delta_{\alpha\beta} = 0$).

Since theoretical intensities are calculated in arbitrary units, they have been normalized with respect to the experimental scattering intensity of the solution (at 14 nm⁻¹).

3 Results and discussion

3.1 Hydration properties of UO_2^{2+}

3.1.1 EXAFS analysis. The k^3 -weighted EXAFS spectra at the uranium L₃ edge and the corresponding Fourier transformed (FT) spectrum is presented Fig. 1a, where the adjusted spectrum, based on the pentagonal bipyramid geometry model $[\text{UO}_2(\text{H}_2\text{O})_5]^{2+}$ is presented as open circles. The experimental EXAFS spectrum exhibits a complex structure indicative of a multiple shell configuration. In term of amplitude and frequencies the k^3 -weighted EXAFS signal is similar to the one obtained by Hennig *et al.*⁴⁵ and Vallet *et al.*⁴⁹ for the UO_2^{2+} in perchloric acid in similar conditions. The EXAFS spectrum is dominated by the two axial O_{yl} contributions as observed on the FT (Fig. 1a). Contributions at $R + \phi < 1.2$ Å are low frequencies spline removal artifact and are not related to the structure. By Fourier transformed

Table 3 UO_2^{2+} - H_2O first shell structural parameters calculated by the fitting procedure

Sample	Atom	N^a	R^b (Å)	σ^{2c} (Å ²)	Method
[UO_2^{2+}] = 0.01 M, [HTcO_4] = 0.2 M	O_{yl}	2^d	1.77 ± 0.01	0.0018	EXAFS ^e
	O_{eq}	5.3 ± 0.5	2.42 ± 0.01	0.0080	
[UO_2^{2+}] = 0.05 M, [HClO_4] = 0.1 M	O_{yl}	2^d	1.78 ± 0.03	0.0015	EXAFS ¹⁷
	O_{eq}	4.5 ± 0.4	2.41 ± 0.03	0.0062	
[UO_2^{2+}] = 0.01 M, [HClO_4] = 0.1 M	O_{yl}	2^d	1.76 ± 0.02	0.0016	EXAFS ⁴³
	O_{eq}	5.2 ± 0.8	2.41 ± 0.02	0.0071	
[UO_2^{2+}] = 0.1 M, [HClO_4] = 0.5 M	O_{yl}	2^d	1.76 ± 0.02	0.0013	EXAFS ⁴⁷
	O_{eq}	$5.1(3) \pm 1.03$	2.40 ± 0.02	0.0068	
[UO_2^{2+}] = 0.1 M, [HCl] = 0.0 M	O_{yl}	2^d	1.76 ± 0.006	0.0018	EXAFS ⁴⁸
	O_{eq}	5.3 ± 0.3	2.41 ± 0.012	0.0070	

^a Number of oxygen atoms. ^b Distance. ^c Debye-Waller factor. ^d Fixed parameter. ^e This work.

($1.7 \text{ \AA}^{-1} < k < 16.9 \text{ \AA}^{-1}$) the equatorial water molecules appear to be splitted in two distinct contributions. It was shown that this splitting, suggesting two distances in the uranyl equatorial plane, corresponds actually to only one single aquo equatorial shell. Indeed, this counter-intuitive effect is due to the superposition of equatorial shell with side lobe for axial oxygen.^{19,43,95}

To discuss fine differences on experimental spectra it is useful to refer to UO_2^{2+} - H_2O first shell structural parameters calculated by a fitting procedure (Table 3).

The main axial O_{yl} contribution is strictly identical to previous studies, *i.e.*, $R = 1.76$ – 1.78 \AA and $\sigma^2 = 0.002 \text{ \AA}^2$.^{43,45} The equatorial first shell coordination O_{eq} is well reproduced by the model proposed. It consists in $5.3 \pm 0.5 \text{ O}_{\text{eq}}$ at $R = 2.42 \text{ \AA}$, which is consistent with the values published from EXAFS spectroscopy.^{17,43,47,48} Furthermore, the $\text{U-O}_{\text{H}_2\text{O}}$ average distance (2.42 \AA) within the error bar is the same as those proposed in similar conditions.^{43,45} Finally, the Debye Waller factor ($\sigma^2 = 0.008 \text{ \AA}^2$) calculated, that represents the average multi-conformational and thermal disorder, is in good agreement with the EXAFS value calculated by Hennig and co-workers.^{43,45}

3.1.2 Molecular dynamics. Here, we present the UO_2^{2+} hydration properties obtained from molecular dynamics simulations. From radial distribution functions we access the structural properties of UO_2^{2+} in pure water (Fig. S2, ESI[†]). In order to determine the mean distances and the Debye Waller factors we fitted the radial distribution functions calculated from molecular dynamics by Gaussian functions (only one for one peak observed meaning that only one kind of species is considered).

Although we recently developed another polarizable model for describing UO_2^{2+} in water⁵ extended from the non polarizable model developed by Guilbaud *et al.*⁶² (that will be called URA1 in this paper), the polarizable UO_2^{2+} force field proposed in the present paper, referred as URAnew, provides results in better agreement with the experimental data than the previous one (Table 4).

Indeed, the mean U-O_{yl} distance calculated using our model is 1.78 \AA with a Debye Waller factor $\sigma^2 = 0.0010 \text{ \AA}^2$ (Fig. S2a, ESI[†]), which is good agreement with the experimental value determined by EXAFS fitting ($R = 1.77 \text{ \AA}$ and $\sigma^2 = 0.0018 \text{ \AA}^2$).

Table 4 UO_2^{2+} - H_2O first shell structural parameters calculated from MD simulations

Method	Atom	N^a	R^b (Å)	σ^{2c} (Å ²)
EXAFS	O_{yl}	2^d	1.77	0.0018
	O_{eq}	5.3 ± 0.5	2.42	0.0080
URA1	O_{yl}	2	1.79	0.0006
	O_{eq}	5	2.45	0.0036
URAnew	O_{yl}	2	1.78	0.0010
	O_{eq}	5	2.43	0.0044

^a Number of oxygen atoms. ^b Distance. ^c Debye-Waller factor. ^d Fixed parameters.

Although the Debye Waller factor calculated from MD simulations remains about twice smaller than the experimental one, it has been improved compared to the one calculated used the previous polarizable model we developed for UO_2^{2+} ($\sigma^2 = 0.0006 \text{ \AA}^2$).⁵ Hence, the changes made on the bending constant ($K_{\text{R}} = 300 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$) and the equilibrium distance ($R = 1.75 \text{ \AA}$) allow reproducing more accurately the U-O_{yl} bending. Note that, the value of the U-O_{yl} distance calculated from molecular dynamics simulations depends as well on the bending force and the equilibrium distance, this latter ($R^{\text{model}} = 1.75 \text{ \AA}$) being different than the one calculated ($R^{\text{MD}} = 1.78 \text{ \AA}$). Here, the smaller value calculated from MD simulations for σ^2 compared to EXAFS experiments points out that the spring corresponding to the U-O_{yl} distance is too rigid compared to what is observed from EXAFS. However, among all the (K_{R}, R) sets we tested (K_{R} from 150 to $800 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$, and R from 1.72 to 1.77 \AA), these parameters seem to be the best compromise in order to describe all the UO_2^{2+} hydration properties.

As already observed for the U-O_{yl} , the U-O_{eq} distance calculated from MD simulations is in good agreement with the experimental one. Indeed, we calculated five water molecule at a U-O_{eq} distance of 2.43 \AA (Fig. S2b, ESI[†]) that is closer to the experimental one compared our previous model ($d_{\text{U-O}_{\text{eq}}}^{\text{URA1}} = 2.45 \text{ \AA}$). Again, the corresponding Debye Waller factor ($\sigma^2 = 0.0044 \text{ \AA}^2$) is twice smaller than the one determined from EXAFS ($\sigma^2 = 0.0080 \text{ \AA}^2$). However, although our model underestimates the dynamics of the water molecules in the

equatorial plane of the uranyl cation, it allows for improving significantly the description of the water molecules in the UO_2^{2+} first coordination shell since the Debye Waller factor calculated here is higher than the one calculated using the previous UO_2^{2+} force field, *i.e.*, $\sigma_{\text{URAnew}}^2 = 0.0044 \text{ \AA}^2$ vs. $\sigma_{\text{URA1}}^2 = 0.0036 \text{ \AA}^2$. The experimental average residence time of water molecules in the UO_2^{2+} first hydration shell has been calculated from ^{17}O NMR and estimated in the range of 125–154 ns,^{40,41,96} that is hardly accessible from molecular dynamics simulations. Despite this slow water exchange dynamics in the UO_2^{2+} first coordination shell, the force field presented here allows observing such exchange (1 during the 10 ns simulation), which was not observed with the previous one (0 even for 10 to 50 ns simulations).

Concerning the UO_2^{2+} second hydration shell, we calculated 15 water molecules located at an average U-O_{eq} distance of 4.6 Å which is consistent with the distance calculated by Pérez-Conesa *et al.* from classical MD simulations using hydrated ion concept (4.61 Å).⁷⁴ When looking at the $\text{U-H}_{\text{H}_2\text{O}}$ radial distribution function (Fig. S2c, ESI†), we observed that 10 H atoms are present in the UO_2^{2+} first coordination shell. However, the presence of 15 O atoms in the UO_2^{2+} second hydration shell is not coherent with the 10 H atoms in the UO_2^{2+} first hydration shell. Indeed, among the 15 water molecules in the UO_2^{2+} second hydration shell, only 10 are H-bonded to the water molecules located in the first hydration shell and 5 remaining are in the apical region of the uranyl cation, that is near the oxygen atoms of UO_2^{2+} (Fig. 2). Such observations have already been made by Pérez-Conesa *et al.*

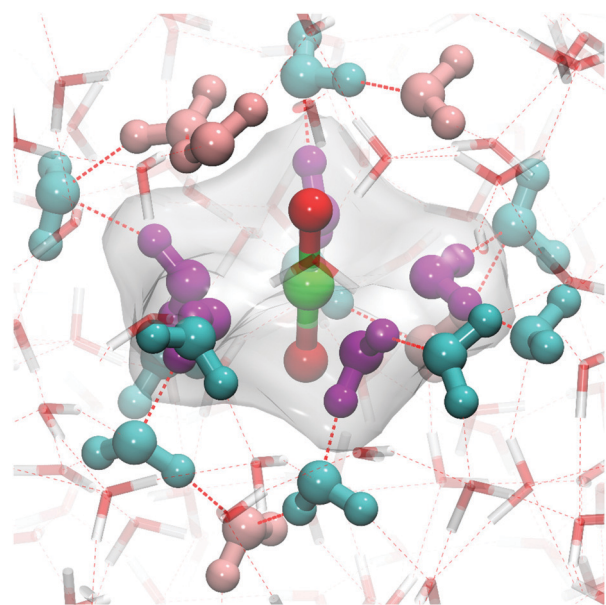


Fig. 2 Snapshot issued from molecular dynamics simulations representing the two first hydration shells of the UO_2^{2+} (green and red) cation. For the illustration, the five first hydration water molecules are colored in purple, the ten water molecules H bonded to the first hydration shell water molecules are in cyan, and the five water molecules present in the UO_2^{2+} apical region are in pink. For clarity, the equatorial plane of UO_2^{2+} is represented by the surface.

who showed that the number of water molecules calculated in the UO_2^{2+} second coordination shell was larger than twice the number of water in its first coordination shell.⁷⁴ This has been explained by the non-spherical symmetry of the UO_2^{2+} cation.

This conformation allows for having almost a spherical distribution of water molecules around UO_2^{2+} although the geometry of the cation is not. One may think that these five water molecules are forming apical bonds with the oxygen atom of the uranyl cation. However, although these water molecules are actually in the UO_2^{2+} apical region, we did not observe any apical bond, which is coherent with what is generally observed.^{33,50,59,62,64,66,74} Indeed, the $\text{O}_{\text{y1}}\text{-H}_{\text{H}_2\text{O}}$ radial distribution function calculated (Fig. S2d, ESI†) shows that the first coordination shell is located at 3.3–3.7 Å, that is much larger than a H-bond distance (typically 1.8 Å). This number of water molecules (5) not H-bonded to the first hydration shell water and in the UO_2^{2+} second hydration shell is in very good agreement with the theoretical results obtained by Nichols *et al.*, since they showed from *ab initio* molecular dynamics that the UO_2^{2+} second coordination shell was composed of five to eight water molecules in the apical region.⁵⁹ Furthermore, they also pointed out these water molecules were “sporadically” H-bonded to the O_{y1} atoms explaining hence that no peak is observed in the $\text{O}_{\text{y1}}\text{-H}_{\text{H}_2\text{O}}$ radial distribution functions at a typical H bond distance. This also agrees with the results obtained by Manginn and co-workers who pointed out the absence of apical bond in the UO_2^{2+} hydration from MD simulations using non polarizable models of water.^{64,68}

3.1.3 Validity of the force field. To assess the validity of the molecular dynamics results, the theoretical EXAFS signal calculated from MD simulations have been compared to the experimental one (Fig. 3).

Again, in order to enlighten the improvement of the force field developed in the present paper, we also compared it to the one calculated using the URA1 model. In terms of amplitude and phase, we observe a good agreement between the theoretical and experimental k^3 -weighted EXAFS signals (Fig. 3a). As already observed on the Debye Waller factors calculated from MD simulations, the theoretical U-O_{y1} distance appeared slightly more rigid than the experimental one, and the dynamics of the water molecules in the UO_2^{2+} first hydration shell is underestimated. This is actually observed in the EXAFS signals since the theoretical amplitude of the signal is slightly higher than the experimental one, in particular for the peak located at $9\text{--}10 \text{ \AA}^{-1}$. This is therefore observed in the Fourier transform as well for the U-O_{y1} ($R + \phi = 1.4 \text{ \AA}$) and U-O_{eq} ($R + \phi \simeq 2 \text{ \AA}$) contributions (Fig. 3b). However, since no adjustment has been made on the theoretical EXAFS signals calculated from MD simulations, the present force field allows for better reproducing the experiments compared to our previous model. Indeed, a shift towards the larger k value is calculated, compared to the URA1 model, as well as a slight decrease of the EXAFS magnitude.

When looking separately at the U-O_{y1} and U-O_{eq} contributions to the total EXAFS signal, it is far from obvious to attribute the differences observed between the total theoretical and experimental EXAFS signals to the one or the other contribution

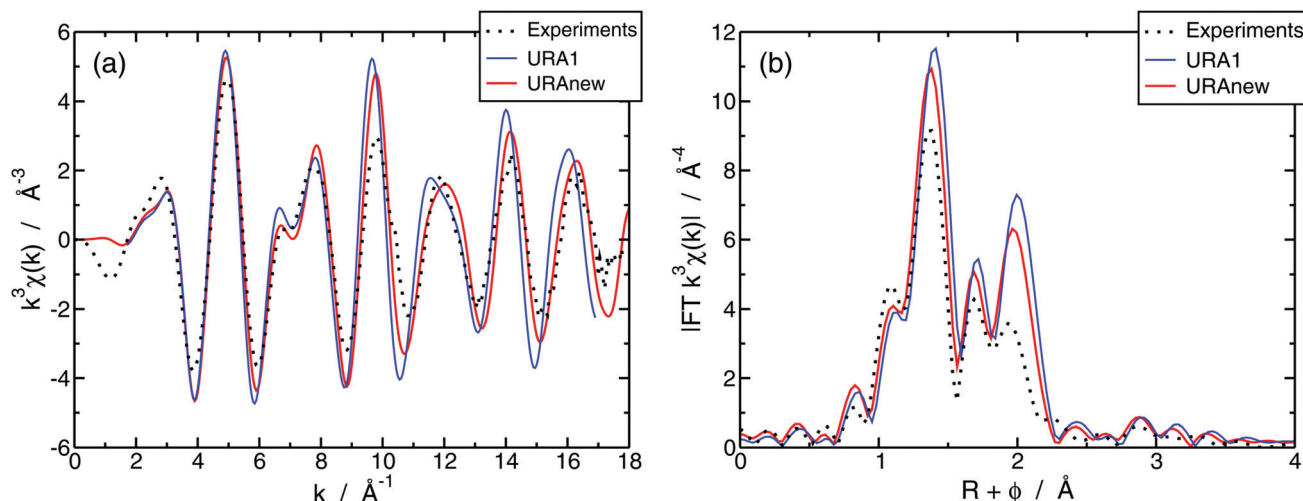


Fig. 3 (a) k^3 -Weighted EXAFS spectra and (b) Fourier transform (FT) obtained from k^3 -weighted EXAFS spectra for a k range of 1.7 to 16.9 \AA^{-1} determined experimentally (black dotted line) and calculated using the URA1 (blue solid line) and URAnew (red solid line) models.

(Fig. S3, ESI†). However, it appears that the largest difference is observed on the EXAFS signal corresponding to the O_{eq} contribution. Indeed, the theoretical amplitude is higher than the experimental one and some oscillations are not well described (one peak is missing around 10 \AA^{-1}). This is therefore observed in the Fourier transform since the U-O_{eq} peak calculated from MD simulations is about twice higher than the experimental one. Concerning the U-O_{yl} contribution, differences are also observed in the EXAFS signal, especially for k values larger than 10 \AA^{-1} . However, the changes in the magnitude in the Fourier transforms corresponding to the U-O_{yl} contribution are less than those observed for the U-O_{eq} contribution. The differences observed between the theoretical and the experimental signals are actually originated in the simulation method. Indeed, even using explicitly the polarization in classical molecular dynamics simulations is not sufficient enough to guarantee a perfect description of the water molecules dynamics around the UO_2^{2+} cation since it is well known that some charge transfer phenomena are associated to the uranyl cation.^{32–39,75} These phenomena might be at the origin of the dynamics of water molecules in the UO_2^{2+} first hydration shells. It has been pointed out recently that the thermal disorder, that is a consequence of the dynamics, can be responsible for up to 20–80% of the total EXAFS amplitude.²⁸ The limited description of the water molecules dynamics may thus explain the differences observed in the EXAFS signal amplitudes between both the theory and the experiments.

In order to accelerate the water dynamics during the MD simulations, we performed MD simulations of UO_2^{2+} in water at different temperatures, typically 400, 500, 550 and 600 K. These MD simulations have been carried out in the *NVT* ensemble using the same water density as the one obtained at room temperature, allowing thus for accelerating the water exchange kinetics without changing the density of the solution. It should be noted here that such MD simulations cannot be compared to EXAFS experiments performed as a function of temperature

since experimental density of water varies as a function of temperature,⁹⁷ contrary to what we simulated here. From these simulations, we observed that increasing the temperature does not change the first UO_2^{2+} coordination shell distances but plays an important role on the dynamics of water molecules in the UO_2^{2+} first shell as well as on the stretching of the U-O_{yl} distance (Table S1, ESI†). Indeed, increasing the temperature from 298.15 to 600 K allows for increasing the Debye–Waller factors associated to both the U-O_{yl} and U-O_{eq} distances, that are in good agreement with the experiments above 500 K. Furthermore, above this temperature, exchanges of water molecules between the UO_2^{2+} first and second coordination shells cannot be anymore considered as rare events, contrary to what is observed at 298.15 K (only one exchange during 10 ns). Therefore, the differences in the results between the experiments and the MD simulations using the URAnew model were mostly originated in the long mean residence time of water molecules that is currently difficult to access from MD simulations. The good agreement between the experiments and the MD simulations as a function of the temperature is also observed on the EXAFS and corresponding Fourier transforms calculated from MD simulations at different temperatures when compared to the experimental signals (Fig. 4). This comforts us about the reliability of the UO_2^{2+} force field developed in the present paper.

3.2 UO_2^{2+} in solvent extraction phases

In an attempt of modeling the transfer of the uranyl cation from the aqueous to an organized organic phase as occurring in the liquid–liquid extraction processes, it is crucial that the uranyl force field we developed here in aqueous solutions remains valid in organic phase. Therefore, the validity of this polarizable force field has been checked in organic phase, *i.e.*, in *n*-heptane, in order to check its transferability. It should be noted here that in organic phase the uranyl cations are found in the polar core of aggregates containing one or more UO_2^{2+}

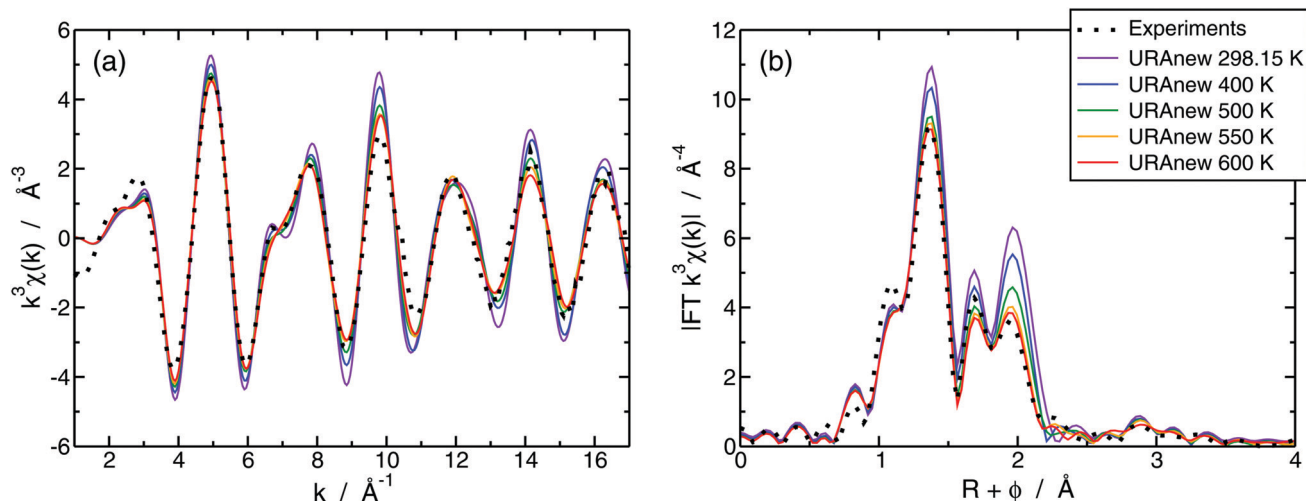


Fig. 4 (a) k^3 -Weighted EXAFS spectra and (b) Fourier transform (FT) obtained from k^3 -weighted EXAFS spectra for a k range of 1.7 to 16.9 Å^{-1} determined experimentally (black dot) and calculated using the URAnew model at 298.15 (violet), 400 (blue), 500 (green), 550 (orange) and 600 K (red).

cation(s), NO_3^- anions, water and extractant molecules, here the DMDOHEMA, as already observed for lanthanide cations (Fig. 5).^{27,79–81,98,99} It should be mentioned here that a large variety of complexes are calculated (15 without considering the coordination modes of nitrate anions and DMDOHEMA molecules) depending on the number of water molecules, nitrates anions, and DMDOHEMA molecules involved in the complexes making the representation of each complex difficult (Table S2, ESI†).

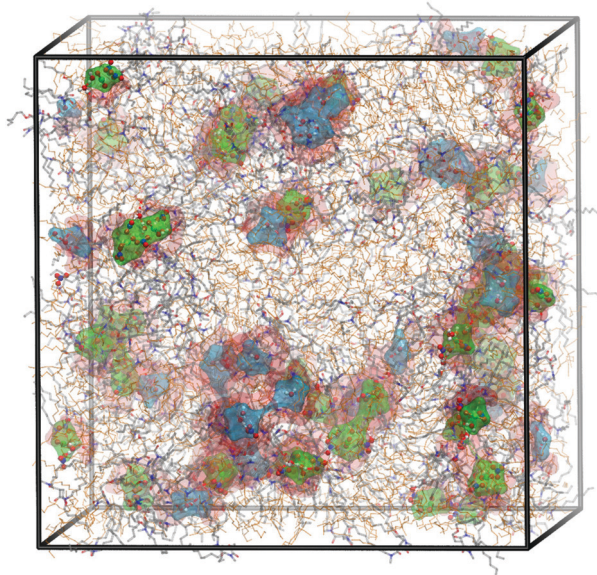


Fig. 5 MD simulation box of UO_2^{2+} cations in organic phase. For the illustrations, uranium atoms are colored in green, oxygen atoms are in red, nitrogen atoms are in blue, carbon atoms are in grey, and hydrogen atoms are in white, and *n*-heptane molecules are colored in orange. Blue and green surfaces represent polar core of aggregates containing no uranyl cation (blue surfaces) and uranyl cation(s) (green surfaces). Red surfaces correspond to the positions of the polar head of the DMDOHEMA molecules.

3.2.1 Supramolecular structure (MD vs. SWAXS). SWAXS technique provides information on the solution organization at the molecular/mesoscale since it is sensitive to the variation of electron density inhomogeneity that can be induced by aggregation of polar molecules compared to pure aliphatic solvents. The low q -intensity of the SWAXS signal gives information on the mesoscale organization of the solution (formation of aggregates, size and/or number of aggregates), whereas the higher q -intensity is directly correlated to molecular structure. As illustrated in Fig. 6, an increase in the SWAXS intensity is observed in the low q -values proving the presence of self-assembled objects in solution.^{27,79,80} Comparing qualitatively the theoretical SWAXS intensities when uranyl cations are present in solution with the experimental SWAXS intensities measured in the case of water extraction by DMDOHEMA in

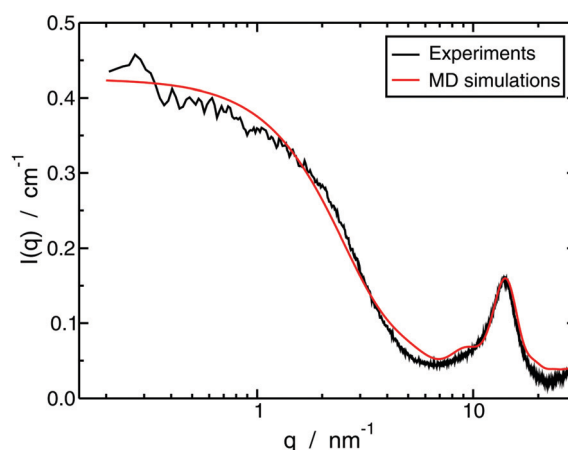


Fig. 6 Experimental (black) and theoretical (red) SWAXS intensities for the solution containing 43 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ salts in presence of water and DMDOHEMA molecules in *n*-heptane. The theoretical signal is normalized with respect to the experimental scattering intensity of the solution at 14 nm^{-1} . The low- q limit is restricted by the size of the simulation cut-off.

n-heptane (without UO_2^{2+} cations),⁷⁹ differences are observed in the level of the plateau (typically located below 1 nm^{-1}). Indeed, without uranyl the intensity of the plateau is almost the same as the aliphatic chains correlation peak intensity located at 14 nm^{-1} whereas it is more than twice higher with uranyl. This means the number and/or the size of aggregates formed is much larger with UO_2^{2+} cations, as intuitively expected. This is confirmed when comparing both the theoretical and experimental SWAXS intensities for UO_2^{2+} extraction with DMDOHEMA molecules in *n*-heptane (Fig. 6). The good agreement between theory and experiments comfort us on the transferability of the UO_2^{2+} force field we developed for aqueous phases since supramolecular organization in organic phase is well reproduced by molecular dynamics simulations.

3.2.2 Molecular structure (MD vs. EXAFS). In the meantime, experimental and theoretical UO_2^{2+} solvation properties in organic phase have been compared at the molecular scale, as done in aqueous phase (Table 5).

As already mentioned, EXAFS data have been first adjusted with a limited number of metrical parameters in order to apply a “classical procedure” for the EXAFS spectrum fitting, without any input from the MD simulation. For this spectrum adjustment, different kind of neighbor atoms have been taken into account: *trans*-di-oxo oxygen atoms (O_{yl}), short or longer distance uranyl equatorial plane oxygen atoms (O_{eq}^1 or O_{eq}^2 , respectively), nitrogen atoms belonging to bidentate nitrate ions ($\text{N}_{(\text{NO}_3^-)_{\text{bi}}}$), nitrogen or carbon atoms belonging respectively to monodentate nitrate ions or DMDOHEMA amide groups ($\text{N}_{(\text{NO}_3^-)_{\text{mono}}}$ or $\text{C}_{\text{DMDOHEMA}}$, respectively), and distal nitrate oxygen atoms ($\text{O}_{2(\text{NO}_3^-)_{\text{dist}}}$). Additionally, and similarly to what is usually done for uranyl

spectrum EXAFS fitting, a multiple scattering oscillation has been taken into account for the *trans*-dioxo O_{yl} atoms (MS O_{yl}). This results in an uranium first coordination sphere that includes 2 O_{yl} at 1.77 \AA , 3.1 O_{eq}^1 at 2.43 \AA and 2.4 O_{eq}^2 at 2.55 \AA , accounting for 5.5 ± 0.6 oxygen atoms in the equatorial plane of UO_2^{2+} (*i.e.*, an equatorial coordination number equal either to 5 or 6). In addition, 2 nitrogen atoms of bidentate nitrate anions and 2.3 carbon atoms of DMDOHEMA and/or nitrogen atoms of monodentate NO_3^- are found. However, these latest number of atoms in the uranium second coordination sphere have to be regarded carefully due to high uncertainty on the number of atoms (0.8 or 0.6, respectively) resulting from the spectrum adjustment at these distances from the uranium atom. From this first adjustment, one may only conclude that the complex includes 1 or 2 bidentate nitrate anion(s) and 1 or 2 DMDOHEMA extractant bonded in the uranyl equatorial plane.

A second procedure has been used in order to (i) test the new uranyl and nitrate force field parameters and (ii) try to understand more in detailed the experimental EXAFS spectrum: an averaged EXAFS signal over the 43 uranyl cations present in the simulation box has been calculated from MD trajectory. As shown in Fig. 7a, this theoretical EXAFS spectrum is, without any adjustment, in very good agreement with the experimental one. In order to get more insight on the speciation of the uranyl nitrate salt in this organic phase, the averaged UO_2^{2+} solvation properties have been determined from the radial distribution functions (RDFs) calculated over the 43 UO_2^{2+} cations present in the simulation (Table 5). The average distances in the uranyl first coordination sphere and the corresponding theoretical Debye Waller Factors are also in good agreement with those obtained with the “classical procedure” used to fit the experimental spectrum. This, in addition to the previous good agreement between the experimental and calculated SWAXS signal emphasizes the good transferability of the new parameters developed here for UO_2^{2+} : the main characteristics of the organic phase are well reproduced both at the molecular and the supramolecular levels.

Differences in the structural properties calculated from MD simulations and adjusted from EXAFS are however observed. Indeed, it should be kept in mind that these metrical parameters are: (i) for the EXAFS spectrum “classical procedure” fitting, based on a single starting model structure, and (ii) for the MD simulations, averaged over 43 UO_2^{2+} cations species. Although distances calculated from MD simulations are in agreement with the EXAFS fitting (*e.g.*, U-O_{yl} , U-O_{eq} and $\text{U-N}_{(\text{NO}_3^-)_{\text{bi}}}$), coordination numbers differ. First, in the MD simulations, the total average coordination number of UO_2^{2+} in its equatorial plane is 5.08, enlightening a large majority (around 90%) of 5 fold uranyl cations, whereas the equatorial coordination number obtained by the classical EXAFS fitting procedure is 5.5 ± 0.6 indicative of an equal distribution between 5 and 6 fold uranyl cations, but with a 10% uncertainty. A closer analysis of the MD simulation reveals that 50% of the UO_2^{2+} complexes in the MD simulated organic phase are composed of 1 or 2 DMDOHEMA molecules, 2 nitrate anions, and one water molecule (Table S2, ESI†). The presence of (in average) one water molecule in the

Table 5 UO_2^{2+} first shell structural parameters calculated in organic phase at room temperature from EXAFS and molecular dynamics simulations

Atom	N^a	R^b (Å)	$\sigma^{2,c}$ (Å ²)
EXAFS			
O_{yl}	2 ^d	1.77 ₍₁₎	0.0016 ₍₆₎
O_{eq}^1	3.1 ± 0.6	2.43 ₍₂₎	0.0034 ₍₁₈₎
O_{eq}^2	2.4 ± 0.3	2.55 ₍₃₎	0.0030 ₍₇₎
$\text{N}_{(\text{NO}_3^-)_{\text{bi}}}$	2.0 ± 0.8	2.95 ₍₂₎	0.0033 ₍₁₉₎
$\text{C}_{\text{DMDOHEMA}}/\text{N}_{(\text{NO}_3^-)_{\text{mono}}}$	2.3 ± 0.6	3.45 ₍₂₎	0.0042 ₍₁₄₎
MS O_{yl}	6 ^d	3.55 ₍₁₎	0.0032 ₍₆₎
$\text{O}_{2(\text{NO}_3^-)_{\text{dist}}}$	$2.0^e \pm 0.8$	4.21 ₍₄₎	0.0046 ₍₅₂₎
MD simulations			
O_{yl}	2	1.77	0.0010
$\text{O}_{\text{H}_2\text{O}}$	1.08	2.39	0.0033
$\text{O}_{(\text{NO}_3^-)_{\text{mono}}}$	1.48	2.45	0.0033
$\text{O}_{\text{DMDOHEMA}}$	1.45	2.45	0.0067
$\text{O}_{(\text{NO}_3^-)_{\text{bi}}}$	1.07	2.54	0.0071
$\text{N}_{(\text{NO}_3^-)_{\text{bi}}}$	0.38	2.95	0.0042
$\text{N}_{(\text{NO}_3^-)_{\text{mono}}}$	1.82	3.49	–
	(1.26/0.56)	(3.42/3.66)	(0.0292/0.0084)
$\text{C}_{\text{DMDOHEMA}}$	1.45	3.64	0.0091
$\text{O}_{2(\text{NO}_3^-)_{\text{dist}}}$	3.50	4.40	–
	(1.46/2.04)	(4.21/4.54)	(0.0213/0.0004)
$\text{C}_{\text{DMDOHEMA}}^{\text{central,bi}}$	0.09	4.06	0.0078
$\text{C}_{\text{DMDOHEMA}}^{\text{central,mono}}$	1.26	4.55	0.0159

^a Number of atoms. ^b Distance. ^c Debye–Waller factor. ^d Fixed parameters. ^e The number of oxygen atoms distal is equal to the number of bidentate nitrogen atoms.

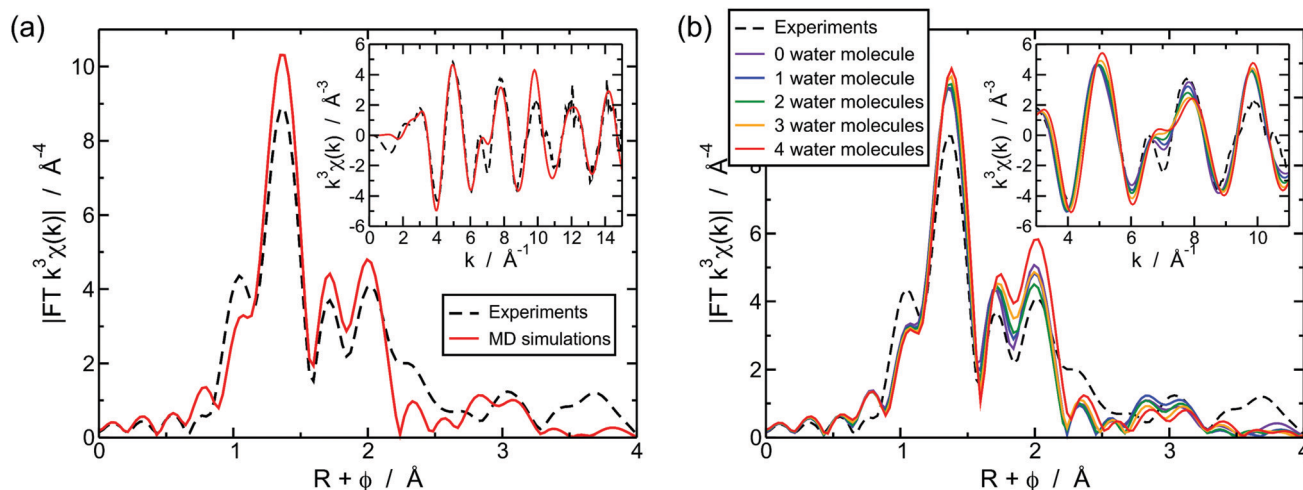


Fig. 7 (a) Fourier transform (FT) obtained from k^3 -weighted EXAFS spectra for a k range of 1.7 to 15.5 \AA^{-1} determined experimentally (black dot) and calculated from MD simulations at 298.15 K averaged over the 43 UO_2^{2+} cations, and (b) Fourier transform (FT) obtained from k^3 -weighted EXAFS spectra for a k range of 1.7 to 15.5 \AA^{-1} determined experimentally (black dot) and calculated at 298.15 K for the configurations with zero (violet), one (blue), two (green), three (orange), and four (red) water molecules in the UO_2^{2+} first coordination shell. Corresponding k^3 -weighted EXAFS spectra are shown in the insets.

cation first coordination shell in these complexes is noteworthy since it is well known that it might have an influence on the ratio between mono- and bidentate coordination mode of the nitrate ions: the presence of water favors the monodentate coordination mode of the nitrate ions, and therefore the 5 fold coordination in the uranyl equatorial plane.^{100,101} A more precise analysis of the MD simulations shows that the structure of the complex varies depending on the number of water molecules inside this complex (that may contain zero, one, two, three or four water molecules). It should be noticed that we focused here on the averaged structural properties of the 43 UO_2^{2+} -containing complexes at equilibrium, *i.e.*, no dynamics properties (such as mean residence times) can be determined with good accuracy from MD simulations because of the slow dynamics of ligands, typically of the order of magnitude or longer than the simulation time. In order to quantify the influence of the number of water molecules in the uranyl cation first coordination shell, structural properties have been calculated as a function of the number of water molecules in the complex (Table S3, ESI[†]). Corresponding snapshots with 0, 1 and 2 water molecules are represented in Fig. S4 (ESI[†]) (configurations with 3 and 4 water molecules being non representative of the solution). This analysis clearly shows that the more the number of water molecules in the complex is, the less the nitrate anion and the DMDOHEMA molecules make bidentate coordination modes. The bidentate/monodentate coordination ratio of NO_3^- decreases from almost 48% when no water molecule is found in the aggregate to less than 1% for four water molecules. This is also the case for the DMDOHEMA molecule since the bidentate/monodentate coordination ratio decreases from 24% when there is no water to 0% for two and more water molecules for DMDOHEMA. In an attempt of identifying an “average complex structure” that could be compared to the structure used for the “classical procedure” of the EXAFS fitting, theoretical EXAFS spectra have been calculated from

snapshots issued from MD simulation for each type of complexes, *i.e.*, containing 0 to 4 water molecules (Fig. 7b). Among the 43 UO_2^{2+} cations present in the simulation box we extracted as a function of time from MD trajectories all the complexes containing either 0, 1, ..., to 4 water molecules. Then, we calculated the average theoretical EXAFS signal for each composition. The major features of the experimental spectrum are well reproduced in all cases. The main difference between these spectra is the amplitudes of the oscillations between 6 and 8 \AA^{-1} . It is therefore far from obvious to define a representative average structure over these complexes. This is consistent with a complicated speciation in the organic phase where different aggregates or complexes stoichiometries and structures, thermodynamically stable, may co-exist together. These results highlight the difficulties (i) of adjusting the experimental EXAFS signal using a “classical procedure” with only one well-defined starting complex geometry, and (ii) to get a perfect picture of such complex solutions using molecular dynamics when the dynamic features of these solutions are difficult to represent within reachable simulation times (exchange of water molecules in the uranyl equatorial plane in the study presented here). The latest difficulty may in some cases be overcome increasing the number of species represented in the simulated system, and therefore increasing the statistics in the MD simulation. This is illustrated here by the best agreement with the experimental EXAFS spectrum obtained with the theoretical EXAFS spectrum issuing from the averaging over the 43 UO_2^{2+} cations.

4 Conclusion

In the present paper, we provided a clear representation of the structure of the UO_2^{2+} cation in solvent extraction phases at the molecular and supramolecular scales by coupling molecular dynamics simulations and EXAFS/SWAXS experiments. To this

end, we proposed a new polarizable force field for describing the UO_2^{2+} cation solvation by means of classical molecular dynamics in both aqueous and organic phases. This new force field provides structural hydration properties in very good agreement with the EXAFS experiments.

An improvement compared to our previous force field⁵ has been made since we calculated first hydration shell distances closer to the experimental ones and Debye Waller factors slightly higher pointing out a better description of the dynamics of the water molecules in the UO_2^{2+} first hydration shell. A theoretical investigation of the water molecules dynamics in the vicinity of the uranyl cation by increasing the temperature enlightened that the differences observed between MD simulations and EXAFS experiments were mainly originated in the slow dynamics of the water molecules at room temperature (typically of hundreds of nanoseconds) that is far from obvious to reach from MD simulations.

The transferability of the UO_2^{2+} force field proposed here has been then tested on organic phases containing uranyl nitrate salts with DMDOHEMA molecules in *n*-heptane. The good agreements between MD simulations and the SWAXS and EXAFS experiments comfort us on the reliability of our force field for describing the solvation structure of the UO_2^{2+} cation in solvent extraction phases at both the molecular (EXAFS) and supramolecular (SWAXS) scales. Furthermore, from MD simulations we show that such organic phases are composed on different types of aggregates that are thermodynamically stable and having different stoichiometries. Thanks to MD simulations we demonstrated that the experimental EXAFS signal corresponds to an averaged EXAFS signal of different complexes, explaining therefore the difficulty of adjusting the experimental signal taking into account only one structure.

This combined molecular dynamics/EXAFS/SWAXS study points out the efficiency of coupling both theoretical and experimental approaches in order to provide a more realistic picture of electrolyte salts solvation that is a first needed step to access their thermodynamical properties.

Conflicts of interest

There are no conflicts to declare.

Acknowledgements

The authors thank Christoph Hennig and Pier Lorenzo Solari for help at the ROBL beamline and MARS beamline. The European Synchrotron Radiation Facility (ESRF) and Soleil Synchrotron are acknowledged for providing beamtimes. The authors also thank Olivier Diat for help on SWAXS experiments. MD simulations have been performed using high performance computing facilities of TGCC/CCRT and the computing center of CEA Marcoule. M. D. and A. C. acknowledge financial support from the French Agence Nationale de la Recherche under Grant ANR DYNAMISTE No. ANR-15-CE07-0013-01.

References

- 1 E. Krahn, C. Marie and K. Nash, *Coord. Chem. Rev.*, 2016, **316**, 21–35.
- 2 T. Zemb, C. Bauer, P. Bauduin, L. Belloni, C. Déjournat, O. Diat, V. Dubois, J.-F. Dufrière, S. Dourdain, M. Duvail, C. Larpent, F. Testard and S. Pellet-Rostaing, *Colloid Polym. Sci.*, 2015, **293**, 1–22.
- 3 L. Berthon, F. Testard, L. Martinet, T. Zemb and C. Madic, *C. R. Chim.*, 2010, **13**, 1326–1334.
- 4 A. P. Paiva and P. Malik, *J. Radioanal. Nucl. Chem.*, 2004, **261**, 485–496.
- 5 T.-N. Nguyen, M. Duvail, A. Villard, J. J. Molina, P. Guilbaud and J.-F. Dufrière, *J. Chem. Phys.*, 2015, **142**, 024501.
- 6 M. Duvail, A. Villard, T.-N. Nguyen and J.-F. Dufrière, *J. Phys. Chem. B*, 2015, **119**, 11184–11195.
- 7 E. Acher, Y. H. Cherkaski, T. Dumas, C. Tamain, D. Guillaumont, N. Boubals, G. Javierre, C. Hennig, P. L. Solari and M.-C. Charbonnel, *Inorg. Chem.*, 2016, **55**, 5558–5569.
- 8 J. M. McKibben, *Radiochim. Acta*, 1984, **36**, 3–15.
- 9 A. Warshawsky, N. Kahana and R. Arad-Yellin, *Hydrometallurgy*, 1989, **23**, 91–104.
- 10 D. Beltrami, G. Cote, H. Mokhtari, B. Courtaud and A. Chagnes, *Hydrometallurgy*, 2012, **129–130**, 118–125.
- 11 O. Pecheur, D. Guillaumont, S. Dourdain, L. Berthon, R. Turgis, C. Fillaux, G. Arrachart and F. Testard, *Solvent Extr. Ion Exch.*, 2016, **34**, 260–273.
- 12 K. A. Allen, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 239–245.
- 13 K. A. Allen, *J. Phys. Chem.*, 1956, **60**, 943–946.
- 14 T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1963, **25**, 441–446.
- 15 T. Sato, *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 1968, **30**, 1065–1074.
- 16 J. C. Amaral and C. A. Morais, *Miner. Eng.*, 2010, **23**, 498–503.
- 17 U. Wahlgren, H. Moll, I. Grenthe, B. Schimmelpfennig, L. Maron, V. Vallet and O. Gropen, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 8257–8264.
- 18 V. Vallet, U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, H. Moll, Z. Szabó and I. Grenthe, *Inorg. Chem.*, 2001, **40**, 3516–3525.
- 19 L. Sémon, C. Boehme, I. Billard, C. Hennig, K. Lützenkirchen, T. Reich, A. Roßberg, I. Rossini and G. Wipff, *ChemPhysChem*, 2001, **2**, 591–598.
- 20 R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge, T. Cartailier, J. Tortajada, G. Chillemi, P. D'Angelo and M.-P. Gageot, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 13081–13088.
- 21 M. Duvail, P. D'Angelo, M.-P. Gageot, P. Vitorge and R. Spezia, *Radiochim. Acta*, 2009, **97**, 339–346.
- 22 R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge and P. D'Angelo, *J. Phys.: Conf. Ser.*, 2009, **190**, 012056.
- 23 M. Duvail, A. Ruas, L. Venault, P. Moisy and P. Guilbaud, *Inorg. Chem.*, 2010, **49**, 519–530.
- 24 P. D'Angelo, A. Zitolo, V. Migliorati, G. Chillemi, M. Duvail, P. Vitorge, S. Abadie and R. Spezia, *Inorg. Chem.*, 2011, **50**, 4572–4579.
- 25 R. Spezia, C. Beuchat, R. Vuilleumier, P. D'Angelo and L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 6465–6475.

- 26 B. Qiao, T. Demars, M. O. de la Cruz and R. J. Ellis, *J. Phys. Chem. Lett.*, 2014, **5**, 1440–1444.
- 27 B. Qiao, G. Ferru, M. O. de la Cruz and R. J. Ellis, *ACS Cent. Sci.*, 2015, **1**, 493–503.
- 28 V. Migliorati, A. Serva, G. Aquilanti, L. Olivi, S. Pascarelli, O. Mathon and P. D'Angelo, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2015, **17**, 2464–2474.
- 29 O. Pecheur, S. Dourdain, D. Guillaumont, J. Rey, P. Guilbaud, L. Berthon, M. Charbonnel, S. Pellet-Rostaing and F. Testard, *J. Phys. Chem. B*, 2016, **120**, 2814–2823.
- 30 E. Acher, T. Dumas, C. Tamain, N. Boubals, P. L. Solari and D. Guillaumont, *Dalton Trans.*, 2017, **46**, 3812–3815.
- 31 F. Lahrouch, A. C. Chamayou, G. Creff, M. Duvail, C. Hennig, M. J. Lozano Rodriguez, C. Den Auwer and C. Di Giorgio, *Inorg. Chem.*, 2017, **56**, 1300–1308.
- 32 C. Clavaguéra-Sarrio, V. Brenner, S. Hoyau, C. J. Marsden, P. Millié and J.-P. Dognon, *J. Phys. Chem. B*, 2003, **107**, 3051–3060.
- 33 D. Hagberg, G. Karlström, B. O. Roos and L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2005, **127**, 14250–14256.
- 34 K. E. Gutowski and D. A. Dixon, *J. Phys. Chem. A*, 2006, **110**, 8840–8856.
- 35 G. S. Groenewold, A. K. Gianotto, M. E. McIlwain, M. J. V. Stipdonk, M. Kullman, D. T. Moore, N. Polfer, J. Oomens, I. Infante, L. Visscher, B. Siboulet and W. A. de Jong, *J. Phys. Chem. A*, 2008, **112**, 508–521.
- 36 R. J. Frick, T. S. Hofer, A. B. Pribil, B. R. Randolph and B. M. Rode, *J. Phys. Chem. A*, 2009, **113**, 12496–12503.
- 37 M. Bühl, N. Sieffert, A. Chaumont and G. Wipff, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 1943–1952.
- 38 A. O. Tirlir, A. K. H. Weiss and T. S. Hofer, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 16174–16187.
- 39 X. Sun, D. R. Kolling, H. Mazagri, B. Karawan and C. Pierron, *Inorg. Chim. Acta*, 2015, **435**, 117–124.
- 40 Z. Szabó, J. Glaser and I. Grenthe, *Inorg. Chem.*, 1996, **35**, 2036–2044.
- 41 I. Farkas, I. Bányai, Z. Szabó, U. Wahlgren and I. Grenthe, *Inorg. Chem.*, 2000, **39**, 799–805.
- 42 H. Moll, T. Reich, C. Hennig, A. Rossberg, Z. Szabó and I. Grenthe, *Radiochim. Acta*, 2000, **88**, 559–566.
- 43 C. Hennig, K. Schmeide, V. Brendler, H. Moll, S. Tsushima and A. C. Scheinost, *Inorg. Chem.*, 2007, **46**, 5882–5892.
- 44 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, *Radiochim. Acta*, 2008, **96**, 607–611.
- 45 C. Hennig, J. Tutschku, A. Rossberg, G. Bernhard and A. C. Scheinost, *Inorg. Chem.*, 2005, **44**, 6655–6661.
- 46 M. Åberg, D. Ferri, J. Glaser and I. Grenthe, *Inorg. Chem.*, 1983, **22**, 3986–3989.
- 47 C. Lucks, A. Rossberg, S. Tsushima, H. Foerstendorf, A. C. Scheinost and G. Bernhard, *Inorg. Chem.*, 2012, **51**, 12288–12300.
- 48 P. G. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein and T. Reich, *Inorg. Chem.*, 1997, **36**, 4676–4683.
- 49 V. Vallet, U. Wahlgren, B. Schimmelpfennig, Z. Szabó and I. Grenthe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2001, **123**, 11999–12008.
- 50 V. Vallet, T. Privalov, U. Wahlgren and I. Grenthe, *J. Am. Chem. Soc.*, 2004, **126**, 7766–7767.
- 51 M. Bühl and H. Kabrede, *Inorg. Chem.*, 2006, **45**, 3834–3836.
- 52 S. Tsushima, *J. Phys. Chem. A*, 2007, **111**, 3613–3617.
- 53 F. P. Rotzinger, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 1654–1658.
- 54 G. A. Shamov and G. Schreckenbach, *J. Am. Chem. Soc.*, 2008, **130**, 13735–13744.
- 55 P. Wählín, C. Danilo, V. Vallet, F. Réal, J.-P. Flament and U. Wahlgren, *J. Chem. Theory Comput.*, 2008, **4**, 569–577.
- 56 P. Wählín, V. Vallet, U. Wahlgren and I. Grenthe, *Inorg. Chem.*, 2009, **48**, 11310–11313.
- 57 P. Wählín, B. Schimmelpfennig, U. Wahlgren, I. Grenthe and V. Vallet, *Theor. Chem. Acc.*, 2009, **124**, 377–384.
- 58 C. Priest, Z. Tian and D.-e. Jiang, *Dalton Trans.*, 2016, **45**, 9812–9819.
- 59 P. Nichols, E. J. Bylaska, G. K. Schenter and W. de Jong, *J. Chem. Phys.*, 2008, **128**, 124507.
- 60 M. Bühl and G. Wipff, *ChemPhysChem*, 2011, **12**, 3095–3105.
- 61 A. O. Tirlir and T. S. Hofer, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 12938–12951.
- 62 P. Guilbaud and G. Wipff, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 5685–5692.
- 63 M. Jayasinghe and T. L. Beck, *J. Phys. Chem. B*, 2009, **113**, 11662–11671.
- 64 N. Rai, S. P. Tiwari and E. J. Maginn, *J. Phys. Chem. B*, 2012, **116**, 10885–10897.
- 65 O. Hollóczki, *Inorg. Chem.*, 2014, **53**, 835–846.
- 66 S. Kerisit and C. Liu, *J. Phys. Chem. A*, 2013, **117**, 6421–6432.
- 67 K. A. Maerzke, G. S. Goff, W. H. Runde, W. F. Schneider and E. J. Maginn, *J. Phys. Chem. B*, 2013, **117**, 10852–10868.
- 68 V. Pomogaev, S. P. Tiwari, N. Rai, G. S. Goff, W. Runde, W. F. Schneider and E. J. Maginn, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2013, **15**, 15954–15963.
- 69 G. Benay and G. Wipff, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 3133–3149.
- 70 M. Chopra and N. Choudhury, *J. Phys. Chem. B*, 2014, **118**, 14373–14381.
- 71 P. Miró, B. Vlaisavljevich, A. L. Dzubak, S. Hu, P. C. Burns, C. J. Cramer, R. Spezia and L. Gagliardi, *J. Phys. Chem. C*, 2014, **118**, 24730–24740.
- 72 S. O. Odoh, G. D. Bondarevsky, J. Karpus, Q. Cui, C. He, R. Spezia and L. Gagliardi, *J. Am. Chem. Soc.*, 2014, **136**, 17484–17494.
- 73 P. Sahu, M. Ali and K. Shenoy, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2016, **18**, 23769–23784.
- 74 S. Pérez-Conesa, F. Torrico, J. M. Martínez, R. R. Pappalardo and E. Sánchez Marcos, *J. Chem. Phys.*, 2016, **145**, 224502.
- 75 S. Spencer, L. Gagliardi, N. C. Handy, A. G. Ioannou, C.-K. Skylaris, A. Willetts and A. M. Simper, *J. Phys. Chem. A*, 1999, **103**, 1831–1837.
- 76 R. Kusaka and M. Watanabe, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2018, **20**, 29588–29590.
- 77 R. J. Ellis, Y. Meridiano, R. Chiarizia, L. Berthon, J. Muller, L. Couston and M. R. Antonio, *Chem. – Eur. J.*, 2013, **19**, 2663–2675.

- 78 P. Guilbaud and T. Zemb, *ChemPhysChem*, 2012, **13**, 687–691.
- 79 G. Ferru, D. Gomes Rodrigues, L. Berthon, O. Diat, P. Bauduin and P. Guilbaud, *Angew. Chem., Int. Ed.*, 2014, **53**, 5346–5350.
- 80 P. Guilbaud and T. Zemb, *Curr. Opin. Colloid Interface Sci.*, 2015, **20**, 71–77.
- 81 R. J. Ellis, Y. Meridiano, J. Muller, L. Berthon, P. Guilbaud, N. Zorz, M. R. Antonio, T. Demars and T. Zemb, *Chem. – Eur. J.*, 2014, **20**, 12796–12807.
- 82 B. Ravel and M. Newville, *J. Synchrotron Radiat.*, 2005, **12**, 537–541.
- 83 J. J. Rehr and R. C. Albers, *Rev. Mod. Phys.*, 2000, **72**, 621–654.
- 84 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. Kollman, *AMBER 14*, University of California, San Francisco, 2014, <http://ambermd.org/>.
- 85 T. Darden, D. York and L. Pedersen, *J. Chem. Phys.*, 1993, **98**, 10089–10092.
- 86 J. W. Caldwell and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.*, 1995, **99**, 6208–6219.
- 87 E. C. Meng and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.*, 1996, **100**, 11460–11470.
- 88 P. T. van Duijnen and M. Swart, *J. Phys. Chem. A*, 1998, **102**, 2399–2407.
- 89 B. Minofar, R. Vácha, A. Wahab, S. Mahiuddin, W. Kunz and P. Jungwirth, *J. Phys. Chem. B*, 2006, **110**, 15939–15944.
- 90 C. I. Bayly, P. Cieplak, W. Cornell and P. A. Kollman, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 10269–10280.
- 91 W. D. Cornell, P. Cieplak, C. I. Bayly, I. R. Gould, K. M. Merz, D. M. Ferguson, D. C. Spellmeyer, T. Fox, J. W. Caldwell and P. A. Kollman, *J. Am. Chem. Soc.*, 1995, **117**, 5179–5197.
- 92 D. A. Case, T. E. Cheatham, T. Darden, H. Gohlke, R. Luo, K. M. Merz, A. Onufriev, C. Simmerling, B. Wang and R. J. Woods, *J. Comput. Chem.*, 2005, **26**, 1668–1688.
- 93 M. Duvail, S. van Damme, P. Guilbaud, Y. Chen, T. Zemb and J.-F. Dufrêche, *Soft Matter*, 2017, **13**, 5518–5526.
- 94 P. J. Brown, A. G. Fox, E. N. Maslen, M. A. O’Keefe and B. T. M. Willis, *International Tables for Crystallography*, 2006, vol. C, pp. 554–595.
- 95 J. Neufeind, L. Soderholm and S. Skanthakumar, *J. Phys. Chem. A*, 2004, **108**, 2733–2739.
- 96 L. Helm and A. E. Merbach, *Chem. Rev.*, 2005, **105**, 1923–1960.
- 97 W. Wagner and A. Pruß, *J. Phys. Chem. Ref. Data*, 2002, **31**, 387–535.
- 98 M. R. Antonio, R. Chiarizia, B. Gannaz, L. Berthon, D. N. Zorz, C. Hill and G. Cote, *Sep. Sci. Technol.*, 2008, **43**, 2572–2605.
- 99 Y. Chen, M. Duvail, P. Guilbaud and J.-F. Dufrêche, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2017, **19**, 7094–7100.
- 100 M. Dobler, P. Guilbaud, A. Dedieu and G. Wipff, *New J. Chem.*, 2001, **25**, 1458–1465.
- 101 M. Duvail and P. Guilbaud, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2011, **13**, 5840–5847.

Résumé

Ma thèse porte sur la modélisation moléculaire de solutions silicatées en milieu alcalin. L'originalité de l'approche est d'appliquer une description classique par dynamique moléculaire (sans rupture ni création de liaisons) pour des systèmes connus pour être réactifs. Le but est de comprendre les interactions ion-ion dans ces solutions d'électrolytes. Pour y parvenir, des champs de force polarisables ont été développés pour décrire les propriétés de solvatation de l'anion hydroxyde et des oligomères de silicates.

Dans un premier temps, les propriétés structurales et thermodynamiques des solutions concentrées d'hydroxyde d'alcalin MOH ($M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+ \text{ et } \text{Cs}^+$) ont été étudiées sur une large gamme de concentrations. Les intensités WAXS théoriques calculées à partir de nos simulations sont en bon accord avec les données expérimentales. De plus, nous avons mis en évidence une faible association des paires MOH même à forte concentration. Cela a été confirmé par le calcul des constantes d'association des paires ioniques ($K_{\text{MOH}} \approx 0,1 \text{ L mol}^{-1}$) qui sont en bon accord avec la littérature.

Ensuite, nous nous sommes intéressés aux propriétés structurales de solutions alcalines contenant des oligomères de silicates, notamment des monomères ($\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$) et des dimères ($\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$, $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$). Nous avons donc, dans un premier temps, développé un champ de force « universel » permettant de modéliser un très grand nombre d'oligomères de silicates. Ces simulations ont permis de mettre en évidence une adsorption des cations Na^+ dépendante de la spéciation en silicates et une faible interaction entre les hydroxydes et les silicates.

Enfin, en prenant en compte la connectivité des atomes de silicium (déterminée par RMN du ^{29}Si) et le rayon moyen des oligomères (déterminé par des mesures de diffusion des rayons X), nous avons modélisé le comportement de solutions « réelles » expérimentales et expliqué l'influence de la nature des alcalins sur les propriétés structurales et dynamiques.

Mots clés : Dynamique Moléculaire, Oligomères de silicate, Solutions alcalines, Propriétés d'équilibre

Abstract

My thesis focused on the molecular modelling of alkaline silicate solutions. The originality of our approach is the use of classical molecular dynamics, which is suited to study equilibrium properties, to reactive systems. The aim of this work is to understand ion-ion interactions in of such electrolyte solutions. To this end, polarizable force fields have been developed to describe the solvation properties of the hydroxide anion and the silicate oligomers.

First, the structural and thermodynamics properties of concentrated aqueous solutions of alkali hydroxide MOH ($M^+ = \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \text{ and } \text{Cs}^+$) have been studied over a wide range of concentrations. Theoretical WAXS intensities calculated from our simulations are in good agreement with the experimental data. In addition, we pointed out a weak association of the MOH ion pairs, even at high concentrations. This was confirmed by the calculations of the association constants of ion pairs ($K_{\text{MOH}} \approx 0.1 \text{ L mol}^{-1}$) which are in good agreement with the data available in the literature. Furthermore, based on the McMillan-Mayer potentials calculated from the molecular dynamics simulations, Monte Carlo simulations have been performed to calculate the osmotic coefficients of MOH solutions.

Then, we focused on the structural properties of alkaline solutions containing silicate oligomers, typically monomers ($\text{Si}(\text{OH})_4$, $\text{SiO}(\text{OH})_3^-$) and dimers ($\text{Si}_2\text{O}_2(\text{OH})_5^-$, $\text{Si}_2\text{O}_3(\text{OH})_4^{2-}$). Thus, we first developed an "universal" force field allowing for describing a large number of silicate oligomers. These simulations highlighted a Na^+ adsorption dependent on the silicate speciation and a low interaction between the hydroxide anions and the silicates.

Finally, by taking into account the connectivity of silicon atoms (determined by ^{29}Si NMR) and the average oligomer radius (determined by X-ray scattering measurements), we have simulated the behaviour of "real" experimental solutions, and we have explained the influence of the alkali's nature on the structural and dynamical properties.

Keywords : Molecular Dynamics, Silicate Oligomers, Alkali solutions, Equilibrium properties