

THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE  
L'ÉCOLE NATIONALE SUPERIEURE DE CHIMIE DE MONTPELLIER

En Chimie Théorique

École doctorale 459 - Sciences Chimiques Balard

Unité mixte de recherche 5257 - ICSM

# Etude par dynamique moléculaire de la séparation de l'uranium(VI) sur support solide

Présentée par **Diego MORENO MARTINEZ**  
le 23 novembre 2022

Sous la direction de **Philippe GUILBAUD**  
et **Dominique GUILLAUMONT**

Devant le jury composé de

Carine CLAVAGUERA, Directrice de Recherche CNRS, Université Paris-Saclay	Rapporteuse
Benjamin ROTENBERG, Directeur de Recherche CNRS, Sorbonne Université	Rapporteur
Marie-Liesse DOUBLET, Directrice de Recherche CNRS, Université de Montpellier	Présidente
Franck JOLIBOIS, Professeur, Université Toulouse III – Paul Sabatier	Examineur
Daniel BORGIS, Directeur de Recherche CNRS, Ecole Normale Supérieure de Paris	Examineur
Agnès GRANDJEAN, Directrice de Recherche, CEA Marcoule	Encadrante
Dominique GUILLAUMONT, Directrice de Recherche, CEA Marcoule	Directrice
Philippe GUILBAUD, Directeur de Recherche, CEA Marcoule	Directeur



UNIVERSITÉ DE  
MONTPELLIER



## Remerciements

J'aimerais exprimer ma reconnaissance :

Aux membres de mon jury de thèse : *M<sup>me</sup> Carine CLAVAGUERA* et *M. Benjamin ROTENBERG* d'avoir rapporté mes travaux de thèse, et *M<sup>me</sup> Marie-Liesse DOUBLET*, *M. Daniel BORGIS* et *M. Franck JOLIBOIS* d'avoir examiné mes travaux.

A *Philippe GUILBAUD* et à *Dominique GUILLAUMONT*, Directeur et Directrice de ma thèse, de m'avoir accompagné pendant ces trois ans. Nous avons toujours eu des échanges scientifiquement stimulants. Leur disponibilité, leur rigueur, leur bienveillance et leur bonne humeur sont des qualités que j'aimerais citer. Grâce à tout cela, je considère avoir fait cette thèse dans d'excellentes conditions.

A *Eléonor ACHER* qui m'a encadré dès le début de ma thèse et pendant un peu plus d'un an, le tout en m'imprégnant de sa pensée et sa rigueur scientifique. Grâce à cela, après son départ, j'ai pu continuer mes travaux avec aisance et jusqu'au bout.

A *Agnès GRANDJEAN*, encadrante, de nous avoir facilité la compréhension des systèmes expérimentaux, grâce à sa vaste expérience sur les systèmes solide/liquide.

A *Aline DRESSLER* et à *Antoine LEYDIER*, pour les échanges pendant ma thèse sur leurs résultats expérimentaux sur support solide.

A *Sandrine DOURDAIN* pour la collaboration que nous avons menée en début de thèse pour l'étude des phases organiques, et les échanges scientifiques liés à cela.

A *Ilyes MAHTI* et *Benoit FOURNIER*, deux collègues du laboratoire, pour avoir volontairement relu et corrigé des parties de mon manuscrit avec soin.

A *Clovis POULIN-PONNELLE* non seulement pour les échanges scientifiques et techniques, mais aussi pour sa grande complicité. Plus qu'un collègue, il devint un ami. Nous avons parcouru le chemin de réalisation d'une thèse ensemble, et avons soutenu avec deux jours de différence !

A *Nassera EL GHALLOUTE*, alternante pour l'année 2021-2022 dans notre laboratoire, pour sa complicité, sa bonne humeur, et ses pâtisseries remarquables.

A *Federico NATALE*, qui était sous mon encadrement lors de son stage de Master 2, et avec qui j'ai eu le plaisir d'échanger scientifiquement et personnellement. Je le remercie pour son travail remarquable, pour sa rigueur, et ses bonnes dispositions.

Aux membres, permanents et non permanents du Laboratoire d'étude de la radiolyse et des Interactions Ligands Actinides (LILA), pour la bonne ambiance du laboratoire, les sorties, et les échanges. Je tiens à citer : *Christelle TAMAIN*, *Thomas DUMAS*, *Claude BERTHON*, *Laurence BERTHON*, *Nathalie BOUBALS*, *Georges SAINT-LOUIS*, *Thomas DIRKS*, *Amivi AMOUDJI*, *Geoffroy CHUPIN*, *Loïc DARONNAT*, *Clovis POULIN-PONNELLE*, *Ilyes MAHTI*, *Damien TOLU*, *Amandine FLAMENT*, *Hillary AVILA*, *Benoit FOURNIER*, *Lucas BRISCESE* et *Vairani AMARU*.

L'obtention de mon doctorat est aussi le résultat d'un parcours personnel assez particulier. Dans ce chemin, j'ai rencontré des personnes qui ont joué un rôle remarquable, et à qui je tiens adresser toute ma reconnaissance :

A *Johanna KLEIN*, pour son amitié et sa confiance, et avec qui j'ai tant échangé pendant ces années de thèse malgré la distance.

A *Anne MOREL* et son fils *Baptiste GONON-MATHIEU*, pour leur accueil, leur amitié, leur complicité, et leur gigantesque soutien depuis mon arrivée en France.

A *Marc* et *Jacqueline GUAL*, pour leur accueil, leur considération, et tous ces moments qu'on partagea ensemble.

A *Guillaume GUAL*, pour son soutien, sa patience, sa complicité, et tout ce bout de chemin que nous fîmes ensemble (y compris lors des confinements).

A mes parents, *Denira Martínez Fernández* et *Alfredo J. Moreno Mendoza*, simplement, pour « **tout** ». A dix-huit ans, je suis parti du Venezuela, et leur excellente éducation m'a toujours permis de faire face à n'importe quelle situation. Leur amour, leur soutien, leurs sacrifices et leur confiance ont raison de tout ce que j'ai pu atteindre jusqu'à maintenant. J'étends cette reconnaissance, pour les mêmes raisons, à ma sœur *Andrea Moreno Martínez*.

Je profite du caractère pérenne de ce document pour, en dernier, faire *hommage* à ma famille et son histoire. Une histoire pleine de personnages qui m'inspirent toujours à aller plus loin. Je tiens à mentionner :

*David S. Martínez García* (La Villa, 1940 – 2020), mon grand-père *m.*, pour ses apports en politique à la région du Zulia et son généreux soutien à mes projets pour venir en France ;

*Diego A. Moreno* (Maturín, 1934 – Maracaibo, 2003), mon grand-père *p.*, qui traversa en bateau une bonne partie du monde en compagnie de ma grand-mère *Ramona de J. Mendoza Urbina* (Maturín, 1938 – vit) : elle qui m'a fait vivre tous ces moments par ses récits et qui a toujours été comme une deuxième mère pour moi ;

*G<sup>al</sup> Rafael de Urdaneta y Faría* (Maracaibo, 1788 – Paris, 1845), pour sa noble contribution à l'indépendance de plusieurs pays d'Amérique du sud, dont son pays natal le Venezuela ;

et j'ai en tête tant d'autres aïeux : *G<sup>or</sup>* de la Province du Venezuela *D<sup>n</sup> Diego de Mazariegos y Guadalfajara*, *C<sup>tan</sup> D<sup>n</sup> Diego García de Paredes*, *G<sup>or</sup>* y *C<sup>tan</sup> G<sup>al</sup> Gutierre de la Peña Langayo*, et *cætera*.







# Table des matières

Introduction générale.....	1
Chapitre I : Méthodologie .....	7
I.1 Dynamique moléculaire classique.....	8
I.1.1 Protocole général des simulations .....	10
I.1.2 Calculs des charges partielles.....	11
I.1.3 Fonctions de distribution radiale .....	12
I.1.4 Transformations alchimiques .....	14
I.2 Calcul des spectres EXAFS à partir de la dynamique moléculaire.....	15
I.3 Calcul des signaux SAXS et SANS à partir de la dynamique moléculaire .....	15
Chapitre II : Développement de champs de force 12-6-4 pour les cations actinyles(V) et (VI) .....	17
II.1 Introduction.....	18
II.2. Développement des paramètres des champs de force .....	21
II.2.1 Détermination de la HFE et de l'IOD par simulation.....	21
II.2.2 Potentiel 12-6-4 et méthode de détermination du paramètre $C_4$ .....	23
II.2.3 Détermination des paramètres du potentiel 12-6-4 pour les actinyles(V) et (VI)..	24
II.3 Performances des champs de force .....	27
II.3.1 En phase aqueuse pure .....	28
II.3.2 Simulations en phase aqueuse contenant des carbonates.....	34
II.3.3 Simulations de sels d'uranyle(VI) en solution : anions sulfate, nitrate et chlorure	39
II.4 Conclusion .....	44
Chapitre III : Agrégation d'extractants bifonctionnels utilisés pour la séparation de l'uranium(VI) en phase organique.....	45
III.1 Introduction.....	46
III.2 Protocole des simulations .....	48
III.2.1 Construction du modèle de l'amidophosphonate DEHCNPB .....	48
III.2.2 Composition et protocole des simulations .....	49
III.3 Simulations des phases organiques sans uranium.....	50
III.3.1 Caractérisation de l'équilibre .....	52
III.3.2 Représentativité des solutions.....	54
III.3.3 Agrégation des molécules amidophosphonate .....	56
III.4 Simulation d'une phase organique avec uranium .....	61

III.5 Conclusion .....	67
Chapitre IV : Imprégnation et greffage des extractants amidophosphonate sur support solide .....	69
IV.1 Introduction .....	70
IV.2 Construction du modèle de support solide pour la dynamique moléculaire .....	72
IV.2.1 Construction du modèle de silice.....	74
IV.2.2 Construction du modèle de silice greffée de chaînes aliphatiques. ....	76
IV.2.3 Construction du modèle de silice greffée de ligands extractants .....	78
IV.2.4 Champs de force pour les modèles.....	79
IV.3 Etude de la silice fonctionnalisée en phase aqueuse .....	83
IV.3.1 Protocole de simulations .....	84
IV.3.2 Simulation de l'adsorption du ligand sur silice fonctionnalisée avec chaînes octyle .....	85
IV.3.3 Simulation de silice greffée de ligands extractants en phase aqueuse .....	99
IV.3.4 Adsorption vs greffage .....	103
IV.4 Conclusion .....	105
Chapitre V : Spéciation de l'uranium(VI) à l'interface solide/liquide .....	107
V.1 Introduction .....	108
V.2 Simulations d'uranyle(VI) à l'interface solide/liquide sans électrolytes .....	109
V.2.1 Cas de l'imprégnation du ligand amidophosphonate.....	109
V.2.2 Cas du greffage du ligand amidophosphonate .....	115
V.2.3 Comparaison des systèmes imprégnés et greffés .....	120
V.3 Effet de la protonation de l'extractant et des anions sulfate à l'interface.....	120
V.3.1 Préparation des simulations .....	121
V.3.2 Spéciation de l'uranyle à l'interface .....	123
V.3.3 Comparaison avec les données expérimentales.....	128
V.4 Discussion sur le mécanisme d'extraction .....	133
V.5 Conclusion .....	134
Conclusion générale et perspectives .....	137
Références.....	145
Annexes .....	165
Annexe 1 : Enthalpies libres d'hydratation expérimentales pour les actinyles.....	166
Annexe 2 : Signaux SAXS et SANS.....	168
Annexe 3 : Simulations de la molécule DEHCEPB en imprégnation en conditions non saturées .....	169



Annexe 4 : Calculs d'enthalpies libres de complexation par transformations alchimiques .....	172
Cycles thermodynamiques et protocole de calcul .....	172
Energies libres de complexation par un ligand .....	173
Energies libres de complexation par un sulfate .....	174
Annexe 5 : Analyse de la simulation de 1 $\mu$ s du milieu imprégné .....	176
Annexe 6 : Charges partielles des molécules .....	177
Annexe 7 : Formalisme de calcul des chemins de diffusion EXAFS.....	180
Références des annexes .....	181



# Introduction générale

La France compte aujourd'hui 56 réacteurs nucléaires qui constituent la principale source de production d'électricité du pays. De plus, la construction de nouveaux réacteurs est en projet dans les décennies qui viennent pour assurer la demande croissante en électricité tout en gardant l'indépendance énergétique française. De même, d'autres pays ont recours à l'énergie nucléaire pour produire une partie de leur électricité comme les Etats-Unis d'Amérique, l'Inde, la Chine et le Royaume Uni. Les réacteurs nucléaires fonctionnent grâce aux réactions de fissions produites par le combustible nucléaire. Ce dernier est composé soit d'oxyde d'uranium ( $UO_2$ ) soit d'oxydes mixtes d'uranium et plutonium (MOX). L'uranium est dans tous les cas une ressource essentielle car il constitue le combustible principal dans les réacteurs nucléaires, et sa demande ne cesse de croître dans le monde.<sup>1</sup>

L'uranium est obtenu principalement à partir des mines uranifères dites « conventionnelles ». Ces mines sont nombreuses dans le monde mais présentent des ressources limitées. Un cycle du combustible nucléaire *fermé* est souhaité, c'est-à-dire, un cycle où l'on recycle idéalement tout le combustible usé pour en faire du nouveau. En parallèle, pour éviter une potentielle pénurie d'uranium, des recherches se focalisent sur les nouvelles ressources en uranium, appelées « non conventionnelles », comme les gisements de phosphate et l'eau de mer.<sup>2-6</sup> Que ce soit dans le recyclage du combustible ou dans l'extraction d'uranium de la mine, on retrouve des procédés robustes de séparation par la voie liquide/liquide qui sont utilisés depuis des décennies. Ainsi, après extraction du minerai uranifère conventionnel et sa dissolution dans l'acide, les séparations sont faites avec de hautes performances en extraction et sélectivité vis-à-vis d'autres métaux contenus dans la solution uranifère (notamment du fer et du molybdène).

Malgré la robustesse de ces procédés de séparation d'uranium, les déchets générés sont de plus en plus problématiques dans un monde où les enjeux environnementaux deviennent critiques. Les effluents organiques de l'extraction liquide/liquide en sont un exemple : après plusieurs séparations, la voie liquide/liquide n'est plus performante face à la solution appauvrie en uranium. Des quantités faibles, mais non négligeables, d'uranium ne sont pas extraites et restent dans les effluents. Récupérer l'uranium de ces effluents est primordial non seulement pour sa valorisation mais aussi pour la décontamination et la diminution des déchets nucléaires. Depuis bientôt une décennie, un procédé par la voie solide/liquide, prometteur pour la récupération de l'uranium des solutions appauvries, est étudié. Il s'agit d'une séparation sur une matrice solide composée de silice poreuse qui a été préalablement fonctionnalisée avec des extractants.<sup>7-10</sup> Au passage dans les pores de la silice, l'uranium de la solution reste extrait sur le matériau solide. En plus de permettre une séparation de l'uranium de solutions peu concentrées, cette voie de séparation présente l'avantage de ne pas émettre des effluents organiques.

Ces expériences de séparation solide/liquide ont débuté par une thèse au CEA Marcoule en 2013,<sup>11</sup> se sont poursuivies lors d'une deuxième thèse en 2017,<sup>12</sup> et une troisième thèse expérimentale, débutée en 2020, est toujours en cours. Ces travaux, tous expérimentaux, ont permis d'identifier un matériau poreux qui est une silice mésoporeuse, et une molécule extractante incorporée dans le matériau qui est une molécule bifonctionnelle de type amidophosphonate (voir Figure 1). Ce type de molécules bifonctionnelles a été conçu à Marcoule (CEA et ICSM) pour la séparation d'uranium par la voie liquide/liquide à partir des solutions obtenues des gisements de phosphate (source non conventionnelle).<sup>2,13</sup> Cette molécule a été brevetée et est commercialisée pour ses excellentes performances d'extraction dans des milieux de l'amont du cycle du combustible (milieu sulfurique et

phosphorique).<sup>13,14</sup> Il est très remarquable que cette molécule, performante et sélective par la voie liquide/liquide, conserve ses performances d'extraction dans des séparations solide/liquide en milieu effluent conventionnel (présence de fer, molybdène et très riche en sulfates).<sup>14</sup>

Il existe deux modes d'incorporation de l'extractant dans les pores de la silice : l'imprégnation ou le greffage (voir Figure 1). Dans l'imprégnation, la surface des pores est rendue apolaire par le greffage de groupements aliphatiques. Ainsi la molécule peut s'adsorber par ses chaînes apolaires au matériau. Dans le greffage, la molécule est liée par une liaison covalente à la surface des pores. Dans les deux cas les performances d'extraction sont remarquables même si de meilleures performances (en sélectivité notamment) sont obtenues pour le matériau imprégné. Malgré une grande variété de données expérimentales obtenues, celles-ci sont difficilement exploitables pour comprendre l'interface solide/liquide à l'échelle moléculaire et la spéciation de l'uranium dans celle-ci (système mélangeant un solide amorphe et une phase liquide). La compréhension des mécanismes d'extraction dans ces systèmes solide/liquide est essentielle pour l'amélioration des procédés.

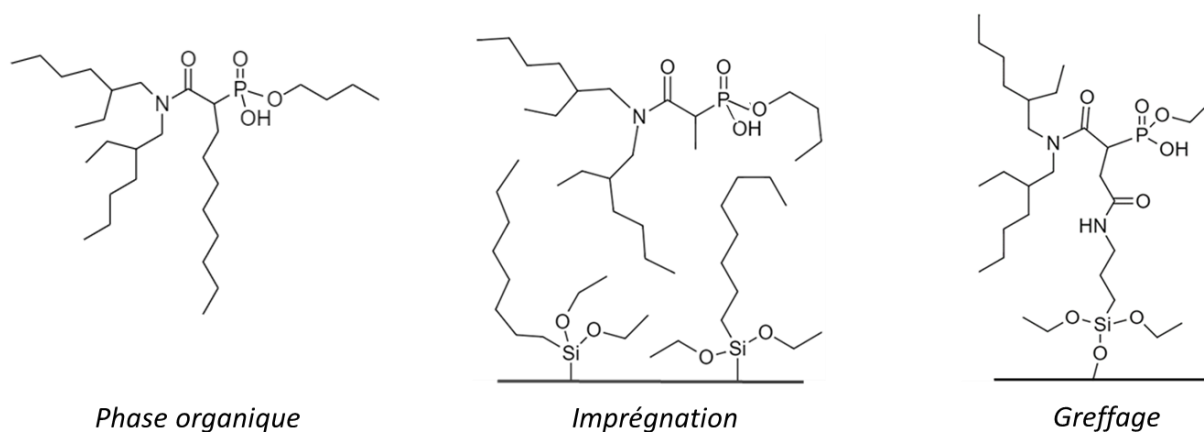


Figure 1. Représentation schématique des extractants amidophosphonate dans les différents milieux d'extraction.

Le développement rapide de la chimie théorique et computationnelle à travers les dernières décennies a ouvert des possibilités pour l'étude des systèmes complexes. En particulier, la dynamique moléculaire (DM) classique permet de simuler au niveau moléculaire une vaste variété de systèmes allant jusqu'à la centaine de milliers d'atomes et pour des temps de simulation allant jusqu'à la centaine de nanosecondes. Ceci permet de tenir compte explicitement des effets du solvant, de la diffusion, de la complexation, entre autres. Il y a trois décennies, les premières simulations d'uranyle(VI) ont été réalisées grâce au premier développement d'un champ de force pour ce cation.<sup>15,16</sup> Depuis, un grand nombre de systèmes contenant de l'uranium ont été simulés par dynamique moléculaire classique : i) des phases organiques,<sup>17-19</sup> ii) des interfaces liquide/liquide,<sup>20-22</sup> iii) des phases aqueuses,<sup>23-25</sup> et iv) des milieux biologiques.<sup>26-28</sup> Les modèles pour simuler le cation uranyle(VI) se sont aussi multipliés grâce notamment au développement des calculs de chimie quantique utilisés pour la paramétrisation de ces modèles.<sup>29-33</sup> Ces derniers peuvent aussi être plus ou moins sophistiqués et l'on peut retrouver des modèles d'uranyle pour des simulations sans ou avec prise en compte des effets de polarisation,<sup>16,18,34-36</sup> et même avec les effets de transfert de charge.<sup>30</sup>

La dynamique moléculaire classique est donc un outil prometteur pour l'étude du système solide/liquide et de la spéciation de l'uranium dans ces milieux : Il est possible de tenir compte explicitement du support solide, des extractants à l'interface et de la phase aqueuse. Néanmoins, la mise en place de ces simulations présente un défi conceptuel car il faut bâtir des modèles représentatifs à l'échelle moléculaire de différentes interfaces solide/liquide. A notre connaissance, dans la littérature il n'existe aucune étude d'extraction d'uranium sur support solide par dynamique moléculaire classique et en général les études des interfaces solide/liquide ne sont pas abondantes. Il existe aussi des limitations dans la dynamique moléculaire classique : i) l'étude des phénomènes allant au-delà de la  $\mu\text{s}$  sont extrêmement coûteux (pratiquement inatteignables à ce jour) et ii) on ne peut pas simuler la rupture des liaisons covalentes et les phénomènes de déprotonation (impossibilité de prendre en compte l'acidité d'une solution), à moins d'utiliser un champ de force réactif (type ReaxFF)<sup>37</sup> beaucoup plus coûteux en temps de calcul.

Le but de ces travaux de thèse est d'obtenir des clés de compréhension de la séparation de l'uranium(VI) sur un support solide inerte (comme la silice) avec l'extractant amidophosphonate imprégné ou greffé. La comparaison entre les systèmes solide/liquide et liquide/liquide est aussi un point clé puisque, comme précisé précédemment, la molécule utilisée expérimentalement est issue du développement des systèmes liquide/liquide. Dans un premier temps nous avons développé un champ de force pour le cation uranyle(VI). Au cours de ces travaux, des simulations de très longue durée ont été nécessaires (de l'ordre de la centaine de nanosecondes). Ces temps sont atteignables, à un coût computationnel raisonnable, avec des simulations par dynamique moléculaire non polarisables. Or, pour un cation métallique comme l'uranyle, l'effet de polarisation est une contribution importante pour décrire correctement les interactions moléculaires avec le cation. Dans la littérature, on trouve des champs de force non polarisables permettant d'atteindre ces temps de simulation, mais avec une description insuffisante des interactions du cation avec son environnement. On trouve aussi un champ de force polarisable ayant le problème tout opposé : une bonne description des interactions mais gourmand en coût computationnel. Il s'est rapidement révélé indispensable d'avoir un modèle de dynamique moléculaire du cation  $\text{UO}_2^{2+}$  compatible avec une simulation non polarisable tout en tenant compte de la contribution de l'effet de polarisation du cation sur son environnement. Un formalisme récent permet d'obtenir ce type de champ de force.<sup>38</sup> Il s'agit d'ajouter la polarisation comme une contribution additive uniquement pour les potentiels d'interaction avec le cation métallique. Le coût de simulation est peu accru par rapport à une simulation non polarisable tout en décrivant le cation correctement. Dans le chapitre II de cette thèse, nous détaillons le développement du champ de force et établissons ses performances dans différents milieux. Par ailleurs, nous avons étendu la paramétrisation à tous les actinyles allant de l'uranium au plutonium au degré d'oxydation V et VI.<sup>39</sup>

Comme décrit précédemment, la molécule extractante amidophosphonate a d'abord été conçue pour des séparations liquide/liquide. Nous avons trouvé pertinent de réaliser des simulations de cette molécule en phase organique (après extraction liquide/liquide) pour comprendre son comportement dans ces milieux et décrire la spéciation de l'uranium. Dans cette étude, présentée au chapitre III, les résultats ont été confrontés à une variété de données expérimentales qui nous ont permis de confirmer la représentativité de nos simulations et de trouver des informations sur le mécanisme d'extraction de l'uranium en

phase organique. Ces simulations serviront de référence pour comparer la spéciation et le comportement de la molécule sur support solide.

La conception des modèles pour le support solide est indispensable dans ces travaux. Nous avons réalisé des modèles simplifiés, mais représentatifs des supports solides à partir de données expérimentales et calculées dans la littérature : un modèle pour la silice mésoporeuse imprégnée d'extractants, et un modèle pour la silice mésoporeuse greffée d'extractants. Nous avons tenu à rendre pratique l'utilisation de ces modèles pour pouvoir faire varier facilement la taille du support solide et sa composition. La réalisation de ces modèles est un exemple clair des difficultés auxquelles l'on peut être confronté quand il faut construire un modèle moléculaire d'un système expérimentalement mal compris à cette échelle. Les détails de ces travaux seront abordés au chapitre IV avec les caractérisations des interfaces solide/liquide obtenues à partir de ces modèles dans des simulations sans uranium. La structure de l'interface à l'échelle moléculaire, selon le mode d'incorporation de l'extractant, ainsi que le comportement des extractants dans celles-ci, sont amplement discutés et des hypothèses sur l'extraction sont envisagées.

Finalement, grâce au développement du champ de force pour l'uranyle(VI) et aux modèles de support solide, nous avons réalisé des simulations pour étudier la spéciation du cation à l'interface, tenant compte de sa migration de la phase aqueuse au support solide. Grâce à cela, des clés de compréhension sont acquises sur le mécanisme d'extraction selon le mode de fonctionnalisation de la surface de silice. De plus, nous avons comparé les systèmes solide/liquide (imprégnation et greffage) avec le système liquide/liquide. Des propriétés en phase organique de l'extractant sont retrouvées sur support solide. Ainsi, ces simulations confirment que les groupements polaires de l'extractant conservent leur rôle dans l'extraction de l'uranium dans tous ces milieux.





# Chapitre I : Méthodologie

Dans ce chapitre nous allons décrire de manière succincte les outils utilisés dans cette thèse. Une description simple de la dynamique moléculaire (DM) classique sera d'abord faite suivi d'un point de discussion sur l'utilisation et les limites de cette méthode pour modéliser les systèmes extractants. Le protocole général des simulations (points techniques) se trouve également dans cette section. Ensuite, nous allons aborder brièvement la spectroscopie EXAFS, son utilisation et la façon dont des spectres EXAFS peuvent être calculés à partir de la DM. Dans ce travail, nous avons également calculé des signaux de diffusion des rayons X et des neutrons pour caractériser des organisations supramoléculaires. La manière de calculer ces signaux à partir de la DM sera simplement expliquée en fin du chapitre.

## I.1 Dynamique moléculaire classique

La Dynamique Moléculaire classique (DM) est une méthode de modélisation à l'échelle moléculaire. Elle permet de simuler des systèmes allant jusqu'à l'ordre de  $10^6$  atomes pour des temps de simulation de l'ordre de la nanoseconde. Dans cette technique les atomes sont assimilés à des sphères rigides ayant une masse et une charge. Dans une molécule ces sphères sont liées par des potentiels qui permettent de décrire la vibration de liaisons, la déformation d'angles et d'angles dièdres. Ces potentiels sont appelés « potentiels liés » car ils décrivent les interactions dans une molécule. Les forces de dispersion et les interactions électrostatiques sont décrites par des potentiels appelés « non liés ». L'ensemble de ces potentiels sont appelés « les champs de force ».

Ces champs de force peuvent être paramétrés à partir des données expérimentales. Par exemple, pour une liaison chimique la cristallographie permet de retrouver des distances intermoléculaires et les bandes de vibration de liaisons observées par spectroscopie infrarouge permet de calculer la constante de force de vibration de la liaison. On peut utiliser aussi des données calculées par chimie quantique pour développer les paramètres. Par exemple, les charges partielles des atomes sont systématiquement calculées par chimie quantique. Dans ces travaux de thèse le chapitre II est dédié au développement de champs de force pour les cations actinyles(V) et actinyles(VI) : il s'agit là d'un exemple concret du travail de développement des paramètres pour la DM à partir de données expérimentales et calculées par chimie quantique.

Dans les interactions liées, on retrouve les liaisons et les déformations angulaires qui sont toutes les deux décrites par des potentiels harmoniques :

$$V_{liaison} = k_r(r_{eq} - r)^2 \quad (1)$$

$$V_{angulaire} = k_\theta(\theta_{eq} - \theta)^2 \quad (2)$$

où  $k_r$  et  $k_\theta$  sont les constantes de force associées respectivement aux longueurs de liaison et aux angles.  $r_{eq}$  et  $\theta_{eq}$  sont respectivement la distance d'équilibre et l'angle d'équilibre. La rotation d'angles dièdre est décrite par une fonction de type sinusoïdal :

$$V_{dièdre} = \frac{V_n}{2}(1 - \cos(n\Phi - \delta)) \quad (3)$$

où  $V_n$  est la constante de force liée à l'angle dièdre,  $n$  est la multiplicité des dièdres et  $\delta$  la phase de l'angle dièdre.

Les interactions non liées sont calculées entre tous les atomes à une distance 1-4, c'est-à-dire des atomes qui ne sont pas liés par une liaison covalente ou par un angle. La forme du potentiel est composée d'un potentiel de Lennard-Jones (LJ) plus un potentiel électrostatique. Le potentiel de LJ est composé de : i) une contribution en  $r^{-12}$  qui tient compte de l'exclusion de Pauli et est la responsable de la rigidité des sphères et ii) une contribution en  $r^{-6}$  qui tient compte des forces de dispersion. Ainsi le potentiel LJ 12-6 + électrostatique est :

$$V_{non\ lié,ij}(r_{ij}) = \frac{e^2 q_i q_j}{r_{ij}} + \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4)$$

où  $q$  sont les charges partielles atomiques,  $e$  correspond à la charge élémentaire,  $r$  correspond à la distance entre les deux atomes,  $\varepsilon_{ij}$  est associé à l'énergie du puits d'interaction et  $R_{min}$  est associé à la taille de la sphère qui représente l'atome.

A partir de tous ces potentiels il est possible de propager dans le temps, à travers les principes de la mécanique classique, des trajectoires à une température et pression données. Ainsi, il est possible d'obtenir une description moléculaire de l'évolution d'une grande variété de systèmes. La DM est un outil adapté pour l'étude de nombreuses propriétés : agrégation, diffusion, séparation de phases, liaisons de coordination, et bien d'autres. Cependant, quand il y a des cations métalliques dans le système à simuler (dans notre cas l'uranium) ces potentiels sont insuffisants si l'on souhaite étudier la spéciation de ces cations. En effet, les cations métalliques sont fortement chargés et polarisent le milieu.

Il existe plusieurs méthodes pour ajouter la polarisation dans la dynamique moléculaire classique. L'une des façons de faire est d'ajouter des dipôles dans la boîte de simulation qui seront calculés de façon auto-cohérente à partir des polarisabilités atomiques pendant la trajectoire de dynamique moléculaire. Une autre méthode est d'utiliser des charges partielles « fluctuantes » sur les atomes pour prendre en compte les dipôles induits en les faisant varier. Il existe bien d'autres méthodes mais de façon générale, les simulations avec polarisation sont bien plus coûteuses que les simulations non polarisables. Il existe aussi une méthode récente<sup>38</sup> où le dipôle est pris en compte dans le potentiel non lié comme un terme à deux corps entre le cation métallique et les atomes autour. Cette méthode, bien que simpliste, permet de réaliser des simulations à un coût similaire que sans polarisation tout en gardant l'effet du dipôle induit autour du cation. Ici, cette méthode sera privilégiée pour sa capacité à bien décrire la spéciation de l'uranium(VI) et à produire de longues simulations à coût moindre (par rapport une simulation avec « polarisation explicite »).

Dû à la nature classique et non quantique des potentiels, la dynamique moléculaire classique ne permet pas d'étudier des ruptures de liaison, des dynamiques évoluant sur des états excités, *etc.* Cela pose une difficulté dans le cas des solutions acides qui ne peuvent pas être décrites correctement : les protons acides et les phénomènes de protonation ou déprotonation ne peuvent pas être produits pendant la simulation. Ainsi au cours de cette thèse nous avons fait des choix dans nos modèles pour pallier ces problèmes.

Néanmoins, malgré ces difficultés, la dynamique moléculaire classique nous donne accès à étudier de grands systèmes contenant le cation uranium(VI) et nous permettra d'obtenir des clés de compréhension sur les mécanismes d'extraction : le comportement des ligands extractants et la spéciation de l'uranium(VI) selon le milieu.

### I.1.1 Protocole général des simulations

Dans cette section les détails techniques communs à toutes les simulations effectuées dans cette thèse seront décrits. Le but ici est de donner les paramètres techniques des calculs et non leur protocole de préparation qui est propre à chaque simulation. Les points particuliers à chacune des études sont précisés au sein des chapitres qui leurs sont dédiés dans la suite de ce manuscrit.

Le logiciel utilisé pour les simulations est *AMBER20*.<sup>40</sup> Le module de calcul *PMEMD* a été utilisé pour la propagation des trajectoires de dynamique moléculaire. Les constituants sont placés dans les boîtes de simulation avec le programme *packmol*.<sup>41</sup> La température est par défaut de 300 K et la pression de 1 atm (si ensemble NPT). Un pas de temps de 1 fs a été utilisé pour l'intégration des équations de dynamique. Le propagateur utilisé est celui appelé *leapfrog*. Afin d'accélérer le temps de production, la vibration de liaisons contenant des atomes d'hydrogène a été gelée en utilisant l'algorithme *SHAKE*.<sup>42</sup> Les interactions électrostatiques et de Lennard-Jones sont tronquées à 15 Å (*cut-off*, voir Figure 2). Les interactions électrostatiques à longue distance ont été calculées avec la méthode *particle-mesh Ewald*.<sup>43</sup> La température et la pression sont contrôlées respectivement par un thermostat de type *weak-coupling* et un barostat de type *Berendsen*.<sup>44</sup> Toutes les simulations sont faites en conditions périodiques (voir Figure 2). Ainsi, l'on s'affranchit des effets de bord et l'on peut considérer que le système est « infini ».

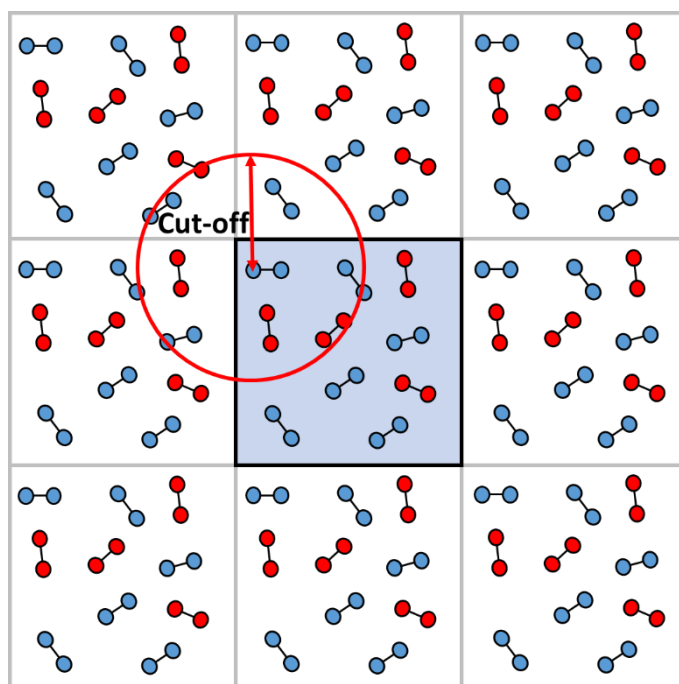


Figure 2. Représentation schématique des conditions périodiques dans les simulations par dynamique moléculaire et du cut-off d'interactions. En ligne noire la boîte de simulation et en lignes grises les boîtes périodiques avec l'image périodique des molécules. Le cut-off autour d'un atome est représenté en rouge.

Les paramètres de champs de force utilisés sont par défaut ceux de *PARM99*.<sup>45</sup> Pour les chaînes aliphatiques les paramètres d'angles dièdres ont été remplacés par ceux de *GAFF*.<sup>46</sup> et les paramètres non liés ont été pris de *OPLS-AA*<sup>47</sup> qui permettent de bien reproduire la dynamique du solvant n-dodécane, sans que celui-ci ne « cristallise » au cours des

simulations.<sup>47</sup> Les paramètres manquant dans *PARM99* pour décrire les groupements phosphonate ont été pris des champs de force *GAFF*<sup>46</sup> avec les angles dièdres de *kristin et al.*<sup>48</sup> Le champ de force de l'uranium(VI) est celui développé dans ce travail de thèse (cf. Chapitre II).<sup>39</sup> La visualisation des trajectoires est faite avec le logiciel *vmd*. Les analyses se font avec le logiciel *vmd* et le module *cpptraj* d'*AMBER*.

### I.1.2 Calculs des charges partielles

Le calcul des charges partielles est fait suivant la procédure du potentiel électrostatique restreint (*RESP : Restraint Electrostatic Potential*).<sup>49</sup> Dans cette méthode, le potentiel électrostatique est calculé sur une grille de points autour d'une molécule donnée par des calculs de chimie quantique. Ensuite, ce potentiel est utilisé pour ajuster une charge partielle sur chaque atome de la molécule. Autrement dit, l'information de la grille est condensée sur les centres atomiques. Le but est d'obtenir un jeu de charges partielles reproduisant au mieux le potentiel électrostatique calculé par chimie quantique. Enfin, il existe des contraintes dans l'ajustement afin de tenir compte des symétries dans la molécule en question. Par exemple, le calcul des charges partielles de la molécule de 5-nonanone (voir Figure 3) imposerait que des atomes équivalents aient les mêmes charges partielles : les hydrogènes aliphatiques d'un même carbone et les carbones de deux chaînes aliphatiques de la molécule qui sont équivalents d'un point de vue de la symétrie de la molécule.

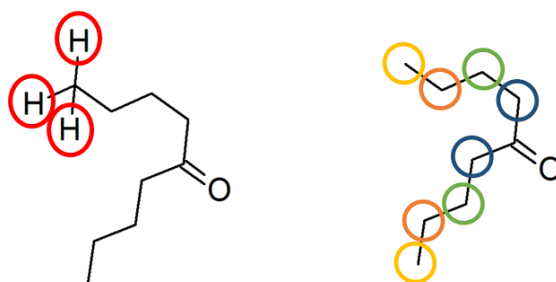


Figure 3. Représentation schématique des symétries dans une molécule de 5-nonanone. A gauche : en rouge les équivalences entre les hydrogènes de chaînes aliphatiques. A droite : les cercles d'une même couleur montrent les atomes de carbone équivalents.

Dans cette thèse, une optimisation de géométrie est faite au niveau de théorie HF/6-31G\* avec le logiciel *Gaussian09*.<sup>50</sup> Ensuite, en utilisant la géométrie optimisée, un calcul est fait pour obtenir le potentiel électrostatique au même niveau de théorie. L'erreur sur le calcul du potentiel électrostatique de la méthode HF/6-31G\* est convenablement proche de la différence entre la distribution de charge en phase gazeuse et en solution.<sup>49</sup> Ainsi, ce niveau de théorie est utilisé pour les calculs de DM non polarisable (le cas dans cette thèse). Finalement, en utilisant le module *antechamber* d'*AMBER20*, les charges partielles sont obtenues par la méthode RESP.<sup>49</sup>

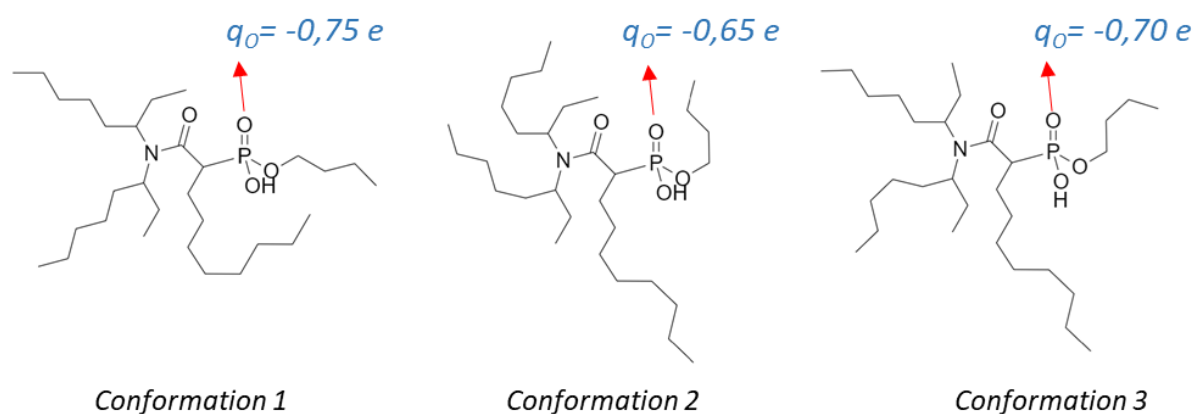


Figure 4. Représentation schématique de plusieurs conformations d'une molécule (DEHCNPB, extractant d'uranium) et les fluctuations sur la charge partielle selon la conformation.

Dans la DM, les molécules se meuvent et changent de conformation. Le calcul de charges partielles réalisé sur une seule conformation est parfois insuffisant pour obtenir un jeu de charges partielles représentatif (surtout quand il s'agit de molécules ramifiées avec des groupements polaires qui peuvent être écrantés, voir Figure 4). Dans cette thèse on réalise une dynamique moléculaire faite dans le vide à 300 K pendant 80 ps avec un premier jeu de charges partielles obtenu avec une seule conformation de la molécule en question. De cette simulation on prélève 8 conformations (une toutes les 10 ps) et sur chacune le potentiel électrostatique est calculé comme décrit précédemment. Puis, l'ajustement RESP est fait pour obtenir un nouveau jeu de charges partielles qui tient compte de plusieurs conformations de la molécule. Cette méthode est appelée RESP multi-conformationnelle. Les charges partielles des molécules extractantes sont exposées en Annexe 6.

### I.1.3 Fonctions de distribution radiale

Pour les simulations de DM en solution, un outil d'analyse fondamental est la fonction de distribution radiale (RDF, de l'anglais *Radial Distribution Function*). Il s'agit d'une fonction, notée  $g(r)$ , qui donne la probabilité de trouver le centre d'une particule donnée (souvent un atome) à une distance  $r$  d'une autre particule. Pour ce faire, l'espace est discrétisé autour de l'objet de référence (voir Figure 5) et une fonction de densité de présence est établie  $\rho(r)$ . Si on normalise cette fonction par le volume de l'espace discrétisé, on obtient la fonction  $g(r)$ .

Les RDFs donnent des informations structurales. Par exemple sur la Figure 6, on peut observer une RDF centrée sur l'atome d'uranium de l'uranyle(VI) en phase aqueuse avec les atomes d'oxygène des molécules d'eau. On peut remarquer un premier pic qui correspond à la première couche de solvatation et qui est entre 2,2 et 2,8 Å. Le maximum du pic correspond à la distance moyenne des molécules d'eau (2,4 Å). Finalement, l'intégrale de la fonction de distribution radiale permet de savoir combien de molécules d'eau composent cette première couche de solvatation, dans ce cas-ci, 5 molécules. De cette manière on peut appliquer ce type de raisonnement au reste de la RDF pour déduire la présence d'autres couches de solvatations, entre autres.

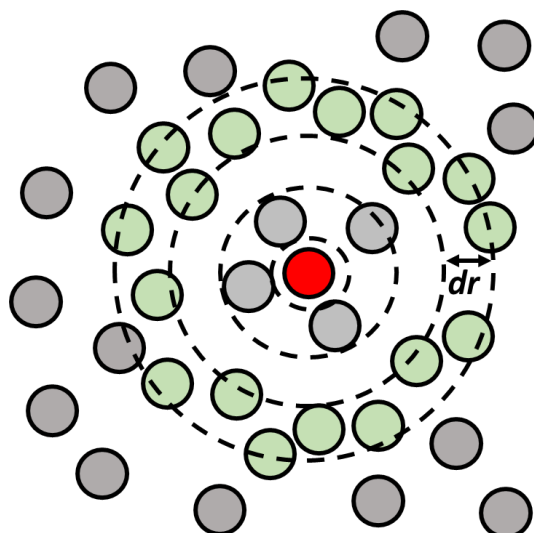


Figure 5. Représentation schématique en 2D de la discrétisation pour obtenir la fonction de distribution radiale. Les cercles en vert correspondent aux objets qui sont compris dans un intervalle donné.

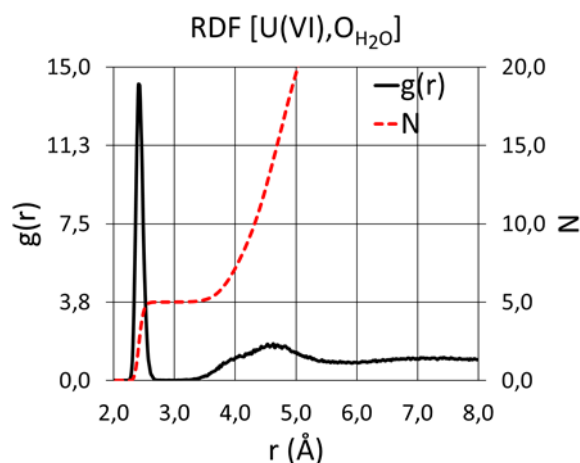


Figure 6. Fonction de distribution radiale centrée sur l'atome d'uranium de  $\text{UO}_2^{2+}$  avec les atomes d'oxygène de molécules d'eau dans une solution aqueuse. En pointillés rouges l'intégrale de la fonction de distribution radiale.

Les RDFs peuvent servir à obtenir aussi des données thermodynamiques puisqu'elles représentent une statistique et sont reliées par une relation physique à des potentiels de force moyenne. Cette dernière utilisation est plus rare en raison des difficultés à réaliser des simulations assez longues pour explorer suffisamment les micro-états thermodynamiques. Dans cette thèse les RDFs serviront surtout à obtenir des données structurales.

Il faut remarquer que si les RDFs donnent des informations statistiques importantes, ces informations sont sphériques. Si l'on s'intéresse à des informations suivant un axe en particulier (dans un système anisotrope : contenant une surface par exemple) il faut utiliser une autre méthode de distribution statistique. Dans cette thèse nous utiliserons dans ces cas des profils de masse volumique. Le principe est similaire à la RDF mais c'est une distribution selon un axe qui est pondérée par la masse des atomes et normalisée par le volume de la boîte de simulation. Ainsi par exemple, une phase aqueuse à 300 K et 1 atm montrera un profil de masse volumique de  $1 \text{ g cm}^{-3}$  le long d'un axe d'une boîte de simulation.

### I.1.4 Transformations alchimiques

Les transformations alchimiques sont des méthodes de dynamique moléculaire permettant le calcul de données thermodynamiques. Ces transformations sont appelées « alchimiques » puisqu'elles correspondent à des phénomènes non physiques : par exemple, la disparition d'un cation dans une phase aqueuse ou la mutation d'une molécule en une autre molécule dans les simulations. Il s'agit en effet de mesurer les variations d'énergie potentielle pendant une transformation donnée. Puis, en intégrant les variations d'énergie il est possible de remonter au coût énergétique d'un phénomène : la disparition d'un cation d'une phase aqueuse permet, par exemple, de mesurer son énergie libre de solvation. L'intégration de ces valeurs est appelée « intégration thermodynamique ». Ici le but n'est pas de décrire tous les formalismes derrière les transformations alchimiques mais de donner un aperçu simple de leur utilité et leur réalisation.

Ces transformations sont possibles en dynamique moléculaire en ajoutant un facteur de couplage appelé  $\lambda$  dans la partie du potentiel d'interaction qu'il faut perturber (voir équation (5)). Dans le cas de la disparition d'un atome, ce facteur qui varie entre 0 et 1, est chargé d'atténuer le potentiel non lié le long de la transformation. Dans cette transformation (disparition)  $\lambda = 0$  correspond à l'état non perturbé, où l'atome interagit normalement avec son environnement et  $\lambda = 1$  correspond à l'état où le potentiel de l'atome a été complètement atténué et n'interagit plus avec son milieu (disparition). Si on suppose un système dans l'ensemble NPT, l'enthalpie libre du processus ( $\Delta G$ ) est donnée par :

$$\Delta G = \int_0^1 \langle \partial V / \partial \lambda \rangle_\lambda d\lambda \quad (5)$$

où  $V$  est l'énergie potentielle et  $\langle \partial V / \partial \lambda \rangle_\lambda$  correspond à la variation d'énergie potentielle associée à la valeur du paramètre de couplage  $\lambda$ .

Dans la pratique, il est nécessaire de discrétiser plusieurs valeurs de  $\lambda$  et pour chacune de réaliser une simulation pour collecter la valeur  $\langle \partial V / \partial \lambda \rangle$  associée. Ainsi, on appelle une transformation employant sept valeurs de  $\lambda$  différentes une transformation « à 7 fenêtres ». En théorie, plus il y a des fenêtres et plus l'estimation finale du coût énergétique du processus sera juste. Il existe plusieurs méthodes pour intégrer les valeurs  $\langle \partial V / \partial \lambda \rangle$  obtenues mais la méthode la plus souvent utilisée est par des quadratures gaussiennes (méthode utilisée dans cette thèse) :

$$\Delta G = \sum_i w_i \langle \partial V / \partial \lambda \rangle_i \quad (6)$$

où  $\langle \partial V / \partial \lambda \rangle_i$  est la valeur moyenne de la variation de l'énergie potentielle associée à une valeur de  $\lambda$  (obtenue à partir d'une simulation),  $w_i$  est le poids associé au point de quadrature (valeur du facteur de couplage  $\lambda$ ). Les points de quadratures utilisés dans cette thèse sont disponibles dans le manuel d'utilisation du logiciel AMBER20.<sup>40</sup> Dans le corps principal de ces travaux de thèse, les transformations alchimiques seront utilisées pour calculer des énergies libres de Gibbs de solvation (plus de détails dans le chapitre II).



## I.2 Calcul des spectres EXAFS à partir de la trajectoire de dynamique moléculaire

La spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) est très utilisée dans la chimie en solution pour étudier la spéciation des cations métalliques. Cette technique permet d'appréhender l'environnement proche du cation. Obtenir des spectres EXAFS est aussi possible à partir des simulations de dynamique moléculaire. Pour ce faire nous avons utilisé un script conçu précédemment en collaboration entre le CEA et l'ICSM.

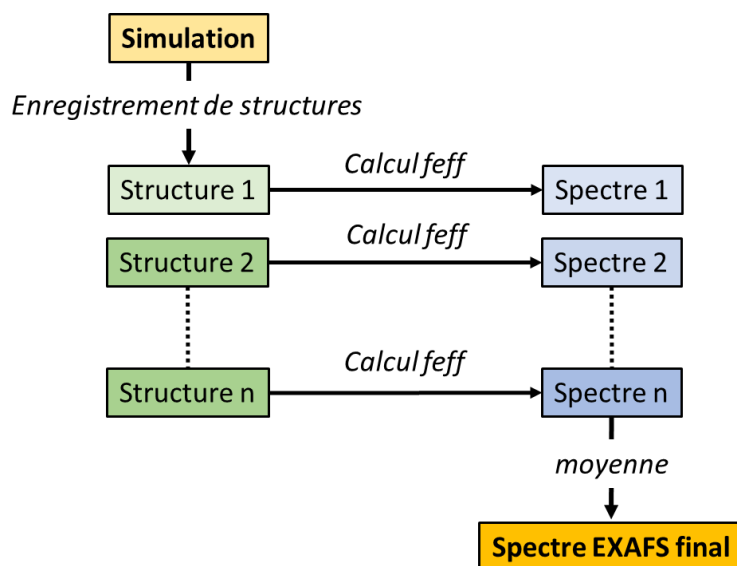


Figure 7. Logigramme pour le calcul des spectres EXAFS à partir des simulations par dynamique moléculaire.

Sur la Figure 7 un logigramme aide à comprendre la façon dont le spectre EXAFS est calculé. Premièrement, une centaine de structures sont enregistrées en format xyz à partir de la dynamique moléculaire. Dans ces dernières, nous enregistrons la position de tous les atomes à un rayon de 6 Å autour du cation métallique. Ces structures sont prises à intervalles réguliers dans un moment choisi de la simulation. Par exemple, dans 1 ns une structure est enregistrée tous les 10 ps. Pour chaque structure un calcul est fait par le logiciel *feff*<sup>51</sup> pour obtenir le spectre EXAFS au seuil  $L_{III}$  du cation métallique (détails du formalisme dans l'Annexe 7). Ce logiciel calcule, à partir de la structure xyz, les chemins de rétrodiffusion du photoélectron pour obtenir le spectre. Finalement, la moyenne de la centaine de spectres EXAFS est faite afin d'obtenir un seul spectre. De cette manière le spectre obtenu tient compte de l'agitation thermique.

## I.3 Calcul des signaux SAXS et SANS à partir de la dynamique moléculaire

La diffusion de rayons X aux petits angles (SAXS, de l'anglais *Small-Angle X-ray Scattering*) et la diffusion de neutron aux petits angles (SANS, de l'anglais *Small-Angle Neutron Scattering*) sont des méthodes expérimentales utilisées pour caractériser l'organisation supramoléculaire des solutions. Le signal obtenu après diffusion permet de caractériser la taille des objets formés en solution, leur distribution, et éventuellement l'interaction entre ces objets. Dans le cas de la diffusion des rayons X (SAXS), le signal est produit par le contraste qui existe entre les groupements composés d'atomes lourds (souvent des atomes d'oxygène, phosphore, etc.) et les atomes légers (atomes de carbone et d'hydrogène). Il permet ainsi d'obtenir, dans une phase organique, la taille de cœur dans les agrégats par exemple (voir Figure 8). Dans le cas des neutrons, on utilise le contraste entre les atomes d'hydrogène et le

deutérium : pour la caractérisation d'agrégats de molécules extractantes en phase organique, on utilise un solvant deutéré, (ou un extractant deutéré) pour obtenir un signal dû au contraste entre les agrégats non deutérés et le solvant (ou l'inverse).

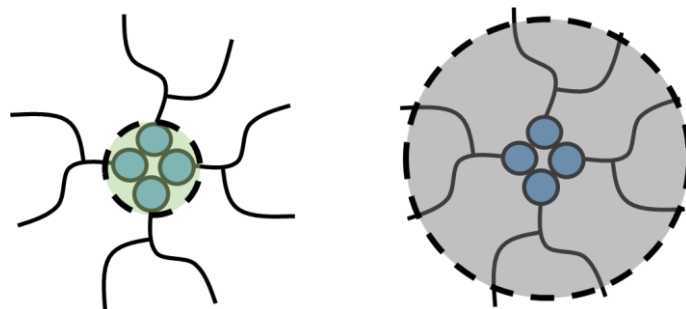


Figure 8. Représentation schématique des objets identifiés par la diffusion aux petits angles. A gauche : le cercle en pointillés permet d'observer la zone de contraste entre le cœur composé d'atomes plus lourds de l'agrégat et le reste du milieu composé d'atomes plus légers (SAXS). A droite : le cercle en pointillés permet d'observer le contraste entre l'agrégat et son milieu deutéré (SANS).

Il est possible d'obtenir des signaux SAXS et SANS à partir des trajectoires de simulation par dynamique moléculaire. Ces signaux sont liés aux fonctions de distribution radiale. En effet, le signal  $I(q)$  est donné par l'expression :

$$I(q) = \sum_{\alpha} \sum_{\beta} f_{\alpha}(q) f_{\beta}(q) \sqrt{N_{\alpha} N_{\beta}} S_{\alpha\beta}(q) \quad (7)$$

où  $N_{\alpha}$  et  $N_{\beta}$  sont les nombres d'atomes de chaque type, et  $f_{\alpha}$  et  $f_{\beta}$  sont les transformées de Fourier de la densité électronique de l'atome  $\alpha$  et  $\beta$  qui s'obtient à partir des paramètres de diffusion qui peuvent être trouvés dans les tableaux internationaux de cristallographie. Le facteur de structure  $S_{\alpha\beta}(q)$  correspond à la transformée de Fourier des fonctions de distribution radiale ( $g_{\alpha\beta}(r)$ ) calculées à partir de la simulation et est défini comme :

$$S_{\alpha\beta}(q) = \delta_{\alpha\beta} + \sqrt{\rho_{\alpha}\rho_{\beta}} \int_0^r (g(r) - 1) \frac{\sin qr}{qr} 4\pi r^2 dr \quad (8)$$

où  $\delta_{\alpha\beta}$  c'est la fonction de Dirac ( $\delta_{\alpha\alpha} = 0$  et  $\delta_{\alpha\beta} = 1$ ) et  $\rho_{\alpha,\beta}$  correspond aux densités électroniques. Une description détaillée du formalisme, ce qui n'est pas le but de cette section, peut être consultée dans la littérature.<sup>52</sup> Dans le cas du SANS, une relation peut aussi être faite avec les fonctions de distribution radiale et peut aussi être trouvée dans la littérature.<sup>52</sup> Enfin, le programme calculant ces signaux a été écrit précédemment au CEA et ICSM<sup>53</sup> Marcoule suivant ces formalismes et a été utilisé pour les signaux SAXS et SANS présentés dans cette thèse.

## Chapitre II : Développement de champs de force 12-6-4 pour les cations actinyles(V) et (VI)

## II.1 Introduction

Dans ce chapitre nous nous intéressons au développement des paramètres de champ de force pour le cation uranyle(VI) avec un formalisme de polarisation simplifié. Ce formalisme est avantageux quand on souhaite simuler de grands systèmes pendant de longs temps de simulation (interfaces solide/liquide) tout en gardant une description correcte des interactions moléculaires avec le cation métallique (bonne description de la spéciation). Pendant cette thèse, la production de longs temps de simulation, de l'ordre de la centaine de ns, a été atteinte à un prix calculatoire raisonnable grâce au développement de ce type de champ de force pour l' $\text{UO}_2^{2+}$ .

Par ailleurs, après paramétrisation du champ de force nous avons observé d'excellentes performances pour l'uranyle(VI) avec ce formalisme. Ceci nous a motivé à développer des champs de force pour les cations actinyles V et VI,  $\text{AnO}_2^{n+}$ , allant de l'uranium au plutonium. Ceci permet d'élargir les champs de recherche pour les actinides en général au-delà de ces travaux de thèse. Par exemple, les séparations sélectives et les purifications de ces éléments représentent un champ actif de recherche depuis des décennies.<sup>54</sup> Dans le cas du neptunium et du plutonium en solution aqueuse, les degrés d'oxydation +V et +VI sont d'un intérêt particulier. Dans les sols et l'eau de mer, ces états d'oxydation sont prépondérants<sup>55-57</sup> car ils ont une haute solubilité dans les solutions aqueuses. D'un point de vue expérimental, la manipulation de ces actinides demande des précautions et des dispositifs spécifiques. Il faut éviter l'irradiation et la contamination et les risques de santé associés. Ainsi, le développement des modèles de DM pour ces cations est primordial pour soutenir leur étude. Pour la suite du chapitre nous allons traiter ensemble la paramétrisation des champs de force pour l' $\text{UO}_2^{2+}$  et pour les autres cations mentionnés ( $\text{UO}_2^+$ ,  $\text{NpO}_2^+$ ,  $\text{PuO}_2^+$ ,  $\text{NpO}_2^{2+}$  et  $\text{PuO}_2^{2+}$ ).

Les performances des simulations par DM dépendent des champs de force (CFs) utilisés. Ces derniers sont composés de potentiels empiriques paramétrés avec des données expérimentales et/ou des données calculées par chimie quantique. En DM la forme commune de l'énergie potentielle est composée de contributions intramoléculaires appelées « liées » (vibration de liaisons, déformations d'angles et d'angles dièdres) et de contributions appelées « non liées ». Comme vu dans le chapitre I, Le potentiel Lennard Jones 12-6 plus électrostatique est un de plus utilisés comme potentiel non lié dû à sa simplicité.<sup>58,59</sup> Il comprend (i) un potentiel Lennard Jones 12-6 qui tient compte du principe d'exclusion de Pauli et des forces de van der Waals, et, (ii) de l'interaction électrostatique décrite par la loi de Coulomb (chaque atome ayant une charge partielle fixe). La polarisation, dont la contribution est non négligeable pour les cations métalliques, n'est souvent pas prise en compte. Quoiqu'il en soit, les CFs doivent reproduire des données thermodynamiques et structurales. L'enthalpie libre d'hydratation (usuellement appelée HFE, de l'anglais « *Hydration Free Energy* ») et la distance Ion-Oxygène de l'eau en phase aqueuse (usuellement appelée IOD, de l'anglais « *Ion-Oxygen Distance* ») sont des valeurs physiques utilisées usuellement pour paramétrer un CF et/ou évaluer ses performances.

La première valeur de HFE pour l'uranyle(VI) a été rapportée par Marcus qui l'a estimée à  $-320 \text{ kcal mol}^{-1}$ .<sup>60</sup> Plus tard, par des mesures ICR (Ion Cyclotron Resonance) *Cornehl et al.* ont estimé cette valeur à  $-406 \pm 60 \text{ kcal mol}^{-1}$ ,<sup>61</sup> ce qui est plus exothermique que la valeur de Marcus, mais l'erreur obtenue par cette méthode est trop grande pour le développement d'un CF. *Gutowski et al.* ont donné une valeur de  $-410 \pm 5 \text{ kcal mol}^{-1}$  à partir de calculs DFT en

utilisant plusieurs modèles de solvatation.<sup>62</sup> *Gibson et al.* ont estimé la valeur de l'enthalpie d'hydratation à  $-400 \pm 15$  kcal mol<sup>-1</sup> par des mesures FTICR-MS (Fourier Transform Ion Cyclotron Resonance – Mass Spectrometry).<sup>63</sup> Cette valeur peut être raffinée pour obtenir une HFE allant de  $-369$  à  $-398 \pm 15$  kcal mol<sup>-1</sup> (en fonction de l'entropie d'hydratation et de l'enthalpie absolue du proton aqueux considérées).<sup>60,63-67</sup> Ces études suggèrent que cette valeur est plus proche de  $-400$  kcal mol<sup>-1</sup> que de la valeur initiale donnée par Marcus ( $-320$  kcal mol<sup>-1</sup>).<sup>68,69</sup> L'enthalpie de solvatation pour les autres cations actinyle  $AnO_2^{n+}$  ( $An = U, Np$  et  $Pu, n = 1, 2$ ) a également été déterminée par *Gibson et al.*<sup>63</sup> Dans la série des cations actinyle(VI), toutes les HFEs sont proches de  $-400$  kcal mol<sup>-1</sup> et ne sont pas distinguables dans la série des  $An(VI)$  à cause de l'erreur expérimentale. Dans la série des cations actinyle(V), toutes les valeurs sont autour de  $-175$  kcal mol<sup>-1</sup> et ne peuvent pas non plus être différenciées entre elles. *Shamov et al.* ont estimé ces valeurs par des calculs DFT et ont trouvé des résultats similaires (proches de  $-410$  kcal mol<sup>-1</sup> pour la série  $AnO_2^{2+}$  et proches de  $-170$  kcal mol<sup>-1</sup> pour la série  $AnO_2^+$ ).<sup>70</sup> Les études mentionnées suggèrent que toutes les HFEs sont très similaires dans chaque série. Les distances Ion-oxygène, IODs, entre les cations actinyle et les atomes d'oxygène des molécules d'eau dans la première sphère de coordination ont été mesurées expérimentalement dans des milieux faiblement complexants (milieux acides chlorhydrique ou perchlorique dilués). Pour la série  $AnO_2^{2+}$ , les valeurs sont proches de  $2,42$  Å avec des différences très faibles ( $10^{-2}$  Å) entre les cations.<sup>18,71-75</sup> Dans le cas de la série  $AnO_2^+$ , les valeurs mesurées sont proches de  $2,50$  Å et  $2,47$  Å, respectivement pour  $NpO_2^+$  et  $PuO_2^+$ .<sup>74-80</sup> Dû à l'instabilité de l'uranium(V), il n'y a pas de valeur expérimentale d'IOD pour  $UO_2^+$ .

Pour le cation uranyle(VI), plusieurs champs de force ont été développés dans les dernières décennies. Le premier développement de CF pour  $UO_2^{2+}$ , le modèle GW, a été fait au début des années 90.<sup>15,16</sup> Il a été paramétré en utilisant les données expérimentales disponibles à l'époque, comme la distance intramoléculaire (U=O), l'angle (O=U=O) et la valeur de la HFE  $-320$  kcal mol<sup>-1</sup> de Marcus. En solution aqueuse, le modèle GW reproduit une HFE proche de celle de Marcus et une IOD de  $2,50$  Å. Ce modèle ne reproduit pas avec justesse l'IOD ( $2,42$  Å) et la HFE est hors de l'intervalle des dernières valeurs expérimentales (autour de  $-400$  kcal mol<sup>-1</sup>). Récemment, deux modèles de CFs polarisables basés sur le modèle GW ont été développés en utilisant un potentiel non additif.<sup>18,81</sup> L'IOD a été amélioré à  $2,43$  Å, ce qui est en accord avec les valeurs obtenues par EXAFS, mais la HFE n'a pas été calculée en raison des difficultés associées à réaliser des intégrations thermodynamiques avec des contributions non additives. De plus, ce type de modèle polarisable est coûteux en ressources computationnelles puisque les dipôles sont calculés à chaque pas par une méthode auto-cohérente. *Rai et al.* ont développé un CF non polarisable pour  $UO_2^{2+}$  dérivé de calculs *ab initio* pour plusieurs modèles d'eau.<sup>65</sup> La HFE et l'IOD rapportés sont respectivement de  $-334$  kcal mol<sup>-1</sup> et de  $2,45$  Å, ce qui n'est pas non plus en très bon accord avec les valeurs expérimentales mentionnées. *Kirisit et al.* ont proposé un CF non polarisable, basé sur le modèle GW, capable de reproduire une HFE de  $-377$  kcal mol<sup>-1</sup> et une IOD de  $2,40$  Å. Ceci a été fait en utilisant un jeu de charges partielles de  $3,50 e$  pour l'atome d'uranium et  $-0,75 e$  pour les atomes d'oxygène « yles » et en modifiant légèrement les paramètres 12-6 du modèle GW.<sup>35</sup> Même si les valeurs obtenues sont améliorées, il en résulte la formation de liaisons apicales (liaisons hydrogène entre les molécules d'eau de la solution et les atomes d'oxygène « yles » du cation) en désaccord avec plusieurs études montrant que ce type d'interactions ne sont pas présentes pour l'uranium(VI).<sup>29-31</sup>

En comparaison avec des cations mononucléaires, où la charge est prise comme un nombre entier égal à l'état d'oxydation, pour les cations actinyle des charges partielles doivent être déterminées pour l'atome d'actinide et les atomes d'oxygène « yles ». *Guilbaud et Wipff* ont testé différents jeux de valeurs et ont conclu que 2,50 *e* et -0,25 *e* respectivement pour l'atome d'actinide et les atomes d'oxygène étaient le meilleur compromis.<sup>15</sup> *Rai et al.* et *Pomogaev et al.* ont trouvé le même jeu de charges avec des calculs de charges Merz-Kollmann.<sup>34,65,82</sup> *Das et al.* ont étudié les effets des charges partielles sur les performances du CF de l' $\text{UO}_2^{2+}$  (coefficient de diffusion, interactions dans la région apicale, entre autres) et ont montré que les meilleures performances étaient obtenues avec le modèle GW.<sup>23</sup> Dans l'étude thermodynamique de *Gibson et al.* les auteurs ont comparé les enthalpies d'hydratation des cations  $\text{AnO}_2^{2+}$  avec celles des cations  $\text{An}^{2+}$  et ont remarqué que pour ces derniers les valeurs étaient systématiquement moins exothermiques. Ils ont conclu que la charge effective sur le centre métallique serait plus grande que 2,00 *e* dans les cations  $\text{AnO}_2^{2+}$ . Ils ont aussi noté que la décroissance d'enthalpie de solvation allant de  $\text{AnO}_2^{2+}$  à  $\text{AnO}_2^+$  était plus petite que celle généralement observée allant de cations 2+ à 1+. Ils ont conclu que ceci serait dû à un effet inductif accepteur des atomes d'oxygène « yles » plus grand dans les An(V), cela conduit à une charge effective plus grande sur le centre métallique (par rapport à la charge du cation) que pour les An(VI). Il est intéressant que la charge partielle estimée par *Pomogaev et al.* pour la série des  $\text{AnO}_2^+$  est autour de 2,00 *e*, ce qui est en accord avec l'hypothèse énoncée par *Gibson et al.*<sup>34</sup>

Concernant la série U, Np et Pu, *Pomogaev et al.* ont proposé aussi une série de CFs pour les  $\text{AnO}_2^{n+}$  ( $n=1,2$ ) allant de l'U au Am.<sup>34</sup> Ces CFs ont été paramétrés pour reproduire des surfaces d'énergie potentielle calculées par des méthodes DFT au niveau de théorie B3LYP. Puisque les auteurs ont utilisé les mêmes paramètres de Lennard-Jones 12-6 pour tous les cations actinyle, l'ajustement consistait à trouver les charges partielles dans chaque actinyle et les paramètres intramoléculaires. Pour les séries  $\text{AnO}_2^{2+}$  et  $\text{AnO}_2^+$ , les valeurs de HFE sont proches respectivement de -330 kcal mol<sup>-1</sup> et de -120 kcal mol<sup>-1</sup>, ce qui est moins exothermique que les études précédemment mentionnées.<sup>63,70</sup> Les valeurs d'IOD sont respectivement proches de 2,46 Å et de 2,54 Å pour les actinides +VI et +V, ce qui surestime les résultats obtenus par spectroscopie EXAFS.<sup>18,71-79</sup>

Aucun des CFs classiques de type 12-6 ne reproduit simultanément les valeurs de HFE et d'IOD de façon juste. De plus, quelques études montrent que pour des cations métalliques chargés il n'est pas possible de reproduire simultanément des propriétés thermodynamiques et structurales en utilisant ce type de modèle de CF, c'est-à-dire, sans prendre en compte l'effet de polarisation.<sup>38,83</sup> Différentes méthodes ont été développées afin d'inclure les effets de polarisation dans les modèles de CFs classiques.<sup>84-91</sup> Quelle que soit la méthode utilisée, l'addition de la polarisation est coûteuse, ce qui limite la production de longs temps de simulation.<sup>92</sup> Récemment, Li et Merz ont proposé d'ajouter un terme attractif,  $C_4$ , au potentiel pour prendre en compte l'effet du dipôle induit.<sup>83</sup> Ils ont paramétré une grande variété de cations métalliques allant de +1 à +4, y compris des actinides comme le  $\text{Pu}^{4+}$  et l' $\text{U}^{4+}$ , en utilisant comme données cibles les HFEs et les IODs.<sup>93-97</sup> Ces potentiels appelés « 12-6-4 » ont montré une capacité à reproduire avec justesse des valeurs thermodynamiques et structurales.<sup>98-103</sup> D'un point de vue technique, l'addition du terme  $C_4$  est simple et le coût computationnel est quasi négligeable : c'est un terme additif à 2 corps comme dans le potentiel de Lennard-Jones. Dans ce chapitre, nous allons présenter le développement de CFs pour la série des cations actinyle V et VI, de l'U au Pu, en utilisant un potentiel non lié de type

12-6-4. A notre connaissance, ceci est le premier développement de paramètres pour des cations moléculaires qui utilisent ce formalisme. La performance de nouveaux CFs 12-6-4 pour les cations  $AnO_2^{n+}$  sera évaluée en effectuant des simulations de solutions aqueuses contenant des ions carbonates et en comparant nos résultats aux données expérimentales. Les espèces actinyle-carbonate joue un rôle essentiel dans la migration des actinides.<sup>104-107</sup> Leur rôle est important dans l'extraction d'uranium(VI) à partir d'eau de mer, ce qui suscite un intérêt croissant depuis quelques décennies. Les ions carbonates sont en haute concentration dans l'eau de mer et joue un rôle prépondérant dans la chimie de l'uranium dans ces milieux.<sup>108-111</sup> De plus, il s'agit là d'un des rares systèmes d'actinides où il est possible de trouver des caractérisations structurales pour les séries actinyle(V) et actinyle(VI) allant de l'U au Pu.<sup>107,112-118</sup> A la fin de ce chapitre, le milieu sulfate, important pour le sujet de cette thèse, sera aussi testé pour l'uranyle(VI).

## II.2. Développement des paramètres des champs de force

Le développement des paramètres pour les champs de force d'actinyle V+ et VI+ est décrit dans cette section. Le potentiel de Lennard Jones 12-6 communément utilisé dans la dynamique moléculaire a été modifié avec un paramètre décroissant en  $r^{-4}$  pour tenir compte du dipôle induit.<sup>38</sup> Il faut noter qu'il ne s'agissait pas d'ajouter ce nouveau paramètre à un potentiel 12-6 dont les paramètres existent déjà pour les cations actinyle, mais de déterminer tous les paramètres du potentiel non lié. Le développement a été réalisé suivant un protocole décrit dans la littérature que nous avons adapté aux cations moléculaires.<sup>95</sup> Dans les deux sous-sections suivantes nous allons détailler : i) la détermination des grandeurs HFE et IOD par dynamique moléculaire, ii) Le potentiel 12-6-4 et la détermination des paramètres et iii) le développement des paramètres pour les actinyles V et VI.

### II.2.1 Détermination de la HFE et de l'IOD par simulation

Les valeurs de HFE ont été calculées en utilisant le module *pmemd.cuda* (AMBER20)<sup>40,119,120</sup> avec une procédure décrite dans la littérature.<sup>95</sup> Il s'agit d'une intégration thermodynamique avec des transformations en deux étapes pour calculer séparément  $\Delta G_{vdW}$  et  $\Delta G_{Elec}$  (cf. Chapitre I). Le cycle thermodynamique pour déterminer les valeurs de HFE est montré sur la Figure 9. Ce dernier estime l'énergie d'hydratation en mesurant la variation d'enthalpie libre en faisant passer le cation actinyle du vide à la phase aqueuse. Les étapes qui requièrent des calculs étant l'apparition du cation neutre dans la phase aqueuse ( $-\Delta G_{vdW}$ ) et l'apparition des charges partielles au sein du cation ( $-\Delta G_{Elec}$ ). Les potentiels de type « smooth step softcore » ont été utilisés pour éviter le phénomène appelé « end-point catastrophe » lors de l'obtention de  $\Delta G_{vdW}$ .<sup>121</sup> Trois et sept fenêtres de  $\lambda$  ont été utilisées respectivement pour l'obtention de  $-\Delta G_{vdW}$  et  $-\Delta G_{Elec}$ . La méthode par quadrature gaussienne a été utilisée pour déterminer l'intégrale (cf. Chapitre I).

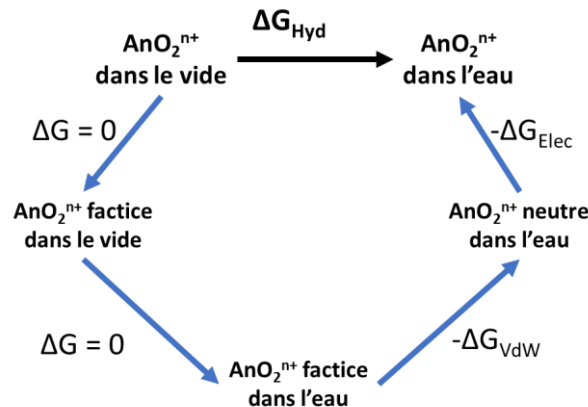


Figure 9. Représentation schématique du cycle thermodynamique utilisé pour calculer l'enthalpie libre d'hydratation des cations actinyles.

Les simulations pour la détermination de  $-\Delta G_{VdW}$  sont préparées comme suit :

- 1) Une boîte d'eau est construite avec mille molécules d'eau et le cation actinyle en question. Le système est équilibré en pression et température (1 atm et 300 K).
- 2) Les charges partielles du cation actinyle sont mises à zéro et son potentiel LJ 12-6 est couplé au facteur  $\lambda$ . Le système est rééquilibré en pression et en température pendant 1 ns avec une valeur de couplage  $\lambda = 0,1127$ .
- 3) La boîte de simulation obtenue est reprise pour trois nouvelles simulations dans l'ensemble NVT à 300 K pour 300 ps. Chaque simulation a un facteur de couplage différent ( $\lambda = 0,1127 ; 0,5 ; 0,88729$ ). Les valeurs  $dV/d\lambda$  sont enregistrées toutes les 0,5 ps et seulement les dernières 200 ps sont prises en compte pour le calcul de la valeur moyenne  $dV/d\lambda$ .

Concernant les simulations pour la détermination de  $-\Delta G_{Elec}$  :

- 1) Une boîte d'eau est construite avec mille molécules d'eau et le cation actinyle en question. Le système est équilibré en pression et température (1 atm et 300 K).
- 2) La boîte équilibrée précédemment est reprise. L'interaction coulombienne et le paramètre  $C_4$  sont couplés au facteur  $\lambda$ . Le système est rééquilibré en pression et en température pendant 1 ns avec une valeur de couplage  $\lambda = 0,02544$  (Ce qui correspond à une atténuation des charges partielles sur le cation actinyle).
- 3) La boîte de simulation obtenue est reprise pour sept nouvelles simulations dans l'ensemble NVT à 300 K pour 300 ps. Chaque simulation a un facteur de couplage différent ( $\lambda = 0,02544 ; 0,12923 ; 0,29707 ; 0,5 ; 0,70292 ; 0,87076 ; 0,97455$ ). Les valeurs  $dV/d\lambda$  sont enregistrées toutes les 0,5 ps et seulement les dernières 200 ps sont prises en compte pour le calcul de la valeur moyenne  $dV/d\lambda$ .

Afin d'obtenir la valeur de l'IOD avec précision, le cation actinyle est placé dans une boîte d'eau contenant mille molécules d'eau. Une fois la boîte équilibrée en pression et en température, 300 ps de dynamique sont produites en enregistrant tous les 0,05 ps. Ceci permet d'avoir 6000 pas de dynamique pour calculer la RDF entre le centre métallique et les atomes d'oxygène en première sphère avec une résolution de 0,005 Å. Le maximum du pic est pris comme IOD.



## II.2.2 Potentiel 12-6-4 et méthode de détermination du paramètre $C_4$

Avant de présenter la description du développement des paramètres des actinyles(V) et (VI), il est nécessaire de poser quelques bases sur le potentiel et la détermination des paramètres. Le potentiel 12-6-4 entre un atome  $i$  et  $j$  est donné par l'expression :

$$U_{ij}(r_{ij}) = \frac{e^2 q_i q_j}{r_{ij}} - \frac{C_4^{ij}}{r_{ij}^4} + \varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left( \frac{R_{min,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (9)$$

où  $C_4$  est un terme attractif ajouté au potentiel de Lennard Jones 12-6 pour prendre en compte les effets de polarisation entre les atomes  $i$  et  $j$ ,  $r_{ij}$  est la distance entre les atomes  $i$  et  $j$ , et  $q$  sont les charges atomiques partielles.  $R_{min,ij}$  et  $\varepsilon_{ij}$ , qui sont les paramètres du potentiel Lennard Jones sont déterminés par la règle de mélange de Lorentz-Berthelot :

$$R_{min,ij} = \frac{R_{min,i}}{2} + \frac{R_{min,j}}{2} \quad (10)$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \times \varepsilon_j} \quad (11)$$

Les paramètres à déterminer ici sont alors  $R_{min}/2$ ,  $\varepsilon$  et  $C_4$ . Ce dernier tient compte de l'effet de polarisation entre le cation actinyle et les molécules d'eau. Dans ce travail, le paramètre  $C_4$  est ajouté à toutes les paires d'atomes contenant l'atome actinide. Pour toutes les paires d'atomes qui ne contiennent pas le cation actinide, l'interaction non liée est faite par le potentiel de Lennard Jones 12-6 classique. Comme proposé par *Li et al.*, les variables  $R_{min}/2$  et  $\varepsilon$  sont corrélées par la courbe des gaz nobles.<sup>83</sup> Cette dernière a été obtenue en ajustant une courbe pour décrire la relation entre  $\varepsilon$  (la profondeur du puit d'interaction du potentiel LJ) et  $R_{min}/2$  ( $R_{min}$  étant la position du puit) à partir de données expérimentales. Ainsi, un sens physique est maintenu pour ce couple de paramètres et le problème est réduit à deux variables :  $R_{min}/2$  et  $C_4$ . Suivant l'approche de Li et Merz, deux fonctions sont construites, ce qui permet de faire un scan des valeurs de HFE et les IOD en fonction de  $R_{min}/2$  et  $C_4$  :

$$HFE = f(R_{min}/2, C_4) \quad (12)$$

$$IOD = f(R_{min}/2, C_4) \quad (13)$$

En fixant la valeur de HFE à une valeur cible pour (12) et une valeur cible d'IOD pour (5), on obtient deux droites dont l'intersection donne un point de coordonnées  $[R_{min}/2, C_4]_{HFE, IOD}$  (Voir Figure 10) où les paramètres  $R_{min}/2$  et  $C_4$  reproduisent au même temps les deux valeurs cibles. Il s'agit d'une résolution numérique d'un système de deux équations à deux dimensions. Ces valeurs sont la première estimation des paramètres. En raison d'erreurs intrinsèques accompagnant la paramétrisation (erreurs de régression polynomiale, erreurs de calcul statistique HFE, précision des IODs), dans certains cas, la première estimation des paramètres pourrait conduire à une valeur IOD très légèrement différente de l'IOD cible (moins de 0,02 Å de différence). Dans ce cas, le couple  $[R_{min}/2, \varepsilon]$  a été très légèrement modifié (toujours en suivant la courbe de gaz nobles) pour atteindre la valeur IOD cible. Les valeurs HFE ont toujours été bien reproduites par rapport aux valeurs cibles. Afin de transférer à d'autres types d'atomes le paramètre  $C_4$  obtenu, qui correspond au dipôle induit entre l'atome

d'oxygène d'une molécule d'eau et le cation actinyle, une règle de combinaison basée sur l'expression théorique du terme  $C_4$  (eq.(14)),<sup>122</sup> a été proposée par Li et Merz<sup>38</sup> (eq.(15)).

$$C_4 \approx -\frac{1}{2} \alpha \left( \frac{q}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \right)^2 \cos \theta \quad (14)$$

$$C_4(\text{atom type}) = \frac{C_4(\text{H}_2\text{O})}{\alpha(\text{H}_2\text{O})} \times \alpha(\text{atom type}) \quad (15)$$

Où  $q$  est la charge du centre métallique,  $\alpha$  est la polarisabilité de l'atome,  $\epsilon_0$  est la permittivité du vide,  $\epsilon_r$  est la permittivité relative du milieu et  $\theta$  est l'angle entre le centre du dipôle induit par la charge et la direction du dipôle induit ( $\cos\theta = 1$  correspond au dipôle de l'eau pointant en direction du cation). Cette règle de combinaison a déjà montré de bons résultats de transférabilité pour divers systèmes (protéines, solutions ioniques et systèmes ADN).<sup>38,93,94,123</sup> Les polarisabilités atomiques calculées par *Parmar et al.*<sup>124</sup> pour les cations actinyle U, Np et Pu peuvent être utilisées avec cette règle de combinaison afin d'effectuer des simulations par DM de ces cations actinyle. Les valeurs converties en  $\text{\AA}^3$  sont reportées dans le Tableau 1.

Tableau 1. Polarités atomiques (en  $\text{\AA}^3$ ) déterminées par *Parmar et al.*<sup>124</sup> pour les cations An(V) et (VI).

	An(V)	An(VI)
U	0,914	0,749
Np	0,890	0,734
Pu	0,850	0,710

### II.2.3 Détermination des paramètres du potentiel 12-6-4 pour les actinyles(V) et (VI)

Les cations actinyle  $\text{AnO}_2^+$  et  $\text{AnO}_2^{2+}$  sont des cations moléculaires avec un transfert de charge important entre les actinides et les atomes d'oxygène trans-dioxo. Les charges partielles atomiques doivent être déterminées pour les séries actinyles(V) et (VI). Dans ce travail, les charges partielles ont été tirées des travaux de *Pomogaev et al.* dans lesquels les auteurs ont effectué des calculs Merz-Kollmann pour U(VI) et ont dérivé d'autres charges partielles en ajustant les surfaces d'énergie potentielle obtenues à l'aide de la DFT.<sup>34</sup> Il est à noter que ces charges partielles évoluent peu dans chacune des séries des actinyles(V) et (VI) (variations inférieures à  $4.10^{-2} e$ ). Les structures intramoléculaires le long d'une série sont également très similaires. De U à Pu, la longueur de la liaison dioxo diminue, mais les différences sont inférieures à 0,10  $\text{\AA}$  dans les séries des An(VI) et (V), et l'angle O=U=O reste très proche de 179° dans tous les cas.<sup>18,71-73,76-79</sup> Les valeurs IOD et HFE ne sont pas significativement modifiées par des variations aussi faibles des paramètres intramoléculaires ou des charges atomiques partielles.

Compte tenu de cela, seules deux séries de *scanning* HFE/IOD ont été réalisées, une pour les cations  $\text{AnO}_2^{2+}$  et une pour les cations  $\text{AnO}_2^+$ . Les deux scans ont été effectués en

utilisant les charges partielles et les paramètres intramoléculaires de l'uranyle(VI) et du neptunyle(V), respectivement. Comme les charges partielles, les paramètres intramoléculaires sont issus de l'étude de *Pomogaev et al.*<sup>34</sup> Ces dernières ont également été déterminées en ajustant les surfaces d'énergie potentielle obtenues à l'aide des méthodes DFT. Les constantes de force  $k_{eq}$  An-O résultantes pour les liaisons dioxo sont en bon accord avec les valeurs qui peuvent être obtenues en appliquant la loi de Hooke à la fréquence infrarouge d'étirement An-O. Cette approximation a permis de construire un premier jeu de paramètres, pour chaque cation actinyle, qui satisfait les valeurs structurales et thermodynamiques.

La variable  $R_{min}/2$  a été balayée en passant de 1,6 à 2,1 Å par pas de 0,1 Å pour les deux séries An(V) et An(VI). Quatre valeurs différentes de  $C_4$  ont été utilisées ; de 125 kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>4</sup> à 500 kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>4</sup> par pas de 125 kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>4</sup> pour la série An(VI), et de 50 kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>4</sup> à 200 kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>4</sup> par pas de 50 kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>4</sup> pour la série An(V). Cela a permis de construire deux fonctions pour chaque état d'oxydation des cations actinyle (voir Figure 10).

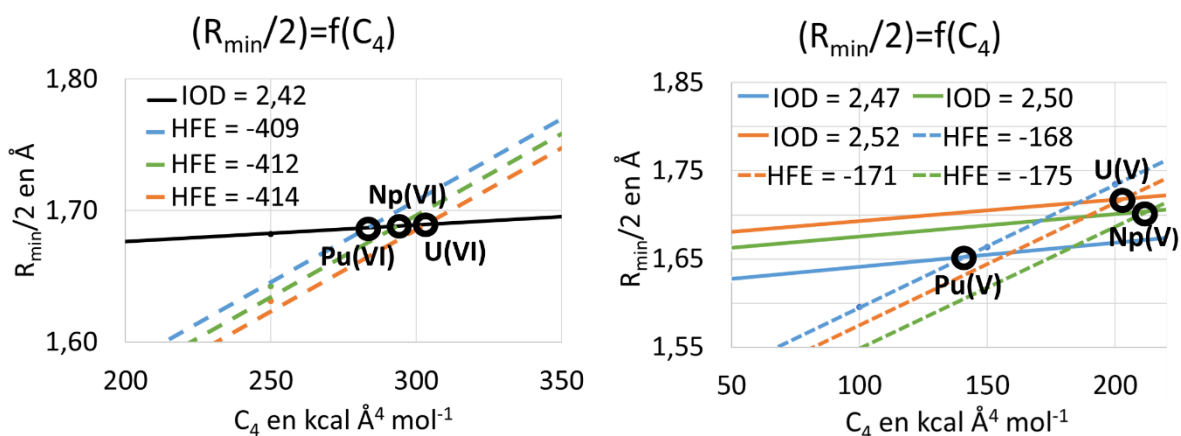


Figure 10. Courbes obtenues en fixant les valeurs HFE et IOD aux valeurs cibles. Les valeurs IOD sont en Å. Les valeurs HFE sont en kcal mol<sup>-1</sup>. A gauche : cations actinyle(VI). A droite : cations actinyle(V). Les cercles noirs indiquent la première estimation des paramètres (l'intersection des courbes IOD et HFE) pour chaque cation actinyle.

Les valeurs cibles IOD pour la détermination des paramètres  $R_{min}/2$  et  $C_4$  ont été extraites des mesures EXAFS en solution aqueuse d'acide perchlorique dilué. De manière surprenante, l'IOD ne varie pas dans la série An(VI) dans les limites des incertitudes expérimentales, avec des valeurs EXAFS comprises entre 2,41 et 2,42 Å<sup>18,71-73</sup> pour UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup>. La valeur IOD cible a donc été fixée à 2,42 Å pour toute la série An(VI). Pour la série actinyle(V), les données cibles IOD ont également été tirées des résultats EXAFS pour NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> (IOD = 2,50 Å) et pour PuO<sub>2</sub><sup>+</sup> (IOD = 2,47 Å).<sup>76-79</sup> Malheureusement, il n'y a pas de données pour UO<sub>2</sub><sup>+</sup> en raison de son instabilité en phase aqueuse. *Shamov et al.*<sup>70</sup> ont effectué des calculs DFT pour les cations actinyle U(V) et U(VI) avec 5 molécules d'eau dans leur première sphère de coordination et 12 molécules d'eau dans leur deuxième sphère de coordination, avec le modèle de solvatation COSMO pour prendre en compte l'hydratation à plus grande distance. Ces calculs étant en très bon accord avec les données EXAFS pour l'IOD du cation uranyle(VI) (2,41 Å), l'IOD cible pour l'uranyle(V) a été fixée à partir de ces calculs DFT : IOD = 2,52 Å. Comme indiqué dans l'introduction, il n'y a pas de série homogène de HFE à partir de données expérimentales pour les deux séries des An(V) et (VI), et les erreurs expérimentales sont importantes le long d'une série. Par conséquent, nous avons utilisé

comme valeurs cibles les HFE calculées par *Shamov et al.*<sup>70</sup> qui utilisent les mêmes calculs DFT pour les séries actinyle(V) et (VI). Ces valeurs HFE sont cohérentes avec les dernières valeurs expérimentales et avec le HFE calculé par *Pomogaev et al.*<sup>34</sup> Les paramètres de champ de force obtenus à l'aide de cette procédure sont listés dans le *Tableau 2*.

*Tableau 2. Champs de force 12-6-4 pour les cations actinyles V et VI.*

	$d_{\text{eq An-O}}^a$	$k_{\text{An-O}}^b$	$K_{\alpha}^c$	$q_{\text{An}}^d$	$q_{\text{O}}^d$	$R_{\text{min,An}}/2^a$	$\epsilon_{\text{An}}^e$	$C_{4,\text{An}}^f$
<b>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></b>	1,75	300	100	2,500	-0,250	1,716	0,12404969	303,3
<b>NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup></b>	1,73	285	113	2,520	-0,260	1,715	0,12326761	293,3
<b>PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup></b>	1,70	285	288	2,470	-0,235	1,714	0,12248422	283,4
<b>UO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	1,81	246	107	2,080	-0,540	1,726	0,13042485	202,1
<b>NpO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	1,75	248	189	2,080	-0,540	1,712	0,12170444	212,8
<b>PuO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	1,74	252	269	2,040	-0,520	1,661	0,09197390	141,4

<sup>a</sup> Distance d'équilibre An-O en Å. <sup>b</sup> Constante de force de la liaison An-O en kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>-2</sup>. <sup>c</sup> Constante de force angulaire O-An-O en kcal mol<sup>-1</sup> rad<sup>-2</sup>. <sup>d</sup> Charges partielles en unité élémentaire (e). <sup>e</sup> en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>f</sup> en kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>4</sup>

Le paramètre C<sub>4</sub> (voir Tableau 2) qui rend compte des effets de polarisation induits par le cation sur les molécules d'eau environnantes est très différent pour les deux séries : les cations An(V) les moins chargés polarisent moins les molécules d'eau environnantes que les cations An(VI). Le paramètre C<sub>4</sub> diminue légèrement de U(VI) à Pu(VI) indiquant que les effets de polarisation sont plus importants avec le cation uranyle(VI). Le couple [R<sub>min</sub>/2,ε] diminue également suivant la même tendance indiquant que les rayons ioniques diminuent légèrement de U(VI) à Pu(VI). Dans la série An(V), le cation neptunyle(V) a le terme C<sub>4</sub> le plus élevé, mais un couple [R<sub>min</sub>/2,ε] plus faible que l'uranyle(V). Étonnamment, le plutonyle(V) a un terme C<sub>4</sub> beaucoup plus faible et un petit couple [R<sub>min</sub>/2,ε]. La variation des paramètres intramoléculaires est prononcée le long des deux séries, en particulier pour les longueurs de liaison « yl » (d<sub>eq An-O</sub>). Cela est cohérent avec le fait qu'il existe un transfert de charge important entre l'atome d'actinide et les atomes d'oxygène axiaux, qui augmente de U à Pu dans les deux séries. Il faut ajouter que nous avons étendu la paramétrisation du modèle d'eau TIP3P initiale à trois autres modèles d'eau : SPC/E,<sup>125</sup> OPC3,<sup>126</sup> et TIP4Pew<sup>127</sup> (Tableau 3 à Tableau 5) atteignant les mêmes valeurs cibles IOD et HFE. Dans ce qui suit, seuls les résultats avec le modèle TIP3P sont détaillés, mais des résultats similaires ont été obtenus pour chaque modèle d'eau.

Tableau 3. Paramètres non liés du potentiel 12-6-4 pour le modèle d'eau SPC/E.

Cation actinyle	$R_{\min}/2^a$	$\epsilon^b$	$C_4^c$
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,707	0,118473431	261
NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,706	0,117863464	251
PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,705	0,117255172	245
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,722	0,127821910	161
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,708	0,119085071	182
PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,660	0,091658972	140

<sup>a</sup> Distance d'équilibre An-O en Å. <sup>b</sup> en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> en kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>4</sup>

Tableau 4. Paramètres non liés du potentiel 12-6-4 pour le modèle d'eau OPC3.

Actinyl cation	$R_{\min}/2^a$	$\epsilon^b$	$C_4^c$
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,693	0,106019803	242
NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,692	0,105445610	233
PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,691	0,104873149	227
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,714	0,122789867	150
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,693	0,110087437	167
PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,650	0,086454011	118

<sup>a</sup> Distance d'équilibre An-O en Å. <sup>b</sup> en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> en kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>4</sup>

Tableau 5. Paramètres non liés du potentiel 12-6-4 pour le modèle d'eau TIP4Pew.

Actinyl cation	$R_{\min}/2^a$	$\epsilon^b$	$C_4^c$
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,686	0,106019803	232
NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,685	0,105445610	224
PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	1,684	0,104873149	217
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,708	0,119085071	140
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,684	0,104873149	163
PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	1,640	0,081428075	121

<sup>a</sup> Distance d'équilibre An-O en Å. <sup>b</sup> en kcal mol<sup>-1</sup>. <sup>c</sup> en kcal mol<sup>-1</sup> Å<sup>4</sup>

### II.3 Performances des champs de force

Les performances des CFs 12-6-4 développés ont ensuite été évaluées. D'abord, les tests en phase aqueuse pure ont été réalisés pour confirmer la bonne reproduction des valeurs cibles utilisées pour le développement. Ces champs de force ont été développés pour reproduire des propriétés dans l'eau pure, ce qui, *a priori*, n'est pas très intéressant pour l'étude de la spéciation en milieux complexes. C'est pour cela, que dans un deuxième temps,

nous avons testé la transférabilité en milieu carbonate en utilisant la règle de mélange présentée précédemment (Eq. (15)) et qui a déjà montré des performances remarquables dans la littérature.<sup>98-103</sup> Ensuite, nous avons effectué des simulations de solutions de sel de nitrate d'uranyle(VI), de chlorure d'uranyle(VI) et de sulfate d'uranyle(VI) pour appréhender les performances de ces systèmes en phase aqueuse.

### II.3.1 En phase aqueuse pure

Pour chaque série d'ions actinyle, des fonctions de distribution radiale (RDF) ont été calculées pour déterminer l'IOD et le nombre de coordination dans le plan équatorial du cation actinyle. Dans tous les cas les cations An(VI) et (V) sont liés à 5 molécules d'eau dans leur plan équatorial. Les IOD (An-O<sub>H2O</sub>) sont données dans le Tableau 6 sur tous les CFs 12-6-4 développés ici. Les longueurs de liaison An-O<sub>yl</sub> dans l'eau sont données dans le Tableau 7 et sont légèrement supérieures aux valeurs en phase gaz ( $d_{\text{eq}}$  An-O<sub>yl</sub> données dans le Tableau 1) en raison de l'impact de la phase aqueuse. Pour la série An(VI), les distances de liaison avec les molécules d'eau dans le plan équatorial sont similaires pour tous les AnO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, soit  $2,42 \pm 0,01$  Å, en accord avec les résultats expérimentaux. Pour la série An(V), les IOD sont également bien reproduites avec respectivement  $2,50$  et  $2,47 \pm 0,01$  Å pour NpO<sub>2</sub><sup>+</sup> et PuO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Pour UO<sub>2</sub><sup>+</sup>, la valeur ( $2,52 \pm 0,01$  Å) est en bon accord avec l'IOD obtenu par Shamov *et al.*<sup>70</sup> (notre valeur cible) par calculs DFT pour l'uranyle(V).

Tableau 6. Distances An-O<sub>H2O</sub> de la première sphère d'hydratation (Å) obtenues à partir de simulations par DM et à partir d'expériences EXAFS en milieux faiblement complexants.

IOD	CFs 12-6-4 <sup>a</sup>	EXAFS	CFs 12-6	CF polarisable
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2,42(1)	2,41(1) <sup>71,72</sup>	2,46(1) <sup>34</sup>	2,43(1) <sup>18</sup>
		2,42(1) <sup>18,73</sup>	2,50(1) <sup>16</sup>	
NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2,42(1)	2,41(1) <sup>74,77</sup>	2,46(1) <sup>34</sup>	
PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	2,42(1)	2,41(1) <sup>74</sup>	2,46(1) <sup>34</sup>	
		2,42(1) <sup>77</sup>		
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,52(1)		2,54(1) <sup>34</sup>	
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,50(1)	2,49(1) <sup>77</sup>	2,54(1) <sup>34</sup>	
		2,50(1) <sup>72</sup>		
		2,51(1) <sup>76</sup>		
		2,52(1) <sup>78</sup>		
PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	2,47(1)	2,47(1) <sup>76,80</sup>	2,56(1) <sup>34</sup>	
		2,48(1) <sup>75</sup>		

<sup>a</sup> Ce travail.

Tableau 7. Longueurs de liaison An-O<sub>yl</sub> (en Å) obtenues à partir de simulations par DM. Comparaison avec la littérature et les données EXAFS expérimentales mesurées en milieux faiblement complexants.

An-O <sub>yl</sub>	CFs 12-6-4 <sup>a</sup>	EXAFS	CFs 12-6	CF polarisable
<b>UO<sub>2</sub><sup>2+</sup></b>	1,78(1)	1,76(1) <sup>71, 72</sup>	1,78(1) <sup>16,34</sup>	1,78(1) <sup>18</sup>
		1,77(1) <sup>18,73</sup>		
<b>NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup></b>	1,76(1)	1,75(1) <sup>74</sup>	1,74(1) <sup>34</sup>	
		1,76(1) <sup>77</sup>		
<b>PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup></b>	1,73(1)	1,74(1) <sup>71</sup>	1,72(1) <sup>34</sup>	
		1,76(1) <sup>75</sup>		
<b>UO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	1,86(1)		1,83(1) <sup>34</sup>	
<b>NpO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	1,81(1)	1,85(1) <sup>72</sup>	1,80(1) <sup>34</sup>	
		1,83(1) <sup>76</sup>		
		1,84(1) <sup>77</sup>		
		1,83(1) <sup>78</sup>		
<b>PuO<sub>2</sub><sup>+</sup></b>	1,80(1)	1,81(1) <sup>76,80</sup>	1,77(1) <sup>34</sup>	
		1,82(1) <sup>75</sup>		

<sup>a</sup>Ce travail.

Pour les deux séries d'ions actinyle, les CFs non polarisables 12-6 surestiment les valeurs d'IOD, avec une surestimation plus importante pour les cations les plus chargés (c'est-à-dire les cations An(VI)). Dans le cas particulier de l'uranyle, un CF polarisable dans la littérature capable de reproduire les IOD mesurées expérimentalement a également été développé.<sup>18</sup> Dans ce dernier, les dipôles sont calculés à chaque pas de temps par une méthode auto-cohérente. Un tel modèle polarisable est physiquement plus satisfaisant : le modèle 12-6-4 utilisé ici ne prend en compte que les effets de polarisation provenant du cation et non les effets de polarisation entre les molécules d'eau elles-mêmes. Néanmoins, à notre connaissance, il n'y a actuellement aucun calcul de HFE rapporté pour les cations actinyle avec des potentiels polarisables non additifs. Par conséquent, il n'est pas possible d'évaluer sa capacité à reproduire les propriétés thermodynamiques. Concernant les performances de calcul, ceux utilisant le formalisme 12-6-4 sont, au moins, quatre fois plus rapides que ceux utilisant un CF polarisable.

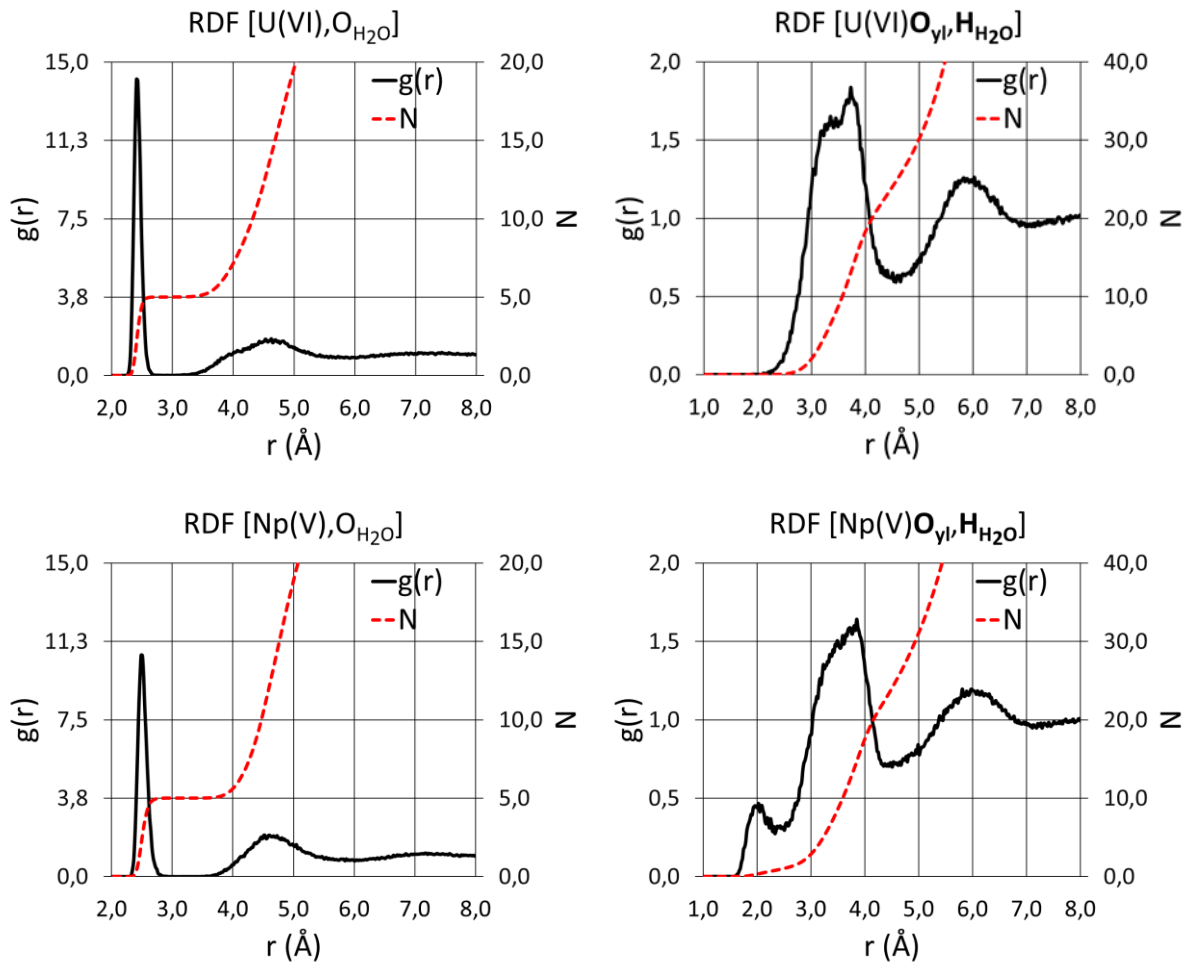


Figure 11. Fonctions de distribution radiale des cations  $UO_2^{2+}$  et  $NpO_2^+$  hydratés. Les RDF sont centrées sur le premier atome écrit entre parenthèses (soit l'atome d'actinide à gauche, soit l'atome d'oxygène axial à droite). En haut : RDF correspondant à  $UO_2^{2+}$ . En bas : RDF correspondant à  $NpO_2^+$ .

Étant donné que les géométries sont très similaires le long d'une même série d'états d'oxydation, des analyses détaillées ne sont rapportées ici que pour U(VI) et Np(V). Les RDFs obtenues pour  $UO_2^{2+}$  et  $NpO_2^+$  sont rapportées dans la Figure 11: (i) les RDFs des atomes d'oxygène de l'eau  $O_{H_2O}$  centrées sur U ou Np (Figure 11, à gauche) et (ii) les RDFs des atomes d'hydrogène de l'eau  $H_{H_2O}$  centrées sur les atomes d'oxygène « yl » axiaux  $O_{yl}$  (Figure 11, à droite). Sur les deux RDFs centrées sur l'atome d'actinide, il y a un premier pic étroit, qui correspond à la première sphère de coordination. Son abscisse est l'IOD, qui est listée dans le Tableau 6 pour chaque cation actinyle. Pour les An(VI) le premier pic a une intensité plus élevée que pour les An(V). Cela est attribué à la plus forte interaction de l'eau avec les An(VI) par rapport aux An(V). On peut également noter que le premier pic correspond à cinq atomes d'oxygène pour tous les cations actinyle hydratés (ligne rouge) et que ce nombre de coordination de cinq n'a pas été ajusté lors de la procédure de développement des paramètres non liés. Il est en accord avec les valeurs estimées dans les ajustements EXAFS. Néanmoins, pour le cas particulier de  $PuO_2^+$ , certains calculs DFT prenant explicitement en compte la première et la deuxième sphère de coordination des cations actinyle suggèrent qu'il pourrait s'agir d'un cation tétra-coordiné dans le plan équatorial.<sup>75,80</sup> Ces calculs DFT permettent de reproduire raisonnablement bien la distance An- $O_{H_2O}$  des mesures EXAFS.<sup>30,62,70,76,80,128</sup>



Cependant, dans le cas très particulier du cation plutonyle(V), lorsqu'on considère un cation penta-coordiné, il n'est plus possible de reproduire la distance An-O<sub>H2O</sub> expérimentale par des calculs DFT. Récemment, Li a montré que les CFs 12-6-4 peuvent surestimer le nombre de coordination pour les cations trivalents et tétravalents en raison du fait que les dipôles induits entre les molécules de coordination elles-mêmes ne sont pas pris en compte.<sup>129</sup> Néanmoins, la charge partielle sur Pu(V) est de 2,04 *e* et pour les cations « ronds » divalents aucun phénomène de surestimation de CN n'a été observé.<sup>38,95</sup> Il est à noter que les CN peuvent également dépendre du modèle d'eau utilisé. Les paramètres développés dans ce travail pour les modèles d'eau SPC/E, OPC3 et TIP4Pew donnent également un plutonyle(V) à penta-coordiné. Soit ce cation est bien penta-coordiné, soit les effets qui le rendent tétra-coordiné ne peuvent pas être pris en compte avec les modèles considérés en DM classique.

Le deuxième pic des RDFs An-O<sub>H2O</sub>, beaucoup plus large pour les cations U(VI) et Np(V), correspond à la deuxième sphère de coordination. Le maximum se situe autour de 4,6 Å. Le pic est plus large et plus asymétrique pour U(VI) par rapport à Np(V). Une telle forme est similaire à celle obtenue par *Hagberg et al.* utilisant la paramétrisation *ab initio* d'un CF polarisable incluant le transfert de charge en milieu aqueux pour l'uranyle(VI).<sup>30</sup> L'attraction produite par la charge partielle sur les atomes d'actinide combinée à la faible répulsion des atomes d'oxygène axiaux et au terme dipolaire induit plus fort que pour An(V) peut être responsable de cet épaulement sur le deuxième pic de la sphère de coordination. L'inspection visuelle des trajectoires (voir Figure 12) montre que peu de molécules d'eau sont placées dans des positions intermédiaires entre les régions équatoriale et apicale. Ces positions sont les plus proches, dans la deuxième couche d'hydratation, du centre métallique. Dans cette région, des échanges de molécules d'eau peuvent éventuellement se produire entre la première et la deuxième sphère d'hydratation. Dans le cas des An(V), la charge atomique partielle et le terme dipolaire induit sont plus faibles, et les atomes d'oxygène axiaux sont également plus répulsifs pour les atomes d'oxygène (et plus attractif pour les atomes d'hydrogène) des molécules d'eau, ce qui déstabilise ces positions plus proches pour les molécules d'eau. Enfin, l'intégration de ce deuxième pic indique la présence de 18 à 20 molécules d'eau autour des cations actinyle (ceci inclut aussi les molécules d'eau dans la région apicale, qui ne sont pas nécessairement engagées dans des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de l'uranyle).

Des informations sur la dynamique des molécules d'eau autour des cations sont également données par l'intensité des RDFs d'An-O<sub>H2O</sub> entre 2,8 et 3,6 Å. Dans cette zone, l'intensité *g(r)* est très proche de zéro indiquant que l'échange de molécules d'eau entre la première et la seconde sphère d'hydratation du cation est un événement rare dans les deux cas. A l'opposé, l'intensité du *g(r)* après le deuxième pic indique que l'échange entre la deuxième sphère et les molécules d'eau de la solution n'est pas un événement rare lors de la simulation.

Sur la droite de la Figure 11, les RDF [AnO<sub>yl</sub>-H<sub>2O</sub>], centrées sur les atomes d'oxygène axiaux, sont rapportées pour UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> et NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>. Pour le cation mono-chargé NpO<sub>2</sub><sup>+</sup>, il existe un pic proche de 2 Å qui correspond à une liaison hydrogène entre les atomes d'oxygène du neptunyle(V) et les molécules d'eau. Comme mentionné précédemment, ce pic n'est pas observé pour UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>, en accord avec la littérature.<sup>29-31</sup>

Pour mettre en évidence les différences dans les couches d'hydratation des cations actinyle(VI) et actinyle(V), les positions des atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau le long des trajectoires de simulation MD ont été superposées autour des cations

uranyle(VI) et neptunyle(V) dans la Figure 12. Pour les deux cations actinyle, la première couche de coordination dans le plan équatorial est assez similaire, la seule différence est que les points de cette région sont moins diffus pour U(VI) que pour Np(V). Cela indique que les molécules d'eau sont moins mobiles au voisinage de l'uranyle(VI) en raison de l'interaction plus forte avec U(VI) qu'avec Np(V). Comme le montre l'analyse RDF, certaines molécules d'eau en position intermédiaire entre la première et la deuxième sphère d'hydratation peuvent être observées dans le cas de U(VI) alors qu'elles ne sont pas observées pour Np(V). Les couches d'hydratation diffèrent également dans les régions apicales avec une forte densité d'atomes d'hydrogène trouvés autour (et plus près) de l'atome d'oxygène axial du cation neptunyle(V), alors que ces interactions sont rares (et plus éloignées) pour le cation uranyle(VI).

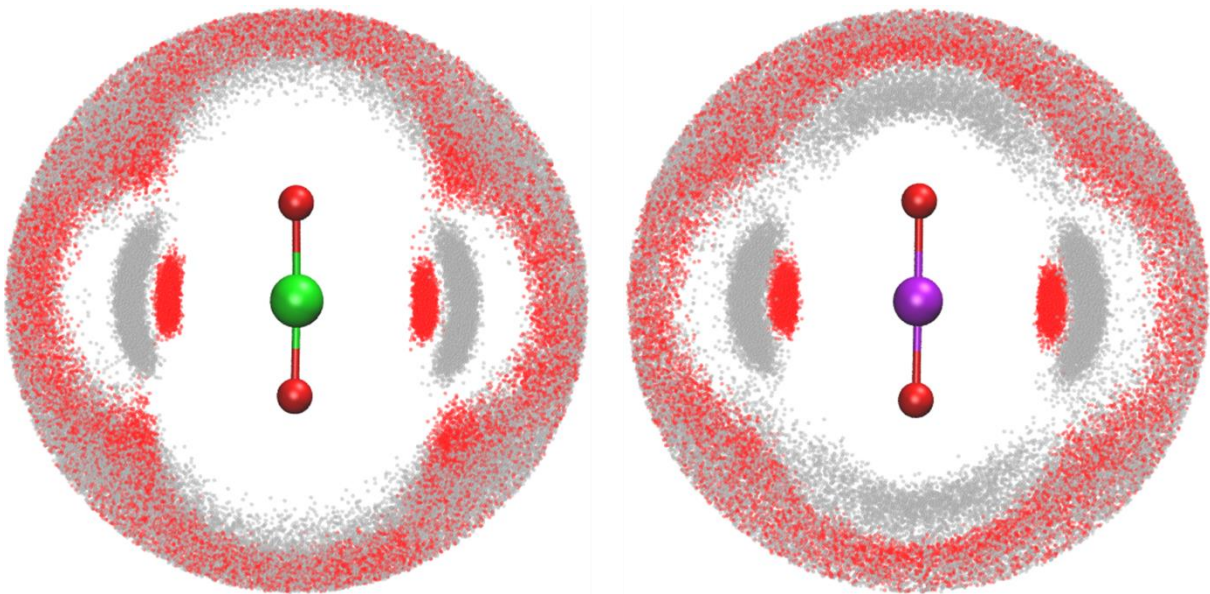


Figure 12. Sphères d'hydratation de l'uranyle(VI) (à gauche) et du neptunyle(V) (à droite). Toutes les positions des atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau pendant la simulation MD sont superposées et indiquées respectivement en points rouges et gris, à moins de 5,3 Å de l'atome d'actinide.

Des vues instantanées sélectionnées pour les cations actinyle hydratés  $\text{UO}_2^{2+}$  et  $\text{NpO}_2^+$  sont présentées sur la Figure 13. Comme indiqué dans la discussion ci-dessus, les structures diffèrent principalement dans la région apicale. Pour  $\text{AnO}_2^{2+}$ , il n'y a pas d'interactions apicales (liaison hydrogène entre les atomes d'oxygène d'uranyle et l'eau), alors que de telles interactions sont trouvées pour  $\text{AnO}_2^+$  comme indiqué par les RDFs.

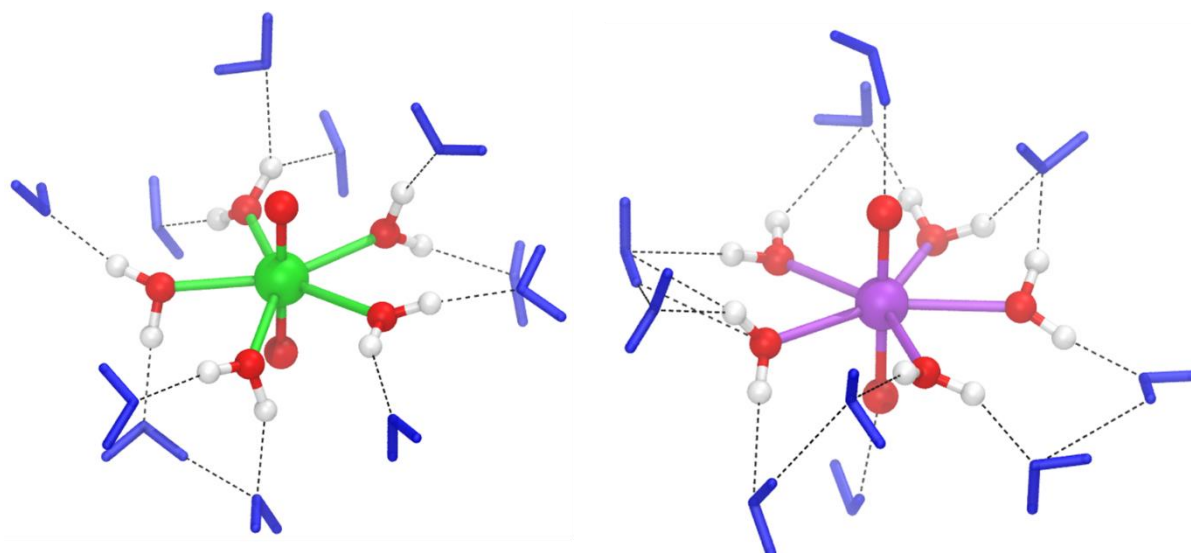


Figure 13. Vues instantanées de deux cations actinyle hydratés dans les simulations avec les CFs 12-6-4. Pour plus de clarté, seules la première et la seconde sphère d'hydratation sont représentées. A gauche : le cation hydraté  $\text{UO}_2^{2+}$ . A droite : Le cation hydraté  $\text{NpO}_2^{2+}$ . Les molécules d'eau de la deuxième sphère sont représentées par des bâtons bleus.

Tableau 8. Enthalpies libres d'hydratation calculées (DM et DFT)  $\Delta G_{\text{hyd}}$  en  $\text{kcal mol}^{-1}$  à  $T = 300 \text{ K}$ .

	12-6-4 FF <sup>a</sup>	DFT	12-6 FF
		Shamov et al. <sup>70</sup>	Pomogaev et al. <sup>34</sup>
$\text{UO}_2^{2+}$	-414	-413,5	-332,0
$\text{NpO}_2^{2+}$	-412	-412,6	-331,8
$\text{PuO}_2^{2+}$	-404	-409,4	-327,7
$\text{UO}_2^+$	-174	-171,2	-119,2
$\text{NpO}_2^+$	-173	-175,6	-117,5
$\text{PuO}_2^+$	-161	-168,3	-113,2

<sup>a</sup> ce travail (l'incertitude est de  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$ )

Les valeurs HFE calculées pour les CFs 12-6-4 sont présentées dans le Tableau 8. Par rapport aux résultats obtenus par Pomogaev et al.<sup>34</sup> en utilisant un modèle 12-6 non lié, on observe une amélioration significative de la thermodynamique des cations hydratés. Pour les cations An(VI), les HFE obtenues avec les CFs 12-6 sont environ  $80 \text{ kcal mol}^{-1}$  moins exothermiques que les grandeurs calculées par DFT, et au moins  $60 \text{ kcal mol}^{-1}$  moins exothermiques que les valeurs que l'on peut affiner à partir de valeurs  $\Delta H_{\text{hyd}}$  de la littérature (voir Annexe 1). Pour les An(V), les valeurs HFE calculées par DFT et les valeurs expérimentales retenues sont également mieux reproduites par les CFs 12-6-4.<sup>63</sup> Les CFs 12-6 sous-estiment cette valeur d'environ  $50 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Dans le cas particulier de l'uranyle, si la HFE cible était fixée à la valeur de Marcus ( $-320 \text{ kcal mol}^{-1}$ ),<sup>60</sup> la même procédure conduirait à un terme  $C_4$  nul, ce qui signifie que le cation uranyle ne polarise pas les molécules d'eau dans sa première couche de solvatation, ce qui n'est pas cohérent avec une charge partielle d'uranium de  $+2,5 e$ . Cela conforte également les valeurs HFE rapportées plus récemment.<sup>61-63,70</sup>

Les propriétés thermodynamiques et structurales obtenues avec le CF 12-6-4 dans les boîtes d'eau pure sont en excellent accord avec les valeurs cibles choisies. C'est le premier CF qui permet de décrire simultanément et correctement les deux propriétés. Le fait de développer un jeu de paramètres ne garantit pas que les propriétés cibles seront bien reproduites. Ici, les bonnes performances sont également dues à la nature du potentiel non lié, où un terme prenant en compte la polarisation (même de façon très simplifiée) entre le centre métallique et les molécules environnantes a été ajouté. Il est également intéressant de mentionner la signification physique des paramètres obtenus : les couples  $[R_{\min}/2, \epsilon]$  indiquent un rayon ionique décroissant de U à Pu dans les deux séries, et le  $C_4$ , un terme de dipôle induit plus fort pour les cations An(VI) que pour les cations An(V).

### II.3.2 Simulations en phase aqueuse contenant des carbonates

Afin d'évaluer la transférabilité de ces paramètres à l'aide de la règle de combinaison indiquée dans l'équation (15),<sup>93</sup> Des simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées pour des complexes d'actinyle avec trois anions carbonate dans l'eau en utilisant les CF 12-6-4 pour le modèle d'eau TIP3P.

#### II.3.2.1 Préparation des simulations

Le modèle TIP3P a été utilisé pour représenter les molécules d'eau dans les simulations.<sup>130</sup> Le CF des ions carbonate a été pris des travaux de *Martelli et al.*,<sup>131</sup> sauf pour la constante de force angulaire O-C-O qui a été prise de *parm99*.<sup>45</sup> Les polarisabilités atomiques calculées par Miller ont été utilisées.<sup>132</sup> L'ensemble du CF est détaillé dans le Tableau 9 et le Tableau 10.

Tableau 9. Paramètres intermoléculaires du champ de force des anions carbonate.

	$R_{\min}/2$ in Å	$\epsilon$ in kcal mol <sup>-1</sup>	$q$ in e	$\alpha$ in Å <sup>3</sup>
Cc	1,849	0,1200	0,781	1,352
Oc	1,776	0,1540	-0,927	0,569

Tableau 10. Paramètres intramoléculaires du champ de force des anions carbonate.

	$r_{eq}$ in Å	$k_r$ in kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>2</sup>
Cc-Oc	1,32	383,3
	$\theta_{eq}$ in °	$K_{\theta}$ in kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>2</sup>
Oc-Cc-Oc	120	80,0
	$\chi_{eq}$ in °	$k_{\chi}$ in kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>2</sup>
Oc-Cc-Oc-Oc	180	300,0

Pour les espèces d'actinyles contenant des carbonates, un complexe tricarbonato préformé  $[AnO_2(CO_3)_3]^{n-}$  a été placé dans une boîte contenant 1000 molécules d'eau. Le volume de polarisabilité de l'eau utilisé pour transférer le terme  $C_4$  à d'autres types d'atomes est de 1,444 Å<sup>3</sup>, tel que déterminé expérimentalement par *Eisenberg et Kauzmann*.<sup>133</sup> Pour tous les autres types d'atomes, les polarisabilités atomiques calculées par *Miller* ont été utilisées.<sup>132</sup>

## II.3.2.2 Résultats et discussion

Le terme  $C_4$  est calculé à  $284,0 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^4$  pour le couple An- $\text{C}_{\text{CO}_3}$  et  $119,5 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^4$  pour le couple An- $\text{O}_{\text{CO}_3}$  pour l'uranyle(VI) (et respectivement 199,2 et  $83,8 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^4$  pour le neptunyle (V)). Le Tableau 11 présente la comparaison structurale entre les données expérimentales et les données obtenues à partir des simulations de DM.

Tableau 11. Comparaison des données structurales expérimentales des complexes d'actinyle carbonate et des structures obtenues à partir de simulations par DM avec les CFs 12-6-4.

An(VI)	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$		$[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$		$[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$	
	c.t. <sup>a</sup>	Ref 115 <sup>b</sup>	c.t. <sup>a</sup>	Ref 116 <sup>b</sup>	c.t. <sup>a</sup>	Ref 113 <sup>b</sup>
CN	8	8*	8	8*	8	8*
An- $\text{O}_{\text{yl}}$	1,80(1)	1,81(1)	1,78(1)	1,79(1)	1,75(1)	1,75(1)
An- $\text{O}_{\text{CO}_3 \text{ bid}}$	2,45(1)	2,44(1)	2,45(1)	2,45(1)	2,45(1)	2,44(1)
An- $\text{C}_{\text{CO}_3}$	2,88(1)	2,92(1)	2,89(1)	2,90(1)	2,90(1)	2,89(1)
An- $\text{O}_{\text{dist}}$	4,17(1)	4,17(1)	4,16(1)	4,18(1)	4,18(1)	4,19(1)

An(V)	$[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$		$[\text{NpO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$		$[\text{PuO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$	
	c.t. <sup>a</sup>	Ref 115 <sup>b</sup>	c.t. <sup>a</sup>	Ref 116 <sup>b</sup>	c.t. <sup>a</sup>	Ref 114 <sup>c</sup>
CN	7	8*	7	8*	7	-
An- $\text{O}_{\text{yl}}$	1,89(1)	1,91(1)	1,82(1)	1,85(1)	1,82(1)	1,84
An- $\text{O}_{\text{CO}_3 \text{ bid}}$	2,51(1)	2,50(1)	2,50(1)	2,52(1)	2,47(1)	2,50
An- $\text{O}_{\text{CO}_3 \text{ mono}}$	2,49(1)	-	2,47(1)	-	2,41(1)	-
An- $\text{C}_{\text{CO}_3 \text{ bid}}$	2,90(1)	2,93(1)	2,90(1)	2,90(1)	2,88(1)	-
An- $\text{C}_{\text{CO}_3 \text{ mono}}$	3,65(2)	-	3,62(2)	-	3,53(2)	-
An- $\text{O}_{\text{dist bid}}$	4,20(1)	4,23(1)	4,17(1)	4,18(1)	4,16(1)	-

<sup>a</sup> Ce travail. <sup>b</sup> Mesures EXAFS. <sup>c</sup> Valeurs utilisées pour ajuster les mesures XANES. \*Les auteurs des références citées ont fixé cette valeur lors de l'ajustement EXAFS.

Pour la série An(VI), dans tous les complexes  $[\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$ , les ligands carbonates restent en mode de coordination bidentate en accord avec ce qui est décrit dans la littérature.<sup>111-115,133,134</sup> Pendant tout le temps de simulation (1 ns) aucune molécule d'eau ne remplace un ligand carbonate. Aucun mode de coordination monodentate n'est observé pour les ligands carbonate à l'échelle de temps de la simulation, ce qui indique que le centre métallique peut accueillir six atomes d'oxygène dans le plan équatorial, alors que dans l'eau pure, les ions actinyle(VI) étaient tous entourés de cinq molécules d'eau seulement. Une structure pour  $[\text{UO}_2(\text{CO}_3)_3]^{4-}$  est illustrée sur la Figure 14. Les distances interatomiques moyennes An-O et An-C sont cohérentes avec les résultats de calcul DFT publiés,<sup>134,135</sup> et sont en excellent accord avec les valeurs EXAFS (voir Tableau 11). Les longueurs de liaison An- $\text{O}_{\text{yl}}$

sont légèrement augmentées par la coordination des ligands carbonate par rapport à ce qui est observé dans les boîtes d'eau pure (de 0,02 à 0,03 Å, voir Tableau 7). Une telle augmentation est également observée expérimentalement (Tableau 8). Certains auteurs indiquent que l'augmentation des longueurs de liaison An-O<sub>yl</sub> est issue d'un transfert de charge vers le centre métallique à partir des ligands carbonates.<sup>116,136</sup> Il n'y a pas d'effet de transfert de charge dans les simulations par DM rapportées ici. Les légers changements dans les longueurs des liaisons An-O<sub>yl</sub> sont donc dus à la répulsion coulombienne entre les atomes d'oxygène axiaux du cation actinyle avec les atomes d'oxygène de coordination du carbonate. Cela renforce la fiabilité du jeu de charges partielles déterminé d'abord par *Guilbaud et Wipff* pour l'uranyle(VI) en testant différents jeux de charges il y a trois décennies,<sup>15,16</sup> et déterminé plus tard par les calculs de charges Merz-Kollmann dans deux autres études.<sup>34,65</sup> Néanmoins, même si les variations structurales sont bien reproduites, le phénomène de transfert de charge s'accompagne d'une diminution de l'énergie potentielle qui ne sera pas reproduite avec les CFs 12-6-4. Cependant, selon les ligands de coordination et le centre métallique, cette diminution de l'énergie potentielle peut être négligeable, comme le montrent plusieurs exemples dans la revue écrite par *Li et Merz* sur la modélisation des ions métalliques.<sup>137</sup>

Pour la série An(V), dans tous les complexes  $[\text{AnO}_2(\text{CO}_3)_3]^{5-}$ , deux ligands carbonate restent en mode de coordination bidenté, et un ligand carbonate (initialement bidenté) passe immédiatement en mode de coordination monodente. Les distances reproduites par les CFs 12-6-4 restent en bon accord avec la littérature (voir Tableau 11). Pour la série An(V), les distances du cation actinyle aux atomes d'oxygène "yl" sont légèrement plus courtes dans les simulations que les distances expérimentales disponibles (de 0,02 à 0,03 Å), mais cela reste raisonnable.

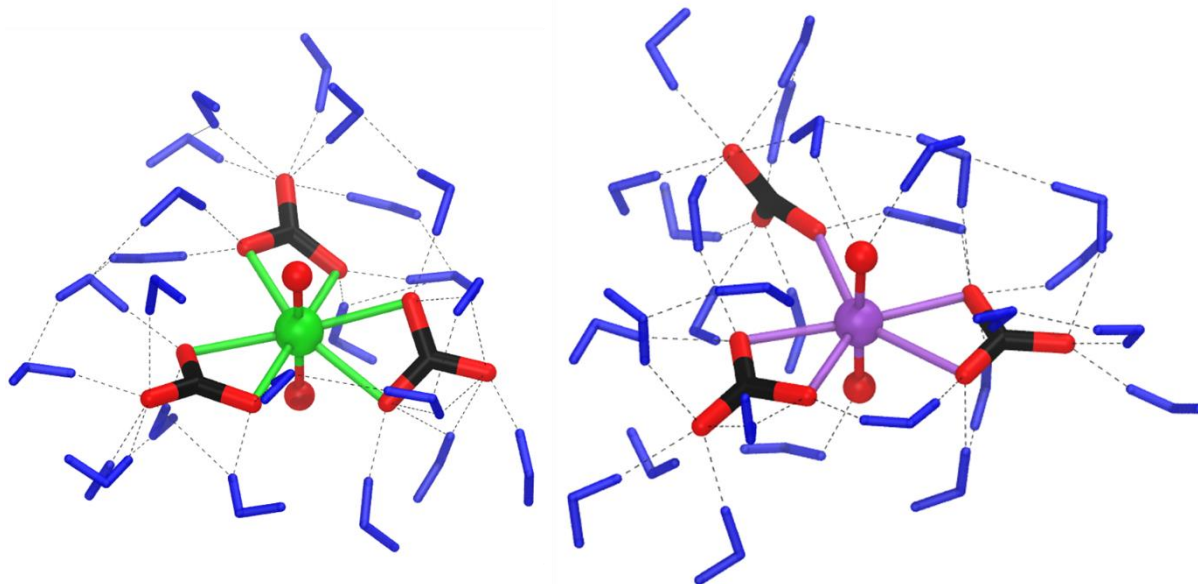


Figure 14. Vues instantanées de deux espèces de carbonate d'actinyle à partir de la simulation par DM avec les CFs 12-6-4. A gauche : uranyle(VI). A droite : neptunyle(V). Les liaisons de coordination sont représentées en vert pour  $\text{UO}_2^{2+}$  et en violet pour  $\text{NpO}_2^+$ . Les molécules d'eau interagissant avec les atomes d'oxygène des carbonates et/ou les atomes d'oxygène axiaux (dans le cas du Np) sont représentées en bleu.

Les études EXAFS rapportées dans la littérature ne considèrent pas la présence de ligands monodentes pour les An(V). Dans les ajustements des spectres EXAFS, les auteurs ont

toujours considéré un centre métallique hexa-coordiné dans le plan équatorial comme structure de référence (trois ligands carbonate bidentés).<sup>113-116</sup> Dans nos simulations, ces structures ne sont pas stables pour les An(V) et tendent vers un centre métallique penta-coordiné (voir Figure 14). Afin d'explorer davantage ce point, nous avons calculé les signaux EXAFS pour les complexes carbonatés U(VI), Np(VI) U(V) et Np(V) à partir des simulations et comparé aux résultats expérimentaux (voir Figure 15). Malheureusement pour les complexes carbonates avec Pu(VI) et Pu(V), aucun signal EXAFS n'est disponible dans la littérature (seule une transformée de Fourier EXAFS est montrée pour Pu(VI) dans la réf <sup>113</sup>). L'accord entre les signaux calculés à partir des simulations de DM et les signaux expérimentaux est plutôt bon pour U et Np. Pour U(VI) et Np(VI), la plupart des oscillations sont superposées et la forme des signaux est en bon accord avec les signaux expérimentaux, ce qui indique que les facteurs de Debye-Waller sont plutôt bien reproduits en prenant en compte plusieurs pas de la trajectoire de DM. C'est aussi vrai pour U(V), où seule la deuxième oscillation a une amplitude plus petite que celle expérimentale. Il est intéressant de noter que la structure penta-coordinée reproduit toujours bien le signal expérimental. Cela indique que des complexes de carbonates penta-coordinés sont susceptibles d'exister et que cette possibilité doit être prise en compte dans les modèles EXAFS utilisés pour ajuster les spectres expérimentaux.

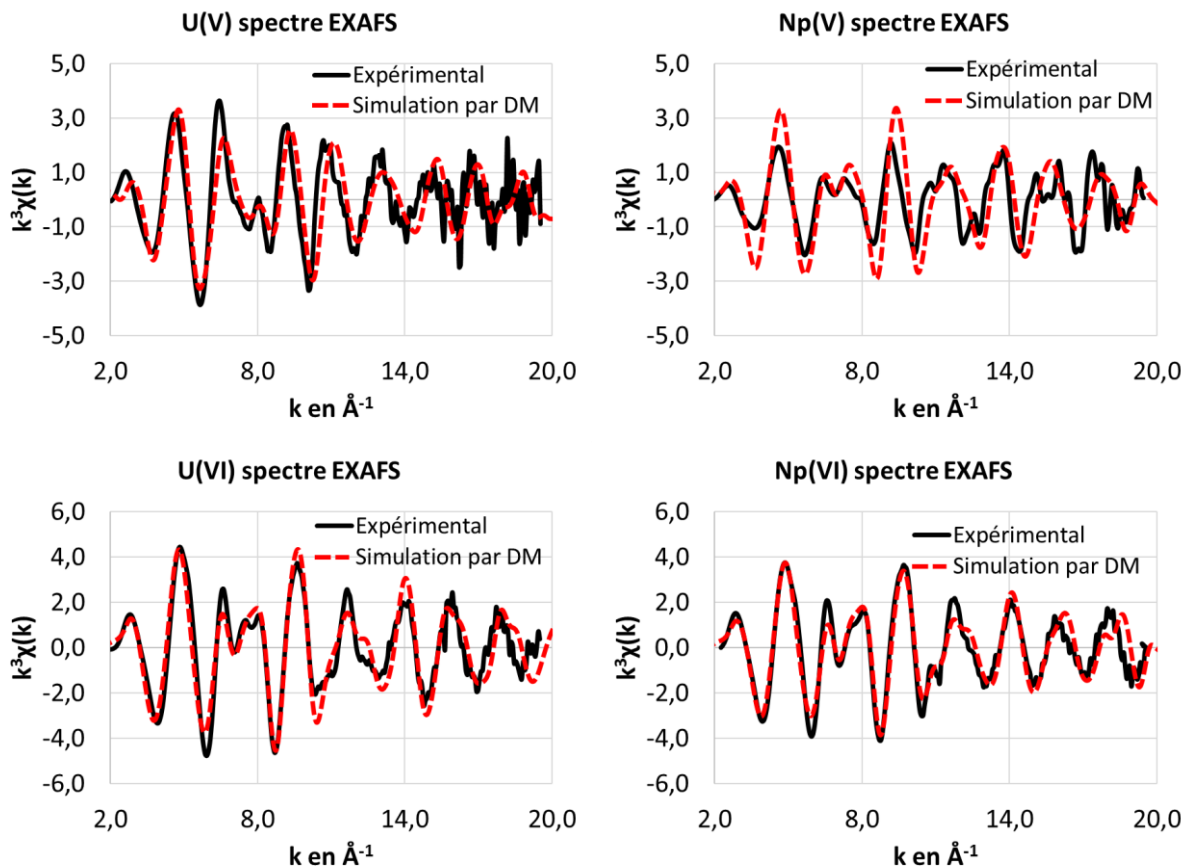


Figure 15. Comparaison des signaux EXAFS calculés et expérimentaux pour les espèces de carbonate d'actinyle. Le facteur de réduction d'amplitude  $S_0^2$  a été fixé à 0,7 pour U(V), Np(V) et Np(VI), et à 0,8 pour U(VI). Le terme  $\Delta E$  a été fixé à 6,0 ; 3,0 ; 4,0 et 7,0 eV pour U(V), Np(V), U(VI) et Np(VI) respectivement.

Enfin, pour Np(V), la forme des oscillations EXAFS est correctement reproduite mais leurs amplitudes aux faibles valeurs de  $k$  sont beaucoup plus élevées dans le signal EXAFS

calculé que dans le signal expérimental. Il est à noter que, dans l'étude d'*Ikeda-Ohno et al.*, l'ajustement du signal EXAFS pour Np(V) est moins satisfaisant que pour Np(VI), avec des facteurs de Debye-Waller plus élevés, suggérant la présence de plusieurs espèces avec Np(V) dans la solution, y compris également d'autres degrés d'oxydation (pas seulement les espèces  $-yl$ ). Dans ce travail, les spectres EXAFS des références 115,116 sont pris car ils sont bien résolus presque jusqu'à  $k = 20 \text{ \AA}^{-1}$ , ce qui est rare, mais l'amplitude des premières oscillations dans ce signal expérimental est faible par rapport aux autres signaux EXAFS rapportés dans la littérature pour le complexe du Np(V) avec des ions carbonate.<sup>107</sup> De telles différences dans les signaux expérimentaux EXAFS pour Np (V) ont également été observées en solution aqueuse (réf. <sup>138</sup>) et peuvent être dûs à la difficulté d'avoir un échantillon de Np(V) sans autre état d'oxydation du neptunium dans la solution.

Dans le cas particulier de l'uranyle(VI), un complexe tri-nucléaire a été caractérisé par des mesures EXAFS et par dynamique moléculaire *ab initio*.<sup>112,117</sup> Afin d'explorer davantage les performances de nos CFs 12-6-4, une simulation de DM a été effectuée dans une boîte d'eau contenant un complexe trinuéaire  $(UO_2)_3(CO_3)_6^{6-}$  préformé. Cette espèce (voir Figure 16) a été stable pendant tout le temps de simulation (1 ns). Les distances interatomiques comparées aux données EXAFS sont données dans le Tableau 12. Les distances interatomiques U(VI)-O ainsi que les distances intermétalliques U(VI)-U(VI) obtenues à partir des simulations par DM sont en très bon accord avec les données EXAFS. L'inspection visuelle de la trajectoire montre que l'espèce trinuéaire est flexible lors de la simulation de DM. Les ligands carbonate terminaux sont moins contraints (mouvement de torsion plus élevé) que les ligands carbonates pontants (voir Figure 16), en accord avec les résultats des simulations par DM *ab initio*.<sup>117</sup>

Tableau 12. Comparaison des distances interatomiques expérimentales et calculées dans le complexe trinuéaire d'uranyle carbonato, les valeurs calculées sont obtenues à partir de simulations de DM en utilisant les CFs 12-6-4.

	$[(UO_2)_3(CO_3)_6]^{6-}$		
	Ce travail	Ref 112 (EXAFS)	Ref 117 (ab initio MD)
<b>U-O<sub>yl</sub></b>	1,79(1)	1,79(1)	1,82
<b>U-O<sub>CO3 bid</sub></b>	2,46(1)	2,46(1)	2,47
<b>U-C<sub>CO3 bid</sub></b>	2,88(1)	2,90(1)	-
<b>U-O<sub>dist</sub></b>	4,15(1)	4,17(1)	4,16
<b>U-U</b>	4,91(1)	4,92(1)	-



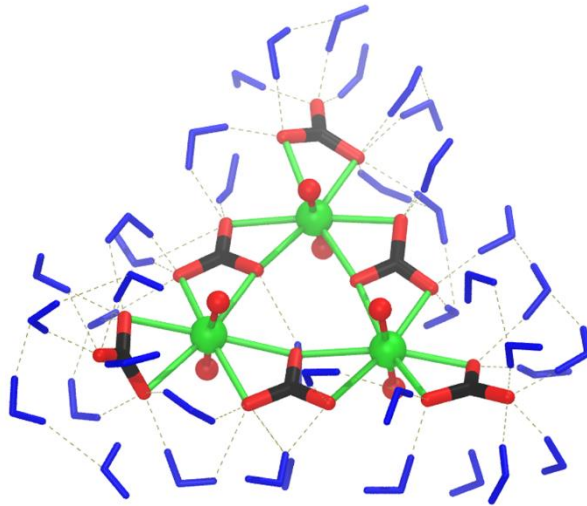


Figure 16. Vue instantanée de l'espèce trinucéaire  $[(UO_2)_3(CO_3)_6]^{6-}$ . Les molécules d'eau interagissant avec les atomes d'oxygène des carbonates sont représentées en bleu.

### II.3.3 Simulations de sels d'uranyle(VI) en solution : anions sulfate, nitrate et chlorure

Dans cette section d'autres milieux aqueux importants pour le cycle du combustible nucléaire ont été testés pour l'uranyle(VI) avec le champ de force 12-6-4. Les ligands sulfate et nitrate, très présents dans le cycle du combustible nucléaire, ont été étudiés et les résultats sont comparés à des données structurales connues dans la littérature.<sup>139</sup> Le milieu Chlorure, important pour la spéciation de l'uranium dans l'environnement a également été considéré.

#### II.3.3.1 Milieu sulfate

Dans nos systèmes d'intérêt (extraction solide/liquide de l'uranium des mines) la phase aqueuse où se trouve le cation uranyle est très chargée en acide sulfurique, et donc, en anions sulfate. Il serait donc souhaitable de réaliser des simulations tenant compte des concentrations réelles de cet anion dans les solutions d'intérêt. Néanmoins, dans la littérature on met en évidence la difficulté à simuler des phases aqueuses chargées en sulfates, et ceci surtout, quand la simulation ne tient pas compte de la polarisation explicite.<sup>140</sup> En effet, il se produit un phénomène de « *salting out* » où les espèces chargées s'agrègent dans la phase aqueuse. Ce problème est important pour les anions sulfate et est dû à une description non correcte des interactions soluté/solvant. Quoiqu'il en soit, pour tester les CFs 12-6-4, nous avons réalisé une simulation chargée en sulfates dont la composition est donnée dans le Tableau 13). Tous les constituants ont été placés initialement aléatoirement dans la boîte de simulation. Les concentrations ne sont pas basées en données expérimentales et restent bien en dessous des conditions de saturation de solubilité. Des contre-ions sodium ont été ajoutés pour conserver une charge globale neutre. Le champ de force utilisé pour  $Na^+$  est de type LJ 12-6-4 et est tiré de la littérature.<sup>38</sup> Le champ de force des sulfates est issu de l'étude de *Duvail et al.*<sup>141</sup> et les polarisabilités atomiques prises pour transférer le terme  $C_4$  sont celles calculées par Miller.<sup>132</sup>

Tableau 13. Composition de la solution aqueuse de sulfate d'uranyle

Boîte cubique de 67x67x67 Å <sup>3</sup>				
Espèce	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup>	Na <sup>+</sup>	H <sub>2</sub> O
Nombre	20	120	200	10000
Concentration	0,11	0,66	1,10	-

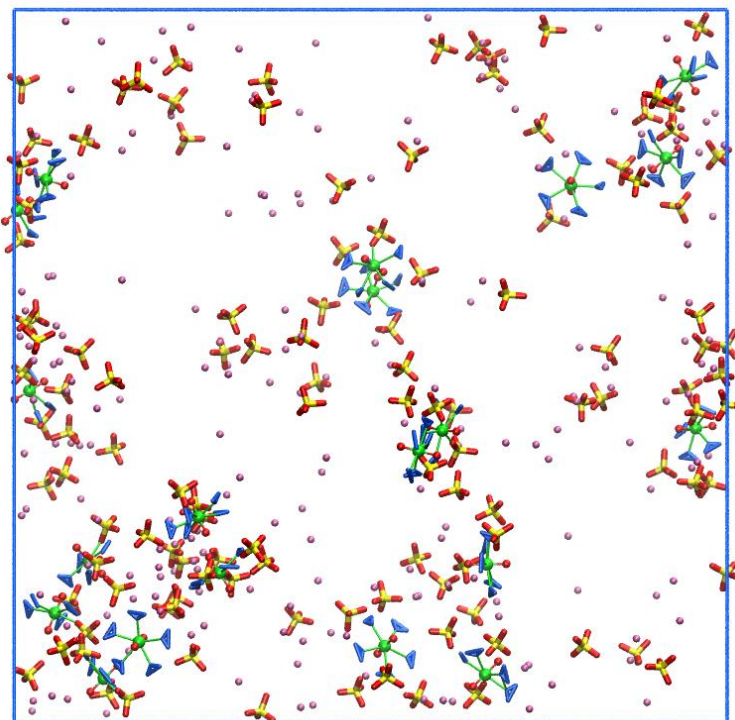


Figure 17. Vue instantanée de la boîte de simulation en milieu sulfate après 5 ns de production. Les atomes d'uranium, d'oxygène, de soufre et de sodium sont respectivement représentés en vert, rouge, jaune et violet. Les molécules d'eau en première sphère sont montrées en bleu. Le reste de molécules d'eau de la phase aqueuse n'est pas montré pour plus de clarté.

Après équilibration en pression et température, la simulation est poursuivie pendant 5 ns. L'inspection visuelle a permis de mettre en évidence l'agrégation des espèces chargées : sulfate de sodium et sulfate d'uranyle(VI). Ceci n'est pas surprenant, comme mentionné précédemment, c'est un phénomène connu dans la littérature.<sup>140,142</sup> Pourtant, les champs de force de l'uranyle(VI) et du Na<sup>+</sup> ont été paramétrés pour reproduire la bonne enthalpie libre de solvatation (en la phase aqueuse) et la bonne structure d'hydratation.<sup>38,39</sup> Par conséquent, il est possible qu'une description insuffisante des interactions des anions sulfate avec le milieu soit en cause. La structure d'hydratation des anions sulfate est toujours un sujet actif dans la littérature. Afin d'étudier son hydratation des champs de force polarisables ainsi que des calculs *ab initio* ont été utilisés.<sup>143-145</sup> Nous avons testé plusieurs paramètres de champs de force de la littérature tous menant aux mêmes problèmes d'agrégation des espèces.<sup>143,146,147</sup> Au-delà des aspects propres aux types de champs de force, il faut noter que la solubilité des espèces est aussi dépendante de l'acidité et, par exemple, l'uranyle(VI) en pH neutre précipite sous la forme des espèces neutres hydroxylées. Ne pouvant pas considérer l'acidité en

dynamique moléculaire une simulation en conditions réelles se révèle hors de portée dans ces travaux de thèse.

D'un point de vue structural, concernant les complexes formés entre l'uranyle(VI) et les ions sulfate, la simulation que nous avons effectuée avec le CF utilisé par *Duvail et al.*<sup>141</sup> avec les polarisabilités de Miller<sup>132</sup> montre de bons accords avec les données de la littérature. Les distances moyennes sont rapportées dans le *Tableau 14*. L'accord pour le mode de coordination bidente est remarquable alors que le mode de coordination monodente semble moins satisfaisant.

*Tableau 14. Comparaison de distances moyennes entre l'anion sulfate et l'uranyle(VI) par dynamique moléculaire et par spectroscopie EXAFS dans la littérature.*

Paire d'atomes	Simulation	EXAFS
		<i>Hennig et al.</i> <sup>139</sup>
U-O <sub>SO4</sub> mono	2,40(1)	2,35(2)
U-O <sub>SO4</sub> bid	2,46(1)	2,47(2)
U-S <sub>SO4</sub> mono	3,67(5)	3,57(2)
US <sub>SO4</sub> bid	3,10(1)	3,10(2)

### II.3.3.2 milieu Nitrate

Des simulations de sels de nitrate d'uranyle(VI) en solution ont été effectuées. Pour cela nous avons utilisé le modèle d'eau TIP3P<sup>130</sup> et le CF des ions nitrate développé par *Minofar et al.*<sup>148</sup> Deux simulations dont les compositions sont données dans le *Tableau 15* ont été effectuées. Les polarisabilités atomiques de Miller ont été employées.<sup>132</sup>

*Tableau 15. Composition des boîtes de simulation (70x70x70 Å<sup>3</sup>) de sel de nitrate d'uranyle(VI)*

N° UO <sub>2</sub> (NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	N° H <sub>2</sub> O	[NO <sub>3</sub> <sup>-</sup> ] en mol L <sup>-1</sup>
200	10000	2
600	10000	6

Le sel est ajouté dans la boîte de simulation sous la forme de complexes préformés UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>. Après équilibration en température (300 K), puis en pression (1 atm), les simulations sont poursuivies pendant 5 ns. Dès les premiers instants de la simulation, les complexes préformés de UO<sub>2</sub>(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> se dissocient et les ions se solubilisent indépendamment dans la phase aqueuse. Des vues instantanées des simulations sur la Figure 18 permettent de voir que la boîte de simulation est homogène et qu'aucun phénomène d'agrégation n'est observé (contrairement à ce qui est observé pour les anions sulfate vus précédemment). Les RDFs U-N<sub>NO3</sub> calculées pendant la dernière ns de chaque simulation (de 4 à 5 ns) montrent qu'il ne reste plus d'uranyle(VI) associé aux anions (voir Figure 19). Un pic large entre 4,4 et 6,3 Å correspond aux anions nitrate en deuxième sphère de coordination. L'intégrale de ce pic montre qu'il y a en moyenne respectivement 1,5 et 4,6 NO<sub>3</sub><sup>-</sup> en deuxième sphère de coordination dans la simulation à 2 et 6 M en NO<sub>3</sub><sup>-</sup>.

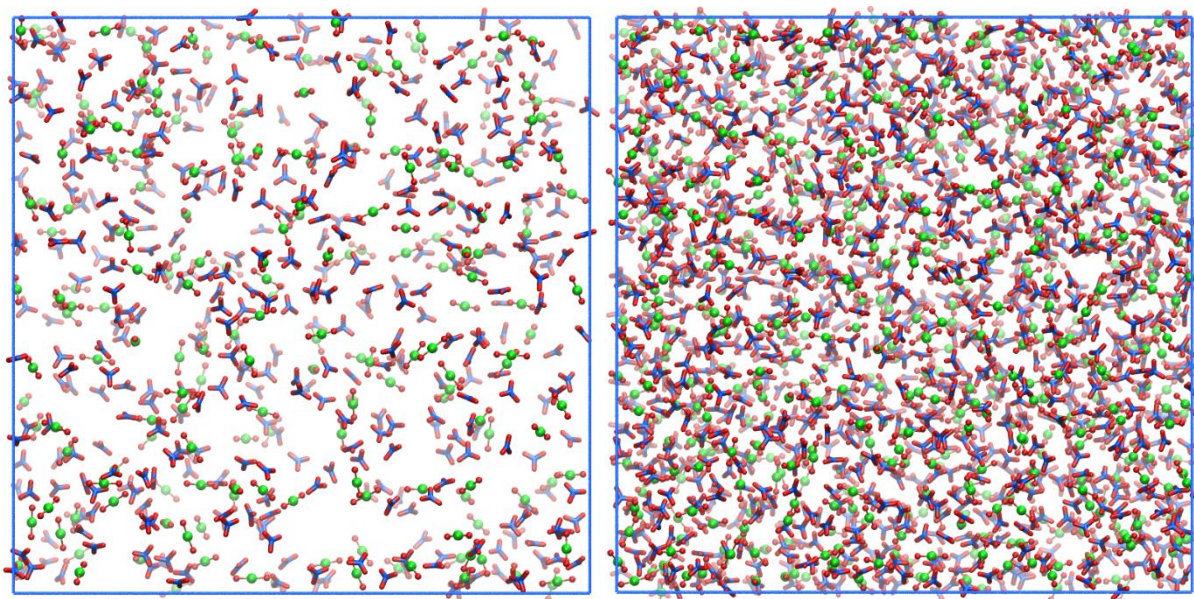


Figure 18. Vues instantanées des boîtes de simulation de solution de sel de  $UO_2(NO_3)_2$  après 5 ns de production. Les atomes d'oxygène, d'azote et d'uranium sont montrés respectivement en rouge, bleu et vert. La phase aqueuse n'est pas montrée pour plus de clarté.

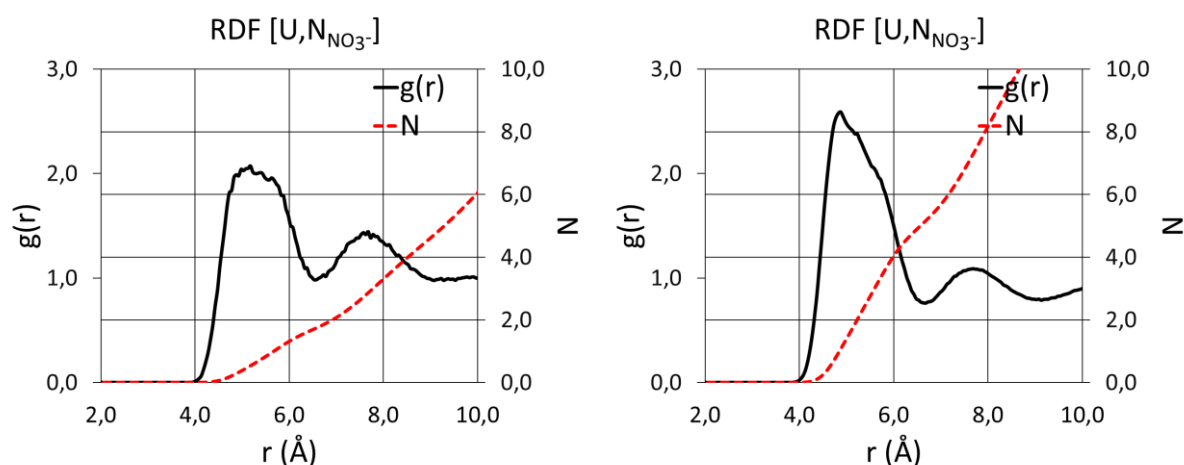


Figure 19. Fonctions de distribution radiale, calculées pendant la dernière ns de simulation, centré sur l'atome d'uranium de l'uranyle(VI) avec l'atome d'azote des anions nitrate. A gauche : la simulation à  $[NO_3^-] = 2 \text{ M}$ . A droite : la simulation à  $[NO_3^-] = 6 \text{ M}$ .

Les résultats de ces simulations montrent qualitativement des phénomènes en accord avec les observations expérimentales (milieu faiblement coordiant et nitrate d'uranyle(VI) très soluble).<sup>149</sup> De plus, il faut remarquer la simplicité du protocole : un CF de nitrate connu dans la littérature,<sup>148</sup> un modèle d'eau basique (TIP3P),<sup>130</sup> le CF 12-6-4 développé ici pour l'uranyle(VI) et le tout avec des polarisabilités atomiques de Miller.<sup>132</sup> Ces résultats sont donc prometteurs pour de futures études des phénomènes d'extraction et/ou spéciation dans des milieux de l'aval du cycle du combustible nucléaire.

### II.3.3.2 Milieu chlorure

Le chlorure est également un ligand peu complexant de l'uranyle(VI).<sup>72</sup> Nous avons effectué des simulations de solutions de chlorure d'uranyle(VI). Pour cela nous nous sommes

basés sur une composition unique pour une boîte de simulation de  $70 \times 70 \times 70 \text{ \AA}^3$  : 100 cations  $\text{UO}_2^{2+}$ , 200 anions  $\text{Cl}^-$  et 10000 molécules d'eau. Le chlorure utilisé est celui paramétré par *Li et al.*<sup>94</sup> La concentration  $[\text{Cl}^-]$  est de 1 M. Deux simulations ont été réalisées avec des points de départs différents. Une simulation a été faite en plaçant initialement des complexes  $\text{UO}_2(\text{Cl})_2$  préformés. Après équilibration en température (300 K) puis pression (1 atm), la simulation a été poursuivie pendant 24 ns. Cependant, aucun complexe ne s'est dissocié : les anions chlorure sont tous restés dans la première sphère de coordination de l'uranyle(VI). La deuxième simulation consistait à placer les solutés dans la boîte de simulation (espèces dissociées). Après 24 ns, aucune entrée d'un anion chlorure ne s'est produite dans la première sphère de coordination de l'U(VI).

Afin de favoriser les échanges dans la première sphère de coordination du cation uranyle, deux simulations supplémentaires ont été effectuées en chauffant à volume constant (ensemble NVT) à 400 K ou 600 K pendant 15 ns. A 400 K, aucun échange n'est observé : aucun anion chlorure ne vient dans la première sphère de coordination du cation après 15 ns. A 600 K, quelques associations (et dissociations) directes uranyle-chlorure sont observées : à la fin de cette simulation 17 des 100 cations uranyles sont liés à un anion  $\text{Cl}^-$  en première sphère. Aucun phénomène d'agrégation n'a été observé (voir Figure 20).

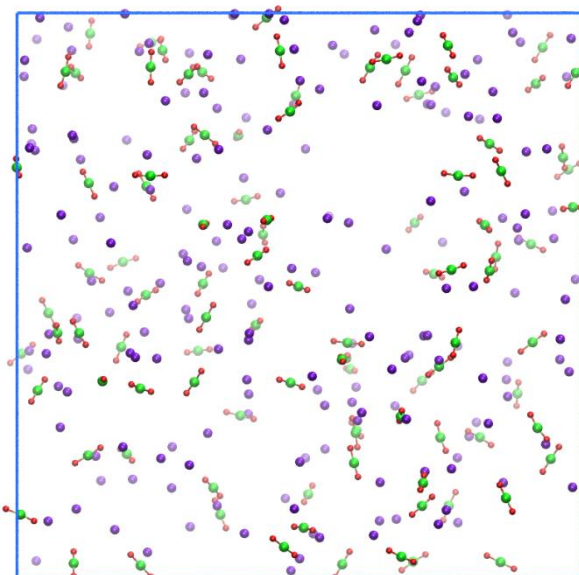


Figure 20. Vue instantanée de la boîte d'une simulation de solution de sel de  $\text{UO}_2(\text{Cl})_2$  après 15 ns de production à 600 K. Les atomes d'oxygène, de chlore et d'uranium sont montrés respectivement en rouge, violet et vert. La phase aqueuse n'est pas montrée pour plus de clarté

Ces simulations permettent de constater que le temps moyen d'échange d'un anion chlorure en première sphère de l'uranyle(VI) serait extrêmement long par rapport aux temps accessibles en dynamique moléculaire. Dans la littérature une barrière proche de  $5,3 \text{ kcal mol}^{-1}$  est rapportée pour l'anion chlorure en phase aqueuse.<sup>150</sup> Cet échange est en compétition avec l'échange de molécules d'eau (beaucoup plus nombreuses) qui constituent le solvant et dont la barrière d'échange est plus basse (estimée dans la littérature à environ  $3,4 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>150</sup> Si, en plus, l'on note que l'échange de molécules d'eau est déjà considéré comme *lent* en dynamique moléculaire (de l'ordre de la ns)<sup>18</sup> il est possible d'appréhender l'échange extrêmement lent des anions  $\text{Cl}^-$ .

La simulation réalisée à 600 K à volume constant a permis d'observer fréquemment des échanges des  $\text{Cl}^-$ , associations et dissociations, entre la première sphère de coordination et la solution. La faible quantité de cations coordonnés par un  $\text{Cl}^-$  en fin de simulation met en évidence, dans ces conditions, un ligand faiblement complexant. Ceci est en accord avec les tendances expérimentales et calculées.<sup>72,150</sup> Néanmoins il faudrait des simulations beaucoup plus longues ou des simulations biaisées pour obtenir plus d'information sur ce système à 300 K.

## II.4 Conclusion

Dans ce chapitre nous avons développé des potentiels non liés 12-6-4 pour un ensemble d'ions actinyle pentavalents et hexavalents,  $\text{AnO}_2^{n+}$  ( $n=1,2$ ), allant de U à Pu. Nous avons étendu la méthode de paramétrisation proposée par *Li et Merz* pour les cations métalliques à ces cations moléculaires.<sup>95</sup> Par rapport aux cations métalliques sphériques pour lesquels *Li et Merz* ont développé des paramètres avec ce formalisme, les cations actinyle impliquent des aspects spécifiques comme des charges atomiques partielles, ou une interaction spécifique avec les atomes d'oxygène axiaux. A notre connaissance, c'est la première fois que ce formalisme est étendu aux cations moléculaires.

Les nouveaux paramètres de CFs développés ici montrent d'excellentes performances dans la reproduction de plusieurs propriétés structurales comme les sphères d'hydratation, l'environnement apical et les nombres de coordination. Par rapport aux CFs 12-6, une amélioration importante est obtenue, notamment en reproduisant simultanément la première sphère de coordination des cations actinyle et leur enthalpie libre d'hydratation, ce qui n'a jamais été fait avec les modèles 12-6 (sans effets de polarisation). Comparé au CF polarisable connu de l'uranyle(VI),<sup>18</sup> le modèle 12-6-4 calcule au moins quatre fois plus vite, avec la même précision sur la structure de la première sphère de coordination de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Par conséquent, cela permet de réaliser des simulations plus longues avec une description correcte de l'environnement des cations actinyle (à la fois pour leurs propriétés structurales et thermodynamiques).

Afin de tester la transférabilité des modèles développés, nous avons effectué des simulations de complexes d'actinyle carbonate en milieu aqueux. Les résultats sont très encourageants puisque les signaux expérimentaux EXAFS et les paramètres structuraux ont été très bien reproduits pour tous les ions actinyle, excepté pour  $\text{Np(V)}$ , pour lequel il est très difficile de garantir des solutions d'états d'oxydation expérimentalement purs. En plus de la simulation réalisée avec l'anion carbonate, l'anion sulfate a été testé avec le CF 12-6-4 de  $\text{UO}_2^{2+}$ . Des problématiques de « *salting out* »<sup>142</sup> dans la simulation de la solution chargée en sulfate ont été trouvées. Ces phénomènes résultent des différences subtiles d'interactions entre les composants de la solution et devraient faire l'objet d'investigations futures avec les modèles 12-6-4 développés ici. Par contre, les simulations avec les ions chlorure et nitrate ont montré que ces ligands sont faiblement coordonnants en accord avec la littérature.<sup>72,149,150</sup> L'ensemble des CFs développés ici ouvre de nouvelles possibilités pour l'étude de la chimie des actinides à l'aide de simulations par dynamique moléculaire. Cela ouvre également de nouvelles possibilités pour d'autres formalismes pour prendre en compte la polarisation, par exemple, il a été montré que le terme  $\text{C}_4$  peut être combiné à la méthode des charges fluctuantes.<sup>129</sup> Les auteurs de l'étude ont mis en évidence que ce couplage permet de s'affranchir de certaines limites des CFs 12-6-4, comme la surestimation des nombres de coordination en phase aqueuse pour les cations les plus chargés (3+ et 4+).

## Chapitre III : Agrégation d'extractants bifonctionnels utilisés pour la séparation de l'uranium(VI) en phase organique

### III.1 Introduction

L'extractant amidophosphonate utilisé pour la séparation d'uranium a été conçu initialement pour la séparation par la voie liquide/liquide. Sur support solide, la molécule extractante conserve ses bonnes performances d'extraction et ceci soulève des questions sur le comportement, au niveau moléculaire, de la molécule sur support solide par rapport au système liquide/liquide. Dans ce chapitre, l'étude des propriétés moléculaires et supramoléculaires de la molécule amidophosphonate en phase organique est abordée par dynamique moléculaire. Ceci permet d'avoir un système de référence pour mieux comprendre les phénomènes sur support solide. Dans ce qui suit, nous ferons un point sur l'extractant amidophosphonate, les motivations qui ont mené à sa conception, les propriétés moléculaires issues de la littérature et les simulations que nous avons réalisées.

L'amélioration des propriétés de solubilisation d'extractants organiques est essentielle pour améliorer l'extraction des ions métalliques dans les procédés d'extraction liquide/liquide. Une voie courante consiste à utiliser un mélange de deux extractants afin d'induire des effets synergiques. Dans la plupart des systèmes, un agent chélatant acide est utilisé conjointement avec un agent synergique neutre. L'agent d'extraction acide se lie à l'ion métallique par un mécanisme d'échange de cations et neutralise la charge. L'agent d'extraction synergique neutre devrait fonctionner par un mécanisme de solvatation et augmenter la lipophilicité du complexe en remplaçant l'eau dans la sphère de coordination des ions métalliques et/ou en augmentant le nombre de chaînes alkyle dans la sphère de coordination.<sup>151</sup> De manière surprenante, certaines études de modélisation récentes montrent que le transfert d'un électrolyte d'une phase aqueuse à une phase organique synergique peut être amélioré par la co-extraction de l'eau induisant des variations favorables d'activité de la phase organique dues aux interactions des molécules d'eau avec l'extractant.<sup>152</sup> La première application d'un système synergique dans l'extraction liquide/liquide a été développée dans les années 1950 au laboratoire national d'*Oak Ridge* pour l'extraction de l'uranium à partir de milieux acides.<sup>153,154</sup> Il était basé sur un acide phosphorique associé à un dérivé oxyde de phosphine (acide di-(2-éthylhexyl)phosphorique avec oxyde de Tri-Octyl Phosphine HDEHP/TOPO). Depuis lors, des mélanges d'extractants ont été étudiés pour la séparation et la récupération de divers ions métalliques à partir de différents milieux.<sup>155,156</sup> Une voie alternative pour améliorer l'extraction et la séparation des ions métalliques consiste à assembler les deux fonctions acide et solvatante en une seule molécule. C'est dans ce contexte que les molécules bifonctionnelles de type amidophosphonate ont été développées pour l'extraction de l'uranium. Certains dérivés se sont révélés encore plus efficaces que le système synergique de référence HDEHP/TOPO pour l'extraction de l'uranium à partir d'une solution d'acide phosphorique.<sup>157,158</sup> Les molécules bifonctionnelles les plus efficaces incorporent un groupe amide et un groupe acide phosphonique ; le butyl-N,N-di(2-éthylhexyl)carbomoyl-nonylphosphonate noté DEHCNPB (Figure 21) présente des propriétés d'extraction exceptionnelles avec une efficacité d'extraction élevée vis-à-vis de l'U(VI) et une sélectivité élevée vis-à-vis des impuretés.<sup>157,159</sup>

Pour les systèmes synergiques et bifonctionnels, l'ajout d'un groupe extractant neutre à la fonction acide a un effet remarquable sur les propriétés d'extraction. Comprendre son rôle est un aspect critique pour développer des systèmes d'extractants mixtes même si la présence de deux fonctions augmente la complexité de la chimie de la phase organique. Elle est encore compliquée par le fait que la deuxième fonction peut modifier à la fois la géométrie de coordination du métal et les propriétés de la phase organique (agrégation, formation de



troisième phase, etc.). Pour les systèmes synergiques et bifonctionnels, une mine d'informations a été collectée pour caractériser le rôle de la fonction solvatante.<sup>2,160,161</sup> Les propriétés d'association et d'agrégation du mélange synergique HDEHP/TOPO et de la molécule bifonctionnelle DEHCNPB, dans les alcanes, ont été analysées par spectroscopie vibrationnelle, spectrométrie de masse à ionisation électrospray (ESI-MS) et diffusion de neutrons ou de rayons X. Les deux systèmes s'agrègent peu en solution avec des nombres d'agrégation compris entre 2 et 3 et leurs remarquables propriétés d'extraction n'ont pas été attribuées à des propriétés d'agrégation spécifiques. TOPO et HDEHP se sont avérés interagir en solution par la formation de liaisons hydrogène entre les groupements d'oxyde phosphorique et de phosphine, sans changement significatif de la taille des agrégats en fonction du rapport molaire HDEHP/TOPO. L'agrégation de l'extractant DEHCNPB bifonctionnel a été moins bien décrite mais aucune évolution significative de l'agrégation par rapport au système synergique n'a été observée à partir des données SANS et SAXS lors de la combinaison des fonctions acide phosphonique et amide sur une seule molécule. De manière surprenante, l'analyse spectroscopique infrarouge n'a pas indiqué de participation significative du groupe amide dans les espèces associées.

Les complexes d'uranyle dans les solutions organiques ont été caractérisés par analyse spectroscopique ESI-MS, UV-Visible, FT-IR, EXAFS ou TRLS. Pour le mélange synergique, il a été démontré sans ambiguïté que les extractants d'acide phosphorique et d'oxyde de phosphine créent une liaison avec l'uranium, ce qui donne des espèces mixtes. La synergie est classiquement expliquée par la formation de tels complexes métalliques mixtes où les deux extractants lient l'ion métallique dans sa sphère de coordination interne. Ceci favorise la déshydratation des ions métalliques et surtout augmente sa solubilisation dans la phase organique.

On s'attendait à ce que des explications similaires prévalent pour les molécules bifonctionnelles avec la participation des deux fonctions au complexe métallique. Cependant, il a été montré à l'aide d'expériences FT-IR que la DEHCNPB ne se comporte pas comme un ligand bidentate. A partir des bandes IR vibrationnelles de l'amide, il a été déduit que le groupe amide ne se lie pas à l'uranium mais il est plutôt engagé dans des liaisons hydrogène dans le complexe uranyle. Cependant, le rôle exact de la fonction amide dans le système bifonctionnel n'a pas pu être établi. La liaison hydrogène peut être créée avec n'importe quel atome d'hydrogène d'une molécule coordonnée à l'uranyle (qui peut être le DEHCNPB ou une molécule d'eau co-extraite). Selon l'analyse ESI-MS, une grande polydispersité des complexes d'uranyle est susceptible d'exister dans ces solutions organiques et il n'a pas été possible de caractériser davantage la nature de ces liaisons. De telles interactions de liaison hydrogène dans la sphère externe des complexes de coordination des ions métalliques sont favorisées dans les solutions organiques à faible polarité et sont de plus en plus reconnues comme étant d'une importance primordiale pour l'extraction des ions métalliques.<sup>162-164</sup> Cependant, de telles interactions faibles sont difficiles, voire impossibles, à sonder à partir de données expérimentales.

Les simulations de dynamique moléculaire sont un outil parfaitement adapté pour traiter ces interactions faibles et la polydispersité en solution à l'échelle moléculaire. Des associations moléculaires ont été sondées à partir de simulations par DM pour deux mélanges de solvants : les systèmes synergiques HDEHP/TOPO et HDEHP/TBP<sup>160,165</sup> mais aucune étude n'a été rapportée pour un système bifonctionnel combinant deux groupes extractants différents utilisés pour l'extraction de l'uranium. Comprendre le comportement de la molécule

bifonctionnelle en phase organique est essentiel dans ces travaux de thèse puisqu'il s'agit du même type de molécules dans les procédés d'extraction sur support solide. Ainsi, dans ce chapitre, nous fournissons une description détaillée des propriétés d'organisation moléculaire de solutions organiques contenant la molécule bifonctionnelle DEHCNPB à partir de simulations par dynamique moléculaire combinées à des expériences SANS et SAXS. Toutes les associations moléculaires dans la solution organique sont caractérisées, de l'état d'agrégation du système à l'environnement moléculaire autour de l'uranium(VI). Les résultats sont entièrement cohérents avec les données expérimentales et fournissent les informations manquantes pour établir le rôle de la fonction solvatante dans les remarquables propriétés d'extraction de la molécule bifonctionnelle DEHCNPB. Par ailleurs, d'un point de vue chronologique, le développement du champ de force 12-6-4 de l'uranyle(VI) a été réalisé postérieurement à cette étude et donc le modèle utilisé ici est celui développé par *Guilbaud et Wipff*.<sup>16</sup>

## III.2 Protocole des simulations

### III.2.1 Construction du modèle de l'amidophosphonate DEHCNPB

La DEHCNPB est une molécule structurellement complexe qui contient trois atomes de carbone asymétriques. Deux de ces atomes se trouvent chacun dans les chaînes aliphatiques 2-éthylhexyl (voir Figure 21) dans notre modèle, ces deux chaînes ont chacune la configuration (R) et (S). Nous faisons l'hypothèse que la chiralité de ces chaînes aliphatiques n'a pas d'effet dans les propriétés d'agrégation de la molécule. Le troisième est l'atome de « carbone central » qui relie la chaîne aliphatique nonyle aux groupements phosphonate et amide. Cet atome est proche des sites de complexation. Deux géométries différentes ont été construites avec la configuration (R) et (S). De plus, étant donné que dans notre modèle de dynamique moléculaire classique, l'atome d'hydrogène du phosphonate protique est lié de manière irréversible, un centre asymétrique "artificiel" est créé sur le phosphore. En tenant compte de ce centre supplémentaire, cela aboutit à quatre conformations différentes que nous allons considérer (deux pour l'atome de carbone central et deux pour l'atome de phosphore). Dans les simulations, chacune de ces structures a été mise en proportions égales (25% chacune). Après l'analyse des résultats, aucun effet particulier n'a été identifié provenant de ces différentes structures dans les propriétés d'agrégation ou complexation de l'uranium : pas d'agrégats ou complexes formés préférentiellement avec une structure particulière. Ainsi, cet aspect ne sera pas davantage commenté dans ce chapitre.

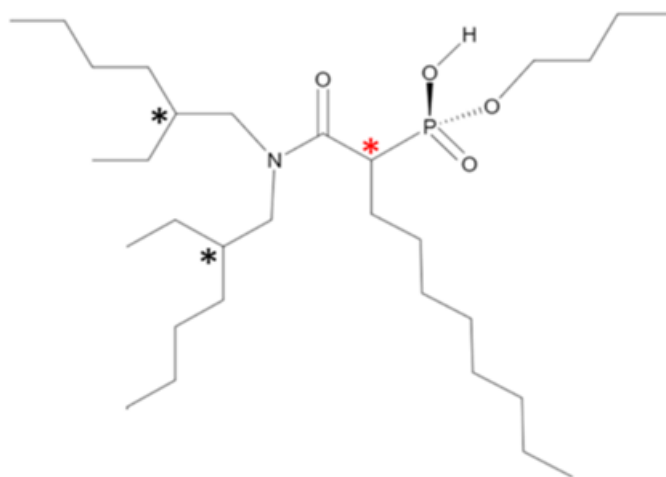


Figure 21. Représentation schématique de la molécule DEHCNPB. Les carbones asymétriques sont indiqués par le symbole (\*): couleur noire pour les carbones asymétriques dans les chaînes 2-éthylhexyle, et rouge pour le carbone asymétrique dans la chaîne nonyle (carbone central).

Les détails des champs de force utilisés sont ceux présentés dans le chapitre I. Nous rappelons que d'un point de vue chronologique, le développement du champ de force 12-6-4 de l'uranyle(VI) a été réalisé postérieurement à cette étude et donc le CF utilisé ici est celui développé par *Guilbaud et Wipff*.<sup>16</sup> Après le développement de notre modèle 12-6-4 pour l'uranyle(VI), une nouvelle simulation contenant de l'uranium a été refaite en utilisant ce nouveau champ de force. Aucun changement significatif n'a été observé concernant la répartition des espèces et des agrégats formés par rapport à la simulation déjà réalisée ici avec l'ancien champ de force.

### III.2.2 Composition et protocole des simulations

Pour construire les boîtes de simulation de départ, cinq compositions basées sur des échantillons expérimentaux ont été utilisées. Les quatre premières solutions organiques correspondent à des phases organiques de DEHCNPB mises en contact avec une phase eau/H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, et la dernière correspond à une solution organique après extraction d'uranium à 0,1 M DEHCNPB, concentration de référence en extractant pour les expériences d'extraction d'uranium.<sup>14</sup> La teneur en eau de la simulation avec l'uranyle a été basée sur des titrages expérimentaux.<sup>14</sup> Ainsi, les fractions molaires de chaque constituant ont été calculées à partir de leur concentration afin de construire des boîtes cubiques de 100 Å de côté (voir Tableau 16). Ensuite, les constituants ont été placés au hasard dans l'espace à l'aide du programme Packmol,<sup>41</sup> et ont été équilibrés dans l'ensemble NPT à 1 atm et 300 K maintenus constants avec un barostat Berendsen et un thermostat à couplage faible.<sup>44</sup> Lorsque la densité a convergé, le volume a été fixé et des simulations de production ont été exécutées dans l'ensemble NVT.

Tableau 16. Compositions des solutions de DEHCNPB pour l'extraction de l'eau considérées pour les simulations par DM.

Simulation	Expériences (mol.L <sup>-1</sup> ) <sup>14</sup>			Simulations (nombre des molécules)			
	[U]	[DEHCNPB]	[H <sub>2</sub> O]	U	DEHCNPB	H <sub>2</sub> O	n-dodécane
DEHCNPB_005	-	0,05	0,01	-	30	4	2562
DEHCNPB_01	-	0,10	0,01	-	60	8	2491
DEHCNPB_05	-	0,50	0,16	-	300	98	1893
DEHCNPB_08	-	0,80	0,32	-	480	195	1445
DEHCNPB_01_U	0,02	0,10	0,05	12	60	27	2442

Les quatre systèmes DEHCNPB/eau ont été équilibrés environ 1,5 ns dans l'ensemble NPT à 300 K. Ensuite, ils ont évolué dans l'ensemble NVT à la même température pendant environ 100 ns. Pour l'échantillon de référence DEHCNPB\_01, une simulation supplémentaire a été effectuée dans l'ensemble NVT à 350 K pendant environ 100 ns après la première phase d'équilibration en NPT à 300 K. Ensuite, le système a été refroidi à 300 K et a produit 50 ns supplémentaires. Ceci a été fait pour permettre une diffusion plus rapide des molécules de DEHCNPB dans la phase organique du n-dodécane puisque la première équilibration à 300 K n'a pas permis de reproduire fidèlement les signaux SAXS et SANS.

Pour la simulation DEHCNPB\_01\_U\_02, nous avons utilisé la concentration de référence de 0,1 M DEHCNPB comme cible et deux molécules de DEHCNPB par uranyle ont été déprotonées afin de neutraliser la charge d'uranyle dans la boîte simulée. Les boîtes de simulation ont été construites à partir d'unités UO<sub>2</sub>(DEHCNPB)<sub>2</sub> préformées placées au hasard dans la boîte. Les molécules de DEHCNPB déprotonées liées à l'uranium portent une configuration (R) et une configuration (S) sur les carbones centraux. Pour accélérer l'équilibration, une simulation à température plus élevée a été effectuée : après la première phase d'équilibration de 2 ns dans l'ensemble NPT à 300 K, une deuxième simulation de 25 ns a été effectuée à 400 K dans l'ensemble NVT. Le système (DEHCNPB\_01\_U\_02) a ensuite été refroidi à 300 K pendant 1 ns, puis une nouvelle simulation a été produite pendant 50 ns supplémentaires. Pour toutes les simulations, sauf indication contraire, seules les 20 dernières ns de production ont été utilisées pour l'analyse.

### III.3 Simulations des phases organiques sans uranium

Pour toutes les solutions organiques simulées, les densités expérimentales ont été comparées aux densités calculées à partir des boîtes de DM (voir Tableau 17). Nous avons trouvé une erreur inférieure à 2% par rapport aux mesures expérimentales, ce qui indique que la solution simulée est à l'équilibre. Des vues instantanées des boîtes de simulation sont représentées dans la Figure 22 où l'on peut constater visuellement l'augmentation de la concentration dans la phase organique. En premier, nous allons vérifier que nos simulations sont représentatives en terme d'agrégation. Ensuite, une description détaillée des espèces sera donnée pour chaque simulation.

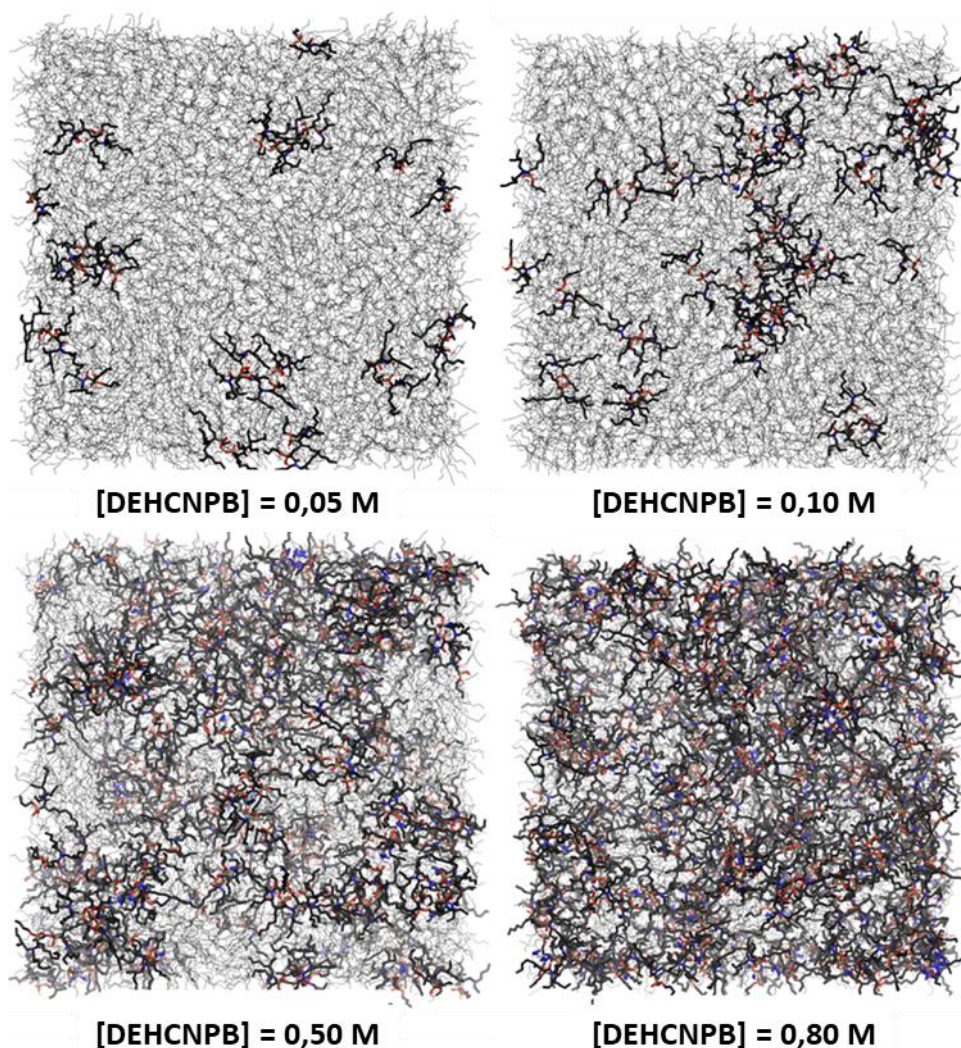


Figure 22. Instantanés de chaque boîte de simulation. Le dodécane est représenté par des lignes noires. Le DEHCNPB et les molécules d'eau sont représentés par des bâtons : atomes d'hydrogène en blanc, atomes de carbone en noir, atomes d'azote en bleu, atomes d'oxygène en rouge et atomes de phosphore en jaune foncé.

Tableau 17. Volume des boîtes de simulation, ainsi que les densités calculées et expérimentales. Les concentrations de DEHCNPB dans les boîtes de DM sont également précisées.

Expériences		Simulations			
[DEHCNPB] en mol.L <sup>-1</sup>	Masse volumique en g mL <sup>-1</sup>	Nom de la simulation	Masse volumique g mL <sup>-1</sup>	[DEHCNPB] en mol.L <sup>-1</sup>	Volume des boîtes en nm <sup>3</sup>
0,05	0,7551	DEHCNPB_005	0,7412	0,049	1013,54
0,10	0,7599	DEHCNPB_01	0,7494	0,098	1017,10
0,50	0,8042	DEHCNPB_05	0,7973	0,494	1007,49
0,80	0,8315	DEHCNPB_08	0,8307	0,780	1021,15

### III.3.1 Caractérisation de l'équilibre

Les constituants de la solution sont placés aléatoirement dans les boîtes des simulations. Les agrégats se forment pendant les simulations lorsque les molécules se rencontrent et commencent à interagir par des liaisons hydrogène de leurs groupements polaires. Or la diffusion des molécules de DEHCNPB dans la phase organique du n-dodécane est lente dû à la viscosité du solvant. La formation d'agrégats se produit ainsi graduellement pendant la simulation et il est important de déterminer si la solution organique a atteint un équilibre en terme d'agrégation. Pour cela, une analyse de la formation des liaisons hydrogène a été faite.

Nous avons considéré toutes les interactions H possibles : i) phosphonate-phosphonate ii) phosphonate-eau, iii) amide-eau et iv) eau-eau. Pour cette analyse, le nombre de liaisons hydrogène a été calculé à partir de l'intégration des RDFs pour six paires d'atomes tous contenus dans les groupements polaires. Les évolutions des liaisons hydrogène obtenues pour chaque simulation sont présentées dans la Figure 23. Les critères de distance pour obtenir le nombre de liaisons hydrogène correspondent à la fin du pic d'interaction pour chaque RDF et sont précisés dans le Tableau 18. Pour arrêter la production des simulations nous nous sommes concentrés sur le profil de l'interaction phosphonate-phosphonate (OP-HO) qui est la plus importante en nombre dans toutes les simulations. Les profils correspondant à d'autres interactions hydrogène ne sont pas utiles pour caractériser l'équilibre en termes d'agrégation puisqu'ils ne montrent pas un changement remarquable dans le temps mais plutôt un caractère fluctuant.

Il est possible de remarquer que des temps de simulations longs sont nécessaires pour commencer à atteindre une convergence des interactions phosphonate-phosphonate. Chaque graphique présente la totalité du temps de production des simulations. Pour DEHCNPB\_01 (concentration de référence pour l'extraction d'uranium) un plateau a été atteint de façon satisfaisante quand cette dernière a été chauffée légèrement à 350 K. Pour les autres simulations la convergence est un peu moins satisfaisante (pas de plateau apparent), ceci indique que l'équilibre n'est peut-être pas tout à fait atteint mais reste correct pour procéder aux analyses.

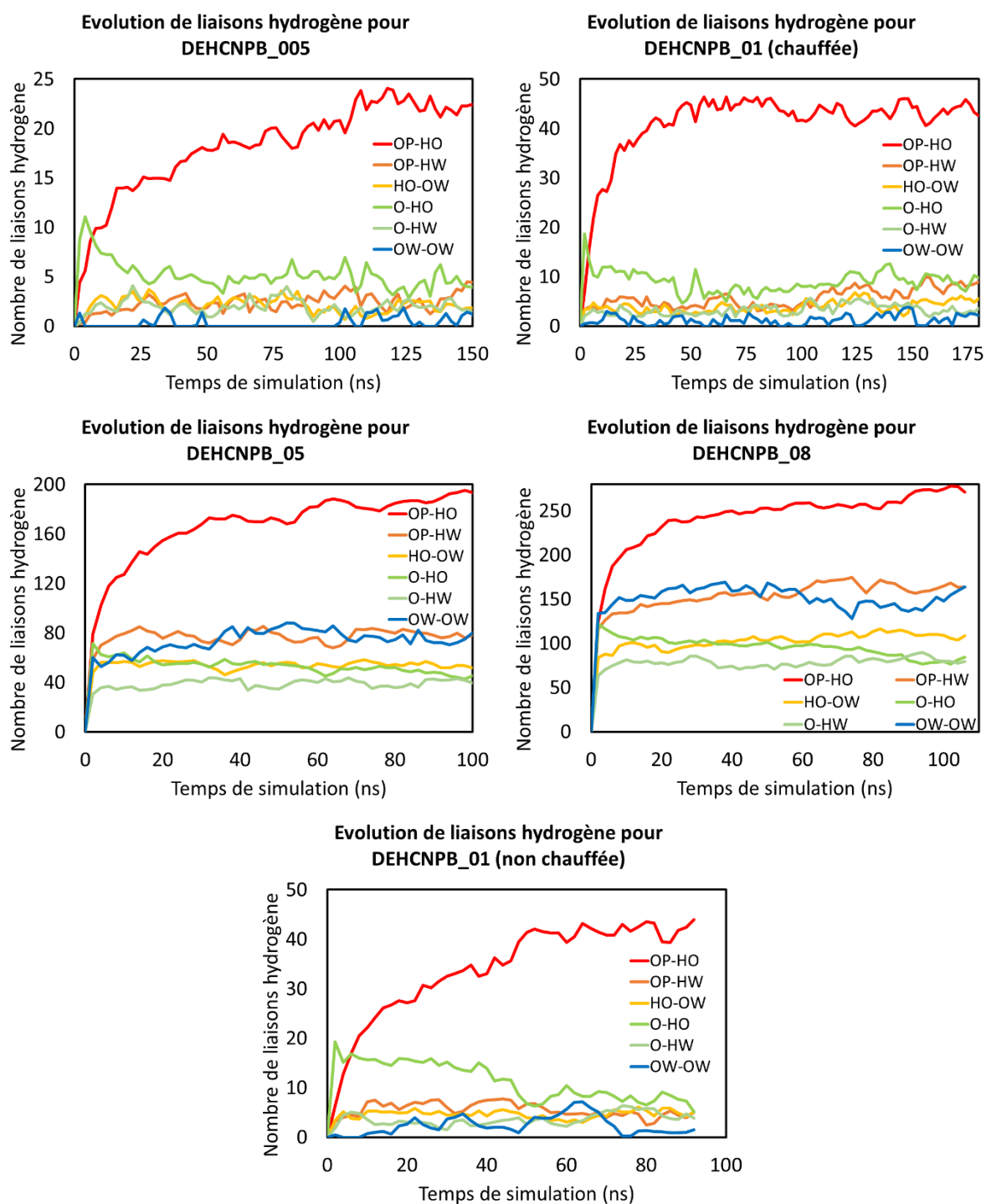


Figure 23. Evolution des liaisons hydrogène dans les simulations de phase organique de DEHCNPB. OP : atomes d'oxygène à double liaison de phosphonate ; HO : protons acides de phosphonate ; O : atomes d'oxygène d'amide ; HW : atomes d'hydrogène de l'eau ; et OW: atomes d'oxygène de l'eau

Tableau 18. Critères de distance utilisés pour calculer le nombre de liaisons hydrogène dans les boîtes de simulation à partir de l'analyse des RDF. OP : atomes d'oxygène à double liaison de phosphonate ; HO : protons acides de phosphonate ; O : atomes d'oxygène d'amide ; HW : atomes d'hydrogène de l'eau ; et OW: atomes d'oxygène de l'eau.

Paire d'atomes	Critère de distance (Å)
OP-HO	2,33
OP-HW	2,48
HO-OW	2,33
O-HO	2,53
O-HW	2,53
OW-OW	3,28

### III.3.2 Représentativité des solutions

En plus de l'analyse des liaisons hydrogène, nous avons également vérifié la représentativité des simulations vis-à-vis de l'expérience. Pour l'organisation supramoléculaire des solutions organiques et leur représentativité vis-à-vis de l'expérience, les signaux de diffusion des rayons X aux petits angles (SAXS) et les intensités de diffusion des neutrons aux petits angles (SANS) ont été calculés. Expérimentalement, ces mêmes signaux ont été enregistrés.<sup>166</sup> La comparaison aux données expérimentales de référence est faite pour vérifier, en terme d'organisation supramoléculaire de la phase organique, si les simulations sont représentatives de leur échantillon expérimental de référence. Pour DEHCNPB\_01, la simulation initialement chauffée permet de mieux reproduire les signaux expérimentaux (voir Annexe 2). Les comparaisons des signaux calculés et expérimentaux sont rapportées dans la Figure 24 et la Figure 25 pour SAXS et SANS respectivement. Comme la diffusion incohérente n'a pas été prise en compte dans nos calculs SANS, les courbes calculées ont été décalées vers l'intensité de diffusion expérimentalement mesurée pour la valeur la plus élevée de  $q$ . Considérant qu'il s'agit du seul ajustement effectué sur les spectres SANS théoriques, et qu'absolument aucun ajustement n'a été effectué pour SAXS, l'accord est très satisfaisant et indique une bonne représentativité des solutions simulées.



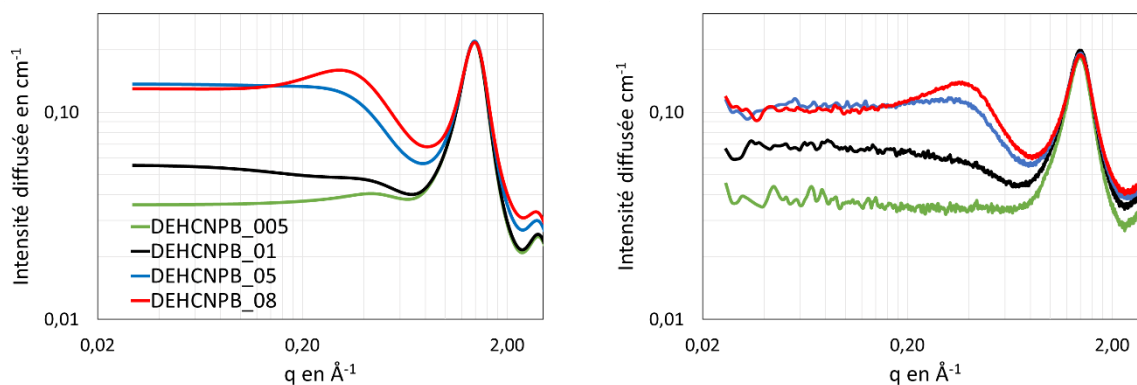


Figure 24. À gauche : signaux de diffusion des rayons X aux petits angles calculés à partir de simulations par dynamique moléculaire. À droite : spectres expérimentaux de diffusion des rayons X aux petits angles.

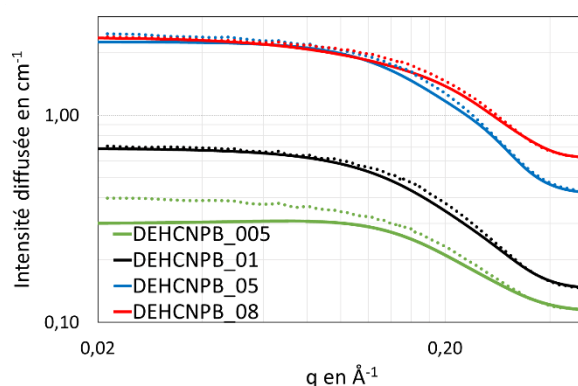


Figure 25. Signaux de diffusion des neutrons aux petits angles. Les lignes pleines correspondent au signal calculé à partir des simulations par dynamique moléculaire. Les points correspondent aux spectres expérimentaux.

Les évolutions des signaux SANS expérimentaux sont bien reproduites sur les signaux calculés pour les différentes concentrations. Cependant, les intensités de diffusion à faible  $q$  sont un peu trop faibles pour la simulation DEHCNPB\_005. Cela est probablement dû au petit nombre de molécules extractantes dans ces boîtes simulées et à la difficulté d'atteindre un état complètement équilibré, comme le suggère l'amélioration de l'accord entre le signal SANS calculé avec le signal expérimental lorsque l'équilibration a été effectuée à une température plus élevée pour DEHCNPB\_01 (voir Annexe 2). La diffusion des molécules de DEHCNPB, et de leurs agrégats, dans la phase organique du *n*-dodécane est en effet assez lente, et même après plus de 100 ns d'équilibration, il est probable que davantage d'échanges d'extractants entre agrégats voisins puissent se produire. Pour de faibles concentrations, la probabilité que deux molécules de DEHCNPB se rencontrent et forment un dimère est donc réduite et on peut s'attendre à ce que la formation d'agrégats prenne plus de temps.

Pour tous les spectres SAXS, le pic à  $1,4 \text{ \AA}^{-1}$  (généralement appelé « pic du solvant ») qui correspond aux inter-distances des chaînes aliphatiques est bien reproduit sur les signaux calculés. De plus, le pic de corrélation situé entre  $0,2$  et  $0,4 \text{ \AA}^{-1}$  pour DEHCNPB\_05 et DEHCNPB\_08 augmente lorsque la concentration en DEHCNPB augmente sur les signaux calculés, en accord avec ce qui est observé sur les signaux expérimentaux. Son augmentation de DEHCNPB\_05 à DEHCNPB\_08 peut être directement liée à l'augmentation de la

concentration en DEHCNPB :  $q = 0,3 \text{ \AA}^{-1}$  correspond approximativement à  $20 \text{ \AA}$ , c'est-à-dire à la distribution statistique entre les groupements phosphonate dans la phase organique. Il convient de noter que pour la concentration DEHCNPB\_005, il est délicat d'analyser en détail le signal SAXS aux faibles valeurs de  $q$  pour les signaux expérimentaux et calculés. À une concentration aussi faible, le signal expérimental est assez bruité et les détails du signal calculé à partir de la simulation doivent être analysés avec soin (pour des problèmes de convergence similaires à ceux discutés dans la description du SANS). En conséquence, il est difficile de comparer ces deux signaux dans cette plage d'angles pour une faible concentration de DEHCNPB. Cependant, les signaux expérimentaux et calculés montrent les mêmes tendances, et l'intensité de diffusion à faible  $q$  augmente dans les deux cas lorsque la concentration de DEHCNPB passe de 0,05 à 0,5 M, indiquant que l'agrégation augmente jusqu'à 0,5 M, avec une intensité de diffusion similaire à faible  $q$  pour 0,5 et 0,8 M.

### III.3.3 Agrégation des molécules amidophosphonate

Le bon accord entre les intensités SAXS et SANS expérimentales et simulées montre que les solutions simulées sont représentatives des solutions expérimentales, notamment de l'organisation des phases organiques. Une analyse détaillée des solutions simulées a ensuite été effectuée. Par souci de simplicité dans ce qui suit, les monomères seront considérés comme faisant partie des espèces « agrégats ».

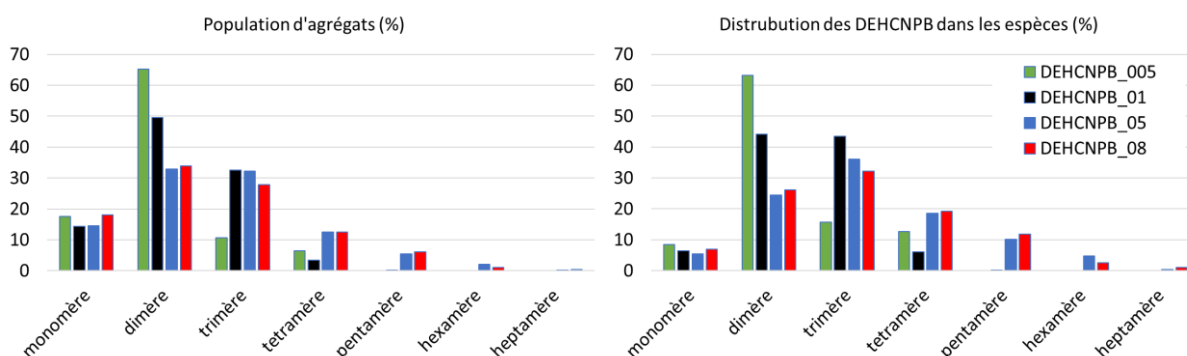


Figure 26. Population d'agrégats (à gauche) et répartition des molécules de DEHCNPB (%) dans les agrégats (à droite). Les données ont été calculées sur les 20 dernières ns de la simulation.

L'organisation moléculaire peut être caractérisée de deux points de vue différents i) le pourcentage de chaque agrégat dans la phase organique, ou ii) la répartition des extractants DEHCNPB dans chaque agrégat.

La distribution des agrégats rapportée sur la Figure 26 (à gauche), montre que la plupart des espèces dans ces phases organiques sont des mono- di- ou trimères. De manière surprenante, la proportion de monomères ne change pas de manière significative lorsque la concentration de l'extractant est modifiée : les monomères représentent dans tous les cas  $16 \pm 2 \%$  des espèces. Pour la solution DEHCNPB\_005 plus diluée, les dimères représentent 65% des agrégats et les trimères seulement 11%. L'augmentation de la concentration des molécules extractantes entraîne une augmentation de la quantité d'agrégats plus gros. Pour  $[\text{DEHCNPB}] = 0,1 \text{ mol L}^{-1}$  les dimères diminuent à 50% tandis que la proportion de trimères augmente jusqu'à 30%. Pour les simulations à fortes concentrations d'extractants (DEHCNPB\_05 et DEHCNPB\_08), les profils de population sont très proches entre eux : les extractants forment des espèces mono- à heptamériques, avec des dimères et trimères en proportions égales et représentant 60% des espèces. Dans ces phases organiques

concentrées, les teneurs en tétra- et pentamères commencent même à augmenter significativement.

La répartition des extractants dans ces agrégats (Figure 26, à droite) donne un autre point de vue. Sans surprise, la plupart des extractants (63 %) sont impliqués dans des dimères pour DEHCNPB\_005, et une quantité équivalente de DEHCNPB est impliquée dans des dimères et des trimères pour DEHCNPB\_01 (44 % et 43 % respectivement). Pour les deux concentrations d'extractant les plus élevées DEHCNPB\_05 et DEHCNPB\_08, environ 60 % des extractants forment des di- ou des trimères. Cependant, en se concentrant sur les plus grands agrégats sur ces concentrations plus élevées d'extractants, on montre qu'une petite quantité de ces espèces a un effet significatif sur la spéciation : les tétramères, les pentamères et les plus grands agrégats impliquent en effet plus d'un tiers des extractants dans DEHCNPB\_05 et DEHCNPB\_08.

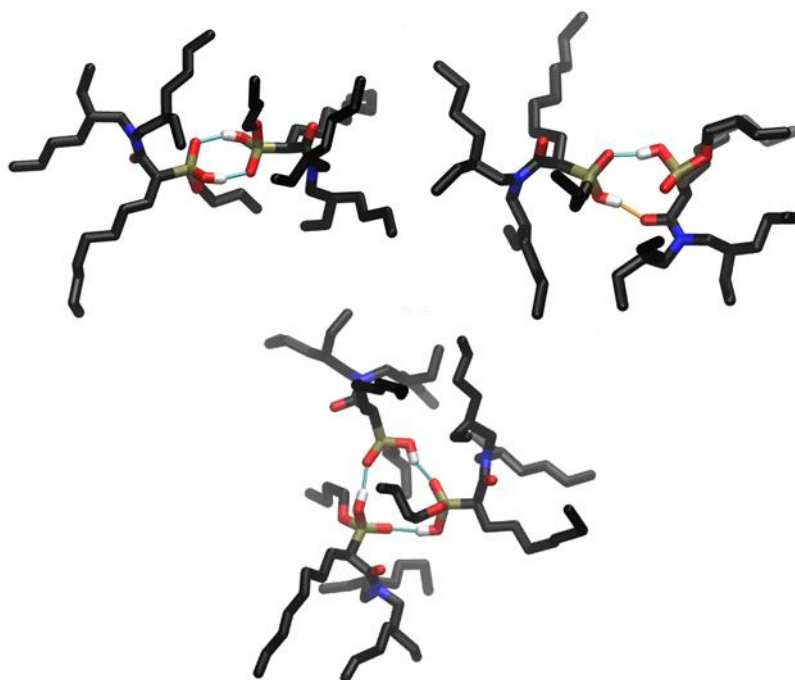


Figure 27. Vues instantanées des agrégats di- et trimères sans molécules d'eau. Agrégats typiques identifiés après extraction de l'eau. Les interactions phosphonate-phosphonate sont de couleur cyan et les interactions phosphonate-amide sont de couleur orange.

Comme souvent proposé dans la littérature, les agrégats ressemblent à des micelles inverses,<sup>167-171</sup> avec une région polaire plus ou moins structurée composée du groupement phosphonique DEHCNPB, dans certains cas de molécules d'eau, et parfois de fonctions amide, le tout interagissant par l'intermédiaire d'un réseau de liaisons hydrogène (voir Figure 27 et Figure 28). Les chaînes apolaires aliphatiques restent exclues de cette région et interagissent avec le diluant aliphatique. La plupart du temps, les dimères et les trimères se trouvent sans molécule d'eau, auquel cas leur mode d'interaction caractéristique est représenté sur la Figure 27. Il convient de mentionner que les liaisons hydrogène entre les fonctions polaires et protiques de la molécule DEHCNPB peuvent être rompues lors de la simulation. Une interaction phosphonate-amide peut être rompue et former une interaction phosphonate-phosphonate, et *vice-versa*. A l'inverse, la géométrie triangulaire du trimère maintenue uniquement par des liaisons hydrogène phosphonate-phosphonate (voir Figure 27) s'avère très stable et aucune cassure de telles structures n'a été observée pendant environ 100 ns de

simulations après leur formation. Les dimères et les trimères peuvent également contenir une (souvent pas plus) molécule d'eau. Dans ce cas, la molécule d'eau étend la région polaire de l'agrégat, ce qui le rend plus susceptible d'interagir avec d'autres espèces (voir la Figure 29). Concernant les plus gros agrégats le nombre de molécules d'eau est très variable. Certains tétramères ou pentamères se retrouvent encore sans molécules d'eau (voir Figure 28) ; cependant, à mesure que l'agrégat grossit, il augmente sa propension à inclure des molécules d'eau.

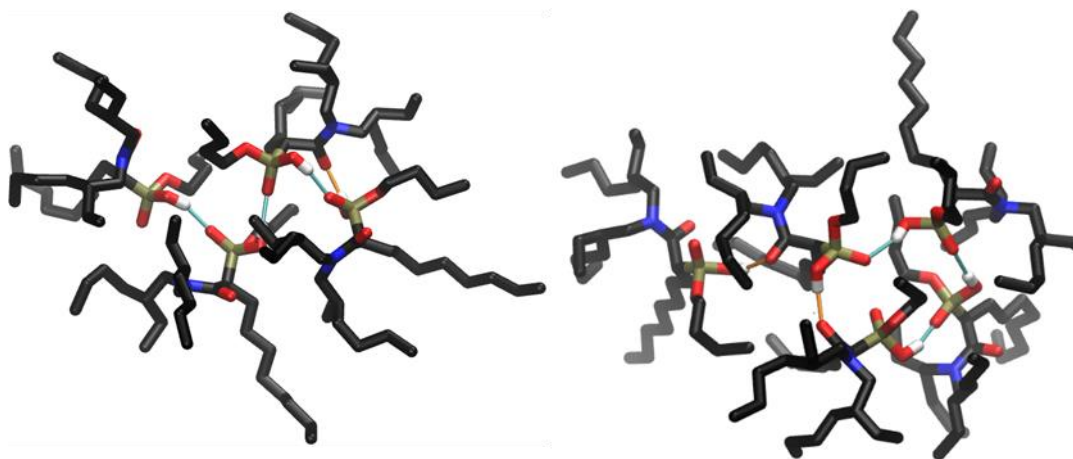


Figure 28. Vue instantanée d'un agrégat tétra- et pentamère sans molécules d'eau. Les interactions phosphonate-phosphonate sont de couleur cyan et les interactions phosphonate-amide sont de couleur orange.

Il faut enfin souligner que les plus gros agrégats ne sont pas en forme de micelle inverse ni sont très stables. Étant retenus par un réseau de liaisons hydrogène qui sont faibles, impliquant souvent des ponts de molécules d'eau, les gros agrégats sont flexibles et susceptibles soit d'attraper des molécules d'eau supplémentaires ou des molécules de DEHCNPB, soit de se diviser et de former des agrégats plus petits. Comme on peut le voir sur la Figure 29, l'octamère pourrait être décomposé en deux trimères et un dimère (molécules de DEHCNPB interagissant directement), les molécules d'eau entraînant la cohésion de ces gros agrégats.

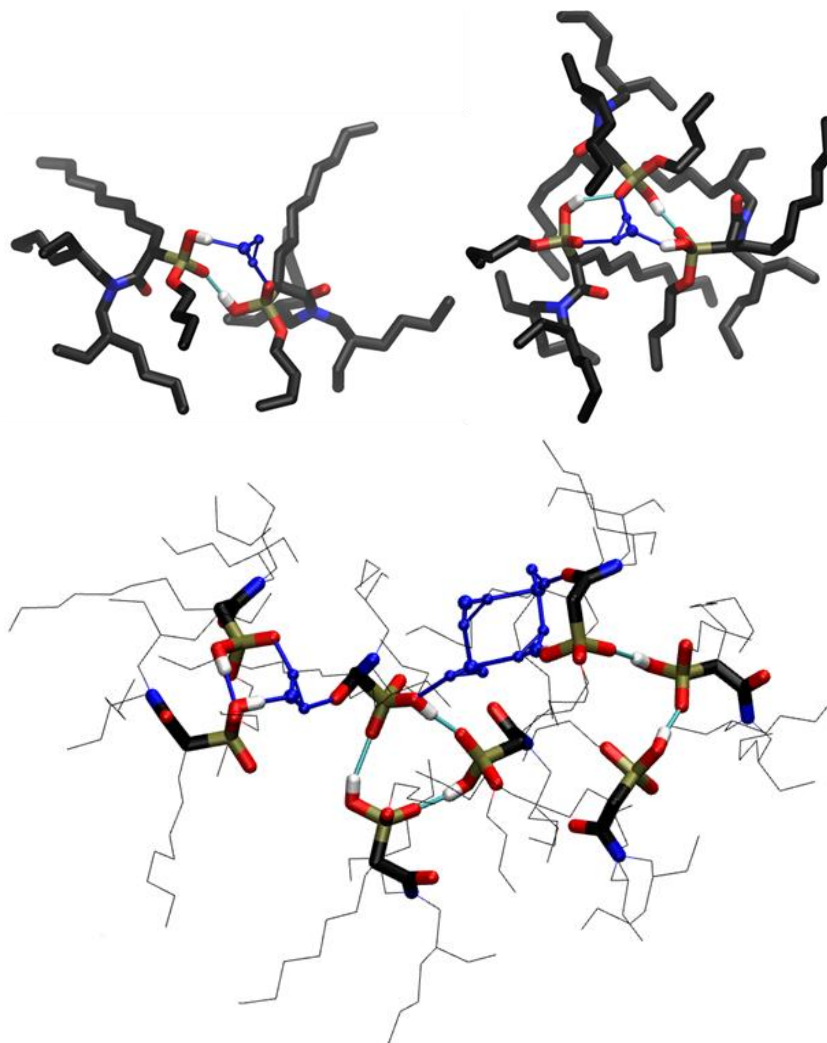


Figure 29. En haut : agrégats de di- et trimères contenant une seule molécule d'eau. En bas : espèces octamériques à cinq molécules d'eau, les chaînes aliphatiques sont représentées par des lignes pour plus de clarté. Ces octamères peuvent être décomposés en deux trimères et un dimère, interagissant par l'intermédiaire des molécules d'eau. Les interactions phosphonate-phosphonate sont de couleur cyan.

Les nombres moyens d'agrégats en fonction des molécules de DEHCNPB et des molécules d'eau sont présentés sur la Figure 30. Une donnée expérimentale clé pour décrire l'agrégation dans les phases organiques est le nombre moyen d'agrégation  $N_{ag}$  : il est utilisé pour décrire le nombre de molécules qui forment les agrégats une fois que la concentration micellaire critique (CMC) est atteinte et est fréquemment utilisé comme donnée unique pour décrire ces agrégats à partir de données expérimentales. Celle-ci est généralement obtenue à partir de calorimétrie à titrage isotherme,<sup>172</sup> osmométrie à pression de vapeur,<sup>173</sup> ou des expériences de diffusion aux petits angles<sup>174</sup> après ajustement des données expérimentales. Le nombre moyen d'agrégation a été calculé ici à partir de la distribution des espèces obtenue dans les simulations par DM en utilisant l'expression :

$$N_{ag} = \sum_i \frac{n_i}{n_{tot}} i \quad (16)$$

où  $n_i$  correspond au nombre moyen d'agrégats de taille  $i$  dans la simulation (1 pour les monomères, 2 pour les dimères, etc.) et  $n_{tot}$  correspond au nombre total d'agrégats dans la solution. Ainsi, les valeurs suivantes ont été obtenues :  $N_{ag} = 2,1$  pour DEHCNPB\_005, 2,3 pour DEHCNPB\_01, 2,7 pour DEHCNPB\_05 et 2,6 pour DEHCNPB\_08. Pour la phase organique correspondant à DEHCNPB\_01, *Pecheur et al.*<sup>2</sup> ont obtenu à partir des signaux SAXS et SANS un ajustement d'un nombre moyen d'agrégation égal à 2,6. La petite différence avec  $N_{ag} = 2,3$  obtenue à partir de la simulation DEHCNPB\_01 peut résulter soit d'un faible biais de simulation (temps de simulation par exemple), soit du modèle utilisé pour ajuster la diffusion expérimentale des signaux SAXS et SANS (forme fixe des agrégats dans le modèle par exemple). Cependant, les deux valeurs sont en bon accord. Il est important de souligner que le nombre moyen d'agrégation obtenu à partir des simulations ne dépend pas d'hypothèse géométrique (sphérique, ellipsoïdale), alors qu'une telle hypothèse est inévitable pour s'adapter aux données de diffusion expérimentales. De plus, comme le montre l'analyse détaillée de l'agrégation à partir des simulations ci-dessus, le nombre moyen d'agrégation est une simplification réductrice de la représentation de l'agrégation et ne tient pas compte de la polydispersité des agrégats, en particulier dans la solution avec des concentrations plus élevées en extractant.

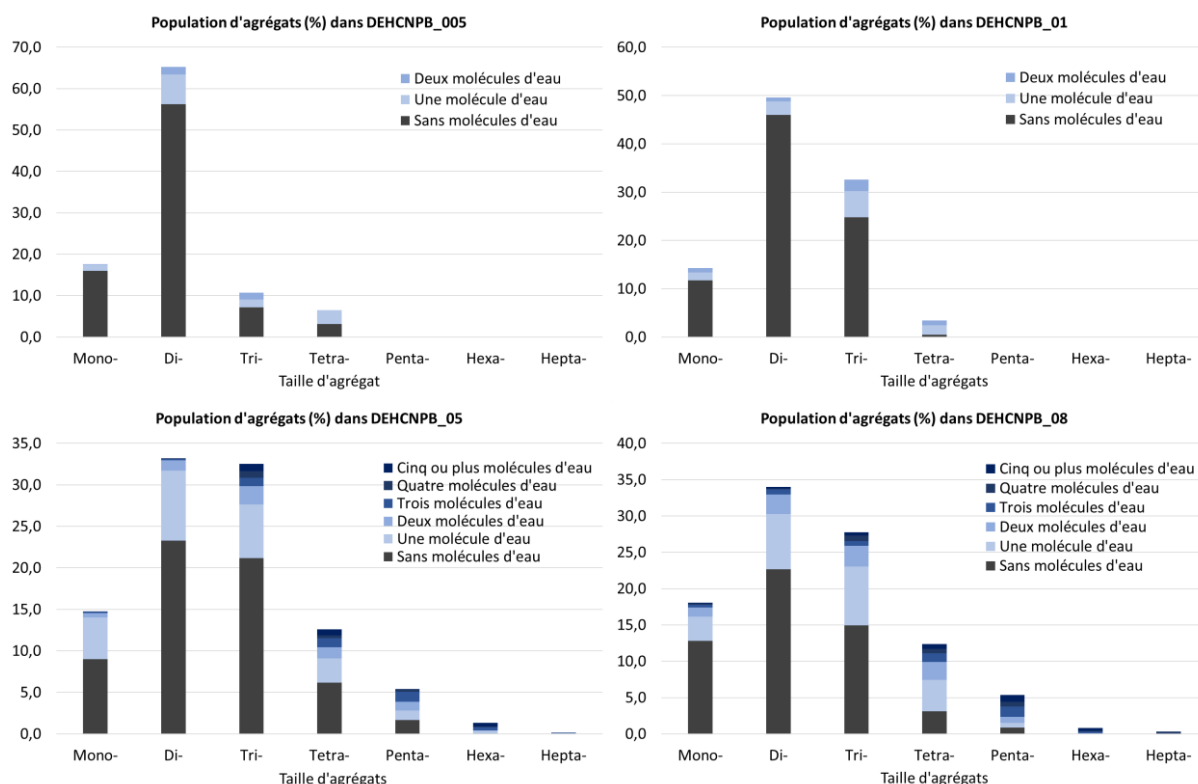


Figure 30. Populations d'agrégats (%) pour les différentes simulations. La population d'agrégats sans molécules d'eau est représentée en gris foncé. Les agrégats contenant de l'eau sont représentés dans différentes couleurs bleues en fonction de la quantité de molécules d'eau.

Afin de mieux décrire la nature des interactions conduisant à l'agrégation des extractants, des Fonctions de Distribution Radiales (RDF) centrées sur les atomes d'oxygène

ou d'hydrogène du phosphonate et les groupements amide du DEHCNPB, et sur les molécules d'eau ont été calculées pour les atomes d'hydrogène des groupements phosphonate et des molécules d'eau. Le nombre correspondant de liaisons hydrogène est rapporté dans le Tableau 19. L'interaction de la liaison hydrogène entre les groupements phosphonate (P=O--HO-P) représente la majorité de l'interaction au sein des agrégats, de 0,73 à 0,57 proton acides par atome d'oxygène doublement lié au phosphore, allant des solutions les moins concentrées aux solutions les plus concentrées. Ces interactions diminuent à mesure que la concentration de DEHCNPB augmente, en raison de la quantité croissante d'eau extraite dans la solution organique. Ce phénomène est cohérent avec l'augmentation de l'interaction eau-phosphonate (PO--H<sub>2</sub>O et P-OH--OH<sub>2</sub>). Comme discuté précédemment, les molécules d'eau se placent dans la région polaire en repoussant les molécules de DEHCNPB, ces dernières pouvant alors interagir via les molécules d'eau, comme on peut l'observer sur la Figure 29. Les liaisons hydrogène entre groupements amide et phosphonate (C=O--HO-P) ne montrent aucune dépendance significative vis-à-vis de la concentration en DEHCNPB et très peu sont observées lors de la simulation. Cela corrobore les données expérimentales IR précédentes ; de la valeur de la fréquence d'étirement du carbonyle, il a été déduit que le groupe amide n'est pas fortement impliqué dans la formation de la liaison hydrogène en l'absence d'uranium.<sup>2</sup> Néanmoins, la quantité d'interactions amide-eau (C=O--H<sub>2</sub>O) augmente à mesure que la concentration en eau extraite augmente. En résumé, les groupements phosphonate sont fortement impliqués dans les liaisons hydrogène par rapport aux groupements amide. Par exemple, dans la simulation DEHCNPB\_01, nous observons 0,86 proton autour de l'atome d'oxygène doublement lié au phosphonate et 0,96 atome d'oxygène autour du proton du phosphonate acide, contre seulement 0,20 proton autour de l'atome d'oxygène de l'amide. Les groupements phosphonate sont alors fortement impliqués dans les propriétés d'agrégation.

Tableau 19. Nombre moyen d'interactions de liaisons hydrogène de chaque type d'atome pour chaque simulation au cours des 20 dernières ns de production. Ces nombres correspondent à l'intégrale des pics issus de RDFs (les RDFs sont centrées sur la première lettre en gras).

Simulation	P= <b>O</b> --HO-P	P= <b>O</b> --H <sub>2</sub> O	P-OH--OH <sub>2</sub>	C= <b>O</b> --HO-P	C= <b>O</b> --H <sub>2</sub> O
DEHCNPB_005	0,73	0,11	0,06	0,15	0,06
DEHCNPB_01	0,73	0,13	0,07	0,16	0,05
DEHCNPB_05	0,63	0,26	0,18	0,16	0,13
DEHCNPB_08	0,57	0,34	0,23	0,18	0,18

### III.4 Simulation d'une phase organique avec uranium

Une solution organique de DEHCNPB 0,10 M et d'uranium 0,02 M a été simulée pour sonder les structures des espèces d'uranium(VI) extraites (la composition est décrite dans le Tableau 20). Dans cette solution organique, deux populations d'agrégats sont présentes, les espèces contenant des cations uranyle et les espèces sans uranium. Ces dernières ont déjà été décrites dans la dernière section, et comme aucune différence n'a été trouvée sur la composition et le comportement de cette population d'espèces, l'analyse portera principalement sur les agrégats de DEHCNPB contenant de l'uranium.

Tableau 20. Composition des solutions de DEHCNPB pour l'extraction de l'uranium pour les simulations par dynamique moléculaire.

Simulation	Expériences (mol.L <sup>-1</sup> ) <sup>14</sup>			Simulations (nombre des molécules)			
	[U]	[DEHCNPB]	[H <sub>2</sub> O]	U	DEHCNPB	H <sub>2</sub> O	n-dodécane
DEHCNPB_01_U	0,02	0,10	0,05	12	60	27	2442

Les propriétés d'agrégation ont été étudiées selon la même méthodologie que précédemment afin de mettre en évidence l'effet sur l'organisation supramoléculaire dans les phases organiques chargées en uranium(VI) (voir Figure 32). Il est à noter que les molécules extractantes forment plus de gros agrégats par rapport à la simulation homologe sans uranium. Environ 60 % des molécules de DEHCNPB (environ 36 molécules de DEHCNPB) sont coordonnées aux cations uranyle (12 cations UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>), soit une moyenne de trois molécules extractantes pour un seul cation uranyle. Rappelons que la boîte contient 60 molécules extractantes, soit une proportion de cinq molécules extractantes par cation uranyle. Les molécules de DEHCNPB restantes forment principalement des di- et trimères comme on l'a vu dans la section précédente. Enfin, le nombre d'agrégation, N<sub>ag</sub> a été calculé comme étant de 2,7 ; ce qui montre également une augmentation de l'agrégation des molécules d'extractant par rapport à la solution homologe sans uranium (N<sub>ag</sub> = 2,3).

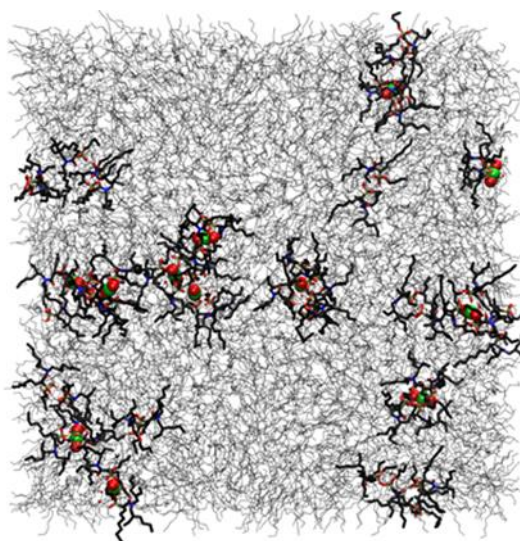


Figure 31. Vue instantanée de la boîte de simulation contenant de l'uranium. Le dodécane est représenté par des lignes noires. Le DEHCNPB et les molécules d'eau sont représentés en bâtons : atomes d'hydrogène en blanc, atomes de carbone en noir, atomes d'azote en bleu, atomes d'oxygène en rouge et atomes de phosphore en jaune foncé. L'uranyle est représenté en boules et bâtonnets : atomes d'uranium en vert et atomes d'oxygène en rouge.

Le Tableau 21 montre le nombre moyen d'agrégats avec et sans uranium en fonction de la taille des agrégats et des molécules d'eau (sphère interne et externe incluses). Tous les agrégats contenant de l'uranium, comprennent au moins une molécule d'eau. Jusqu'à 96% des molécules d'eau sont impliquées dans les espèces contenant de l'uranyle. D'autre part, la plupart des agrégats sans uranium ne contiennent pas de molécules d'eau, ce qui est cohérent avec les résultats de la section d'extraction de l'eau sans uranium. Enfin, il faut remarquer que



les nombres moyens des agrégats extrayant l'uranium sont des nombres entiers (voir Tableau 21). En effet, durant les 20 dernières ns de la simulation aucun échange de molécule de DEHCNPB n'a été observé dans la première sphère de coordination de l'uranium. Cela est dû à la forte interaction entre les extractants DEHCNPB et le cation uranyle. Des temps de simulation beaucoup plus longs peuvent être nécessaires pour observer de tels échanges dans des agrégats contenant de l'uranyle.

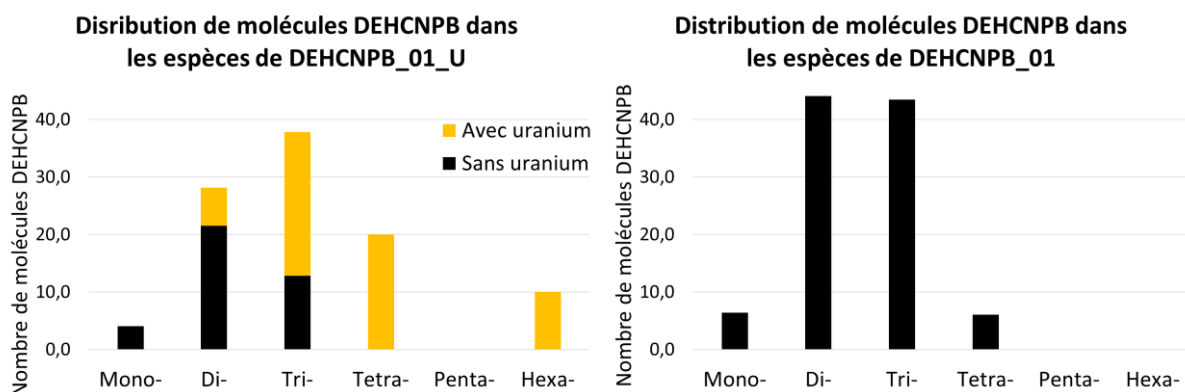


Figure 32. Gauche : distribution des molécules de DEHCNPB dans les agrégats au cours des 20 dernières ns de production pour la simulation DEHCNPB\_01\_U. Une couleur différente est utilisée pour distinguer si les agrégats contiennent ou non de l'uranium. Droite : Distribution des molécules de DEHCNPB dans les agrégats au cours des 20 dernières ns de production de la simulation DEHCNPB\_01 (solution homologue sans uranium).

Pour les agrégats de DEHCNPB contenant de l'uranyle, trois types de stœchiométrie peuvent être identifiés pour les complexes mononucléaires :  $UO_2(L)_2(H_2O)_x$ ,  $UO_2(L)_2(HL)_2(H_2O)_x$  et  $UO_2(L)_2HL(H_2O)_x$ , où HL et L sont, respectivement, la molécule de DEHCNPB protonée et déprotonée, et x correspond au nombre variable de molécules d'eau. Ceci est en accord avec les résultats expérimentaux ESI-MS qui ont indiqué la présence d'espèces d'uranyle avec un nombre de DEHCNPB variant de deux à quatre.<sup>2</sup> Certains agrégats représentatifs sont décrits sur la figure 12. Une espèce binucléaire a également été observée, qui apparaît sous la forme d'un hexamère dans l'analyse des agrégats :  $(UO_2)_2(L)_4(HL)_2(H_2O)_2$  (voir Figure 34).

Tableau 21. Distribution des agrégats sur les 20 dernières ns de production pour DEHCNPB\_01\_U\_02.

Taille d'agrégat	Agrégats sans uranium		Agrégats avec uranium			
	Nombre de molécules d'eau		Nombre de molécules d'eau			
	Aucune	Une	Une	Deux	Trois	Quatre
<b>Mono-</b>	2,4	-	-	-	-	-
<b>Di-</b>	5,8	0,6	-	1,0	1,0	-
<b>Tri-</b>	2,2	0,3	1,0	2,0	2,0	-
<b>Tetra-</b>	-	-	1,0	-	1,0	1,0
<b>Penta-</b>	-	-	-	-	-	-
<b>Hexa-</b>	-	-	-	1,0	-	-

Il est pertinent de préciser que presque tous les agrégats contenant de l'uranyle sont uniques. En effet, en raison des nombreuses possibilités de coordination (les modes de coordination des molécules de DEHCNPB déprotonées, la coordination éventuelle des molécules de DEHCNPB protonées, la quantité de molécules d'eau liées, et la présence éventuelle de molécules de DEHCNPB ou de molécules d'eau en sphère externe) il existe une importante polydispersité des espèces. Une boîte de simulation beaucoup plus grande avec plus de cations uranyle et plus de molécules DEHCNPB permettrait d'augmenter les statistiques sur ces espèces. Néanmoins, les boîtes de simulations actuelles sont représentatives en termes de propriétés d'agrégation ainsi qu'en termes d'interactions des liaisons H, comme nous l'avons signalé dans la première section en calculant les spectres SAXS et SANS.<sup>2</sup> Aucune interaction amide-uranium n'a été observée. En tenant compte de tous les atomes coordonnés donnés dans le Tableau 22, le nombre de coordination moyen dans le plan équatorial du cation uranyle est de 5,2 : dans la plupart des espèces, l'uranium est lié à cinq atomes d'oxygène dans son plan équatorial.

Tableau 22. Nombre moyen d'atomes d'oxygène autour de la première sphère de coordination de l'uranyle dans le plan équatorial.

Atome coordonné	Nombre moyen d'atomes d'oxygène
<b>U--O=P</b> (Pour les molécules DEHCNPB déprotonées)	3,0
<b>U--O=P</b> (Pour les molécules DEHCNPB protonées)	0,6
<b>U--OH<sub>2</sub></b>	1,6
<b>U--O=C</b>	0,0

Il a été montré dans des études antérieures que la présence d'une fonction amide est essentielle pour l'efficacité de ce type d'extraction.<sup>2,157,160</sup> Pour mieux comprendre ce phénomène, les interactions amide dans la sphère externe ont été étudiées par des RDF centrées sur les atomes d'oxygène de l'amide. Bien entendu, les populations d'agrégats sans uranyle n'ont pas été prises en compte pour ces analyses. 0,70 proton d'eau en moyenne sont trouvés en interaction avec les atomes d'oxygène d'amide. De plus, 0,08 proton acides des

groupements phosphonate de DEHCNPB se trouvent autour des atomes d'oxygène des amides, ce qui est inférieur à la valeur moyenne dans les agrégats sans uranium (environ 0,16 pour DEHCNPB\_01). Globalement, jusqu'à 80 % des groupements amide sont impliqués dans les liaisons hydrogène de ces agrégats, ce qui est significatif contre moins de 36 % sans uranium pour chaque concentration étudiée ici (voir Tableau 19). Cette analyse a également été réalisée pour la population d'agrégats sans uranium dans la solution organique après extraction de l'uranium(VI) : environ 0,05 proton d'eau et environ 0,19 proton de phosphonate par amide oxygène, ce qui est cohérent avec les résultats de la section précédente pour DEHCNPB\_01 (0,05 et 0,16 respectivement). On peut alors conclure que dans les agrégats contenant de l'uranium, les fonctions amide sont fortement engagées dans les liaisons H, principalement avec l'eau.

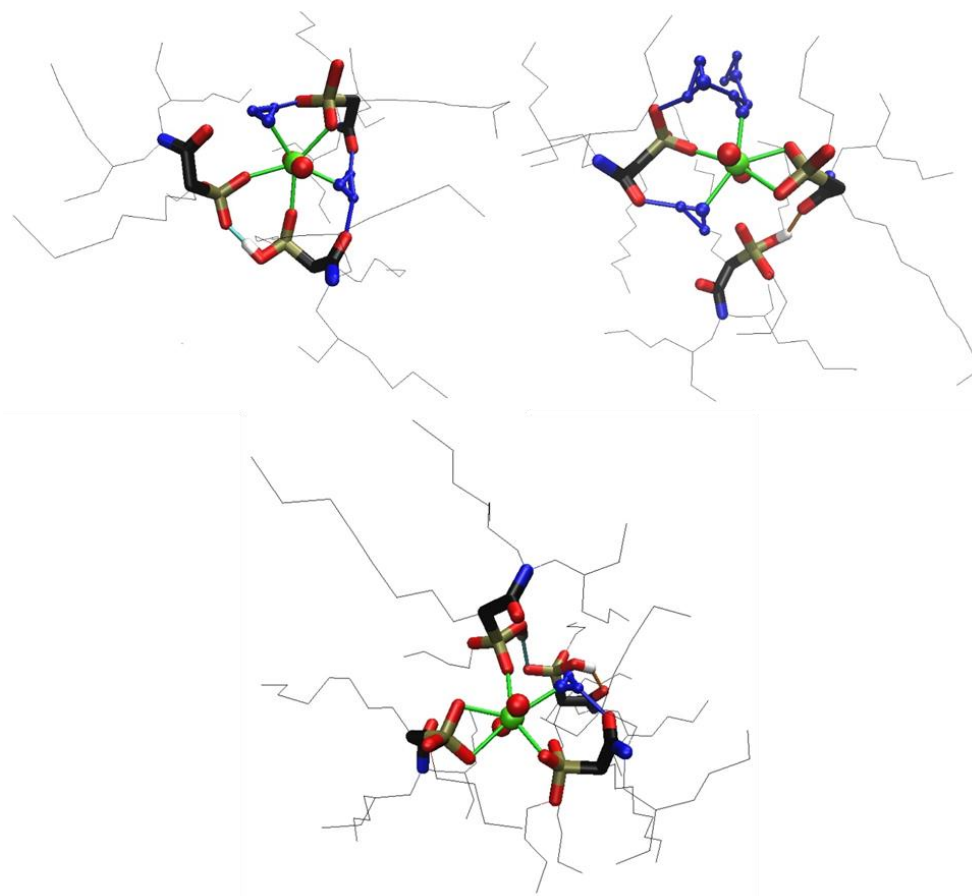


Figure 33. Quelques agrégats typiques formés lors de l'extraction de l'uranium :  $UO_2(L)_2(HL)_2(H_2O)_2$  (en haut à gauche),  $UO_2(L)_2(HL)_2(H_2O)_4$  (en haut à droite),  $UO_2(L)_2(HL)_2(H_2O)$  en bas. Par souci de clarté, les chaînes aliphatiques sont représentées par des lignes. Les interactions phosphonate-phosphonate sont en cyan, les liaisons de coordination en vert et les liaisons hydrogène avec les molécules d'eau en bleu.

Dans ce qui suit, l'analyse portera sur les molécules d'eau dans la première sphère de coordination de l'uranium. L'analyse RDF centrée sur les atomes d'oxygène de l'eau montre en moyenne 1,16 atomes d'oxygène amide interagissant par des liaisons H. Cela signifie qu'en moyenne, chaque molécule d'eau qui est liée à un atome d'uranium dans sa première sphère de coordination est également liée à au moins un atome d'oxygène amide (cela représente environ 60 % du total des interactions possibles avec les protons de l'eau). La fonction amide

stabilise donc les complexes d'uranyle, non pas avec une liaison de coordination directe, mais avec une interaction indirecte avec une molécule d'eau en première sphère. La RDF des atomes d'oxygène des groupements phosphonate et des atomes d'oxygène de l'eau, centrée sur les atomes d'oxygène des molécules d'eau liées directement à U, montre que les molécules d'eau de la première sphère de coordination de l'uranium interagissent également avec les atomes d'oxygène des groupements phosphonate (0,53, soit 27 %) ou avec des molécules d'eau de seconde sphère (0,27, c'est-à-dire 13 %). Des structures typiques montrant ces interactions sont données à la Figure 33.

En résumé, la première sphère de coordination de l'uranyle est occupée, en moyenne, par trois ou quatre atomes d'oxygène phosphonate et par une ou deux molécules d'eau. Dans la deuxième sphère de coordination, toutes les molécules d'eau liées à l'uranyle interagissent avec un ou deux groupements amide. Lors de l'interaction avec un groupement amide, le deuxième atome d'hydrogène de ces molécules d'eau est non lié ou interagit un oxygène d'un groupement phosphonate ou une molécule d'eau de sphère externe.

Le groupement amide stabilise donc la complexation de l'uranium dans la phase organique. Une fois que le phosphonate de deux ou trois molécules de DEHCNPB capture l'uranyle par coordination, le cation métallique se retrouve partiellement déshydraté. Une ou deux molécules d'eau restantes liées à l'uranyle sont stabilisées par liaisons hydrogène avec les fonctions amide des molécules de DEHCNPB. En quelques mots, cet extractant bifonctionnel peut chélater l'uranyle hydraté.

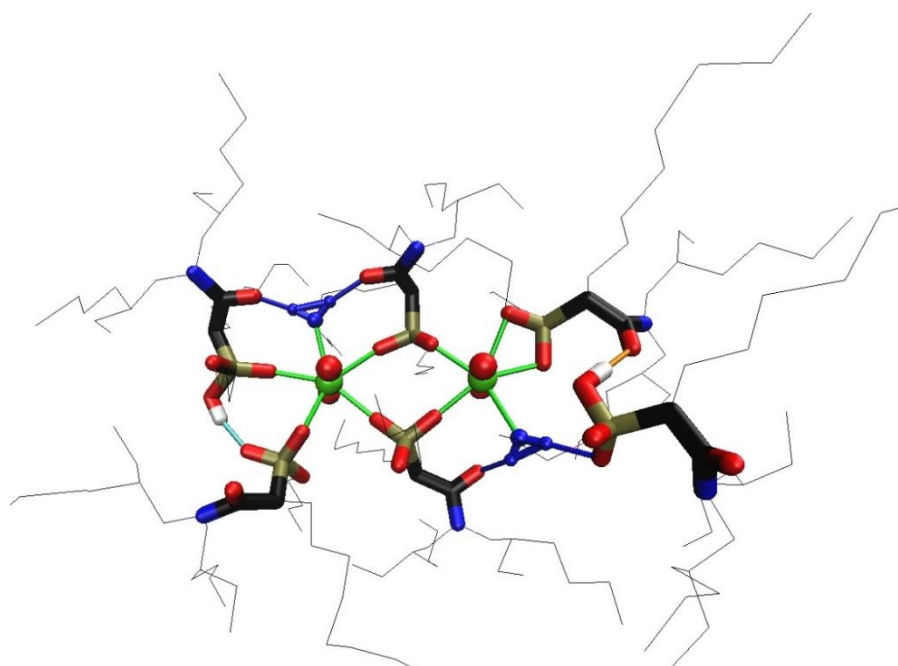


Figure 34. Agrégat binucléaire formé dans la boîte de simulation  $(UO_2)_2(L)_4(HL)_2(H_2O)_2$ . Par souci de clarté, les chaînes aliphatiques sont représentées par des traits noirs. Les interactions phosphonate-phosphonate sont de couleur cyan, l'interaction phosphonate-amide de couleur orange et les liaisons de coordination de couleur verte.

### III.5 Conclusion

Ce chapitre visait à fournir une description microscopique de solutions organiques contenant des molécules bifonctionnelles de DEHCNPB dans le n-dodécane après extraction d'eau ou d'uranyle. Pour cela, nous avons combiné SAXS et SANS expérimentaux avec des simulations classiques de dynamique moléculaire. Nous avons montré que de longs temps d'équilibration dans les simulations de dynamique moléculaire sont inévitables pour une telle étude, en raison de la faible diffusion des molécules de DEHCNPB dans la phase organique du n-dodécane. Au moins 100 ns ont été produites par simulation pour obtenir une bonne description au niveau supramoléculaire. L'excellente reproduction des données expérimentales SAXS et SANS confirme la représentativité de nos simulations par dynamique moléculaire. Une description fine de l'organisation moléculaire et supramoléculaire a été donnée. Les interactions au sein des agrégats ont été décrites et le nombre d'agrégats a été calculé et discuté. L'une des questions les plus pertinentes dans ces systèmes a été élucidée, à savoir le rôle de la fonction amide de la molécule DEHCNPB dans le mécanisme d'extraction. Dans les espèces incluant l'uranyle(VI) dans la phase organique, il a été montré que le cation uranyle est lié dans sa première sphère de coordination à (i) des groupements phosphonate des extractants DEHCNPB et (ii) 1 à 2 molécules d'eau. Le cation métallique n'est donc pas totalement déshydraté dans la phase organique. Aucun atome d'oxygène d'une fonction amide ne participe à la complexation en première sphère de coordination du cation. Cependant, le rôle des fonctions amide est loin d'être négligeable dans la stabilisation de ces complexes : les fonctions amide forment des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau liées à l'uranyle. La présence de telles liaisons hydrogène a été suggérée à partir de données expérimentales et théoriques antérieures (principalement à partir de données calculées par DFT), mais n'avait pas pu être établie sans ambiguïté. Ce travail illustre comment les simulations moléculaires fournissent des informations essentielles sur une telle chimie complexe des phases organiques avec un nombre élevé d'espèces et souligne l'importance de prendre en compte les interactions faibles dans la compréhension des processus d'extraction.



## Chapitre IV : Imprégnation et greffage des extractants amidophosphonate sur support solide

## IV.1 Introduction

La séparation sur support solide est une méthode de séparation prometteuse quand il s'agit d'extraire des solutés, à faible concentration, en solution. Cette méthode permet d'obtenir un contact permanent entre les agent extractants (à la surface) et la molécule à extraire (dans la solution).<sup>175</sup> De même, les formations de troisième phase sont évitées dans ces procédés de séparation. D'un point de vue moléculaire, l'interface solide/liquide est la région dans laquelle les phénomènes d'intérêt se produisent (réactions chimiques, complexations, adsorptions, *etc.*). Or, dépendant de la nature du matériau solide, l'interface est plus ou moins difficile à caractériser expérimentalement à cette échelle. Cette caractérisation de l'interface est d'importance pour la conception et/ou l'amélioration des procédés d'extraction.

Dans le cadre de l'extraction métallique sur support solide les matériaux utilisés doivent avoir une grande surface spécifique afin de maximiser le contact entre la phase solide et la phase liquide. Le plus souvent, les matériaux qui sont privilégiés sont des matériaux poreux comme des silices ou alumines amorphes, ou des matériaux à structure 2D comme les nanotubes de carbone ou le graphène. La silice, en particulier, est un matériau abondant sur terre et peut se présenter sous plusieurs formes, cristallines ou amorphes. Elle est peu coûteuse et est aussi un matériau chimiquement inerte, ce qui lui vaut un intérêt comme support solide pour des applications variées, comme la catalyse supportée, la séparation par adsorption et l'extraction par fonctionnalisation de sa surface.<sup>176-181</sup> Dans la littérature, des matériaux à base de silice fonctionnalisés sont rapportés pour l'extraction du fer, du cadmium, du césium, de l'uranium, et d'autres métaux.<sup>9,175,182-185</sup> Puisque la silice est inerte, il faut le plus souvent fonctionnaliser sa surface de molécules qui ont une affinité et sélectivité pour le cation métallique à extraire. Ces molécules peuvent être incorporées soit par imprégnation soit par greffage.<sup>7-9,186-189</sup> Dans le premier cas, les extractants s'adsorbent à la surface, et dans le deuxième cas, les extractants ont une liaison covalente avec la silice.

Pour les matériaux adaptés à l'extraction d'uranium(VI), la silice mésoporeuse a été retenue comme le candidat le plus performant : une surface spécifique élevée (autour de  $500 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$ ) tout en ayant des pores assez grands pour éviter des phénomènes de bouchage à l'incorporation des ligands extractants (entre 6 et 8 nm de diamètre).<sup>7-9,11,12</sup> Des extractants d'uranium, mis au point récemment pour cette séparation, sont des molécules bifonctionnelles qui contiennent une fonction amide et une fonction phosphonate.<sup>8,9</sup> Ce type de molécules a été dérivé de l'amidophosphonate utilisé en séparation par extraction liquide/liquide, et a de bonnes performances d'extraction et une bonne sélectivité pour l'uranium vis-à-vis du fer.<sup>2,14</sup> L'incorporation par imprégnation est faite sur une silice qui a déjà été fonctionnalisée avec des chaînes octyle (voir Figure 35). Ceci afin de rendre la surface apolaire et favoriser l'adsorption par les chaînes aliphatiques des extractants. Le greffage, quant à lui, est fait par couplage peptidique sur une surface de silice qui a été fonctionnalisée de chaînes amine (voir Figure 35).



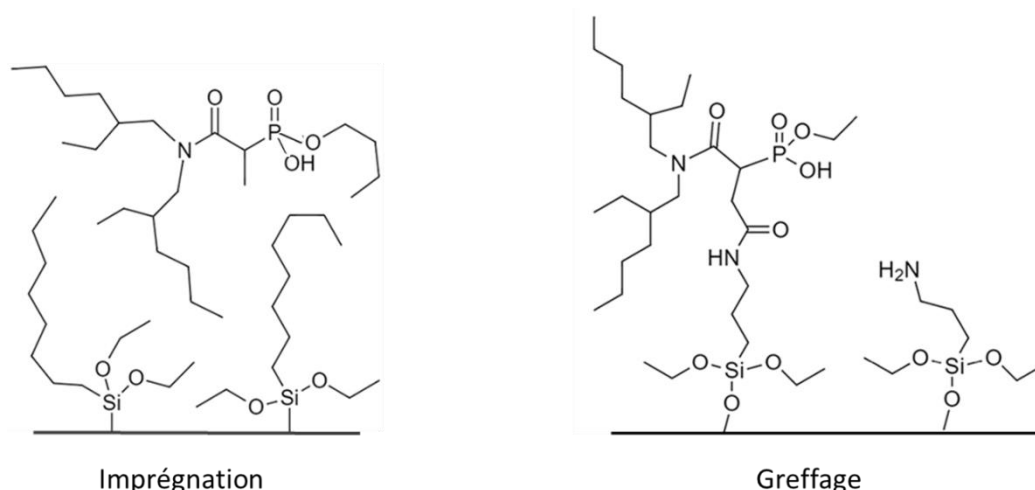


Figure 35. Représentation schématique de la surface de silice selon les deux modes de fonctionnalisation avec un ligand de type amidophosphonate.

Dans les systèmes solide/liquide, un grand nombre de techniques expérimentales peut être employé pour la caractérisation de l'interface solide/liquide : résonance magnétique nucléaire (RMN), spectroscopie vibrationnelle par infrarouge (IR), mesures d'isothermes d'adsorption, thermogravimétrie (ATG), entre autres. Cependant, puisqu'il s'agit d'un matériau solide amorphe avec une phase liquide, les résultats ne rendent compte que d'une moyenne de tout le système à l'échelle macroscopique et il reste difficile de comprendre ce qui se passe dans ces interfaces au niveau moléculaire. Notamment, la différence entre les deux modes de fonctionnalisation et leur effet sur l'organisation de l'interface est inconnue. Expérimentalement, les meilleures capacités d'extraction des systèmes imprégnés, par rapport aux greffés, laissent soupçonner que la mobilité des ligands joue un rôle essentiel.<sup>186-188</sup> Néanmoins, cette éventuelle différence de mobilité des ligands reste mal comprise.

Le développement de la chimie théorique, ces dernières décennies, donne la possibilité d'explorer un grand nombre de systèmes à l'échelle atomique, y compris les systèmes poreux.<sup>190-192</sup> Au début des années 2000, une première étude visant à comprendre la structure de la silice amorphe a été réalisée par *Car* et *Parrinello* en utilisant la dynamique moléculaire *ab initio*.<sup>193</sup> D'autres études ont rapidement suivi pour comprendre l'adsorption de l'eau, la silanisation et d'autres phénomènes à la surface.<sup>194,195</sup> Depuis, une grande variété d'études ont visé à modéliser par dynamique moléculaire classique des systèmes solide/liquide avec la silice.<sup>196-205</sup> Dans tous ces travaux, les auteurs sont confrontés à la conception d'un modèle moléculaire pour la simulation du phénomène à étudier. Parfois le modèle doit être très fidèle au système réel. Par exemple, l'on peut remarquer l'étude de *Deetz et al.* qui s'est servie de la dynamique moléculaire réactive pour étudier la réaction de silanisation explicitement sur une silice amorphe.<sup>202</sup> Dans d'autres cas, un modèle très simplifié sert à trouver des informations essentielles pour la compréhension d'un phénomène. Par exemple, dans l'étude de *Ugliengo et al.*,<sup>204</sup> les auteurs ont utilisé la dynamique moléculaire classique pour étudier les prémices d'une réaction de condensation sur silice amorphe. Les auteurs ont utilisé un modèle de silice cristalline fonctionnalisée qui s'est révélé suffisant pour comprendre les prémices de la réaction. Concernant la comparaison de systèmes greffés et imprégnés, une seule étude, par *Monte Carlo*, est rapportée dans la littérature à notre connaissance.<sup>205</sup> Il s'agit de la capture du CO<sub>2</sub> dans des nanopores de silice

fonctionnalisée. Les auteurs ont signalé que la liberté translationnelle et rotationnelle du ligand adsorbé lui permet de s'adapter au mieux pour capturer le CO<sub>2</sub>, contrairement au système greffé où le ligand est immobilisé.

Dans ce chapitre, les deux systèmes de silice utilisés pour l'extraction de l'uranium(VI) seront étudiés par dynamique moléculaire classique. Dans cette étude l'intérêt sera porté sur la compréhension de l'interface sans uranium. Dans un premier temps, des modèles de surface seront conçus afin de reproduire des données expérimentales tirées du système réel. Puis, des simulations de dynamique moléculaire seront effectuées afin de comprendre l'effet du mode de fonctionnalisation (soit par imprégnation soit par greffage) du support solide sur le système. Il sera aussi possible de comparer le système solide/liquide avec le système liquide/liquide que nous avons étudié précédemment pour l'extractant amidophosphonate (Chapitre III).<sup>166</sup>

#### **IV.2 Construction du modèle de support solide pour la dynamique moléculaire**

Dans la littérature plusieurs types de modèles de silice amorphe sont utilisés. Le système peut être plus au moins complexe en fonction de la nature du phénomène que l'on souhaite étudier. Comme discuté dans l'introduction, dans certains travaux les auteurs s'intéressent à l'interface et il est suffisant d'utiliser un modèle reproduisant les bonnes densités surfaciques en groupements silanol et la bonne densité de la silice (des structures cristallines cristobalite peuvent satisfaire ces propriétés).<sup>194-199</sup> Ce type de modèle a été utilisé pour l'étude de silices fonctionnalisées. D'autres travaux nécessitent la construction d'une structure de silice amorphe, parfois prenant en compte la courbure des pores explicitement.<sup>200-204</sup> La capture de CO<sub>2</sub> dans un nanopore de silice, par exemple, nécessite une description explicite de ce dernier.<sup>205</sup> Dans ces travaux de thèse, le choix du niveau de description du modèle dépend du rôle de la surface dans le mécanisme d'extraction : est-elle un simple support ou participe-elle chimiquement à l'extraction ?

Je m'intéresse aux phénomènes à l'interface de la silice mésoporeuse fonctionnalisée. Expérimentalement on observe une réduction du volume des pores due à la matière incorporée à chaque fonctionnalisation du matériau. Ceci indique que la surface de la silice mésoporeuse est, a priori, recouverte par la matière incorporée. On peut présumer que la surface ne participe pas chimiquement au mécanisme d'extraction. Dans la silice amorphe D60 (celle utilisée expérimentalement), la majorité des pores ont un diamètre assez grand (autour de 80 Å selon les mesures d'adsorption d'azote).<sup>7-9,11,12</sup> De plus, il y a une polydispersité de taille et forme des pores. Ceci rend compliqué la conception d'un modèle fidèle d'un point de vue supramoléculaire. Cependant, excepté dans le cas particulier et rare d'une surface greffée, dans laquelle la courbure des pores correspondrait exactement à une distance optimale pour la complexation du métal à séparer, la courbure de la surface ne devrait pas avoir une grande influence sur le mécanisme d'extraction à l'échelle moléculaire. Tenant compte de ces considérations, plusieurs simplifications seront faites par la suite par rapport au système réel.

Pour simplifier, un modèle de couche de silice à surface plane sera construit. L'idée est donc de produire des briques élémentaires d'une couche de silice qui pourront être multipliées et mélangées afin d'obtenir la composition et taille de surface souhaitées. Dans la Figure 36, les trois types de brique élémentaire et leur représentation moléculaire pour construire les surfaces modèles sont décrites : la silice de base (non fonctionnalisée, *SIL*), la silice fonctionnalisée de chaînes octyles (*SIL@C8*) et la silice fonctionnalisée de ligands

extractants (*SIL@Apo*). Afin de suivre plus facilement le protocole de conception des modèles, il est important de définir trois termes : a) les *briques* sont les motifs les plus petits, elles se mélangent afin d'obtenir une cellule modèle (d'un point de vue technique, les briques sont les résidus dans le logiciel *AMBER20*) ; b) la *cellule modèle* est le motif le plus petit reproduisant une surface avec une densité surfacique spécifique ; c) le *modèle de surface* est obtenu après propagation de la cellule modèle pour obtenir une surface d'une taille donnée, les simulations sont réalisées avec ces *modèles de surface*. Sur la Figure 37 une représentation schématique du protocole est montrée.

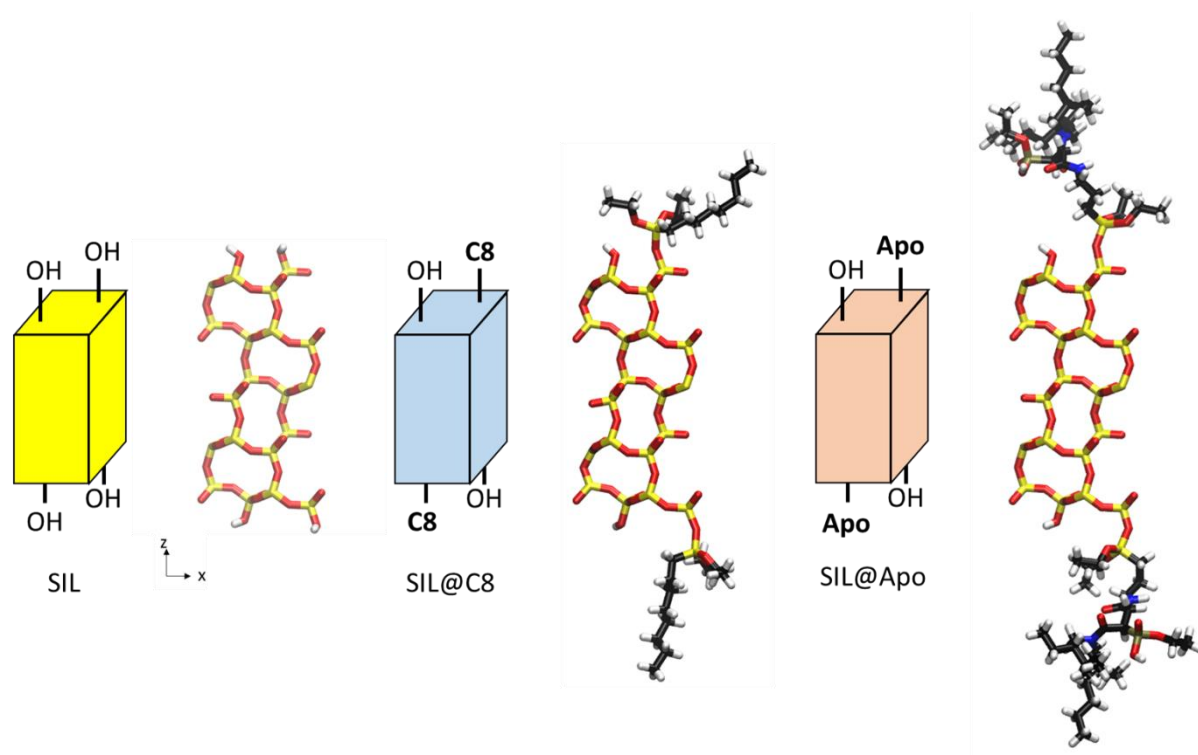


Figure 36. Représentations schématiques et à l'échelle moléculaire des briques élémentaires pour la construction des modèles de surface, la silice amorphe « nue » (*SIL*), la silice fonctionnalisée de chaînes octyles (*SIL@C8*) et la silice fonctionnalisée d'extractants (*SIL@Apo*). Les atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont représentés respectivement en jaune, rouge, noir et blanc.

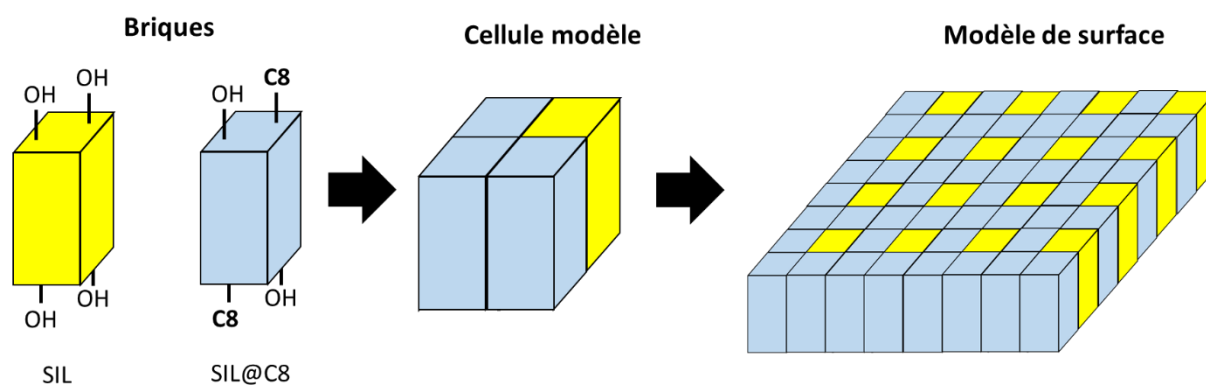


Figure 37. Représentation schématique du protocole pour concevoir un modèle de surface pour les simulations. Pour plus de clarté, les groupements de surface ne sont pas montrés dans la cellule modèle (au milieu) et le modèle de surface (à droite).

Dans ce qui suit, la conception de ces briques et leurs mélanges pour modéliser les systèmes d'intérêt seront décrits au cas par cas : i) La brique de base (*SIL*) de silice non fonctionnalisée, ii) un modèle de silice greffée avec des chaînes aliphatiques octyle qui servira à l'étude de l'adsorption des ligands extractants, et iii) un modèle de silice greffée de ligands extractants qui servira à l'étude des extractants directement greffés. Enfin, les champs de force pour ces modèles seront présentés et discutés.

### IV.2.1 Construction du modèle de silice

Dans les trois briques, si les surfaces sont différentes, le bulk de silice aura la même structure. Or, ce bulk peut être amorphe ou cristallin. D'un point de vue technique, une structure cristalline peut être multipliée dans l'espace facilement, ce qui permet de faire varier à souhait la taille du système et le taux de fonctionnalisation. La cristobalite a été utilisée dans plusieurs travaux dans la littérature comme simulant de la silice amorphe.<sup>194,195,199,206</sup> Elle décrit la bonne densité surfacique en motifs silanol, et une masse volumique égale à celle de la silice amorphe. Pourtant, elle ne contient pas les défauts d'une silice amorphe et les différents types de motifs silanol (degré de condensation de la surface  $Q^2$ ,  $Q^3$  isolés et vicinaux,<sup>207</sup> voir Figure 38). Dans notre cas, on s'intéresse plutôt au rôle de la surface comme support pour les ligands. Une description fidèle d'une surface de silice amorphe n'est pas cherchée puisque l'intérêt est porté sur les ligands au-dessus de celle-ci. Utiliser ce modèle cristallin est donc une simplification intéressante pour notre étude.

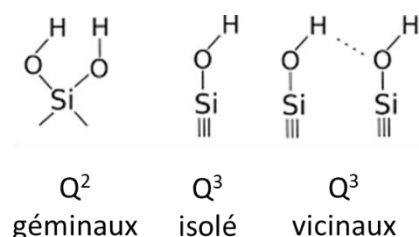


Figure 38. Représentation schématique des types de groupements silanol à la surface d'une silice amorphe.<sup>207</sup>

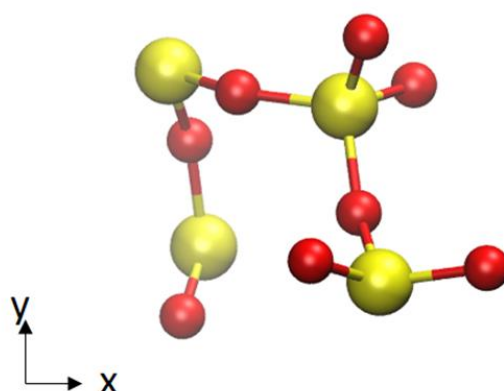


Figure 39. Représentation moléculaire de la cellule unitaire de l' $\alpha$ -cristobalite. Les atomes de silicium et d'oxygène sont respectivement en jaune et en rouge.

La brique *SIL* est construite à partir de la cellule cristallographique unitaire de l' $\alpha$ -cristobalite (face 2,0,-2, voir Figure 39) donnée dans les travaux de *Emami et al.*<sup>206</sup> Cette structure a été choisie puisqu'elle reproduit non seulement le nombre de motifs silanol par

unité de surface de la silice amorphe (autour de  $4,7 \text{ nm}^{-2}$ ) mais elle a aussi une masse volumique comparable à celle de la silice amorphe ( $\sim 2,3 \text{ g.cm}^{-3}$ ).<sup>207</sup> Il s'agit d'une cellule avec 4 atomes de silice et 8 atomes d'oxygène, non cubique, de  $4,288 \times 4,984 \times 4,062 \text{ \AA}^3$ , mais qui reste orthogonale.

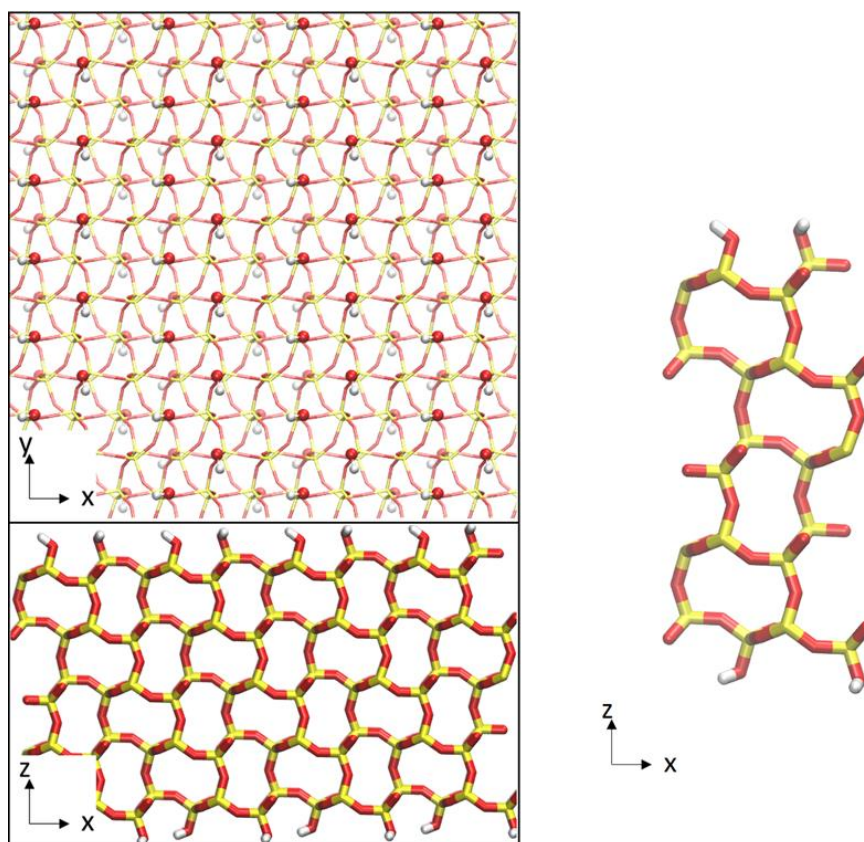


Figure 40. A droite : la brique élémentaire du modèle de base (SIL). A gauche : Deux points de vue d'une surface modèle de silice obtenue par propagation de la brique élémentaire SIL. Pour plus de clarté, les groupements silanol ont été représentés en boules et bâtons dans la représentation en haut à gauche, silicium en jaune, oxygène en rouge et hydrogène en blanc.

La première brique élémentaire du modèle de base est représentée sur la Figure 40 (à droite). Elle a été conçue en propageant 6 fois la cellule unitaire de l' $\alpha$ -cristobalite sur l'axe z afin d'avoir une épaisseur d'un peu plus de  $24 \text{ \AA}$ . Une distance plus grande que le cut-off des interactions non liées, qui est de  $15 \text{ \AA}$  dans nos simulations, est indispensable afin d'éviter que les molécules ne puissent interagir d'un côté à l'autre de la surface. Le tout a été également doublé selon l'axe x. Les dimensions finales sont de  $8,555 \times 4,984 \times 24,370 \text{ \AA}^3$ . Les groupements silanol ont été obtenus en complétant la valence des atomes de surface en ajoutant soit un proton acide  $-H$  pour les atomes d'oxygène monovalents, soit un  $-OH$  pour les atomes de silicium trivalents (voir Figure 40). Les groupements silanol sont à l'état de condensation  $Q^3$  et isolés en surface (voir Figure 38). Comme il a été précisé précédemment, la silice amorphe porte aussi des états de condensations  $Q^2$ , et  $Q^3$  vicinaux mais en plus faible quantité.<sup>11,193,207</sup> Sur la Figure 40 (à gauche), une couche de silice obtenue par propagation de la brique élémentaire selon les axes x et y peut être observée. Comme on peut le voir sur la Figure 39 en bas à gauche, cette couche expose deux surfaces perpendiculaires à l'axe z. En effet, ces modèles de silice sont conçus pour être en contact avec la phase liquide sur les deux surfaces.

### IV.2.2 Construction du modèle de silice greffée de chaînes aliphatiques.

L'incorporation du ligand extractant par adsorption se fait expérimentalement sur une surface pré-fonctionnalisée de groupements octyle. Expérimentalement, ces groupements octyle sont greffés à la surface par une réaction de silanisation (voir Figure 41). Dans cette réaction un triéthoxy-octyl-silane (TEOS) réagit avec un groupement silanol de la surface de silice en dégageant de l'éthanol (perte d'un groupement éthoxy) et en formant une liaison covalente avec la surface de silice. Puisque le silane possède trois fonctions éthoxy, la réaction peut avoir lieu jusqu'à trois fois si les conditions locales de la surface le permettent (groupements silanol proches du site du premier greffage). Il en résulte que trois modes de greffages sont possibles (voir Figure 41) : a) T1, une seule liaison covalente avec la surface, b) T2, deux liaisons covalentes avec la surface, et, c) T3, trois liaisons covalentes avec la surface.

Deux données sont indispensables pour la conception du modèle : la densité de greffage de groupements octyle par  $\text{nm}^2$  et leur mode de greffage. Il a été montré dans la littérature que la densité de greffons et leur mode de greffage sont interdépendants.<sup>202</sup> C'est pour cela que l'on traite ici ces deux données en même temps pour le modèle. Des simulations réalisées avec un champ de force réactif (ReaxFF) sur la réaction de silanisation par *Deetz et al.*,<sup>202</sup> montrent que les ligands triméthoxy-octyl-silane (TMOS) se greffent d'abord en mode T1, puis le mode T2 apparaît au fur et à mesure que la densité surfacique augmente. Quand la densité surfacique atteint 1 octyle par  $\text{nm}^2$ , 1,8 liaisons covalentes avec la surface sont formées, en moyenne, par silane. Dans l'extraction sur support solide, on a estimé la densité surfacique à environ 1 octyle par  $\text{nm}^2$  à partir de données d'adsorption d'azote ( $409 \text{ m}^2 \text{ g}^{-1}$  pour le matériau fonctionnalisé en groupements octyle) et d'ATG ( $0,71 \text{ mmol g}^{-1}$  de groupements octyle greffés dans le support).<sup>9</sup> Or, notre brique de base ne contient que des groupements silanol  $\text{Q}^3$  isolés. Par conséquent, un greffage en mode T2 est impossible (sites d'ancrage assez éloignés). Dans cette étude, on simplifie en prenant le mode T1 comme mode de greffage. Ce choix aura un effet sur la mobilité des ligands, T1 étant moins contraint que T2, on aura donc des greffons un peu plus mobiles que dans les expériences qui servent de référence. La surface sera également un peu plus écrantée qu'avec des modes de greffage T2 en raison de la présence de plus de groupements éthoxy à la surface, donc la surface sera moins accessible pour la phase aqueuse. Quoi qu'il en soit, le mode de greffage devrait avoir peu d'effets dans la dynamique des groupements octyle. Ce point sera abordé plus tard dans les simulations.

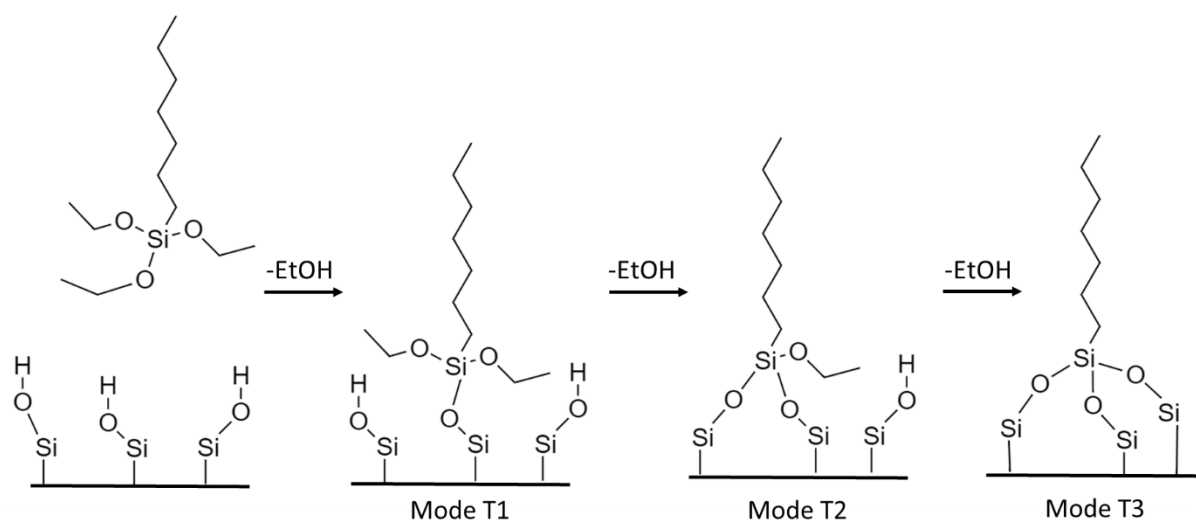


Figure 41. Réactions successives de silanisation au sein d'un même réactif silane.

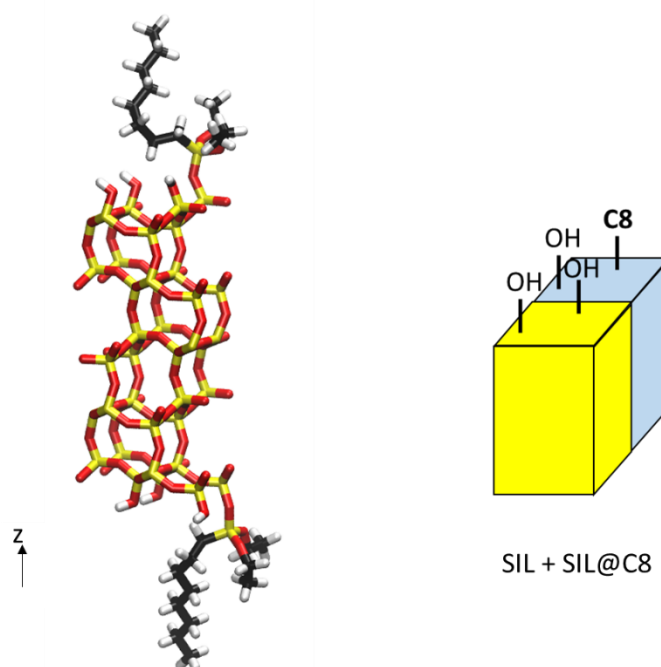


Figure 42. A gauche : cellule modèle de silice greffée de groupements octyle en mode T1 à 1,17 groupements octyle par  $\text{nm}^2$ . Les atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont montrés en jaune, rouge, noir et blanc respectivement. A droite : représentation de la cellule modèle en utilisant les briques vues dans la Figure 2.

Pour la conception de la *brique*  $\text{SIL@C8}$ , un groupement  $\text{-OH}$  par surface est remplacé par le greffon  $\text{-OSi(OEt)}_2\text{Oct}$  dans la *brique*  $\text{SIL}$  (voir Figure 36). Il est à noter qu'une propagation de la *brique*  $\text{SIL@C8}$  seule représenterait une densité surfacique en groupements de 2,34 par  $\text{nm}^2$ . Afin de reproduire la densité surfacique expérimentale, et obtenir une surface la plus homogène pour la répartition des groupes C8 possibles après propagation, une *brique*  $\text{SIL}$  a été ajoutée selon l'axe  $y$  à la *brique*  $\text{SIL@C8}$  pour créer une cellule modèle (voir Figure 42). On obtient une surface de silice dont les dimensions sont de  $8,555 \times 9,996 \text{ \AA}^2$ . Si obtenir une surface carrée est intrinsèquement impossible vu le motif cristallographique, il

est important que la surface soit le plus proche possible d'un carré, pour qu'après propagation, la répartition des groupements octyle soit la plus homogène possible. Avec ce modèle de surface, la densité surfacique en groupements octyle est de  $1,17 \text{ Oct nm}^{-2}$ , ce qui est raisonnable par rapport à  $1,14 \text{ Oct nm}^{-2}$  obtenu par traitement des données expérimentales de *Le Nedelec et al.*<sup>12</sup> ou  $1,00$  à partir des données de *Dressler et al.*<sup>9</sup>

### IV.2.3 Construction du modèle de silice greffée de ligands extractants

Le greffage de ligands extractants amidophosphonate est fait expérimentalement par un couplage peptidique des ligands extractants sur une surface pré-greffée de groupements propylamine. Dans les travaux de thèse de Tom Le Nedelec<sup>12</sup> plusieurs extractants amidophosphonate ont été testés. Actuellement, dans les travaux de thèse d'Aline Dressler, la meilleure capacité d'extraction a été trouvée pour le matériau fonctionnalisé avec le ligand Apo(A) (voir Figure 43).<sup>9</sup> Par rapport aux autres dérivés amidophosphonate, il est possible d'en incorporer davantage dans le support solide, ce qui peut permettre d'augmenter les capacités d'extraction en uranium.

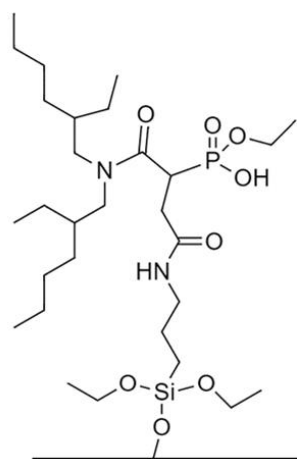


Figure 43. Représentation schématique du ligand extractant Apo(A) greffé sur une surface de silice en mode de greffage T1.

Dans le cas du ligand greffé, la conception d'une surface modèle est plus complexe. Premièrement, expérimentalement il y a une étape supplémentaire qui est le pré-greffage de la surface avec des ligands aminopropyl-triéthoxy-silane (APTES). La densité surfacique maximum de ces ligands est estimée à  $1,34 \text{ nm}^{-2}$ .<sup>9</sup> Or le couplage peptidique n'est pas complet puisque la densité surfacique du ligand Apo(A) a été estimée à  $0,52 \text{ nm}^{-2}$ .<sup>9</sup> Ceci implique que la surface contient encore des ligands amine au moment de l'extraction d'uranium. Il a été montré que la surface pré-fonctionnalisée d'amines n'extrait pas d'uranium.<sup>7,9,11,12</sup> De plus, ces fonctions amine sont difficiles à prendre en compte correctement car leur protonation est difficile à décrire en dynamique moléculaire classique. Nous avons donc choisi de ne pas prendre en compte les chaînes amines dans ce modèle.

Quant au mode de greffage, dans le cas de l'APTES, la RMN du  $^{29}\text{Si}$  montre que la totalité des groupements éthoxy ne sont pas éliminée sous forme d'éthanol lors de la silanisation. Le greffage se fait majoritairement par une ou deux liaisons avec la surface de silice (mode T1 et T2), laissant un ou deux groupements éthoxy sur le greffon.<sup>8,208</sup> Pour les raisons citées précédemment, dans le cas de SIL@C8, le mode de greffage sera T1 dans notre modèle. La *brique SIL@Apo(A)* est conçue simplement en remplaçant un groupement  $-\text{OH}$  par



surface dans la brique SIL contre un ligand Apo(A) greffé en mode T1 (voir Figure 43). Comme précédemment, cette brique doit être couplée à d'autres *briques SIL* afin de respecter la densité surfacique du ligand. La cellule modèle est montrée dans la Figure 44. Il s'agit d'une cellule modèle de neuf briques au total, 7 SIL+2 SIL@Apo(A), avec  $25,665 \times 14,952 \text{ \AA}^2$  de surface et deux extractants par surface. Cette cellule à surface rectangulaire, mais avec deux extractants, donne la répartition la plus homogène possible des extractants après propagation en respectant la densité surfacique de  $0,52 \text{ Apo(A) nm}^{-2}$ , en parfait accord avec les valeurs estimées à partir des données expérimentales.

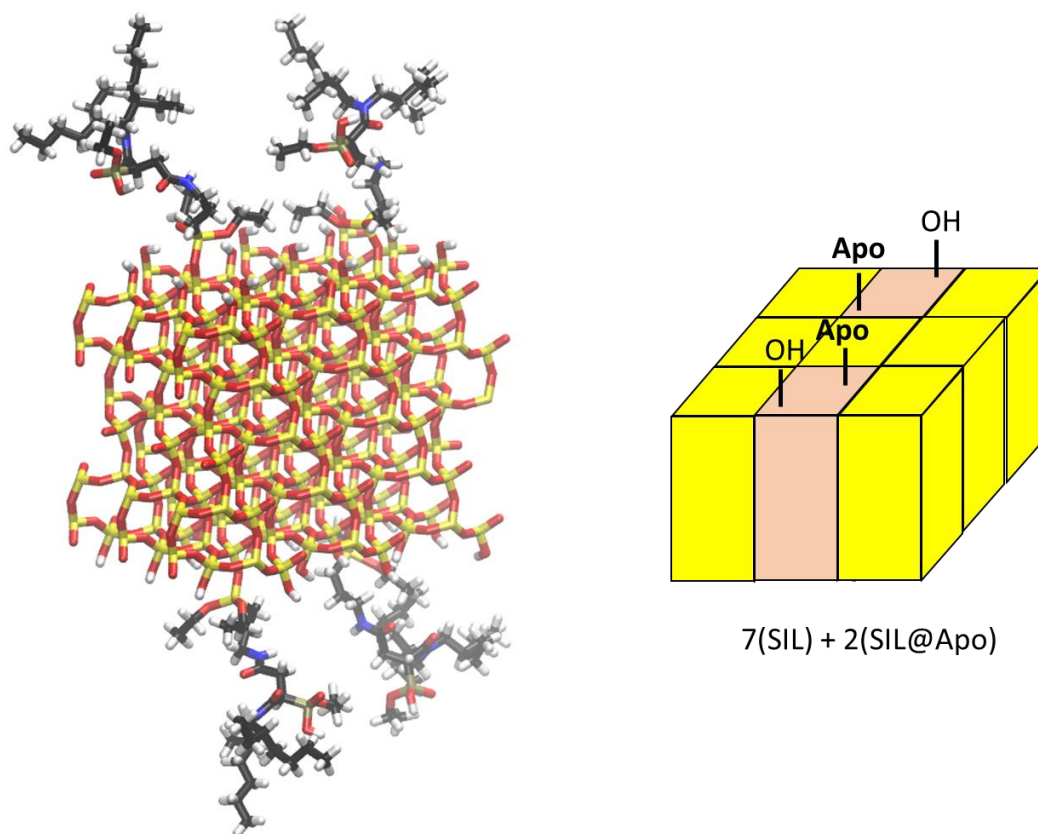


Figure 44. A gauche : cellule modèle de silice greffée d'extractants Apo(A) en mode T1 avec une densité surfacique de  $0,52 \text{ Apo(A) par nm}^2$ . Les atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont représentés respectivement en jaune, rouge, noir et blanc. A droite : représentation de la cellule modèle en utilisant les briques vues dans la Figure 2. Les deux groupements OH par surface des briques SIL ne sont pas montrés pour plus de clarté.

#### IV.2.4 Champs de force pour les modèles

Concernant le champ de force du modèle, celui proposé par *Emami et al* a été choisi.<sup>206</sup> Dans cette étude, les auteurs ont conçu une base de données de champs de force de silice adaptés pour plusieurs codes de calculs, c'est-à-dire, différentes formes de potentiels non liées. De plus, comme mentionné dans l'introduction, ils ont validé ces modèles en étudiant leur propriétés mécaniques, vibrationnelles et interfaciales. Les détails du champ de force peuvent être trouvés dans les Tableau 23 et Tableau 24. La *brique SIL* (voir Figure 40, à droite) est composée de 42 atomes d'oxygène, 20 atomes de silicium et 4 atomes d'hydrogène. L'ensemble est donc neutre en charge.

Tableau 23. Paramètres du potentiel non lié de la silice utilisés dans ce travail (développés par Emami et al.<sup>206</sup>).

Atome	$R_{\min}/2$ en Å	$\epsilon$ en kcal mol <sup>-1</sup>	Charge en e
Silicium	2,3291	0,0930	1,100
Oxygène (bulk)	1,9475	0,0540	-0,550
Oxygène (silanol)	1,9475	0,1220	-0,675
Hydrogène (silanol)	0,6089	0,0150	0,400

Tableau 24. Paramètres du potentiel lié de la silice.<sup>206</sup>

Liaisons	K en kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup>	$d_{eq}$ en Å
Si-O	285	1,650
O-H	495	0,945
Angles	K en kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup>	$\theta_0$ en °
O-Si-O	100	109,5
Si-O-Si	100	149,0
Si-O-H	50	115,0

L'étude d'Emami et al. se limite au bulk de silice avec des surfaces hydroxylées. Les paramètres pour le potentiel lié (liaisons, angles et angles dièdres) entre le ligand et la surface ne sont pas présents. Ceux-ci ont été pris de l'étude réalisée par Kempfer et al.<sup>199</sup> Dans cette dernière, les auteurs ont étudié une surface de silice fonctionnalisée avec des groupements octyle en mode T1 et son interaction avec des polymères. Les paramètres de champ de force sont donnés dans le Tableau 25.

Tableau 25. Paramètres du potentiel lié pour les greffons sur la silice (Kempfer et al.<sup>199</sup>).

Liaisons	K en kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup>	$d_{eq}$ en Å
Si-C <sub>sp3</sub>	238	1,809
Angles	K en kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup>	$\theta_0$ en °
Si-C <sub>sp3</sub> -C <sub>sp3</sub>	34,6	112,3
O-Si-C <sub>sp3</sub>	42,3	113,1
Si-O-C <sub>sp3</sub>	62,1	124,1
Si-C <sub>sp3</sub> -H	46,8	109,8

Quant au potentiel non lié, les paramètres de Lennard-Jones 12-6 peuvent être trouvés dans parm99<sup>45</sup> et dans l'étude d'Emami et al.<sup>45,206</sup> Cependant, les charges partielles atomiques restent à calculer pour la partie coulombienne. Ici, on est confronté à un système particulier, et le calcul de charges partielles par la méthode RESP<sup>49</sup> n'est pas trivial étant donnée la nature

du système, c'est-à-dire, une couche de silice supposée infinie avec des greffons. Il est donc important au préalable de définir des résidus qui serviront à obtenir, une fois assemblés, un système neutre. Pour mieux comprendre la manière dont ces résidus ont été définis et comment leurs charges partielles ont été calculées, un rappel succinct sur la conception des briques *SIL@C8* et *SIL@Apo* est utile. On a vu précédemment que la brique *SIL* (neutre en charge globale) a servi à faire les briques *SIL@C8* et *SIL@Apo(A)*. Un groupement  $-OH$  a été retiré par surface et remplacé, selon le cas, par un groupement octyle ou Apo(A) en mode T1. Après perte de ce  $-OH$  la surface de la brique *SIL* n'est plus neutre. Le groupement greffé doit donc compenser la charge pour avoir un système globalement neutre. Il est à noter aussi que la partie du greffage en mode T1 ( $O-Si-(OEt)_2$ ) est commune à tous les ligands.

De manière similaire à ce qui est fait pour les acides aminés qui constituent les protéines dans le champ de force parm99,<sup>45</sup> les greffons C8 ou Apo(A) en mode T1 ont été chacun divisés en deux résidus : le greffage T1 et le ligand, qui peut être l'octyle ou l'Apo(A) selon le cas. Dans ce travail, le résidu du greffage T1 aura les mêmes charges partielles pour n'importe quel type de ligand. Cette approximation est raisonnable puisque la partie du ligand liée au greffage T1 est toujours de nature aliphatique dans ces travaux de thèse. En découpant les greffons en deux résidus, le calcul des charges partielles est plus simple par la procédure RESP décrite dans le chapitre I.

On a séparé la surface, le greffage T1 et le ligand (voir Figure 45). Il y a donc trois résidus qui, ensemble, doivent former un système neutre. La charge globale de chaque côté de la surface est connue d'avance, il s'agit de  $0,275 e$  (voir Figure 45) puisqu'elle est issue de l'enlèvement d'un  $-OH$  par surface en prenant les charges du Tableau 23. Les charges globales de deux résidus restants, le greffage T1 et le ligand, ont été respectivement fixés à  $-0,175 e$  et  $-0,100 e$ , ce qui permet d'avoir une neutralité globale de la surface. Ce choix est basé sur l'étude de *Kempfer et al.*,<sup>199</sup> où les auteurs se sont confrontés à la même problématique. Il faut savoir que ces charges globales sont des artefacts imposés par le modèle, puisque l'on traite séparément des résidus qui sont liés de façon covalente. On pourra constater par la suite, et ceci est important à remarquer, que ces charges globales auront un effet négligeable sur les charges partielles atomiques finales calculées par RESP. Il s'agit d'une manière de pallier le problème d'un calcul RESP sur un système très grand de façon similaire à ce qui est fait pour les acides aminés qui constituent les protéines dans le champ de force parm99.<sup>45</sup>

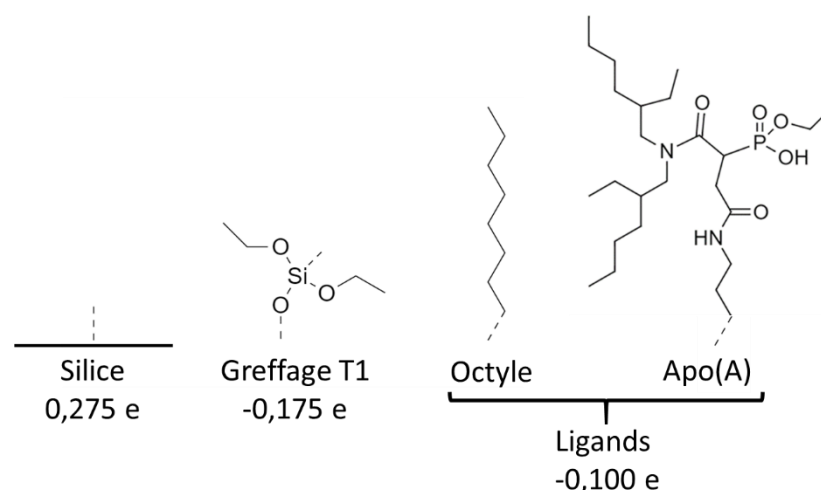


Figure 45. Représentation schématique de différents résidus composant le modèle de silice pour les simulations. En bas de chaque résidu la charge globale est indiquée. Les sites d'ancrages des résidus sont indiqués par des lignes en pointillés.

Pour l'application de la procédure RESP sur chaque résidu, il faut considérer des systèmes neutres. L'optimisation de géométrie sur un système non neutre ne serait pas représentative de nos modèles, qui sont neutres. Le protocole pour obtenir les charges partielles sera décrit pour le résidu de greffage T1. Pour faciliter la compréhension de la procédure qui suit, elle a été schématisée sur la Figure 46. Premièrement, une molécule neutre homologue est choisie (voir Figure 46). Une optimisation de géométrie puis un calcul du potentiel électrostatique ont été faits au niveau de théorie HF/6-31G\* avec le logiciel *Gaussian09*.<sup>50</sup> Puis l'ajustement a été réalisé en contraignant la charge de l'atome d'oxygène à  $-0,550 e$  (signalé en bleu sur la Figure 46) afin de garder la cohérence avec les charges de la surface. Une fois les charges partielles obtenues, les groupements  $\text{Si}(\text{OH})_3$  et éthyle ont été enlevés, il s'agit respectivement de sites d'ancrages pour la silice et le ligand. En conséquence la charge globale n'est plus neutre mais de  $-0,179 e$ . La charge partielle de l'atome de silicium a été ajustée pour produire une charge globale de  $-0,175 e$ . On peut constater que la variation de la charge sur l'atome de silicium a été de l'ordre de  $4,10^{-2} e$ , ce qui est peu significatif et conforte la solidité de la procédure malgré sa simplicité et le choix de la molécule homologue. Ceci appuie aussi l'estimation de charges globales faite par *Kempfer et al.*<sup>199</sup>

Le calcul des charges partielles du ligand a été réalisé pareillement pour chaque ligand. Ici, l'ancrage au résidu du greffage T1 se fait par un groupement  $\text{CH}_2$  en fin de chaîne. L'homologue neutre est donc simple à définir, il s'agit du  $\text{CH}_2$  protoné, donc un méthyle (voir Figure 47). La molécule homologue a été optimisée puis son potentiel électrostatique calculé. Un hydrogène du méthyle d'ancrage a été retiré. Puis, la charge du carbone a été ajustée pour obtenir une charge globale finale de  $-0,100$ . Il est remarquable que pour l'ajustement de charge de chaque ligand, l'ordre de grandeur de modification est de  $10^{-2} e$ . Donc cette procédure, bien que simpliste, ne modifie que très peu les charges partielles et donc le potentiel électrostatique estimé par l'ajustement.

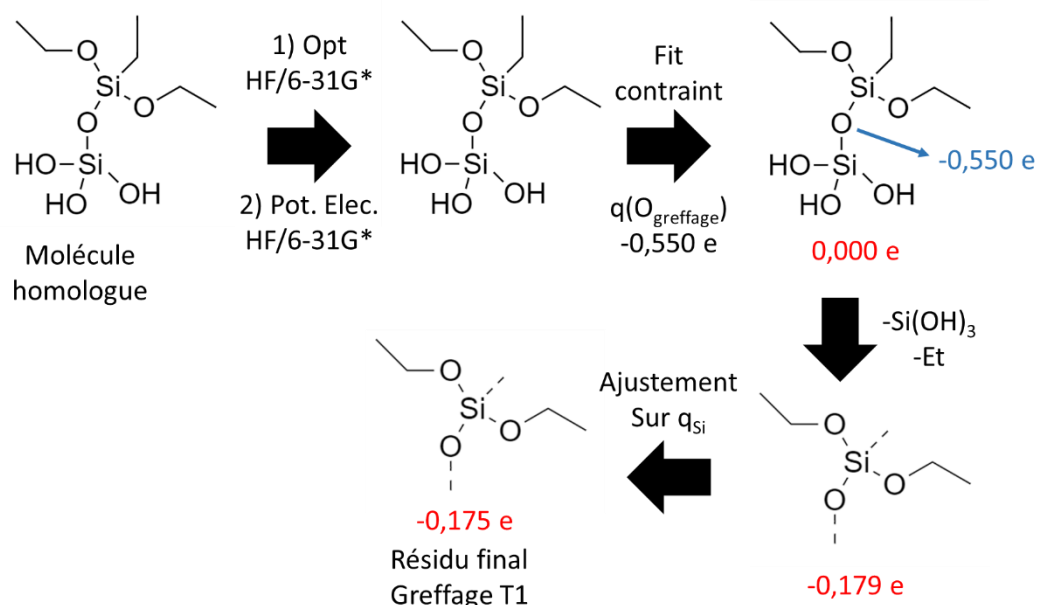


Figure 46. Représentation schématique de la procédure suivie pour le calcul des charges partielles du résidu de greffage T1. La charge partielle qui a été contrainte pour le fit est signalée en bleu. Après le fit contraint, la charge globale est indiquée en rouge pour chaque résidu.

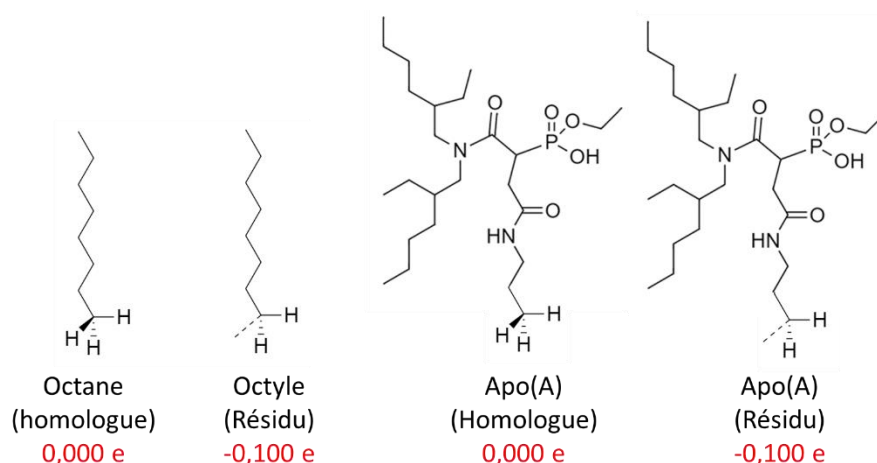


Figure 47. Molécules homologues pour la procédure RESP et les résidus pour le modèle de surface. Dans les résidus, les sites d'ancrages sont indiqués par des lignes en pointillés. La charge globale des homologues et des résidus est indiquée en rouge.

### IV.3 Etude de la silice fonctionnalisée en phase aqueuse

Dans cette section, on s'intéresse à la compréhension de différents systèmes à l'échelle moléculaire. Ici, on veut comprendre le comportement du ligand et la constitution de l'interface solide/liquide sans uranium selon le mode d'incorporation du ligand (imprégnation ou greffage). Cela permettra d'avoir un point de référence, un « blanc », qui servira à mieux comprendre l'effet de l'ajout de l'uranium dans ces interfaces. Des propriétés seront mises en évidence, comme le rôle des fonctions polaires et groupements aliphatiques à l'interface, la mobilité des ligands, entre autres. Nous allons voir d'abord les systèmes correspondant à

l'adsorption des ligands amidophosphonate, ensuite, le système avec ligands extractants greffés.

### IV.3.1 Protocole de simulations

Toutes les simulations ont été réalisées avec AMBER20,<sup>40</sup> en utilisant le module pmemd<sup>43</sup> et le champ de force parm99.<sup>45</sup> Comme décrit précédemment, les paramètres de la surface de silice sont issus des travaux de *Emami et al.* et de *Kempfer et al.*<sup>199,206</sup> Les paramètres manquants du phosphonate ont été obtenus à partir du champ de force gaff,<sup>46</sup> et les angles dièdres de *Kristin et al.* ont été utilisés.<sup>48</sup> Pour les carbones et hydrogènes des chaînes aliphatiques, les paramètres d'angles dièdres développés par *Junmei et al.*<sup>209</sup> ont été utilisés ainsi que les paramètres OPLS-AA pour les interactions non liées.<sup>47</sup> La méthode RESP a été employée pour le calcul de charges partielles de la molécule d'amidophosphonate en prenant 10 conformations aléatoires, comme expliqué dans le chapitre I (charges présentées en Annexe 6). Les autres charges partielles ont été calculées comme décrit dans la section IV.2.4.

La construction des boîtes de simulation, le point de départ, est effectuée avec packmol.<sup>41</sup> La couche de silice est placée en bas de la boîte de simulation. La silice est placée en sorte à ce que les surfaces exposées à la phase aqueuse soient perpendiculaires à l'axe z. Les constituants de la solution sont placés aléatoirement au-dessus de la surface. Dans la Figure 48 on peut observer une représentation schématique de nos boîtes de simulation au départ. Il est à noter que dans le cas de l'imprégnation, les ligands qui vont s'adsorber sont placés près des surfaces de silice.

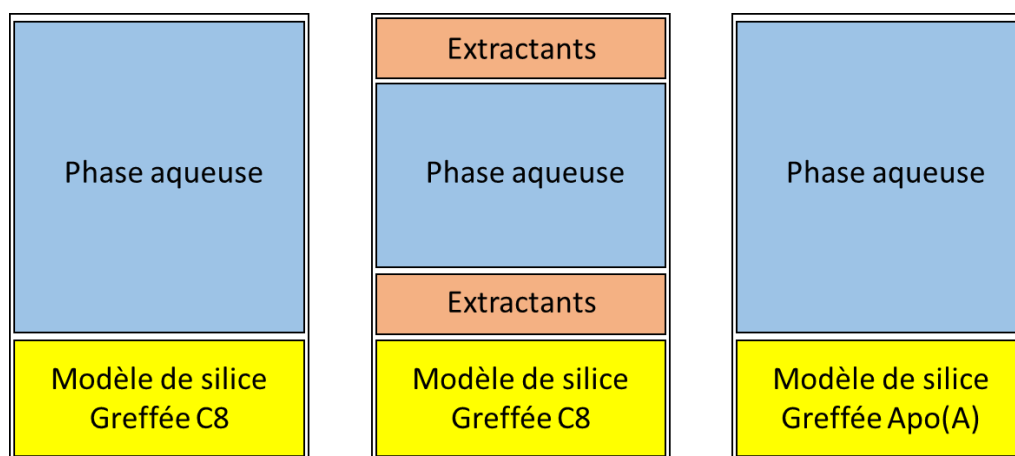


Figure 48. Représentation schématique de la structure des boîtes de simulation (modèles de départ) après leur construction avec le logiciel Packmol.

Les longueurs x,y des boîtes de simulation correspondent parfaitement à la taille du modèle de surface utilisé. Des conditions périodiques ont été imposées à la boîte de simulation. C'est-à-dire, par périodicité, la surface peut être considérée comme continue et l'on s'affranchit des effets de bords. Notre système périodique ressemble à des couches de silice infinies selon les axes x et y avec des solutions entre elles (voir Figure 49). Dans tous les cas, la quantité de molécules d'eau mise dans la boîte est calculée pour obtenir une largeur de 70 à 80 Å selon l'axe z. En effet, ceci correspond au diamètre moyen du pore de silice mésoporeuse utilisée pour l'extraction d'uranium.<sup>7-9</sup> La partie d'intérêt lors de l'analyse des résultats sera, sauf mention du contraire, l'interface solide/liquide. C'est pour cela que les représentations moléculaires seront souvent centrées sur cette partie du système (voir Figure

49 pour un exemple). La couche de silice ayant deux surfaces identiques dans ce modèle, une seule des deux interfaces sera le plus souvent représentée.

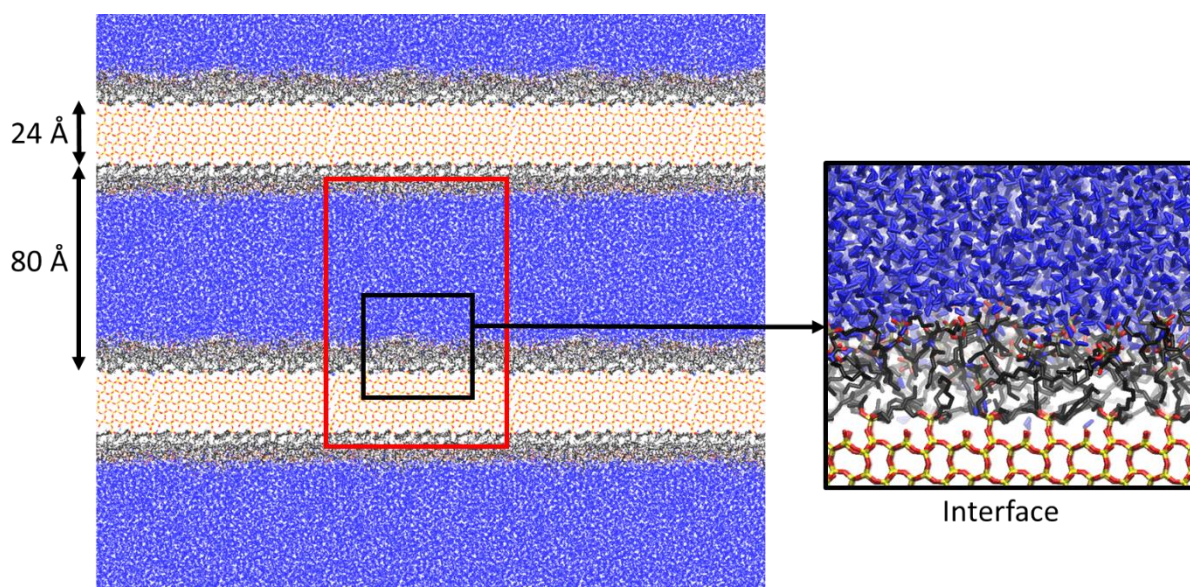


Figure 49. Représentation supramoléculaire du système périodique. La boîte de simulation est indiquée par le trait rouge, l'interface solide/liquide est en noir et un aperçu moléculaire de cette dernière est donné à droite de la figure. Les atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont respectivement en jaune, rouge, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Après minimisation et équilibration en température, le système est équilibré en pression en mode anisotropique selon l'axe z. Les longueurs x,y ne sont donc pas modifiées et la régulation de volume se fait uniquement sur l'axe z. Avec AMBER20 et ses versions précédentes, il n'est pas possible de prendre en compte des interactions covalentes entre la surface et ses images périodiques. Une contrainte harmonique sur les positions atomiques de  $10 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$  est ajoutée à tous les atomes composant le bulk de silice pour pallier les effets de la répulsion qui existent aux bords de la surface. Ceci permet également d'éviter une rotation de cette dernière qui engendrerait des effets de bord. D'un point de vue technique, la contrainte harmonique est pratique et moins contraignante qu'un gel total de la surface (commande *belly* sur AMBER), les vibrations au sein de la surface sont toujours possibles. De plus, un gel avec la commande *belly* génère des anomalies si un atome gelé est lié de façon covalente à un atome non gelé.

### IV.3.2 Simulation de l'adsorption du ligand sur silice fonctionnalisée avec chaînes octyle

On va premièrement s'intéresser au comportement de la surface imprégnée de ligands extractants. Pour l'imprégnation des ligands, on utilise une silice pré-fonctionnalisée de groupements octyle. Ces derniers servent à rendre la surface hydrophobe et favoriser l'imprégnation du ligand amidophosphonate par ses chaînes aliphatiques. Ainsi, dans un premier temps, la silice pré-fonctionnalisée de chaînes octyle sera étudiée en phase aqueuse, sans ligands imprégnés. Il y a des données au niveau moléculaire de la surface que l'on peut confronter aux performances de nos simulations. En particulier, il y a des données présentes

dans l'étude sur la réaction de silanisation avec de champs de force réactif.<sup>202</sup> Cette étude sera une bonne référence pour évaluer la représentativité de notre modèle de silice à structure cristalline fonctionnalisée versus une silice à structure amorphe fonctionnalisée.

Ensuite, le ligand extractant sera incorporé dans le système. Nous allons étudier la surface en condition de saturation, c'est-à-dire, avec une surface entièrement recouverte de ligands extractants adsorbés. Expérimentalement on cherche à saturer le plus possible le matériau pour augmenter les performances d'extraction. Ce choix est donc pertinent pour les simulations. Plus de discussion sur ce dernier point sera abordée lors de l'analyse de cette simulation (section IV.3.2.3).

#### IV.3.2.1 Simulation de la surface pré-fonctionnalisée avec chaînes octyle

Le point de départ a été réalisé comme indiqué dans la section IV.3.1 (voir Figure 50). Des molécules d'eau ont été placées au-dessus de la surface de silice. Les trajectoires ont été calculées pendant 10 ns. Les détails de la composition de la surface sont donnés dans le Tableau 26. Dans cette simulation une surface de 51,33 x 59,80 Å<sup>2</sup> a été utilisée. Il est à noter qu'au départ les chaînes aliphatiques sont orientées perpendiculairement à la surface et tous les greffages T1 sont orientés de la même façon.

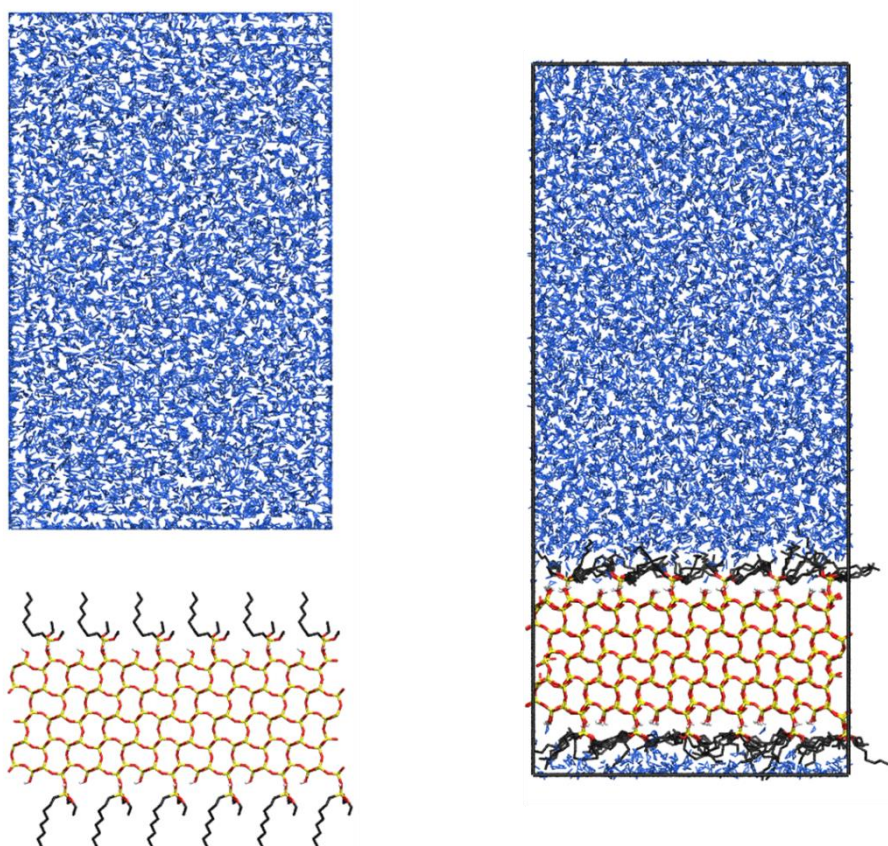


Figure 50. A gauche : représentation moléculaire du point de départ pour la simulation de la silice pré-fonctionnalisée de chaînes aliphatiques octyle en phase aqueuse. A droite : même boîte de simulation après équilibration en température et pression. Les atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont respectivement représentés en jaune, rouge, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu.



Tableau 26. Composition de la surface de silice exprimée en densités surfaciques et nombre de groupements.

Surfaces de dimensions 51,33 x 59,80 Å <sup>2</sup>		
Groupement	Densité surfacique (nm <sup>-2</sup> )	Nombre par surface
Silanol (Si-OH)	3,51	108
Octyle	1,17	36

Une fois la pression et la température équilibrées, une inspection visuelle de la trajectoire permet de constater que les groupements octyle se sont rapprochés de la surface (voir Figure 51). Ceci est sans doute dû à la présence de la phase aqueuse qui « pousse » ces chaînes afin de maximiser les interactions H<sub>2</sub>O-H<sub>2</sub>O. Pour donner une idée de la dynamique de ces groupements greffés, une représentation a été faite en superposant toutes les positions de chaînes C8 pendant la production de la simulation (voir Figure 52). Il apparaît que les chaînes sont mobiles. Elles peuvent bouger librement autour du site d'ancrage. La rotation des greffages T1 sur la surface est aussi constatée sur les vues instantanées. Tout ceci indique que la dynamique des groupements à la surface n'est pas dépendante du point de départ.

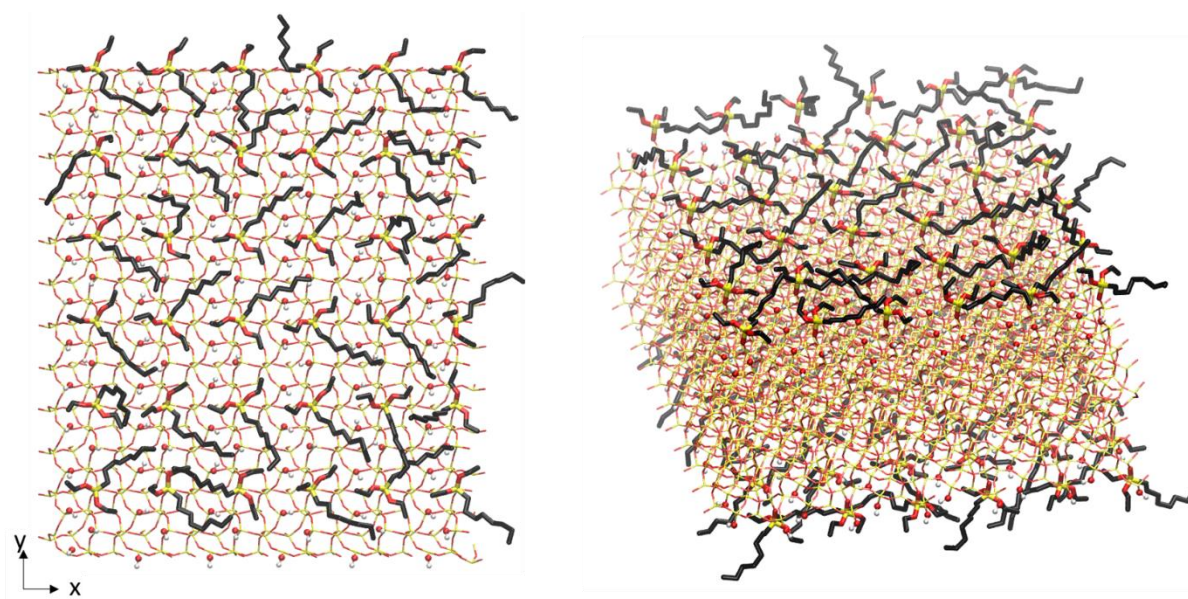


Figure 51. Vues instantanées, de haut (gauche) et en perspective (droite) de la surface après équilibration en pression. Les atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont représentés respectivement en jaune, rouge, noir et blanc. Les hydrogènes aliphatiques et les molécules d'eau ne sont pas représentés pour plus de clarté.

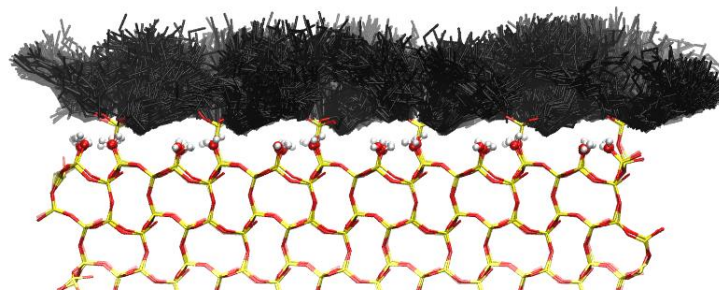


Figure 52. Représentation moléculaire de la dynamique de groupements octyle. Toutes les positions pendant 10 ns ont été superposées afin de décrire la zone de balayage de ces chaînes. Les atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont montrés en jaune, rouge, noir et blanc respectivement. Les hydrogènes aliphatiques et les molécules d'eau ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Sur la Figure 53, Il est aussi intéressant de noter qu'il y a peu de molécules d'eau interagissant avec les groupements silanol. Dans la littérature les simulations de surface de silice amorphe, donc non-fonctionnalisée, montrent une grande quantité d'eau à la surface de cette dernière.<sup>206</sup> La surface a donc un caractère plutôt hydrophobe grâce au pré-greffage des chaînes octyle. Quoi qu'il en soit, ceci est une observation purement qualitative. Le modèle surestime les modes de greffage T1 et néglige les modes T2 qui sont présents à cette densité de greffage,<sup>202</sup> il faut donc être prudent en quantifiant ce phénomène ou en le comparant au système réel.

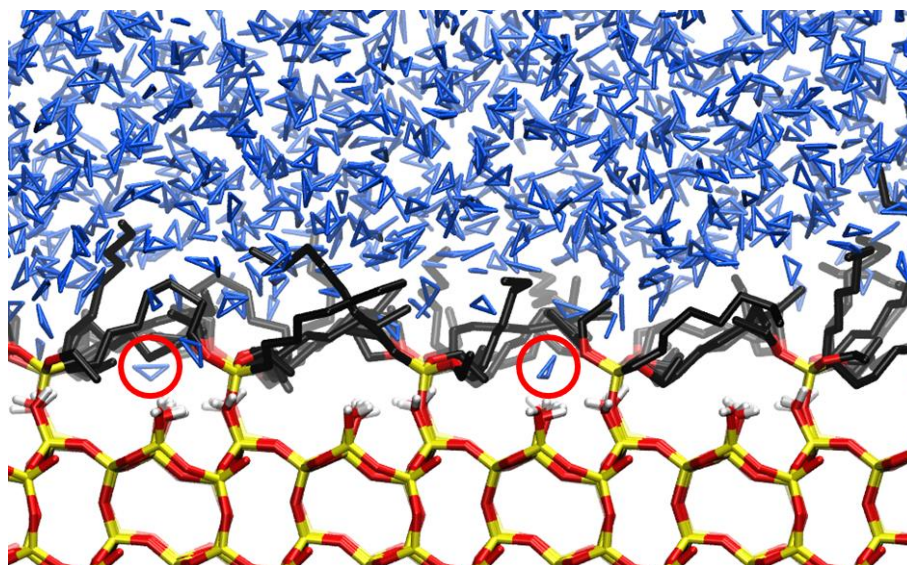


Figure 53. Vue instantanée de l'interface solide/liquide d'une silice greffée de chaînes octyle. Les molécules d'eau sont représentées en bleu. Les molécules d'eau interagissant avec les groupements silanols sont entourées d'un cercle rouge. Les atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont montrés en jaune, rouge, noir et blanc respectivement. Les molécules d'eau sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Des données sur un système similaire sont disponibles dans la littérature. Il s'agit de l'étude de *Deetz et al.* dans laquelle les auteurs ont construit une silice amorphe et ont ensuite étudié la réaction de silanisation avec de champs de force réactifs.<sup>202</sup> Le silane utilisé est le TMOS (Triméthoxy-octyl-silane) et le solvant est l'hexane. Quand ils ont atteint la densité de

ligand de  $1,0 \text{ nm}^{-2}$  ils ont analysé la surface. Il est donc pertinent de comparer les performances de notre modèle à silice cristalline construit à partir de données expérimentales, à celle de leur modèle à silice amorphe où la réaction de silanisation est vraiment reproduite par la simulation.

Dans ladite étude les auteurs indiquent qu'à  $1,0 \text{ octyle nm}^{-2}$ , la fonction de distribution radiale des hydrogènes de silanols  $\text{H}_{\text{Si-OH}}\text{-H}_{\text{Si-OH}}$  montre un pic à  $3,5 \pm 1,8 \text{ \AA}$ . Dans notre modèle, le maximum du pic est exactement à la même valeur, soit  $3,5 \pm 1,0 \text{ \AA}$  (voir Figure 54). L'écart type indique des distances moins éparées dans notre modèle. Ceci est dû à notre modèle cristallin, alors que dans le cas de *Deetz et al.* il s'agit d'une silice amorphe avec des groupements silanols plus aléatoirement distribués. Ceci est aussi mis en évidence par les pics de la RDF : ils sont tous situés à des intervalles réguliers. Le bon accord ici conforte le choix de distribuer uniformément les chaînes octyle et de bâtir le modèle à partir de données expérimentales mentionnées dans la section IV.2.2. De même, ces résultats confirment la bonne répartition de groupements silanol par unité de surface de la face 2,-2,2 de l' $\alpha$ -cristobalite comme simulant d'une surface de silice amorphe.

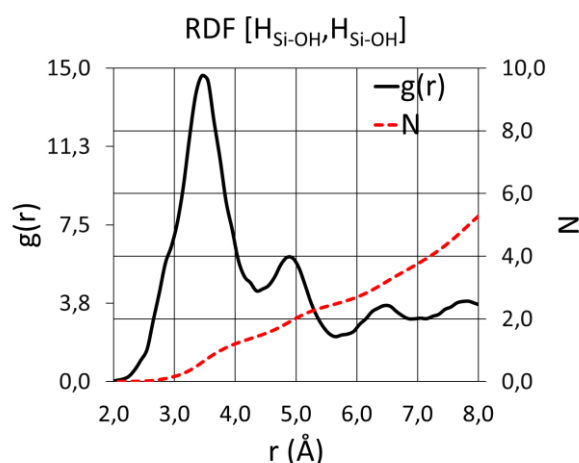


Figure 54. Fonction de Distribution Radiale des hydrogènes de groupements silanols  $\text{H}_{\text{Si-OH}}\text{-H}_{\text{Si-OH}}$  du modèle pré-greffé de chaînes C8 contacté à une phase aqueuse.

Les auteurs ont aussi mis en évidence la mobilité de chaînes octyle en faisant une moyenne de la distance de l'atome de carbone en fin des chaînes par rapport au silane de greffage (voir Figure 55). Ce  $\Delta z(\text{C}_{\text{Terminal}}, \text{Si}_{\text{silane}})$  est de  $4,0 \pm 0,8 \text{ \AA}$  dans la dite étude.<sup>202</sup> Dans notre simulation cette valeur a été calculée en prenant compte les 10 ns de production et est de  $4,0 \pm 1,7 \text{ \AA}$ . L'accord entre les deux moyennes est très bon mais il y a une différence dans l'écart-type, c'est-à-dire, dans la dynamique des chaînes octyle. Cela est certainement dû au solvant présent à la surface : on utilise l'eau dans nos simulations alors que les auteurs utilisent de l'hexane. Globalement, il y a un bon accord entre notre modèle à silice cristalline conçu à partir de données expérimentales et le modèle à silice amorphe conçu à partir de dynamique réactive. A notre connaissance, c'est la seule étude dans la littérature visant à produire le mieux un système réel qui ressemble autant au nôtre.<sup>202</sup> Il est donc prometteur pour les études suivantes que l'accord trouvé dans nos modèles soit bon.

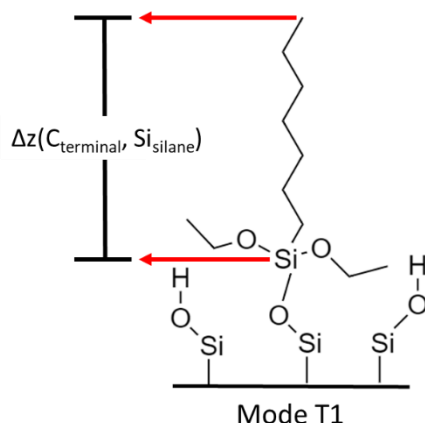


Figure 55. Représentation schématique de la distance  $\Delta z(Si_{silane}, C_{Terminal})$  dans la surface pré-greffée de chaînes octyle.

On peut également analyser notre système avec un profil de masse volumique perpendiculaire à la surface (selon l'axe  $z$ ). La Figure 56 affiche le profil de masse volumique du système et une représentation moléculaire à l'échelle, pour mieux appréhender ce profil. Le zéro en ordonnées correspond à ce que nous allons appeler le « **raz de la surface** » et qui est la **position moyenne des atomes de silicium les plus externes du bulk** (il est possible de les observer sur la représentation moléculaire à droite de la Figure 56). Premièrement on peut noter que sur le profil correspondant au profil de masse volumique des atomes du greffage T1 (en jaune sur la Figure 56), quatre pics sont présents entre 1,5 et 6,5 Å. Le premier pic à courte distance correspond à l'atome d'oxygène de greffage. Le deuxième, plus intense, correspond à l'atome de silicium du silane. Les deux suivants, moins bien définis, correspondent aux atomes d'oxygène et chaînes éthyle des groupements éthoxy. La forte intensité en masse volumique des pics et leur forme plutôt fine et régulière met en évidence la rigidité selon l'axe  $z$  des greffages T1. Le profil correspondant aux groupements octyle greffés est irrégulier avec des maxima compris entre 4 et 6 Å. Si ces groupements sont plus présents dans cette zone, la présence de ces chaînes s'étend jusqu'à 12 Å au-dessus de la surface où la masse volumique devient nulle. Pour la phase aqueuse la masse volumique de 2 à 6 Å est assez faible dû à l'écrantage de la surface par les greffages T1 et les groupements octyle. Cette analyse confirme les observations lors de l'inspection visuelle des trajectoires, notamment le fait qu'il y a peu de molécules d'eau adsorbées à la surface de silice. De 6 à 12 Å la masse volumique croît progressivement jusqu'à atteindre  $1 \text{ g cm}^{-3}$  (masse volumique de l'eau pure à 300 K et 1 atm). Après 12 Å c'est le début de la phase aqueuse pure avec une masse volumique constante oscillant autour de  $1 \text{ g cm}^{-3}$ .

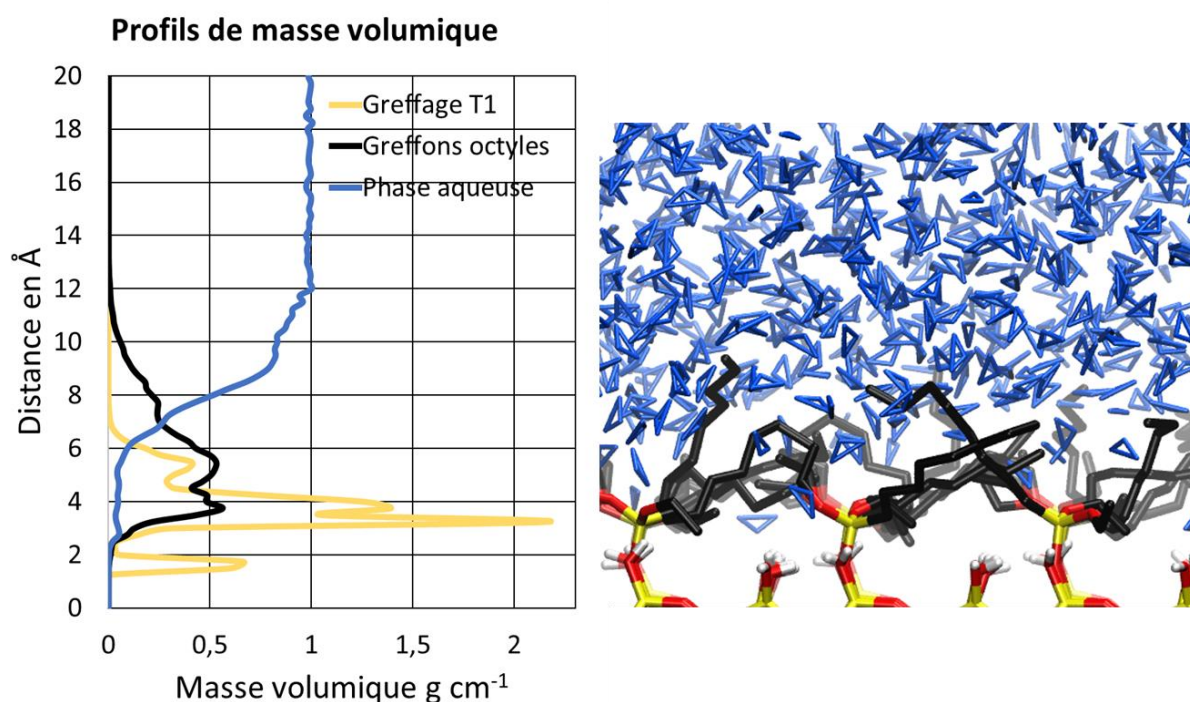


Figure 56. A gauche : Profil de masse volumique le long de l'axe z de la simulation du modèle de silice pré-greffée de chaînes octyle. Le 0 Å en ordonnées correspond au raz de la surface de silice. A droite : vue instantanée du système de silice pré-greffée de chaînes octyle à la même échelle que le profil de masse volumique présenté. Les atomes de silicium, d'oxygène, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en jaune, rouge, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Cette analyse par profils de masse volumique permet de déterminer la position de l'interface. Dans ce système elle est entre 2 et 12 Å. Il faut prendre en considération qu'il s'agit d'un profil de masse volumique et non de probabilité de distribution (comme le serait une RDF). Les profils de masse volumique nous permettent d'appréhender la disposition du système selon un axe et d'observer des propriétés physico-chimiques comme le sont les variations de masse volumique de l'eau. Cela permet aussi de valider l'équilibration en pression (confirmer que la densité de l'eau est bel et bien de  $1 \text{ g cm}^{-3}$  dans la zone de phase aqueuse pure).

#### IV.3.2.2 Simulation avec ligands adsorbés

Pour étudier l'adsorption du ligand amidophosphonate, le point de départ a été préparé en plaçant de part et d'autre de la phase aqueuse des molécules de ligand (voir Figure 57). On remarque que ces ligands font initialement partie de la phase aqueuse. L'amidophosphonate utilisé en laboratoire (et dans nos simulations) est l'acide butyl-1-(N,N-bis-2-ethylhexylcarbamoyl)nonyl phosphorique (DEHCEPB). Une représentation 2D de la molécule est montrée sur la Figure 58. Comme pour la DEHCNPB (Chapitre III), dans nos simulations un mélange racémique de R/S a été considéré pour le carbone central (carbone liant la fonction phosphonate à la fonction amide).

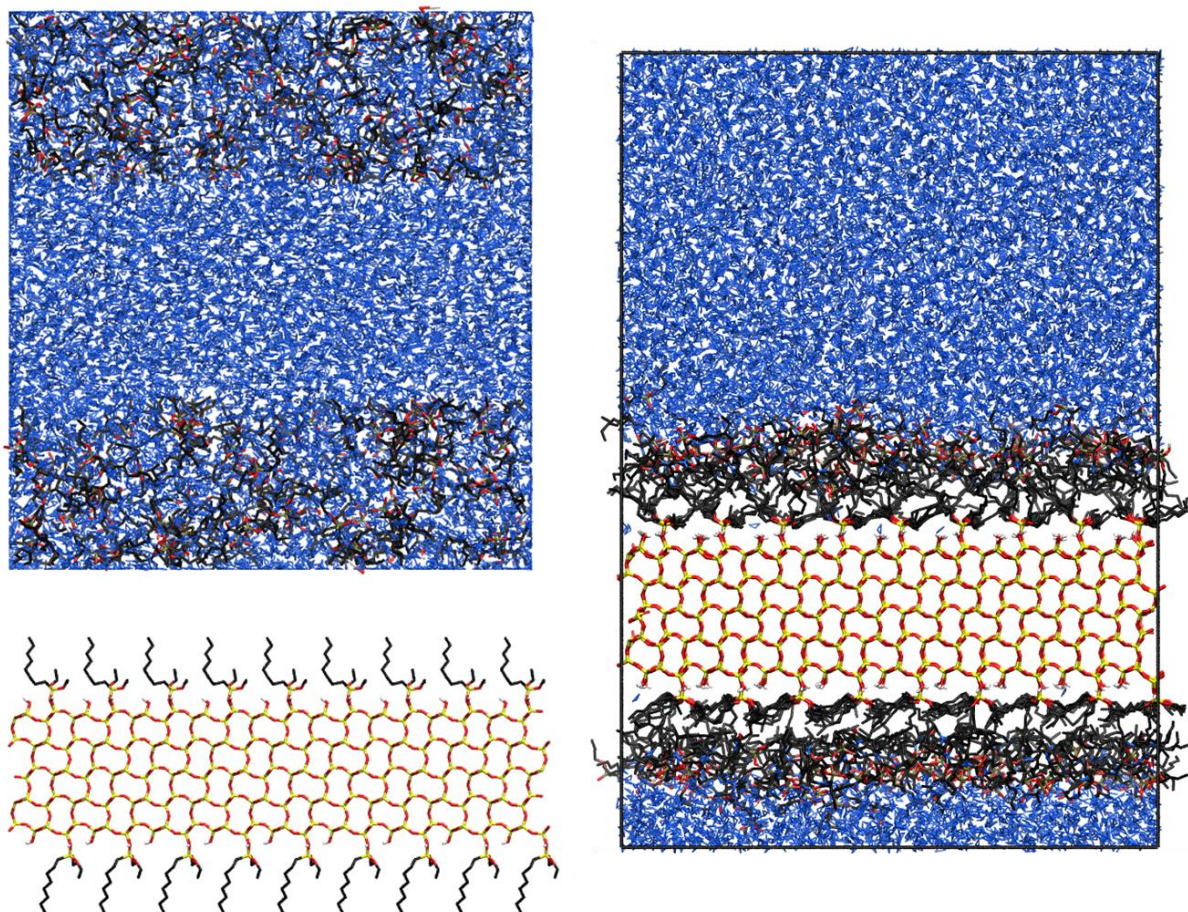


Figure 57. A gauche : représentation moléculaire du point de départ pour la simulation de la silice pré-fonctionnalisée de chaînes octyle avec ligands amidophosphonate imprégnés en phase aqueuse. A droite : la même boîte de simulation après équilibration en température et pression. Les atomes de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu.

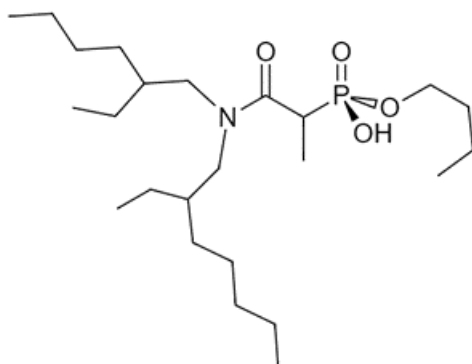


Figure 58. Représentation 2D de la molécule extractante amidophosphonate (DEHCEPB ou Acide butyl-1-(N,N-bis-2-ethylhexylcarbamoyl)nonyl phosphorique)

Les détails de la composition de la surface et la solution aqueuse sont donnés dans le Tableau 27. La quantité de molécules extractantes a été estimée pour saturer la surface de silice d'une seule couche de ligands. Pour estimer cette valeur ( $1,18 \text{ nm}^{-2}$ ) il a fallu réaliser des

simulations supplémentaires. Le protocole peut être trouvé dans l'Annexe 3. Plus de discussion sur la saturation de la surface sera abordée en fin de cette section.

Tableau 27. Composition de la surface de silice exprimée en densités surfaciques et nombre de groupements pour la simulation de l'adsorption du ligand et de la solution aqueuse.

Surface de silice (76,99 x 89,71 Å <sup>2</sup> )			Solution aqueuse	
Groupement	Densité surfacique (nm <sup>-2</sup> )	Nombre (par surface)	Molécules	Nombre
Silanol (Si-OH)	3,51	243	H <sub>2</sub> O	13760
Octyle	1,17	81	DEHCEPB	160 (80 par surface)

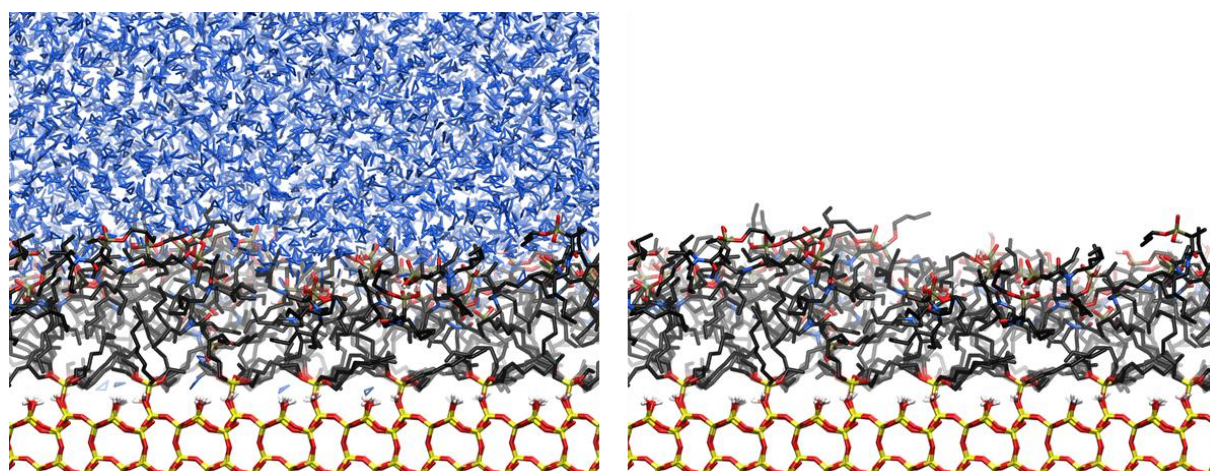


Figure 59. A gauche : vue instantanée de l'interface (à l'équilibre) de silice fonctionnalisée avec des chaînes octyle et imprégnée de ligands extractants amidophosphonate. A droite : la même vue instantanée sans représentation de la phase aqueuse. Les atomes de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés en jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc respectivement. Les molécules d'eau sont en bleu.

D'après l'inspection visuelle de la trajectoire après équilibration en pression on observe l'adsorption des molécules extractantes sur les chaînes octyle de surface. Peu à peu les molécules se mettent dans des conformations spécifiques au-dessus de la surface. Ce phénomène d'imprégnation est lent et autour de 18 ns de simulation ont été nécessaires pour que le système atteigne un équilibre d'un point de vue de l'adsorption. Après ces 18 ns, 2 ns de production ont été cumulées. Une vue instantanée de l'interface, après 18 ns, est montrée Figure 59. On peut observer les molécules extractantes adsorbées sur la surface de silice. Une couche organique se distingue au-dessus du bulk de silice, où il y a une concentration de chaînes aliphatiques importante. Ces chaînes proviennent des groupements octyle mais aussi des molécules extractantes imprégnées. En-dessous de cette couche on retrouve quelques molécules d'eau adsorbées sur la surface (en interaction avec les Si-OH). Au-dessus de la couche organique se trouve une concentration importante de groupements polaires (couleur rouge des atomes d'oxygène très présente). Tout ceci indique que les chaînes aliphatiques du ligand sont dirigées vers la surface et que les fonctions amide et phosphonate sont dirigées vers la phase aqueuse. D'un point de vue dynamique, les molécules imprégnées sont assez

mobiles. Elles ne sont pas immobilisées sur leur position mais peuvent se déplacer tout en restant dans cette couche organique.

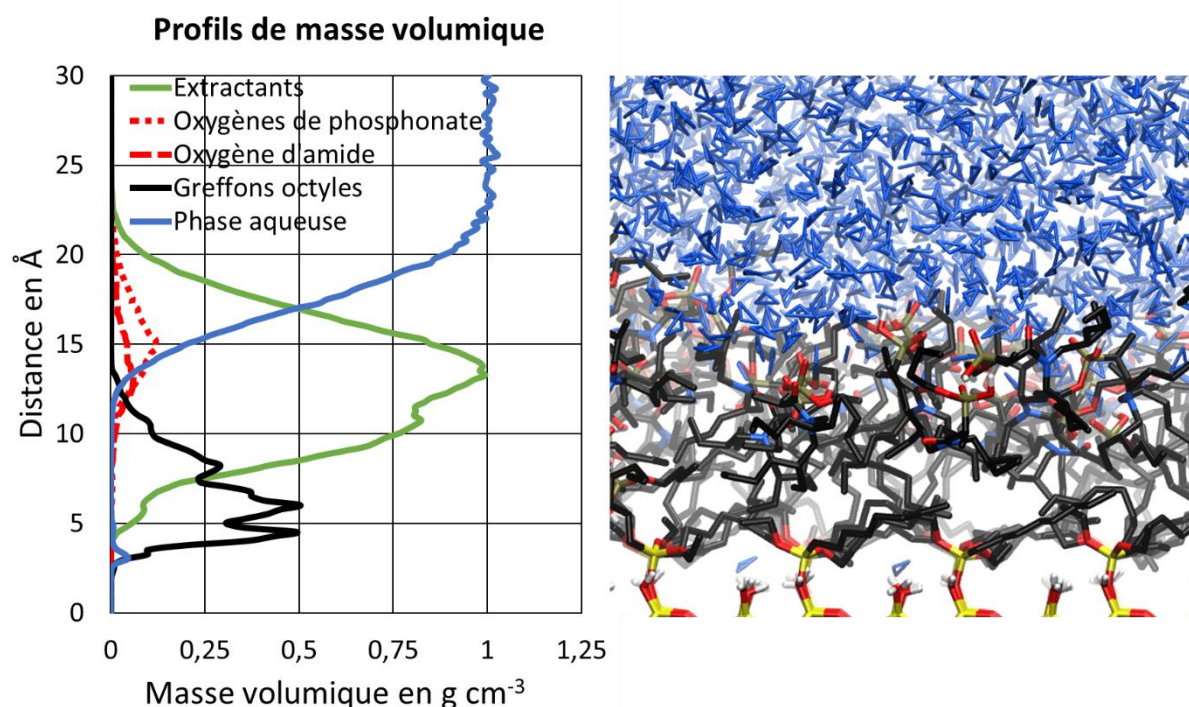


Figure 60. A gauche : Profil de masse volumique le long de l'axe z de la simulation avec ligands adsorbés sur silice fonctionnalisée de chaînes octyle. Le zéro en ordonnées correspond au raz de la surface du bulk. A droite : vue instantanée du système à la même échelle que le profil de masse volumique présenté. Les atomes de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Les profils de masse volumique sont produits dans la Figure 60. Pour plus de clarté le profil du greffage T1 n'est pas montré et ce dernier ne change pas de manière significative par rapport à celui vu précédemment pour la surface greffée de groupements octyle et non imprégnée (Figure 56). Le profil des chaînes octyle présente trois pics qui ne se distinguaient pas avant l'imprégnation. Le profil s'étend de 2 à un peu plus de 13 Å, soit un peu plus de 1 Å de plus qu'avant imprégnation. Tout cela indique que les chaînes octyle sont non seulement plus organisées mais aussi moins repliées vers la surface après l'imprégnation. On peut également noter que ces groupements ne voient quasiment pas la phase aqueuse (profil bleu) quand le ligand est imprégné. Le positionnement du profil du ligand (couleur verte) est remarquable. Il est entre les chaînes aliphatiques et la phase aqueuse et le profil s'étend d'environ 5 à 22 Å au-dessus de la surface. Le profil ne présente pas de pics bien définis et présente un maximum de masse volumique autour de 14 Å. Ce dernier correspond à la présence de fonctions phosphonate et amide. La masse volumique se répartit de façon quasi-uniforme autour du maximum. La forme du profil permet de comprendre que, même si le ligand a une position définie dans le système, ses chaînes aliphatiques et ses fonctions polaires sont assez mobiles. Pourtant, l'extractant ne se met pas dans des conformations aléatoires. Les profils rouges en pointillés correspondent aux atomes d'oxygène des fonctions phosphonate et amide. On peut facilement constater en regardant le profil de l'eau (en bleu)



que ces groupements se positionnent afin d'interagir avec la phase aqueuse. Finalement, le profil de la phase aqueuse présente un petit pic entre 3 et 4 Å. Il s'agit de quelques molécules d'eau adsorbées à la surface par les groupements silanol. Après ce petit pic le profil devient quasi-nul jusqu'à 12 Å au-dessus de la surface. Puis il croît jusqu'à atteindre  $1 \text{ g cm}^{-3}$  à 22 Å. Il est intéressant de noter qu'une monocouche organique sans eau s'est formée. La présence de molécules d'eau dans une région apolaire n'est pas favorable vis-à-vis d'une phase aqueuse.

Il est indispensable de comprendre que l'eau joue un rôle essentiel dans l'organisation de l'interface. Dans notre système c'est bien l'eau qui, maximisant les interactions polaires, fait décroître l'énergie potentielle du système au fur et à mesure que les molécules s'imprègnent. Autrement dit, c'est la phase aqueuse qui « pousse » les molécules à s'imprégner. C'est également les molécules d'eau qui « s'échappent » de la monocouche organique. Il est tout de même remarquable que les chaînes éthylhexyl du ligand et les chaînes octyle de la surface peuvent former ce type de couche organique. L'interface se trouve entre 12 et 22 Å de la surface. Cette interface peut ressembler à ce que l'on peut trouver dans les interfaces liquide/liquide.<sup>20,21,210</sup>

On peut procéder à une analyse plus quantitative du système. Pour comparer aux données obtenues précédemment, nous avons calculé la distance moyenne entre l'atome silicium du silane et l'atome de carbone en tête de chaînes octyle,  $\Delta z(\text{Si}_{\text{silane}}, \text{C}_{\text{Terminal}})$ , (voir Figure 55). Cette valeur est de  $5,0 \pm 2,0 \text{ \AA}$  et il faut préciser que l'erreur statistique sur la moyenne est de l'ordre de  $10^{-2}$ . La valeur moyenne a augmenté de  $1,0 \text{ \AA}$  avec l'imprégnation. Ceci confirme que les chaînes octyle se redressent davantage quand il y a le ligand imprégné. L'écart-type a pourtant augmenté. Ceci n'est pas dû à une mobilité plus importante avec les ligands imprégnés, puisque le profil de masse volumique met en valeur une rigidité par rapport à phase aqueuse (pics bien définis sur profil noir, Figure 60). En effet, c'est dû tout simplement à la dispersion des valeurs  $\Delta z(\text{C}_{\text{Terminal}}, \text{Si}_{\text{silane}})$ .

*Tableau 28. Distance moyenne,  $\Delta z$ , et son écart-type entre l'atome de silicium du silane et des atomes des molécules extractantes. L'erreur statistique sur les moyennes est de  $10^{-2} \text{ \AA}$ .*

Couples	$\Delta z$ en Å
P, Si <sub>surface</sub>	$14,5 \pm 2,4$
C <sub>Central</sub> , Si <sub>surface</sub>	$14,1 \pm 2,7$
C <sub>amide</sub> , Si <sub>surface</sub>	$13,6 \pm 2,5$
C <sub>EtHex-cis</sub> , Si <sub>surface</sub>	$11,7 \pm 3,9$
C <sub>EtHex-trans</sub> , Si <sub>surface</sub>	$9,7 \pm 3,4$

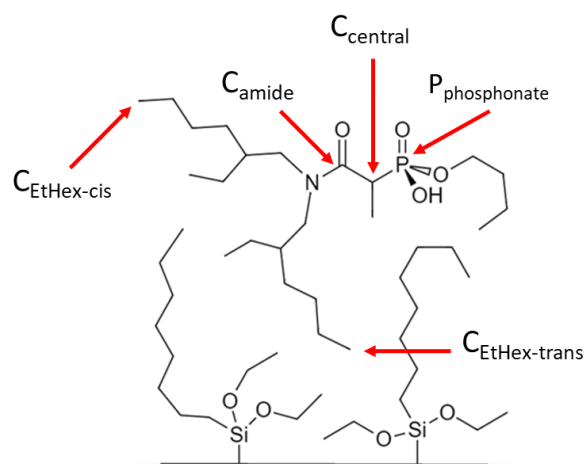


Figure 61. Représentation 2D schématique de l'amidophosphonate DEHCEPB imprégné sur une surface de silice fonctionnalisée de chaînes octyle.

Nous avons également calculé des distances moyennes par rapport au raz de la surface (position moyenne des atomes de silicium les plus externes du bulk de silice) avec des atomes des molécules imprégnées pour mieux comprendre l'adsorption. Les moyennes peuvent être trouvées sur le Tableau 28 (la Figure 61 aide à repérer les atomes auxquels on se réfère). L'erreur sur les moyennes est de l'ordre de  $10^{-2}$  Å. On a utilisé les coordonnées de toutes les molécules imprégnées. L'inspection visuelle des trajectoires nous a permis de confirmer que toutes les molécules partagent le même panel de conformations possibles. C'est-à-dire, si l'on suit toutes les conformations d'une seule molécule à la surface pendant la dynamique, ces conformations sont représentatives pour toutes les molécules extractantes. Ainsi, Les écart-types ici doivent être vus comme une mesure de la mobilité relative selon l'axe z entre les atomes par rapport à la surface. La valeur moyenne  $\Delta z(P, Si_{Surface})$  est la plus grande. On peut en déduire que la fonction phosphonate est celle qui « plonge » le plus dans la phase aqueuse. Ceci n'est pas surprenant puisque c'est un groupement très polaire. S'en suivent les valeurs moyennes du carbone central,  $C_{central}$ , et le carbone de la fonction amide,  $C_{amide}$ . La fonction amide n'est pas seulement moins polaire que le phosphonate mais possède deux grands groupements aliphatiques qui sont repoussés par la phase aqueuse. Ceci explique qu'elle se trouve plutôt dans une partie de l'interface où il y a moins de molécules d'eau.

Les chaînes aliphatiques éthylhexyle de l'amide sont, en principe, identiques. Néanmoins dans notre dynamique les atomes de carbone terminaux ont été distingués en *cis* et *trans*. En effet, ceci est dû à la nature plane de la fonction amide. Une des chaînes est en *cis* et l'autre en *trans* par rapport à l'atome d'oxygène de l'amide (voir Figure 61). De plus ce dernier a un caractère polaire ce qui fait qu'il est attiré par les molécules d'eau. Ceci se traduit par une différence dans le rôle de ces chaînes dans l'imprégnation. Toujours sur le Tableau 28, on peut remarquer qu'il y a une tendance à retrouver plus souvent la chaîne en *trans* plus profondément ancrée dans la couche organique. En conclusion ces valeurs moyennes nous permettent de comprendre les conformations les plus stables de la molécule imprégnée (voir Figure 62). Il faut tout de même rappeler qu'elle garde une grande mobilité. Les écart-types nous révèlent pour tous les atomes pris en référence que, même s'il existe une conformation préférentielle, celle-ci est assez flexible.

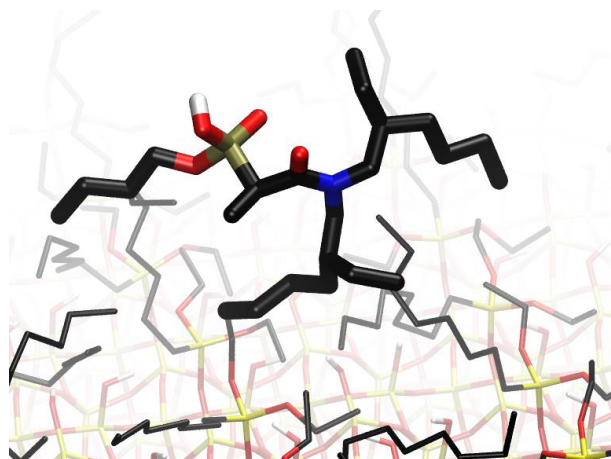


Figure 62. Vue instantanée d'une des conformations typiques d'une molécule amidophosphonate (DEHCEPB) imprégnée sur une silice fonctionnalisée de chaînes octyle. Les atomes de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les hydrogènes aliphatiques et les molécules d'eau ne sont pas représentés pour plus de clarté.

La molécule extractante de DEHCEPB est très semblable à la DEHCNPB étudiée en phase organique dans le chapitre III. Seule la chaîne centrale de la molécule change en méthyle (au lieu de nonyle). On avait vu qu'en phase organique ce type de molécules tend à former des agrégats de tailles variées, et que dans tous les cas, les dimères et trimères étaient majoritaires dans les phases organiques étudiées.<sup>166</sup> Dans cette étude en phase organique, nous avons aussi montré que les fonctions phosphonate étaient hautement engagées dans les propriétés d'agrégation, contrairement aux fonctions amide. Ici, le même type de molécule se trouve dans une interface organique/aqueuse. Il est intéressant de voir si, à l'interface, ces molécules peuvent former des agrégats qui seraient, par exemple, prêts à accueillir l'uranyle(VI) ; ou, si la présence d'eau perturbe fortement la formation de liaisons hydrogènes stables entre extractants.

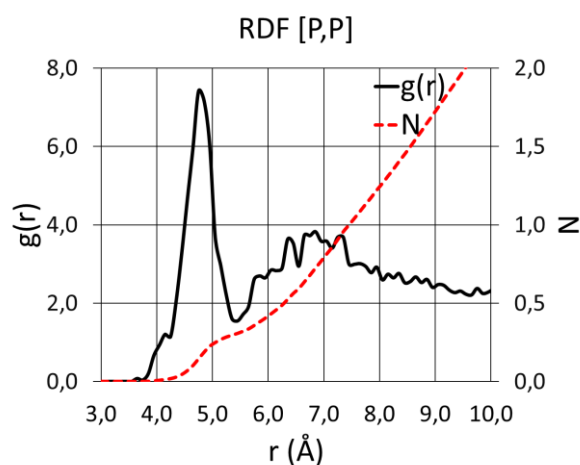


Figure 63. Fonction de distribution radiale phosphore-phosphore du système de silice imprégnée par des molécules amidophosphonate DEHCEPB.

Premièrement la RDF entre atomes de phosphore a été calculée pour avoir un aperçu de l'organisation de groupements phosphonate à l'interface. Elle montre un pic dont le maximum est à 4,8 Å (voir Figure 63) et dont l'intégrale est 0,3. Avec la DEHCNPB en phase

organique, on a appris que ce pic rend compte des interactions directes phosphonate-phosphonate et indirectes phosphonate-eau-phosphonate. Après ce premier pic, un léger minimum est visible dont l'intensité  $g(r)$  est de 1,5. Ceci nous indique que les structures contenues dans le premier pic se forment et se déforment très rapidement par rapport au temps de la dynamique (2 ns de production). Il y a donc une faible structuration de fonctions phosphonate entre elles à l'interface. Après ce minimum on observe une augmentation de la fonction  $g(r)$  puis une diminution jusqu'à 2,0. Ceci correspond à la répartition statistique des DEHCEPB sur l'interface.

*Tableau 29. Moyennes d'interactions hydrogène (issues des analyses RDF) avec certains atomes polaires des extractants imprégnés sur silice fonctionnalisée de chaînes octyle. Les atomes participants dans la paire sont montrés en gras. La RDF est centrée sur le premier atome en gras et est faite pendant les 2 ns de production.*

<b>Paire d'atomes</b>	<b>Valeur de l'intégrale</b>
P= <b>O</b> ---H-O-P	0,13 <sup>a</sup>
C= <b>O</b> ---H-O-P	0,08 <sup>a</sup>
P-O- <b>H</b> ---OW	0,78 <sup>a</sup>
P= <b>O</b> ---OW	1,66 <sup>b</sup>
C= <b>O</b> ---OW	0,79 <sup>b</sup>

*Intégrales calculées au premier minimum après le pic d'interaction, soit : <sup>a</sup>  $r = 2,5 \text{ \AA}$  ou <sup>b</sup>  $r = 3,4 \text{ \AA}$*

Pour comprendre la nature des interactions hydrogène entre extractants imprégnés et entre extractants et phase aqueuse, les intégrales de plusieurs RDFs ont été calculées (voir Tableau 29). Les interactions phosphonate-phosphonate sont peu nombreuses, avec en moyenne 0,13 proton acides autour d'un atome d'oxygène doublement lié au phosphore. Les interactions phosphonate-amide sont encore plus rares avec en moyenne 0,08 proton acide interagissant avec un atome d'oxygène d'amide. Ces deux interactions correspondent à toutes les interactions polaires qu'il peut y avoir entre ligands. On peut donc conclure que les extractants sont peu en interactions entre eux et qu'il y a peu de formation d'agrégats. Une inspection visuelle nous a permis d'observer que des liaisons hydrogène peuvent se former sporadiquement à l'interface. Les interactions avec la phase aqueuse sont plus importantes. En moyenne 2,44 molécules d'eau (0,78 + 1,66) interagissent avec une tête phosphonate et 0,79 molécule d'eau interagissent avec l'amide. Tout ceci est cohérent avec le fait que les groupements polaires s'orientent vers l'interface. Il est néanmoins notable que les ligands peuvent former des interactions entre eux, ce qui appuie l'hypothèse selon laquelle l'uranium serait extrait par plus d'un ligand à l'interface.<sup>7-9</sup>

Il faut ajouter que ces analyses réalisées en conditions saturées de la surface sont aussi transférables à un système en conditions non saturées. Lors de simulations pour estimer la valeur de saturation (voir Annexe 3), la dynamique d'une surface non saturée a montré que les ligands se rapprochent entre eux pour former une monocouche non continue similaire à celle présentée ici. C'est-à-dire, qu'au lieu de se répartir de façon homogènes sur la surface, les ligands minimisent les interactions avec la phase aqueuse en se rapprochant et en formant quand-même une monocouche sans eau. Ceci est important à préciser,

puisqu'expérimentalement il se peut que la saturation ne soit pas atteinte pour, par exemple, éviter d'obtenir un matériau trop visqueux et non adapté au procédé.

### IV.3.3 Simulation de silice greffée de ligands extractants en phase aqueuse

Dans cette partie on s'intéresse à l'étude de la silice fonctionnalisée directement par des ligands greffés. La représentativité de ce système sera plus difficile à estimer pour deux raisons. Premièrement, par rapport au système réel, plus de simplifications sont nécessaires que pour le modèle du système avec ligands imprégnés. On ne considère pas par exemple les groupements propylamine restants après le couplage peptidique pour les raisons expliquées dans la section IV.2.3. Deuxièmement, il n'y a pas à notre connaissance d'études d'un système semblable par modélisation moléculaire dans la littérature.

Nous allons effectuer une simulation de la silice greffée par des ligands amidophosphonate en multipliant la cellule modèle conçue dans la section IV.2.3. Comme précédemment, la mobilité des ligands, l'analyse de l'interface, et les interactions seront étudiées afin de mieux comprendre le système avant l'ajout d'uranium (chapitre V).

Le point de départ est montré sur la Figure 64. Il faut rappeler que la cellule modèle qui est propagée pour faire la surface contenait deux greffons diamidophosphonate par côté de la surface (Figure 44 de la section IV.2.3). Grâce à cela, deux conformations initiales ont pu être bâties pour les greffons. Des simulations tests préliminaires, qui ne sont pas décrites dans le manuscrit, ont mis en évidence une dépendance du point de départ pour la position des ligands à la surface. Plus de discussion sur ce point précis sera abordée lors de la description de l'inspection visuelle. En tout cas, nous avons décidé de varier l'orientation des ligands dans la cellule unitaire, en jouant sur la rotation du greffage T1. Sur le point de départ on peut observer que les orientations initiales par rapport au greffage T1 ne sont pas identiques. Plus de détails sur la composition de la boîte de simulation sont données dans le Tableau 30. La simulation a été faite comme décrit dans les détails computationnels. Après équilibration en pression, la largeur de la phase aqueuse est d'environ 8 nm.

*Tableau 30. Composition de la surface de silice : densités surfaciques et nombre de groupements pour la simulation avec extractants greffés et nombre de molécules d'eau dans la phase aqueuse.*

Surfaces de silice (51,33 x 59,81 Å <sup>2</sup> )			Phase aqueuse	
Groupement	Densité surfacique (nm <sup>-2</sup> )	Nombre par surface	Molécules	Nombre
Silanol (Si-OH)	4,17	128	H <sub>2</sub> O	7000
Apo(A)	0,52	16		

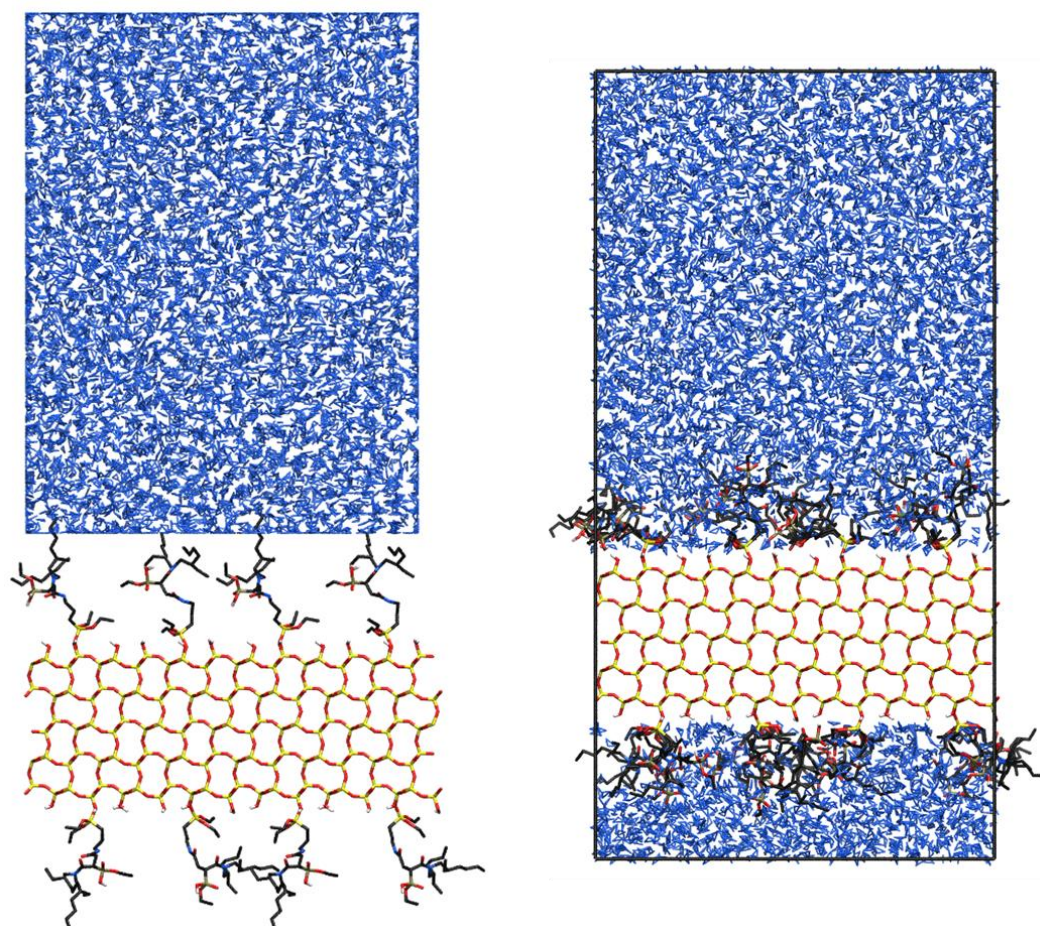


Figure 64. A gauche : représentation moléculaire du point de départ pour la simulation de la silice fonctionnalisée de ligands diamidophosphonate en phase aqueuse. A droite : la boîte de simulation après équilibration en température et en pression. Les atomes de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés en jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc respectivement. Les molécules d'eau sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques ne sont pas montrés pour plus de clarté.

La Figure 65 montre une vue instantanée, après équilibration en pression, du système avec et sans la phase aqueuse montrée explicitement. D'après l'inspection visuelle il apparaît que les ligands greffés « plongent » entièrement dans l'eau. La phase aqueuse interagit aussi avec les groupements silanol de surface qui ne sont pas greffés. La densité surfacique du ligand étant basse et le ligand étant attaché à son point d'ancrage, la création d'agglomérat (dimères ou trimères) de ligands est donc impossible : les ligands sont trop éloignés les uns des autres. Il arrive tout de même que quelques ligands adoptent des conformations les menant à interagir avec ses ligands voisins (ceci est aussi lié au point de départ choisi). D'ailleurs, il n'y a pas que des interactions polaires entre les ligands. Le rapprochement des chaînes aliphatiques de deux ligands est observé (ceci minimise le contact avec la phase aqueuse). Finalement, quelques groupements polaires peuvent interagir avec des groupements silanol de surface.

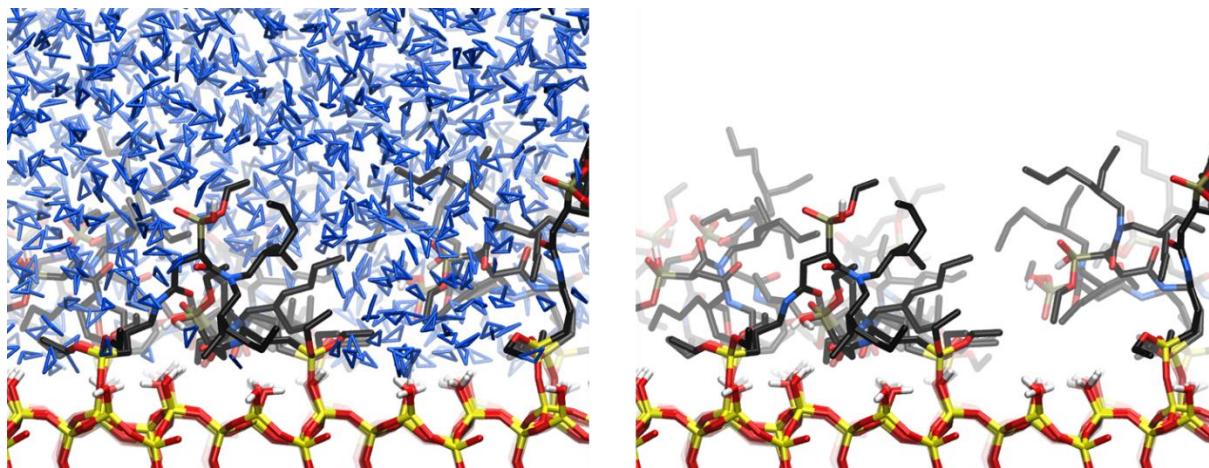


Figure 65. A gauche : vue instantanée de l'interface (à l'équilibre) de silice greffée de ligand extractants diamidophosphonate. A droite : la même vue instantanée sans représentation de la phase aqueuse. Les atomes de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés en jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc respectivement. Les molécules d'eau sont en bleu.

La visualisation des trajectoires a mis également en évidence que la position des ligands est dépendante du point de départ dans nos simulations. En effet une fois la pression équilibrée (ce qui est fait en environ 100 ps pour atteindre la densité de  $1 \text{ g cm}^{-3}$  en phase aqueuse) les ligands ne changent pas significativement de position par rapport au site d'ancrage. Autrement dit, ils ne parcourent pas tout l'espace disponible autour du rayon de giration imposé par le point d'ancrage. L'explication de ce phénomène peut s'expliquer en observant la vue instantanée avec la phase aqueuse montrée explicitement dans la Figure 65. Les chaînes aliphatiques des ligands sont très volumineuses et « plongent » dans un milieu très polaire. Elles doivent se replier sur elles-mêmes le plus possible afin de minimiser les interactions avec l'eau. De plus, quelques ligands interagissent par leurs groupements polaires avec la surface de la silice. Tout ceci bloque le ligand dans des conformations fixes à l'échelle de temps de la simulation. D'un autre côté, les changements de conformations d'un ligand aussi volumineux sont très lents. Afin d'essayer d'observer des changements de conformation autour du site d'ancrage, nous avons prolongé cette simulation pendant 10 ns à 500 K en NVT. La surface obtenue en fin de simulation était quasi-identique, aucun ligand n'a montré un changement significatif dans la conformation. Ainsi, à l'échelle de temps de nos simulations par dynamique moléculaire, observer un ligand parcourir tout l'espace accessible autour du site d'ancrage n'est pas possible. D'autres méthodes de modélisation moléculaire comme les simulations Monte Carlo serait plus adaptées à l'étude de la mobilité de ce système.

Les profils de densité du système greffé au contact de l'eau sont montrés sur la Figure 66. Le profil du greffage T1, qui a déjà été présenté (section IV.3.2.1, Figure 56) ne change pas significativement entre cette simulation et celles vues précédemment. Il n'est pas montré pour plus de clarté. Le profil de l'extractant (en vert) s'étend d'environ 4 à 16 Å au-dessus de la surface. La masse volumique est la plus élevée entre 5 et 10 Å. Ceci indique que le ligand est plutôt près de la surface en accord avec les observations des trajectoires. Le profil ne montre pas de pics apparents, il n'y a donc pas de rigidité des atomes de l'extractant dans une certaine position selon l'axe z. Les profils en rouge correspondent aux atomes d'oxygène des fonctions amide et phosphonate. Les profils s'étendent presque autant que celui du ligand, sans position préférentielle de ces atomes. D'une part, on sait que chaque ligand est entouré

de phase aqueuse, ce qui fait que les interactions avec la phase aqueuse peuvent se faire à n'importe quelle distance de la surface. De plus, les fonctions polaires peuvent aussi interagir avec les Si-OH de surface. Finalement, le profil des molécules d'eau (en bleu) montre que la phase aqueuse est présente partout au-dessus de la surface de silice. Près de la surface de silice, le profil présente un pic vers 4 Å qui correspond à l'eau adsorbée sur les Si-OH de surface. Puis le profil montre un minimum vers 6 Å. Ce minimum correspond à l'endroit où la masse volumique du ligand est la plus grande, ce qui explique ce phénomène. Puis le profil croît jusqu'à atteindre 1 g cm<sup>-3</sup> à 16 Å. Il faut tenir en compte de l'absence des groupements propylamine de surface dans notre modèle. Par rapport à un système expérimental, dans nos simulations les interactions avec la surface de silice peuvent être exacerbées. Les groupements propylamine sont courts et donc près de la surface et ne risquent pas de modifier les observations les plus pertinentes du système modèle (ligands entourés d'eau, peu d'organisation et dépendance du point de départ).

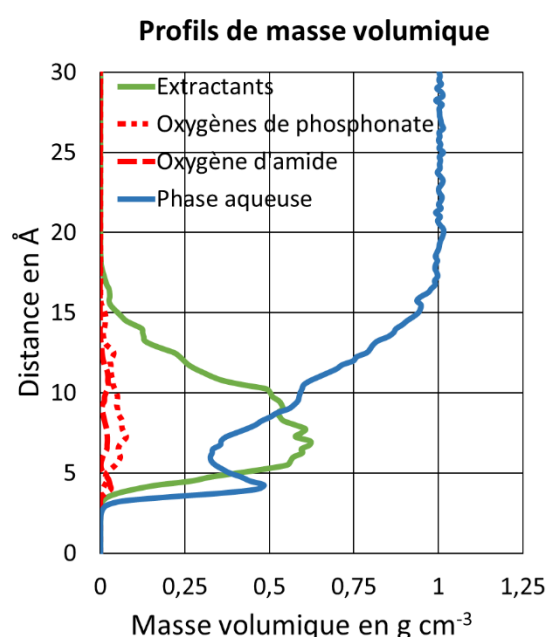


Figure 66. Profil de masse volumique le long de l'axe z de la simulation avec ligands diamidophosphonate greffés sur silice. Le 0 en ordonnées correspond au raz de la surface de silice. Les greffages T1 ne sont pas montré pour plus de clarté.

Le Tableau 31 montre les nombres moyens d'interactions par liaison hydrogène entre extractants, entre extractants et molécules d'eau, et entre extractants et la silice. Ces valeurs correspondent aux intégrales du premier pic sur les RDFs. Il peut être constaté que les interactions entre extractants sont surtout des liaisons hydrogène entre fonctions phosphonate (en moyenne 0,26 proton acide autour des atomes d'oxygène doublement liés au phosphore). Ceci indique que malgré la faible densité surfacique de ligands certains peuvent toujours interagir entre eux. On peut aussi y trouver les interactions entre fonctions phosphonate et les fonctions amide en  $\beta$  du phosphore, et les fonctions amide du couplage peptidique (dont l'atome d'oxygène est montré comme C=O<sub>couplage</sub>). En moyenne 0,08 proton acide du phosphonate interagissent avec chaque fonction amide. Les interactions extractant-phase aqueuse confirment à nouveau que tous les extractants sont entourés de molécules d'eau avec des valeurs allant de 0,84 jusqu'à 1,63 molécules d'eau autour des atomes polaires des extractants. Finalement les interactions extractants-silice sont particulièrement présentes



pour les fonctions amides. Avec 0,50 et 0,24 atome d'oxygène interagissant avec des groupements silanols, respectivement, pour la fonction amide en  $\beta$  du phosphore et pour la fonction amide du couplage. Seulement 0,05 fonctions phosphonate interagissent avec la silice.

Tableau 31. Moyennes d'interactions hydrogènes (issues d'analyse de RDF) avec certains atomes polaires des extractants greffés sur silice. Les atomes participants dans la paire sont montrés en gras. La RDF est centrée sur le premier atome en gras et est faite pendant les 2 ns de production.

Paire d'atomes	Valeur de l'intégrale
<b>Extractant-extractant</b>	
P= <b>O</b> ---H-O-P	0,26 <sup>a</sup>
C= <b>O</b> ---H-O-P	0,09 <sup>a</sup>
C= <b>O</b> <sub>couplage</sub> ---H-O-P	0,07 <sup>a</sup>
<b>Extractant-phase aqueuse</b>	
P-O- <b>H</b> ---OW	0,84 <sup>a</sup>
P= <b>O</b> ---OW	1,63 <sup>b</sup>
C= <b>O</b> ---OW	1,00 <sup>b</sup>
C= <b>O</b> <sub>couplage</sub> ---OW	1,30 <sup>b</sup>
<b>Extractant-Silice</b>	
C= <b>O</b> ---H <sub>SiOH</sub>	0,50 <sup>a</sup>
C= <b>O</b> <sub>couplage</sub> ---H <sub>SiOH</sub>	0,24 <sup>a</sup>
P= <b>O</b> ---H <sub>SiOH</sub>	0,05 <sup>a</sup>

Intégrales calculées au premier minimum après le pic d'interaction, soit : <sup>a</sup>  $r = 2,5 \text{ \AA}$  ou <sup>b</sup>  $r = 3.4 \text{ \AA}$

#### IV.3.4 Adsorption vs greffage

Dans les parties précédentes des simulations ont été faites et analysées pour comprendre un système avec ligands extractants adsorbés ou greffés à la surface d'une silice. Il est important de faire un point de comparaison entre ces deux modes d'incorporation du ligand. Dans la Figure 67 une comparaison visuelle peut être faite entre ces deux systèmes. Dans le cas de l'imprégnation, une monocouche organique, sans eau, se forme grâce aux chaînes aliphatiques du ligand et de la silice. Dans le cas du greffage, au contraire, il n'y a pas de formation de couche organique. On pourrait être tenté d'expliquer cela en se basant sur les densités surfaciques. La densité surfacique en ligand extractant greffé est faible ( $0,52 \text{ nm}^{-2}$ ), tandis qu'en imprégnation, cette densité est à saturation dans nos simulations ( $1,18 \text{ nm}^{-2}$ ). Or, il est important de rappeler que ce phénomène se produit même en conditions

de non saturation de la surface. Les ligands imprégnés, au début distribués sur la surface, finissent par se rassembler afin de former une couche organique discontinue sans eau (voir Annexe 3). Ceci suggère également qu'expérimentalement, même si la surface spécifique du matériau extractant n'est pas saturée, des couches organiques discontinues doivent se former localement dans les pores. L'avantage des ligands adsorbés est que les ligands peuvent librement s'organiser afin de minimiser les contacts avec la phase aqueuse et obtenir cette monocouche organique sèche.

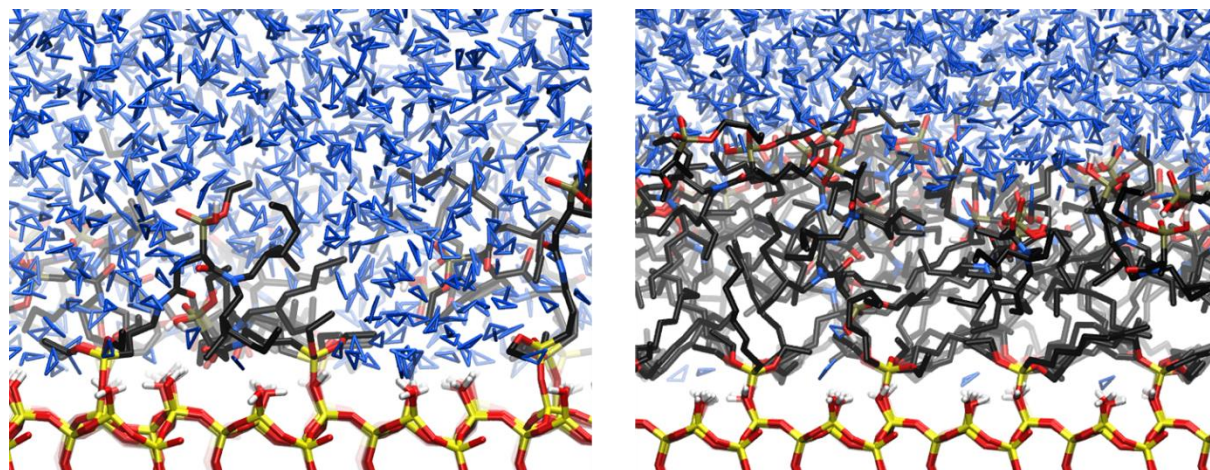


Figure 67. A gauche : vue instantanée de l'interface composée d'extractants amidophosphonate adsorbés sur une silice fonctionnalisée de chaînes octyle. A droite : Vue instantanée de l'interface composée d'extractants diamidophosphonate greffés sur la silice. Les atomes de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés en jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc respectivement. Les molécules d'eau sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques ne sont pas montrés pour plus de clarté.

Il existe plusieurs études expérimentales et théoriques comparant les deux modes d'incorporation étudiés ici.<sup>186-188,205</sup> En terme de capacité d'extraction, les supports imprégnés se montrent toujours plus efficaces que les supports greffées. Dans ces études la mobilité du ligand est toujours mise en avant comme point positif pour cette meilleure performance des supports imprégnés. En particulier, *Builes et Vega*, ont simulé par méthodes Monte Carlo la capture de CO<sub>2</sub> dans un pore de silice fonctionnalisée soit par greffage ou adsorption.<sup>205</sup> Ils ont confirmé que la mobilité du ligand serait à l'origine de meilleures performances d'extraction. Par mobilité, les auteurs font surtout référence à la liberté conformationnelle et translationnelle des ligands. Ces derniers peuvent même s'éloigner de la surface afin de capturer les molécules de CO<sub>2</sub>.

Dans notre cas, la mobilité du ligand à la surface joue un rôle essentiel dans la constitution du système. Or, il semble important, et intéressant, de remarquer que cette mobilité n'est pas identique à celle mise en valeur par *Builes et Vega*.<sup>205</sup> Dans notre cas, le manque de contrainte conformationnelle a permis aux ligands de s'organiser à l'interface et former une monocouche organique. Nous avons vu que dans la monocouche, même si les molécules sont mobiles, elles ont une orientation préférentielle (têtes polaires vers la phase aqueuse et chaînes aliphatiques vers la surface) : les molécules adsorbées n'ont pas une liberté conformationnelle totale.

D'un point de vue technique le système adsorbé s'est montré plus simple à modéliser. Le phénomène d'adsorption a été reproduit dans nos simulations et aucun biais n'a été

imposé aux ligands pour s'imprégner. De plus, la surface de silice pré-fonctionnalisée de chaînes octyle s'est montrée représentative d'une surface de silice amorphe ayant subi une silanisation.<sup>202</sup> Le système greffé, au-delà de ne pas pouvoir être confronté à des données moléculaires (car manquantes), a montré une dépendance du point de départ pour la position des ligands. Tout ceci devra être pris en compte lors des simulations en présence d'uranium.

#### IV.4 Conclusion

Dans ce chapitre, des simulations par dynamique moléculaire classique ont permis d'étudier, au niveau moléculaire, deux systèmes de silice amorphe fonctionnalisés d'extractants. Chaque système correspond à un mode de fonctionnalisation différent : a) par adsorption des ligands et b) par greffage des ligands. Dans un premier temps, la conception de systèmes modèles a été décrite. Cette partie a mis en évidence les problématiques auxquelles on peut être confronté quand on construit des modèles moléculaires. Premièrement, la collecte, le raffinement et le tri de données expérimentales ou théoriques pour appréhender le système au niveau moléculaire. Deuxièmement, l'identification du phénomène à étudier pour définir le niveau de représentativité du modèle par rapport au système réel. Ici, les modèles conçus visent à décrire l'interface solide/liquide. Ainsi, un système expérimentalement complexe (silice mésoporeuse amorphe, polydispersité de taille de pores, etc.) a été modélisé avec une silice plane et cristalline fonctionnalisée.

Dans un deuxième temps, les modèles ont été utilisés pour simuler l'interface solide/liquide. Grâce à cela, des propriétés remarquables du mode de fonctionnalisation ont été identifiées. On a mis en évidence que la mobilité des ligands joue un rôle essentiel dans l'organisation de l'interface. Ici, la mobilité ne fait pas référence à la capacité d'un ligand à prendre le plus de conformations possibles à l'interface, mais, à la capacité de s'organiser librement pour former avec d'autres ligands des structures organisées (réduisant par ailleurs la liberté conformationnelle). L'exemple de cela est la monocouche organique qui a été étudiée dans la partie adsorption. Ces travaux ont permis de comprendre que le mode d'incorporation du ligand a des conséquences importantes sur l'organisation du système. Ce chapitre a permis d'entrevoir, *à priori*, des phénomènes qui interviendront pour l'extraction d'uranium(VI).



## Chapitre V : Spéciation de l'uranium(VI) à l'interface solide/liquide

## V.1 Introduction

Des différences de performances d'extraction sont remarquées, expérimentalement, selon le mode d'incorporation de l'extractant sur le support solide.<sup>9</sup> Les meilleures performances d'extraction et de sélectivité ont été trouvées pour l'extractant imprégné. Dû à la difficulté de caractériser la spéciation de l'uranium dans ces milieux, les publications parues sur ce sujet sont concentrées sur deux approches : les mesures des ratios molaires à saturation et la spectroscopie EXAFS.<sup>7,9</sup> Le ratio molaire à saturation correspond simplement au rapport entre la quantité de moles d'extractants dans les matériaux et la quantité de moles d'uranium extrait quand le matériau atteint la quantité maximale d'uranium qu'il peut extraire. Avec le matériau imprégné, le ratio uranium:ligand est proche de 1:2. Deux ligands extractants seraient nécessaires pour extraire un cation uranyle(VI). Dans le milieu greffé, le ratio est proche de 2,6 ligands par uranium, donc il faudrait plus de ligands pour extraire l'uranium(VI) dans un matériau greffé selon l'hypothèse faite par les auteurs.<sup>9</sup> Ces ratios mis en évidence par *Dressler et al.*<sup>9</sup> doivent être interprétés avec précaution car ils n'impliquent pas que tous les extractants coordinent bel et bien l'uranium.

La spectroscopie EXAFS a été utilisée pour étudier l'environnement proche du cation uranyle(VI). Les auteurs ont déduit par l'ajustement des spectres expérimentaux plusieurs informations sur la spéciation de l'uranium : i) dans la solution initiale l'uranium serait coordonné par deux sulfates en mode bidente, ii) dans le matériau imprégné, il serait lié par des ligands amidophosphonate et peut-être un sulfate en mode bidente et iii) dans le matériau greffé il serait coordonné par des ligands amidophosphonate et par un à deux sulfates bidentes. Le milieu imprégné aurait un plus grand pouvoir désulfatant par rapport au milieu greffé et les auteurs attribuent ce phénomène à la mobilité du ligand quand il est imprégné. Expérimentalement ces tendances sont aussi observées dans quelques systèmes extractants confrontant les deux modes d'incorporation.<sup>186-188</sup> En particulier, une étude théorique montre que la liberté conformationnelle d'une molécule extractante imprégnée lui permet d'adopter un grand nombre de conformations pour la capture du CO<sub>2</sub>.<sup>205</sup>

Dans ces travaux de thèse nous avons étudié le comportement de l'extractant amidophosphonate en phase organique avec et sans uranium (cf. Chapitre III).<sup>166</sup> L'extractant coordine le cation par ses fonctions phosphonate et les fonctions amide stabilisent le complexe via des interactions (liaisons hydrogène via des molécules d'eau) en deuxième sphère de coordination. Dans le chapitre précédent, nous avons étudié le comportement du ligand sans uranium sur une surface de silice avec ces deux voies d'incorporation : l'imprégnation et le greffage. Ceci nous a permis de mettre en évidence des différences notables de l'interface : i) une densité surfacique d'extractants plus élevée en imprégnation qu'en greffage, ii) la formation d'une monocouche organique en imprégnation avec des orientations préférentielles des extractants et iii) une richesse d'orientations dans le milieu greffé autour de la liaison covalente de greffage. Dans ce chapitre, nous allons utiliser les modèles de silice fonctionnalisée conçus au chapitre IV et le champ de force d'uranium(VI)<sup>39</sup> conçu au chapitre II pour étudier la spéciation de l'uranyle(VI) sur support solide et obtenir des informations sur le mécanisme d'extraction. Nous allons également comparer les propriétés de l'extractant dans ces milieux solide/liquide avec la phase organique. On peut, en particulier, se questionner sur le rôle de la fonction amide dans les interfaces solide/liquide étant donné la forte présence de molécules d'eau.

## V.2 Simulations d'uranyle(VI) à l'interface solide/liquide sans électrolytes

Dans cette section la spéciation de l'uranyle(VI) sera étudiée à l'interface. La phase aqueuse sera composée uniquement de cations uranyle(VI) et de molécules d'eau : pour simplifier aucun contre-ion ne sera ajouté en phase aqueuse pour ces premières simulations. De plus, l'interface sera dans tous les cas saturée en uranium, c'est-à-dire, avec un ratio uranium:amidophosphonate de 1:2. Ce ratio permet de respecter la neutralité en charge du système. Comme pour l'extractant DEHCNPB en phase organique (cf. Chapitre II) la déprotonation des groupements phosphate est le choix le plus raisonnable puisqu'il s'agit de la fonction complexante. Ce choix sera justifié et discuté ultérieurement dans des simulations avec des groupements phosphonate protonés (Section V.3.2.1). Quoi qu'il en soit, ces simulations pourront permettre d'appréhender le système avant de complexifier la chimie de l'interface en ajoutant des sulfates qui sont les contre-ions prépondérants présents dans les procédés de séparation pour l'extraction d'uranium de minerais conventionnels. Les sphères de coordination des cations, le rôle des fonctions organiques et l'organisation de l'interface seront examinés pour des surfaces imprégnées et greffées.

### V.2.1 Cas de l'imprégnation du ligand amidophosphonate

#### V.2.1.1 Protocole de la simulation

La simulation de l'interface chargée en uranium avec les ligands imprégnés est faite en utilisant le système modèle décrit dans le Chapitre IV. La composition du système est décrite dans le Tableau 32. Les constituants du système ont été placés comme décrit précédemment : une phase aqueuse contenant des cations uranyle a été placée au-dessus du modèle de surface (Figure 68). Un modèle de surface sans uranium mais déjà imprégnée de molécules extractantes a été utilisé pour cette simulation. Ceci permet d'éviter de reproduire le phénomène d'imprégnation et la formation de la monocouche qui prend environ 18 ns et expérimentalement l'uranium s'approche d'une interface déjà à l'équilibre.

Tableau 32. Composition de la surface de silice et de la phase aqueuse.

Surfaces de silice (51,33 x 59,81 Å <sup>2</sup> )			Phase aqueuse	
Groupements	Densité surfacique (nm <sup>-2</sup> )	Nombre par surface	Molécules	Nombre
Silanol (Si-OH)	3,51	108	H <sub>2</sub> O	6000
DEHCEPB	1,11	34	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	34

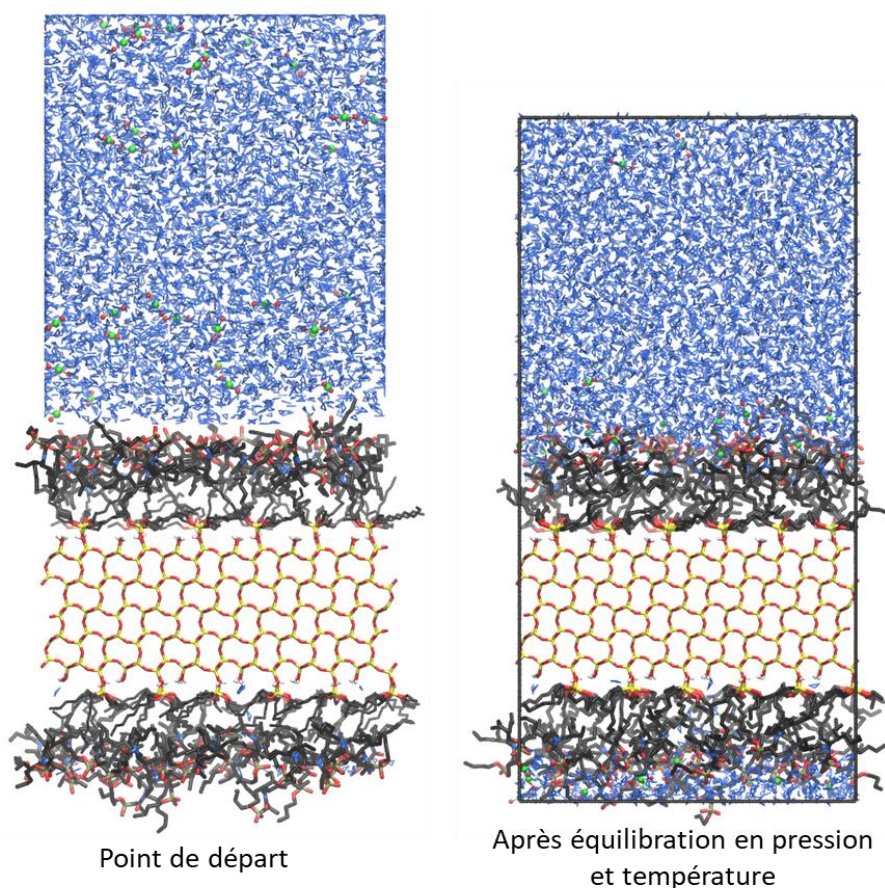


Figure 68. Représentation moléculaire du point de départ pour la simulation du système imprégné en conditions de saturation en uranium. Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Le champ de force d' $\text{UO}_2^{2+}$  développé dans le chapitre II avec le modèle 12-6-4 pour le modèle d'eau TIP3P<sup>130</sup> a été utilisé.<sup>39</sup> Les termes de dipôle induit  $C_4$ , ont été calculés en utilisant la règle de mélange proposé par *Li et Merz*<sup>38</sup> (cf. Chapitre II) avec les polarisabilités atomiques calculées par *Miller*.<sup>132</sup> Les fonctions phosphonate étant déprotonées, la méthode RESP<sup>49</sup> a été utilisée pour le ligand déprotoné. Le reste du protocole de calcul de charges pour le ligand imprégné reste inchangé (chapitre IV, section 3.2.2). Le temps de simulation total a été de 200 ns.

### V.2.1.2 Résultats et discussion

L'inspection visuelle de la trajectoire après l'équilibration en pression et température de la simulation permet de constater que la complexation des cations se produit dès les premières nanosecondes. A 100 ns de simulation tous les cations sont complexés par au moins un ligand extractant. On observe des complexes chargés de type  $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  ou  $[\text{UO}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ , mais surtout une majorité de complexes neutres de type  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ . Dans les 100 ns suivantes, peu d'évolution est observée et l'interface reste saturée en uranyle (voir Figure 69). L'analyse de la population des espèces par la théorie des graphes<sup>211</sup> montre qu'à 200 ns la simulation est composée de 20% de complexes 1:1  $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , 65% de complexes 1:2  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3$  et 15% de complexes 1:3  $[\text{UO}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ . Une faible



polydispersité des espèces est donc présente à l'interface. En phase organique une polydispersité plus importante était trouvée par rapport à la quantité d'extractants et de molécules d'eau en première sphère. Il faut noter que l'équilibre n'est pas complètement atteint malgré la longueur de la simulation.<sup>(1)</sup> Cependant, ces premières simulations de 200 ns permettent déjà de dégager des tendances sur le mécanisme d'extraction et le rôle des fonctions organiques impliquées. Pour la suite (sauf indication contraire) nous avons réalisé les analyses pendant les dernières 20 ns des simulations.

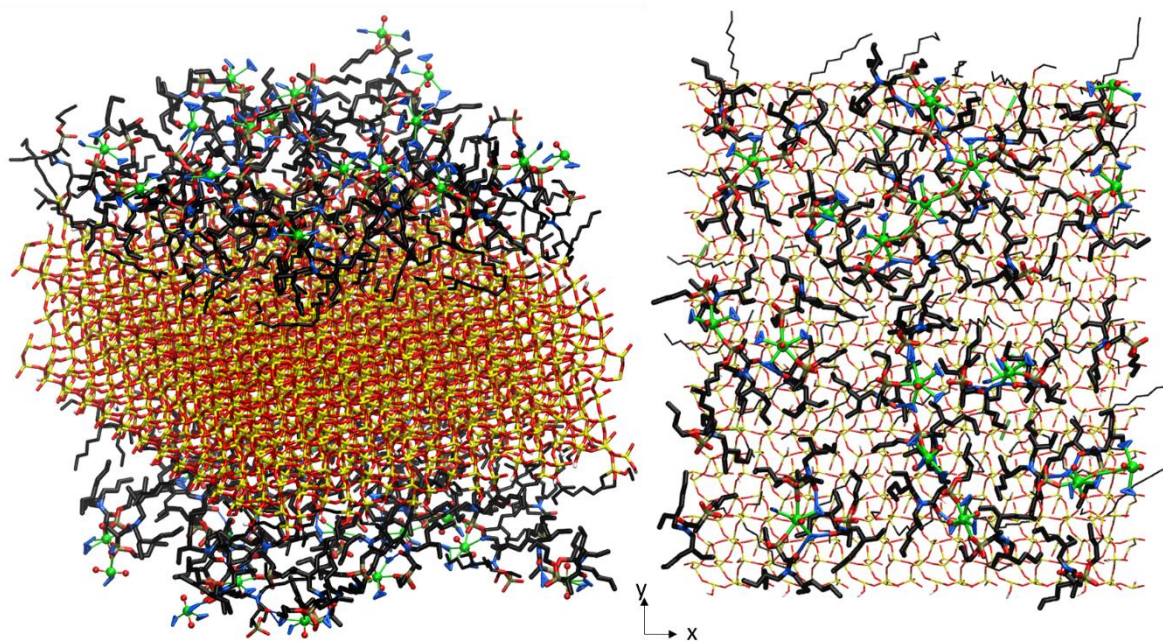


Figure 69. Vues instantanées en perspective (à gauche) et de haut (à droite) après 200 ns de simulation du système imprégné en conditions de saturation en uranium. Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques et la phase aqueuse ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Comme en phase organique, l'extractant amidophosphonate complexe l'uranium en première sphère par les fonctions phosphonate et jamais par les fonctions amide. Les fonctions phosphonate sont toutes en mode monodente (voir sur la Figure 70). Les données expérimentales obtenues par spectroscopie EXAFS indiquent également la présence de groupements monodentes en première sphère que les auteurs attribuent aux fonctions phosphonate.<sup>7,9</sup> L'effet de la phase aqueuse sur le mode de coordination des extractants déprotonés est important : en phase organique (DEHCNPB dans le dodécane), la présence d'un groupement phosphonate bidentate était quasi-systématique pour chaque complexe (chapitre I).<sup>166</sup> Ici, le complexe est dans un milieu polaire constitué de molécules d'eau et le mode bidentate se révèle défavorisé du fait de la compétition entre (i) l'hydratation du cation

<sup>(1)</sup> Cette simulation a été prolongée jusqu'à 1  $\mu$ s et les espèces évoluent vers une stœchiométrie 1:2 même si d'autres stœchiométries (1:1 et 1:3) restent présentes. Les résultats de cette simulation sont présentés en Annexe 5 et non dans ce chapitre afin de comparer les simulations à temps égaux entre le milieu imprégné et le milieu greffé.

et de la fonction phosphonate et (ii) la liaison entre les fonctions phosphonate et le cation uranyle. Dans le plan équatorial de  $\text{UO}_2^{2+}$ , le reste des sites de coordination est occupé par des molécules d'eau. Il est remarquable visuellement que les fonctions amide jouent le même rôle de stabilisation des complexes en deuxième sphère de coordination du cation (voir Figure 70) qu'en phase organique : ces dernières interagissent par des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau qui sont dans la première sphère de coordination de l'uranium. Ce phénomène déjà décrit en phase organique stabilise le complexe et permet à la complexation ou l'extraction du cation métallique d'avoir lieu sans besoin de le déshydrater complètement.

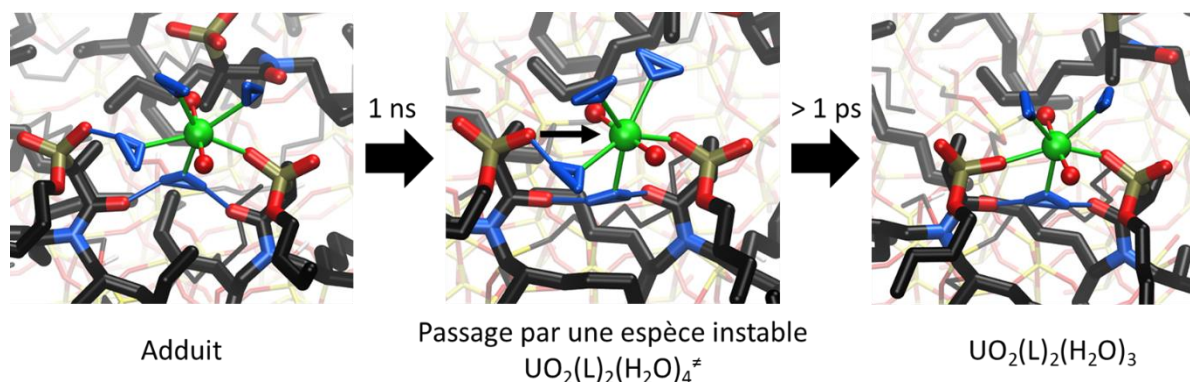


Figure 70. Vues instantanées d'espèces typiques intervenant dans la formation d'un complexe  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ . Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les interactions en première sphère de coordination avec l' $\text{UO}_2^{2+}$  sont montrées en vert et les interactions des molécules d'eau en deuxième sphère sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques et les molécules d'eau hors du site de complexation ne sont pas représentés pour plus de clarté.

L'inspection visuelle a également permis de mettre en évidence le mécanisme de complexation par les molécules amidophosphonate. En premier, il y a formation d'un adduit stable où l'amidophosphonate interagit en deuxième sphère de coordination avec les molécules d'eau en première sphère du cation (Figure 70, gauche). Puis, la complexation implique un passage par un état de transition où le cation est hexacoordiné (Figure 70, centre). L'atome d'oxygène du phosphonate entre ensuite en première sphère de coordination du cation en expulsant une molécule d'eau (Figure 70, droite). L'échange se fait par ailleurs hors du plan équatorial ce qui est cohérent avec le mécanisme d'échange des molécules d'eau montré au chapitre I,<sup>39</sup> et dans la littérature.<sup>79,110</sup>

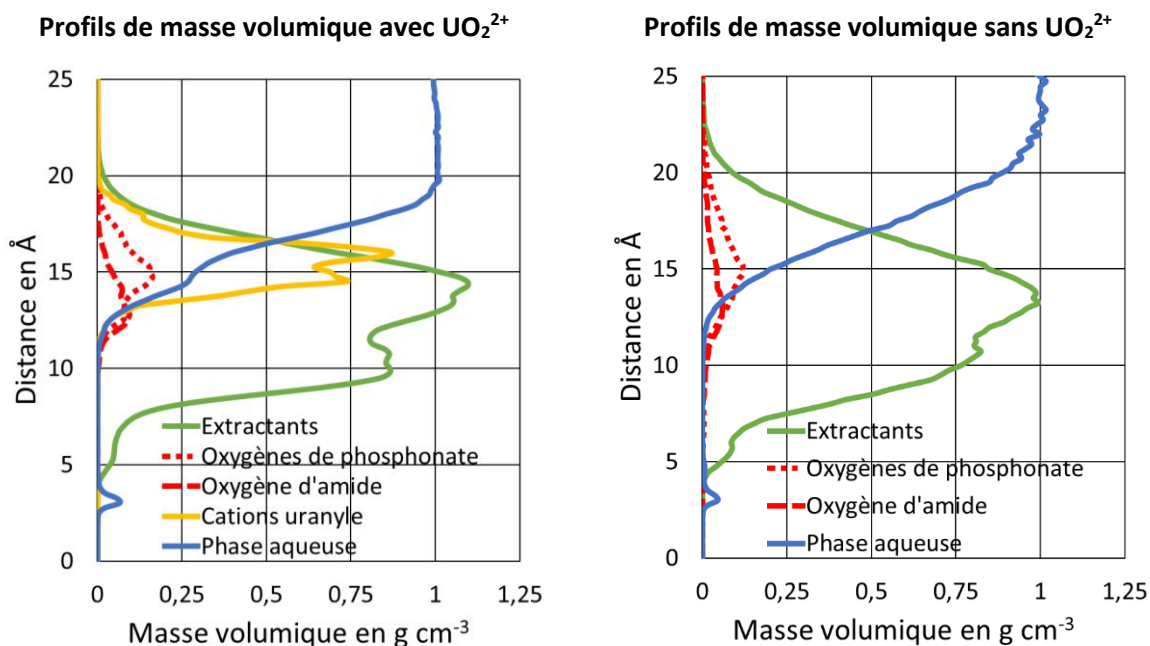


Figure 71. : Profil de masse volumique le long de l'axe z des simulations de l'interface du milieu imprégné avec uranium (à gauche) et sans uranium (à droite). Le zéro en ordonnées correspond au raz de la surface du bulk (atomes de silice de la surface du bulk).

Le profil de masse volumique le long de l'axe z montre que la structuration de l'interface change légèrement en présence d'uranium par rapport à celle sans uranium (voir Figure 71). On observe une structuration plus importante en présence d'uranium. Ceci est surtout remarquable sur les profils des atomes d'oxygène des fonctions polaires dont la zone de distribution est plus restreinte par rapport au système sans uranium mais les pics des profils restent inchangés. Un nouveau profil apparaît qui correspond aux cations uranyle(VI). Il s'étend de 11 jusqu'à 19 Å avec un maximum à 16 Å. Les cations se placent dans une zone où, en moyenne, les molécules d'eau ont une masse volumique égale à 0,5 g cm<sup>-3</sup>. L'interface où l'extraction a lieu reste donc riche en molécules d'eau. On constate que les extractants ne doivent quasiment pas modifier leur orientation à l'interface pour complexer l'uranium. Comme vu dans l'interface sans uranium, les têtes polaires s'orientent vers l'interface et les groupements apolaires s'orientent vers la surface en formant une monocouche sans eau. Dans l'interface sans uranium (chapitre IV, Section IV.3.2.2), nous avons mis en évidence que certains des extractants peuvent interagir entre eux à travers les fonctions phosphonate. Ceci indique qu'il n'y a pas de barrière énergétique notable, à 300 K, pour rapprocher deux fonctions phosphonate. La formation d'espèces 1:2 est donc facilitée par la prédisposition des extractants à l'interface, c'est-à-dire, par la formation de monocouches de concentration en extractants élevée et avec peu de phase aqueuse. Dans ces monocouches, les extractants sont prêts à accueillir le cation UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>.

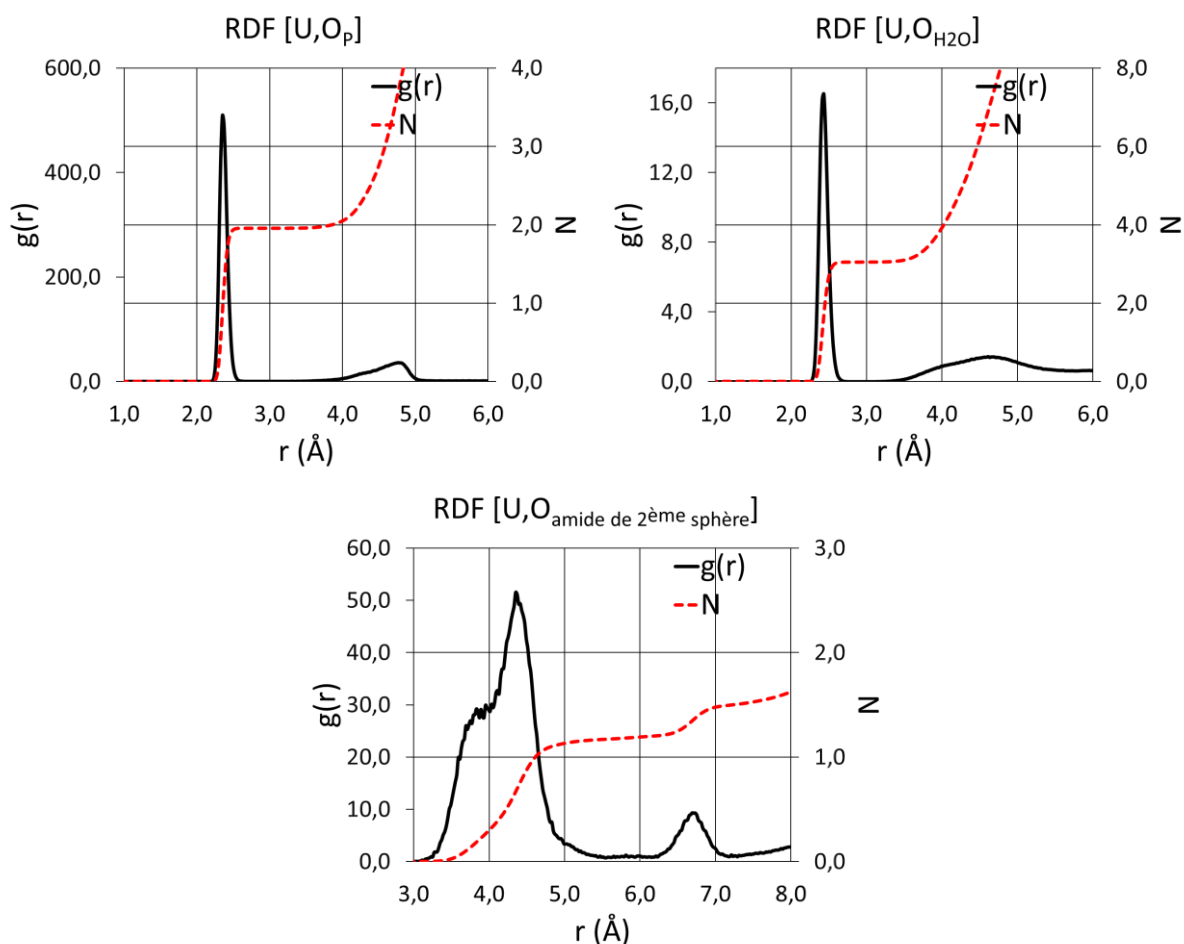


Figure 72. Fonctions de Distributions Radiales centrées sur l'atome d'uranium, pour les derniers 20 ns de simulation correspondant à l'interface avec extractants imprégnés.

La fonction  $g(r)$  U-O<sub>p</sub> montre un pic intense et fin dont le maximum est à 2,36 Å (voir Figure 72). Environ 2 atomes d'oxygène des fonctions phosphonate sont trouvés en première sphère de coordination de l'uranium. Cette valeur correspond à un ratio U:L de 1:2 qui provient de la moyenne des espèces à l'interface : 65% sont des espèces  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ , 20% de  $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  et 15% de  $[\text{UO}_2(\text{L})_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ . La fonction  $g(r)$  U-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> montre un pic dont le maximum est à 2,42 Å et qui correspond à 3,03 molécules d'eau en moyenne en première sphère de coordination (voir Figure 72). On peut déduire que les cations  $\text{UO}_2^{2+}$  sont tous pentacoordinés. Pour caractériser les fonctions amide en deuxième sphère, nous avons calculé la RDF entre l'atome d'uranium et les atomes d'oxygène en interaction en deuxième sphère. Celle-ci présente un pic large dont le maximum est à 4,55 Å et dont l'intégrale est de 1,15. En moyenne, chaque espèce d'uranium a une interaction avec une fonction amide en deuxième sphère de coordination. Ce chiffre est plus bas que celui retrouvé en phase organique (1,75)<sup>166</sup> alors qu'en première sphère à l'interface il y a en moyenne plus de molécules d'eau. Ceci est dû, d'une part, à la forte présence de la phase aqueuse à l'interface qui interagit avec les molécules d'eau présentes dans la première sphère de coordination de l'uranium. En phase organique, chaque molécule d'eau en première sphère « plonge » dans un environnement apolaire, les interactions amide en deuxième sphère sont donc favorisées. D'autre part, dans les agrégats formés en phase organique on retrouve en moyenne trois

extractants en première sphère (soit un de plus que dans cette interface) et ils entourent complètement le cation.

## V.2.2 Cas du greffage du ligand amidophosphonate

### V.2.2.1 Protocole de la simulation

La simulation de l'interface en présence d'uranium avec les ligands greffés est faite en utilisant le système modèle décrit dans le Chapitre IV. La composition du système est décrite dans le Tableau 33. Les constituants du système ont été placés comme décrit précédemment au chapitre IV : une phase aqueuse contenant des cations uranyle a été placée au-dessus du modèle de surface (voir Figure 73). Après équilibration en température et pression le système peut être observé sur la Figure 73 (à droite) et à partir de ce point la simulation est prolongée dans l'ensemble NVT pendant 280 ns. Le reste du protocole est inchangé par rapport aux simulations des systèmes sans uranium et les autres détails du calcul sont inchangés par rapport à la section précédente.

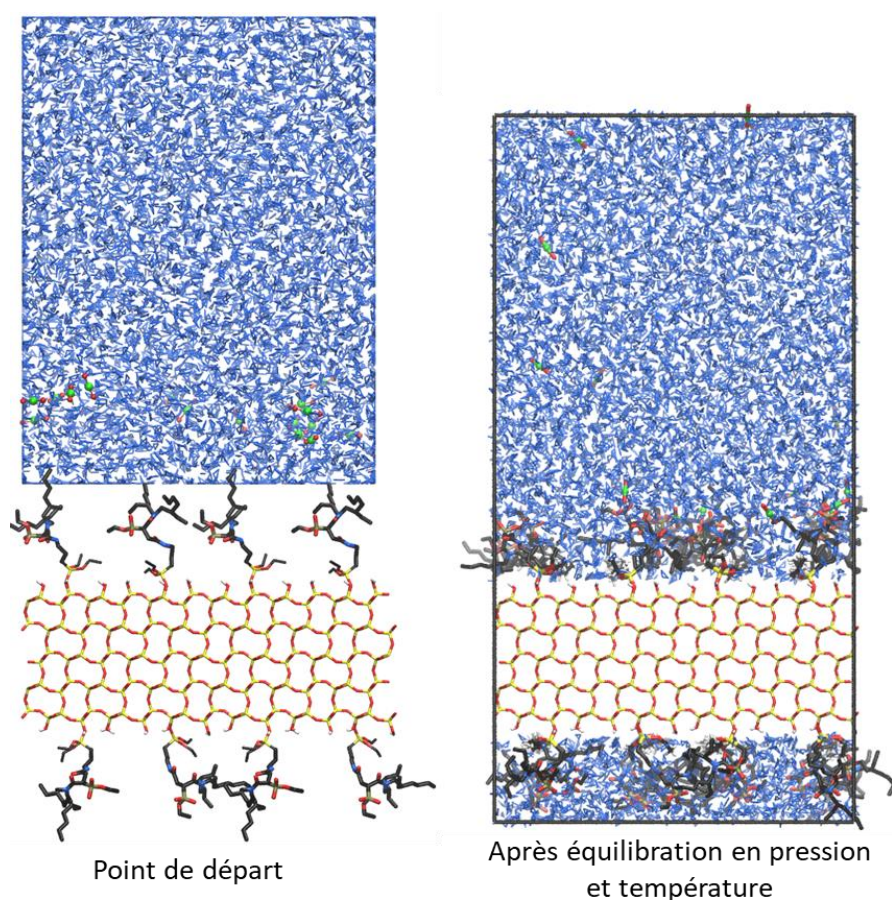


Figure 73. Représentation moléculaire du point de départ pour la simulation du système greffé en conditions de saturation en uranium. Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Tableau 33. Composition de la surface de silice : densités surfaciques et nombre de groupements pour la simulation avec extractants greffés et nombre de molécules d'eau et d'uranium dans la phase aqueuse.

Surfaces de silice (51,33 x 59,81 Å <sup>2</sup> )			Phase aqueuse	
Groupement	Densité surfacique (nm <sup>-2</sup> )	Nombre par surface	Molécules	Nombre
Silanol (Si-OH)	4,17	128	H <sub>2</sub> O	7000
Apo(A)	0,52	16	UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	16

### V.2.2.2 Résultats et discussion

L'inspection visuelle des trajectoires permet d'observer que la complexation des cations uranyle à l'interface est plutôt rapide pour former des complexes 1:1. Pendant les premières 50 ns de simulation tous les cations UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sont coordonnés à des ligands amidophosphonate. 14 complexes de type [UO<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> et 2 complexes UO<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub> sont formés. Lors des 100 ns suivantes, 4 complexes [UO<sub>2</sub>(L)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>]<sup>+</sup> ont évolué vers des complexes UO<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>3</sub>. La distribution des espèces n'évolue pas au cours des 130 ns suivantes (voir Figure 74).

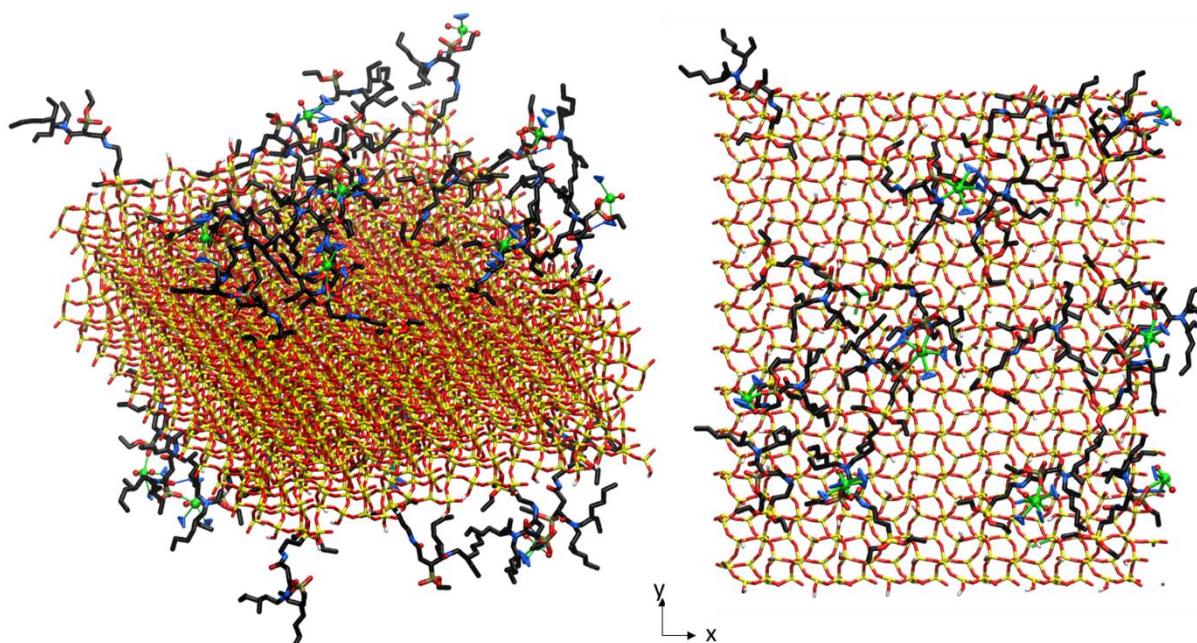


Figure 74. Vues instantanées en perspective (à gauche) et de haut (à droite) après 280 ns de simulation du système greffé en conditions de saturation en uranium. Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques et la phase aqueuse ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Ainsi, si la première coordination avec une fonction phosphonate est plutôt rapide, l'évolution vers des espèces 1:2 est très lente par rapport au milieu imprégné. Après un total

de 280 ns, seulement 38% des cations ont formé des espèces  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ . Le ratio 1:2 n'est pas atteint malgré la durée de la simulation. Il est aussi remarquable que la formation des complexes 1:2 est progressive et a pu être observée pendant la dynamique. Comme discuté précédemment pour le milieu imprégné, il reste difficile de savoir si avec des temps de simulations beaucoup plus élevés toutes les espèces évolueraient vers un complexe  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ . Pour la suite, et sans indication contraire, nous réaliserons les analyses en prenant les 20 dernières nanosecondes de simulation.

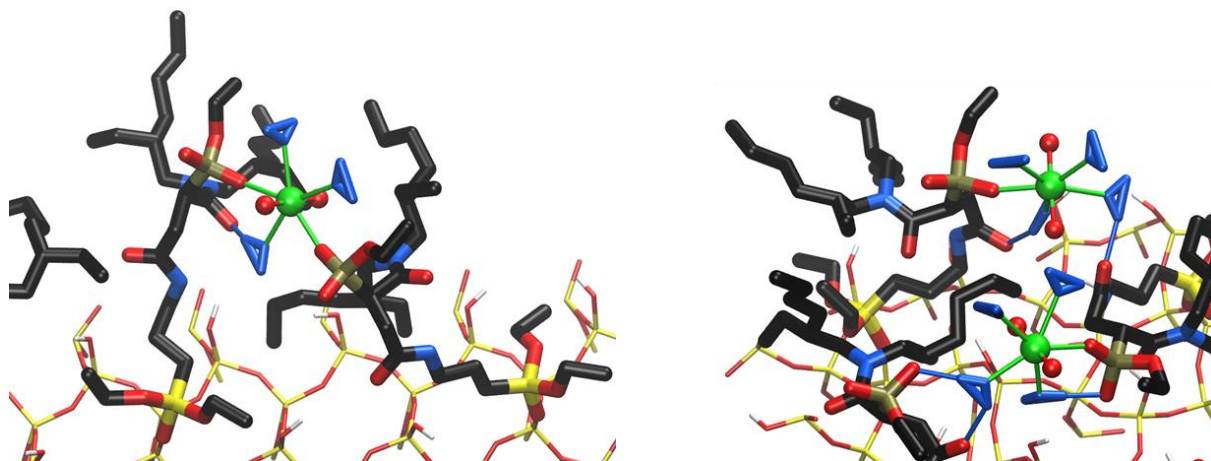


Figure 75. Vues instantanées de complexes typiques d' $\text{UO}_2^{2+}$  formés à l'interface du système avec extractants greffés. A droite : complexe de type  $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ . A gauche : complexe de type  $[\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3]$ . Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les interactions en première sphère de coordination avec l' $\text{UO}_2^{2+}$  sont montrées en vert et les interactions des molécules d'eau en deuxième sphère sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques et les molécules d'eau hors du site de complexation ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Comme en phase organique et pour la surface imprégnée, l'extractant amidophosphonate complexe l'uranium en première sphère par les fonctions phosphonate et jamais par les fonctions amide. Les fonctions phosphonate sont toutes en mode monodente (voir Figure 75). Comme discuté dans la description du milieu imprégné, le mode bidente est défavorisé en présence de la phase aqueuse. Le reste des sites de coordination dans la sphère équatoriale de  $\text{UO}_2^{2+}$  est occupé par des molécules d'eau. Il est intéressant de noter que les interactions des fonctions amide par liaison hydrogène avec les molécules d'eau en première sphère de l'uranium peuvent être toujours présentes (voir Figure 75). Ceci est remarquable sachant que, dans l'interface avec des extractants greffés, ces derniers sont tous entourés d'eau.

Autour du cation  $\text{UO}_2^{2+}$  (en bas à droite sur la Figure 75), on peut remarquer que l'une des molécules d'eau est stabilisée par une fonction phosphonate. Il s'agit d'un adduit, déjà décrit dans le milieu imprégné, qui évolue le plus souvent vers la formation d'un complexe  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ . Ce type d'espèce peut aussi comporter une fonction amide en deuxième sphère comme montré sur la Figure 75. Quand la fonction amide est présente, elle stabilise davantage l'espèce et après coordination de la fonction phosphonate cette interaction reste en deuxième sphère pour stabiliser le complexe. Ce qui est singulier dans les adduits du système greffé c'est leur latence avant de former un complexe 1:2  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ . Celui montré sur la Figure 75 (formé vers 130 ns) n'a jamais conduit à un complexe  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ . Ceci est

dû à la mobilité réduite des extractants greffés. Cette mobilité réduite est causée par deux phénomènes. D'une part, chaque extractant a une liaison covalente avec la silice qui limite sa liberté conformationnelle : si la formation des complexes 1:1 est rapide, la formation des complexes 1:2 implique que le deuxième extractant arrivant sur le cation adopte une conformation adaptée à la complexation. D'autre part, la mobilité est réduite par la phase aqueuse qui entoure les extractants. Les molécules d'eau forment un réseau de liaisons hydrogènes à la frontière polaire/apolaire qui peut limiter le mouvement des extractants et qui, comparé aux interactions de vdW avec les chaînes aliphatiques des ligands, sont beaucoup plus stabilisantes en énergie et donc plus difficiles à casser.

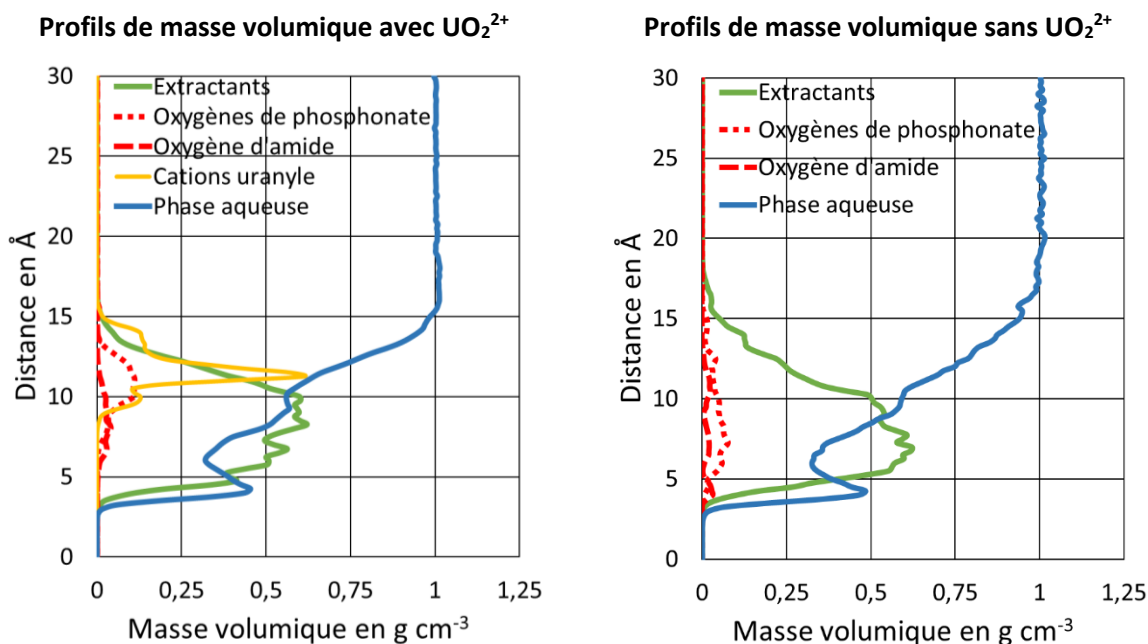


Figure 76. Profil de masse volumique le long de l'axe z des simulations de l'interface du milieu greffé avec uranium (à gauche) et sans uranium (à droite). Le zéro en ordonnées correspond au raz de la surface du bulk (atomes de silice de la surface du bulk).

Les profils de masse volumique le long de l'axe z ont été calculés pour l'interface saturée en uranium (Figure 76). Le cation uranyle se place entre 9 et 15 Å avec un maximum à 11,3 Å. Le profil de la phase aqueuse met en évidence que les extractants et les cations « plongent » dans la phase aqueuse. La présence d'uranium structure également davantage l'interface, comme pour la surface imprégnée. Les profils de masse volumique des atomes d'oxygène des fonctions phosphonate et amide montrent des différences importantes. Alors que dans le milieu sans uranium il n'y a pas de position préférentielle pour les fonctions polaires, en présence d'uranium, une organisation se met en place. Le profil des atomes d'oxygène du phosphonate change d'une répartition, sans uranium, allant de 4 à 15 Å sans maximum remarquable, à une répartition, avec uranium, comprise entre 9 et 13 Å avec un maximum à 11 Å. Ceci est dû à la coordination des cations. Le changement sur le profil des atomes d'oxygène de la fonction amide n'est pas aussi spectaculaire que pour les fonctions phosphonate. Ceci s'explique par la faible quantité des interactions amide en deuxième sphère. En tout cas, sachant que les fonctions polaires se trouvent en tête des molécules extractantes, ces changements de profils indiquent un véritable changement de conformation des extractants pour coordonner l'uranyle(VI).



Les RDFs ont été calculées et sont représentées sur la Figure 77. La fonction  $g(r)$  U-O<sub>p</sub> montre un pic intense et fin dont le maximum est 2,36 Å. 1,40 atomes d'oxygène des fonctions phosphonate sont trouvés en première sphère. Cela correspond à 10 complexes 1:1 et 6 complexes 1:2. La fonction  $g(r)$  U-O<sub>H<sub>2</sub>O</sub> présente un pic dont le maximum est à 2,42 Å et qui correspond à 3,60 molécules d'eau en moyenne en première sphère de coordination. Les cations UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sont tous pentacoordinés. Pour caractériser les fonctions amide en deuxième sphère, nous avons calculé la RDF entre l'atome d'uranium et les atomes d'oxygène en interaction en deuxième sphère. Celle-ci présente un pic large dont le maximum est à 4,55 Å et dont l'intégrale est de 0,38. En moyenne, seulement 6 complexes des 16 présents ont des interactions stabilisantes par les fonctions amide en deuxième sphère. Ce chiffre est notablement plus bas qu'en milieu imprégné et qu'en phase organique (respectivement 1,15 et 1,75). Ceci est dû à la forte présence de la phase aqueuse autour des fonctions amide et non à la mobilité réduite des ligands. Il faut tenir compte que dans les deux milieux, imprégné et greffé, la fonction amide est placée en  $\alpha$  de l'atome de phosphore de la fonction phosphonate. Une fois le ligand coordonné à l'uranium, il n'y aurait pas de raison que la mobilité du ligand ait un rôle sur les interactions amide en deuxième sphère.

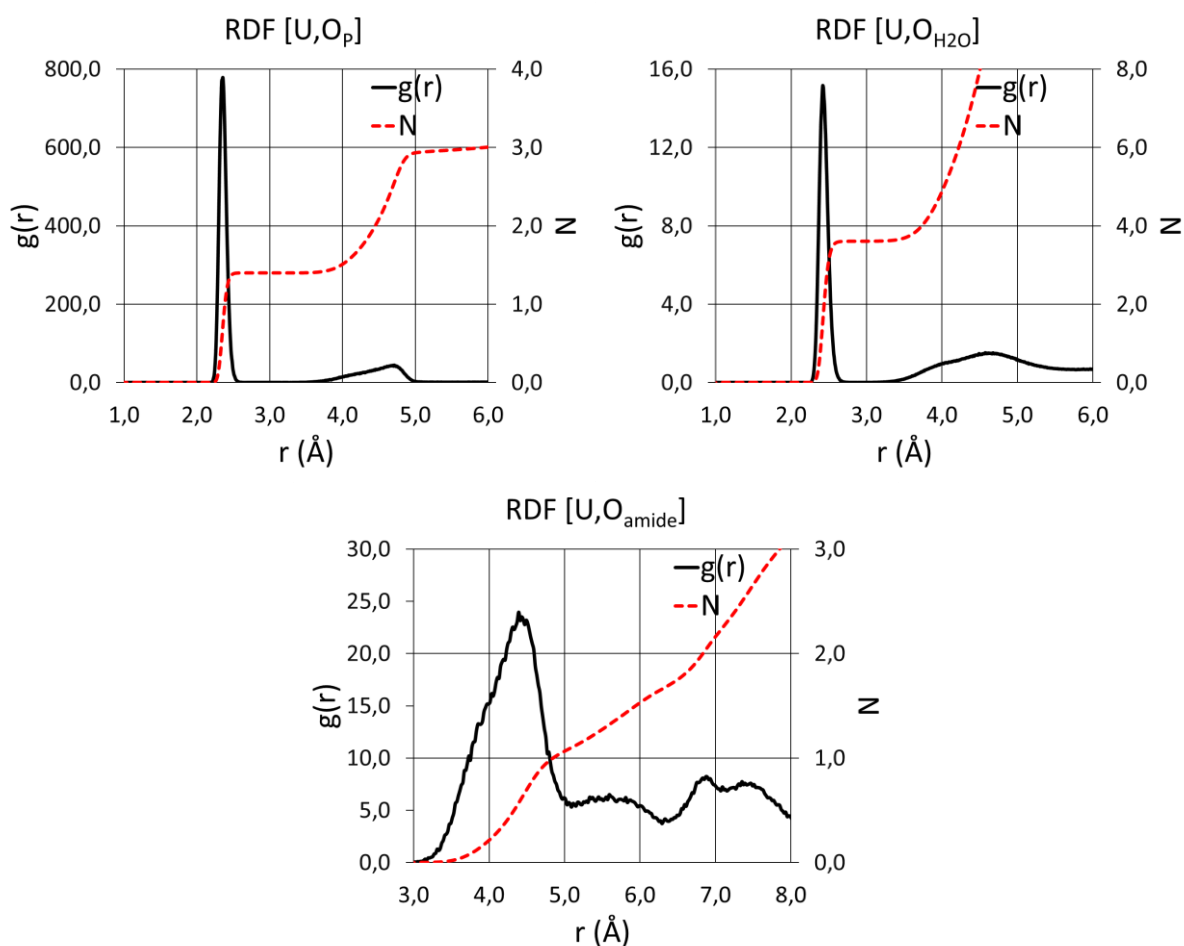


Figure 77. Fonctions de Distributions Radiales centrées sur l'atome d'uranium, pour les dernières 20 ns de simulation correspondant à l'interface avec extractants greffés.

### V.2.3 Comparaison des systèmes imprégnés et greffés

Les systèmes imprégnés et greffés ont été étudiés en présence d'uranium afin d'observer les espèces formées et leur mode de coordination. Dans le milieu imprégné le ratio U:L a atteint presque 1:2 en 100 ns et le milieu greffé n'a atteint que 1,38 ligands par uranium en 280 ns. Par rapport au système expérimental, nous avons simplifié la phase aqueuse en négligeant la présence des électrolytes (sulfates notamment). Ceci revient à faire l'hypothèse que les molécules extractantes sont bien plus complexantes que les anions sulfate. C'est-à-dire, qu'en présence des anions sulfate les sphères de coordination de l'uranyle(VI) ne devraient pas changer en terme de quantité d'extractants par espèce et de leur mode de coordination trouvés précédemment.

Ces différences peuvent être expliquées premièrement par la différence de densité de ligands à l'interface. Plus les extractants sont proches et plus il est simple d'obtenir des complexes 1:2. La densité surfacique de ligands est d'environ 1,2 et 0,6 par nm<sup>2</sup> respectivement dans les milieux imprégné et greffé. Deuxièmement, l'orientation des ligands à l'interface est aussi à prendre en compte. Dans le système imprégné les ligands sont pré-organisés dans des orientations favorables à la complexation du cation (têtes polaires orientées dans la phase aqueuse et groupements aliphatiques dans la monocouche organique). Dans le milieu greffé, les ligands n'ont pas de pré-organisation et la formation des espèces 1:2 requiert qu'un deuxième extractant greffé s'approche et adapte sa géométrie. De plus, la mobilité des extractants greffés est défavorisée par le greffage qui contraint les conformations des extractants et leur mobilité sur la surface. En outre, les molécules d'eau entourent les groupements aliphatiques volumineux des extractants et régissent leur dynamique (les interactions électrostatiques étant bien plus fortes que les forces de VdW). Tout ceci est en accord avec ce qui est observé d'un point de vue cinétique. La formation d'une espèce 1:1 est rapide dans les deux milieux mais la formation d'espèce 1:2 est plus lente dans le milieu greffé.

Quant à la composition de la première sphère de coordination des cations uranyle, dans les deux milieux la coordination se fait par des groupements phosphonate monodentes. Les autres sites de coordination sont occupés par des molécules d'eau. Les fonctions amide ne complexent jamais l'uranyle(VI) en première sphère mais stabilisent le complexe par des interactions hydrogène avec les molécules d'eau en première sphère des cations. On a trouvé 1,15 interactions amide de ce type par complexe dans le milieu imprégné et seulement 0,38 dans le milieu greffé. Les molécules d'eau en première sphère de l'uranyle peuvent interagir soit avec des molécules d'eau de la phase aqueuse, soit avec les fonctions amide. Moins il y a de molécules d'eau localement dans l'interface où les cations se trouvent et plus l'interaction de la fonction amide en deuxième sphère est favorisée. En ce sens, on peut comprendre qu'en milieu greffé, où les extractants « plongent » dans la phase aqueuse, les interactions amide en deuxième sphère sont moins nombreuses.

### V.3 Effet de la protonation de l'extractant et des anions sulfate à l'interface

Expérimentalement, les phases aqueuses où se trouve l'uranyle sulfaté sont acides (avec un pH allant jusqu'à 1) et très chargées en électrolytes avec des concentrations en sulfates allant jusqu'à 1,5 M.<sup>9</sup> Les ratios molaires uranium:sulfate varient selon le milieu mais restent compris entre 1:50 et 1:900.<sup>9</sup> Au chapitre II il a été montré que la simulation de phase aqueuse contenant des anions sulfate ne sont pas viables avec notre modèle à cause de la formation d'agrégats cations-sulfates. En toute rigueur, la simulation de solutions aqueuses

acides n'est pas non plus possible en dynamique moléculaire classique du fait de la difficulté à représenter correctement le proton hydraté. Ainsi, alors que l'acidité joue aussi un rôle important dans la solubilité des espèces, une simulation où l'uranium vient se complexer au fur et à mesure à l'interface à partir d'une phase aqueuse chargée en sulfate est difficilement réalisable avec le formalisme utilisé dans cette thèse.

Néanmoins, il est possible d'étudier l'effet de la protonation et des sulfates à l'interface. Pour cela, nous avons réalisé des simulations partant d'une série d'espèces d'uranyle préformées chacune avec une sphère de coordination différente avec et sans sulfates. Dans ces simulations les anions sulfate sont faiblement concentrés pour éviter la formation d'agrégats. Le nombre de ligand par uranium et leur état de protonation varie également d'une espèce à l'autre. Il s'agit d'observer si un ensemble d'espèces, susceptibles d'exister, restent stables pendant le temps des simulations. Cette procédure permet d'aboutir à un ensemble restreint d'espèces à l'interface. L'intérêt principal de ces simulations est de :

- déterminer s'il y a un effet sur la stabilité des espèces selon que les extractants soient protonés ou pas
- déterminer le mode de coordination des sulfates s'ils sont présents autour de l'uranyle et
- observer leur influence sur le mode de coordination des ligands amidophosphonate.

Ensuite, à partir de l'ensemble restreint d'espèces obtenu, nous avons calculé le spectre EXAFS pour chacune de ces espèces. Ces spectres EXAFS calculés par DM seront confrontés aux données expérimentales de la littérature.<sup>9,12</sup>

### V.3.1 Préparation des simulations

Les espèces d'uranyle au point de départ des simulations ont été préformées en faisant varier : i) la protonation des fonctions phosphonate des extractants, ii) la quantité de sulfates allant de 0 à 2, et iii) la quantité d'extractants en première sphère de coordination, allant de 1 à 2. Toutes ces combinaisons donnent lieu à douze espèces différentes (voir Tableau 34). Pourtant, on peut déjà remarquer que les espèces sans sulfates avec des extractants déprotonés (identifiées par le signe « \* » dans le Tableau 34) ont déjà été explorées dans les sections précédentes. Ainsi, les espèces restantes serviront de point de départ à des simulations en milieu greffé et imprégné, ce qui correspond à un total de vingt simulations. Les sulfates au point de départ seront toujours en mode de coordination bidente comme expérimentalement déterminé dans la solution avant extraction. Des résultats expérimentaux suggèrent que la complexation par les extractants désulfate le cation.<sup>9,11,12</sup> Ainsi, voir l'évolution du mode de coordination des sulfates dans la simulation sera un point d'intérêt.

Tableau 34. Liste des espèces d'uranyle(VI) préformées au point de départ des simulations.

Avec ligands protonés HL	
Sans sulfates	$[\text{UO}_2(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_4]^{2+}$
	$[\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$
Avec un sulfate bidente $\text{SO}_4^{2-}$	$\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{HL})(\text{H}_2\text{O})_2$
	$\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})$
Avec deux sulfates bidentes $\text{SO}_4^{2-}$	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{HL})]^{2-}$
	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{HL})_2]^{2-}$
Avec ligands déprotonés L	
Sans sulfates	$[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4]^+ *$
	$\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3 *$
Avec un sulfate bidente $\text{SO}_4^{2-}$	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$
	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$
Avec deux sulfates bidentes $\text{SO}_4^{2-}$	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{L})]^{3-}$
	$[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{L})_2]^{4-}$

\* Ces espèces ont déjà été vues dans les sections V.2.1 et V.2.2

Sauf explicitement indiqué, les champs de force, les surfaces modèles et le protocole de construction des points initiaux pour la dynamique ne changent pas par rapport aux simulations précédentes. Ce qui équivaut à reprendre les surfaces décrites dans la section V.2. (Figure 68 et Figure 73) et préformer les espèces. Dans ce qui suit, les détails du protocole qui diffèrent par rapport à la section V.2 seront donnés.

Premièrement, les simulations ne seront pas faites en conditions de saturation d'uranyle mais avec quatre espèces d'uranyle identiques préformées sur la surface. Ceci permet aux espèces d'uranium d'être suffisamment loin et d'éviter l'agrégation cation-sulfate à l'interface. Egalement, la présence de quatre espèces permet de constater si toutes les espèces, pourtant identiques au point de départ, évoluent vers la même espèce finale. Chaque système doit avoir une charge globale neutre. Les excès de charges générés par les espèces chargées positivement sont compensés par la déprotonation d'un ligand extractant lointain. Les excès de charges générés par les espèces chargées négativement sont compensés par des cations  $\text{Na}^+$  placés dans la phase aqueuse et dont le modèle de champ de force est tiré de la littérature.<sup>94</sup> Le champ de force des sulfates introduit au chapitre II sera utilisé.

Deuxièmement, après équilibration en pression, nous avons appliqué des contraintes harmoniques sur les distances afin de former l'espèce souhaitée à l'interface (voir équation (17)). Ces contraintes forcent les cations uranyle et les anions sulfate à aller vers l'interface et former les espèces souhaitées. Les distances contraintes sont la distance uranium-atome d'oxygène des fonctions phosphonate et, s'il y en a, la distance uranium-atome de soufre des sulfates (voir Tableau 35). Les distances d'équilibre pour les contraintes ont été choisies à partir des maxima du premier pic des RDFs (plus de détails dans le Tableau 35). Plusieurs constantes de forces ont été testées et  $80 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$  est celle permettant de

former les espèces rapidement (100 ps) tout en perturbant le moins possible le système. Finalement, ces contraintes harmoniques sont maintenues pendant 2 ns afin de laisser le système se relaxer avec ces espèces formées. Puis 20 ns sont produites sans contrainte afin d'observer si les complexes au point de départ sont stables où évoluent vers une spéciation différente.

$$V_{\text{contrainte}} = k(d_{\text{eq}} - d)^2 \quad (17)$$

Tableau 35. Paires d'atomes dans la contrainte harmonique et leur distance d'équilibre ( $d_{\text{eq}}$ ) et constante de force ( $k$ ).

Paire d'atomes	$d_{\text{eq}}$ (Å)	$k$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )
U-O <sub>P</sub>	2,35	80,0
U-S <sub>SO4</sub>	2,47	80,0

### V.3.2 Spéciation de l'uranyle à l'interface

Dans cette partie l'intérêt sera porté uniquement sur les espèces d'uranyle(VI) à l'interface. Les milieux imprégné et greffé sont regroupés et, sauf indication explicite, ce qui suit s'applique aux deux milieux.

#### V.3.2.1 Spéciation avec des extractants amidophosphonate protonés

Les espèces formées avec des extractants protonés ne sont pas stables et évoluent quand les contraintes ne sont plus présentes. En effet, les fonctions phosphonate protonées sont progressivement remplacées par des molécules d'eau et les cations uranyle, complètement hydratés, partent dans la phase aqueuse. Le chemin d'évolution montré sur la Figure 78 est observé pour les cations à l'interface. Ceci confirme l'approche utilisé auparavant en conditions de saturation, où les fonctions phosphonate ont été toutes déprotonées pour rendre le système neutre et permettre la complexation par les ligands imprégnés.

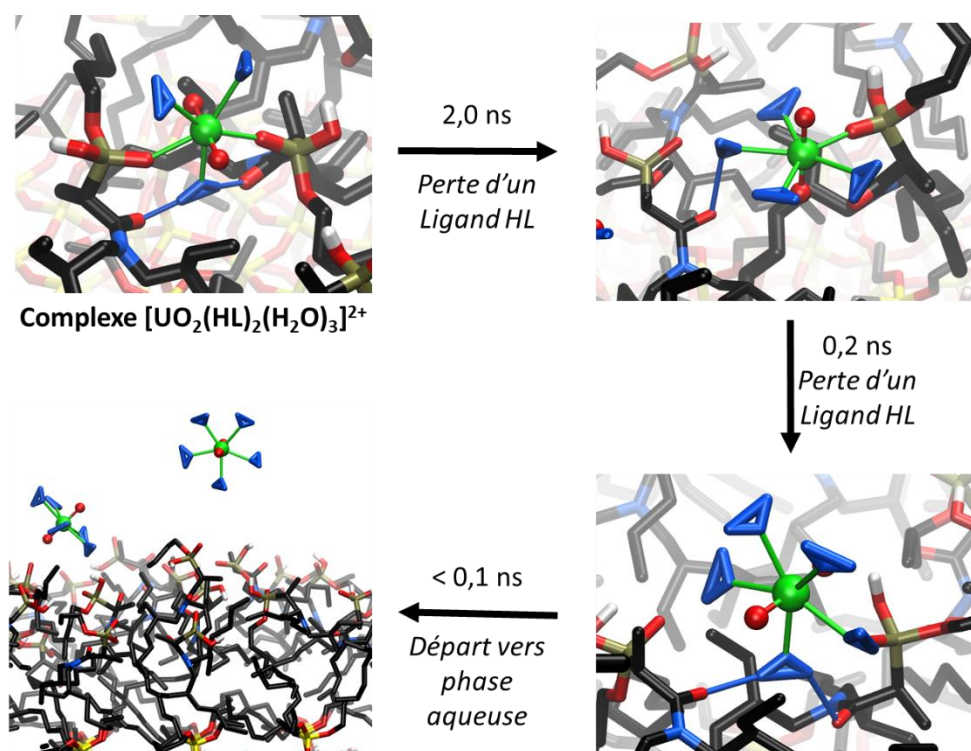


Figure 78. Chemin d'évolution des espèces  $[\text{UO}_2(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})_3]^{2+}$  après relâchement des contraintes. Les vues instantanées de chaque étape sont montrées. Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les interactions en première sphère de coordination avec l' $\text{UO}_2^{2+}$  sont montrées en vert et les interactions des molécules d'eau en deuxième sphère sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques et la phase aqueuse ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Les résultats sont similaires en présence de sulfates dans la sphère de coordination de l' $\text{UO}_2^{2+}$ . Il n'y a pas d'effet stabilisant des anions sulfate sur ces espèces et les cations uranyle(VI) partent de nouveau dans la phase aqueuse en gardant les sulfates en première sphère (voir Figure 79). Cette évolution est générale à toutes les espèces avec des fonctions phosphonate protonées. Puisque l'on s'intéresse aux espèces à l'interface, ces simulations ne seront pas davantage détaillées. Aucune des espèces formées avec  $\text{UO}_2^{2+}$  et des extractants amidophosphonate protonés n'est stable à l'interface (voir premières 6 espèces du Tableau 34).

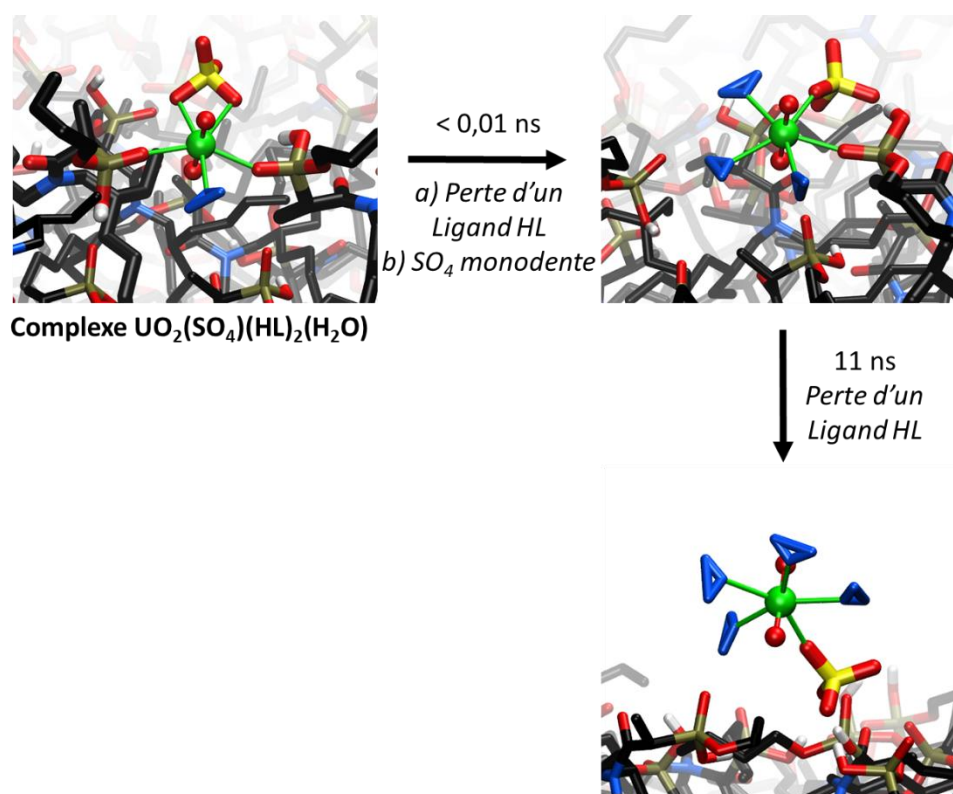


Figure 79. Chemin d'évolution des espèces  $\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{HL})_2(\text{H}_2\text{O})$ . Les vues instantanées de chaque étape sont montrées. Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les interactions en première sphère de coordination avec l' $\text{UO}_2^{2+}$  sont montrées en vert et les interactions des molécules d'eau en deuxième sphère sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques et la phase aqueuse ne sont pas représentés pour plus de clarté.

### V.3.2.2 Spéciation avec des extractants amidophosphonate déprotonés

Il reste quatre points de départ qui correspondent aux espèces avec extractants déprotonés avec des anions sulfate (quatre dernières espèces du Tableau 34) :  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{L})]^{3-}$ , et,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{L})_2]^{4-}$ .

Les cations uranyle sont dans tous les cas restés coordonnés aux extractants par les fonctions phosphonate en mode de coordination monodente. Des vues instantanées des espèces finales sont montrées sur la Figure 80. Dans les trois simulations où les points de départ sont  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ ,  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})]^{2-}$  et  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{L})]^{3-}$  les anions sulfate ont évolué vers un mode de coordination monodente. Ce passage implique l'entrée d'une ou deux molécules d'eau en première sphère de l'uranyle(VI) selon qu'il y avait initialement un ou deux sulfates bidentes (voir Figure 80). Par ailleurs les interactions stabilisantes par les fonctions amide en deuxième sphère de coordination sont toujours présentes. Même pour le point de départ  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{L})]^{3-}$ , où les espèces n'avaient aucune molécule d'eau en première sphère initialement. Pour le point de départ  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{L})_2]^{4-}$  dans chaque espèce un sulfate devient monodente, en moyenne, et un autre sulfate devient bidente. L'uranyle(VI) étant pentacoordiné, il n'a pas de molécules d'eau en première sphère. C'est seulement dans le milieu greffé que des molécules d'eau peuvent entrer en première sphère avec ce point de départ avec deux sulfates monodente.

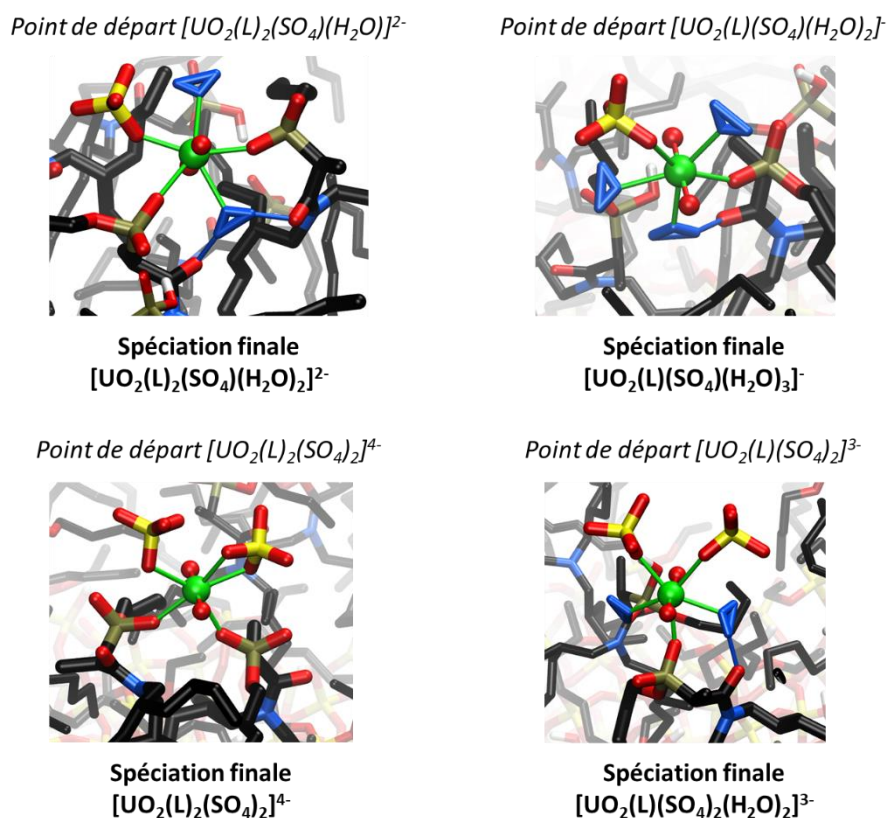


Figure 80. Vues instantanées des espèces sulfatées stables à l'interface du milieu imprégné après relâchement des contraintes. Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les interactions en première sphère de coordination avec l' $\text{UO}_2^{2+}$  sont montrées en vert et les interactions des molécules d'eau en deuxième sphère sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques et la phase aqueuse ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Dans le milieu imprégné, une analyse par RDFs des dernières 10 ns montre en moyenne près d'un atome d'oxygène d'amide en deuxième sphère pour toutes les espèces de toutes ces simulations (l'exception est le point de départ  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{L})_2]^{4-}$  puisqu'il n'y a pas de molécules d'eau en première sphère). L'inspection visuelle confirme que toutes les espèces bénéficient de ces stabilisations par les fonctions amide. Ceci est remarquable et en accord avec ce qui a été vu précédemment sans sulfates dans la phase aqueuse. Ces résultats confirment l'aptitude des fonctions amide à former des liaisons hydrogène dès qu'il y a des molécules d'eau en première sphère dans le milieu imprégné. Ainsi, dans la monocouche, les fonctions amide de l'extractant amidophosphonate ont un comportement semblable à celui retrouvé en phase organique.<sup>166</sup> Dans le milieu greffé (voir Tableau 36), les analyses montrent en moyenne entre 0,2 et 0,6 atomes d'oxygène d'amide en deuxième sphère, ce qui est nettement inférieur au milieu imprégné. Ainsi, il y a peu d'interaction amide en deuxième sphère pour le milieu greffé, surtout pour les espèces ayant un point de départ avec deux sulfates.

L'inspection des trajectoires de dynamique montre que la forte présence de l'eau autour des complexes en est responsable. Les fonctions amide sont entourées d'eau ce qui défavorise une interaction exclusive avec les molécules d'eau en première sphère de



l'uranium. Ce résultat est confirmé lorsqu'on s'intéresse aux espèces coordonnées à un seul extractant. Il n'y a pas la contrainte structurale qu'implique un deuxième ligand et si l'interaction par l'amide était suffisamment stabilisante, la conformation de l'extractant pourrait librement s'adapter pour la favoriser. Or l'on constate que ce n'est pas toujours le cas.

Tableau 36. Nombre moyen d'atomes d'oxygène des fonctions amide en deuxième sphère par simulation.

Spéciation du point de départ <sup>a</sup>	Spéciation finale par simulation	Intégrale de la FDR U-O <sub>amide</sub> <sup>b</sup>	
		Imprégnation	Greffage
[UO <sub>2</sub> (L)(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>-</sup>	[UO <sub>2</sub> (L)(SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>3</sub> ] <sup>-</sup>	1,0	0,6
[UO <sub>2</sub> (L)(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	[UO <sub>2</sub> (L)(SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>3-</sup>	0,8	0,2
[UO <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O)] <sup>2-</sup>	[UO <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )(H <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sup>2-</sup>	1,0	0,5
[UO <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup>	[UO <sub>2</sub> (L) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> ] <sup>4-</sup> *	0,0	0,2

<sup>a</sup> Tous les sulfates sont bidentes au point de départ. <sup>b</sup> Moyenne calculée sur les quatre complexes de chaque simulation et pour les derniers 10 ns. \* Dans le milieu greffé, d'autres espèces sont retrouvées en plus de celle-là : cf. le corps de texte.

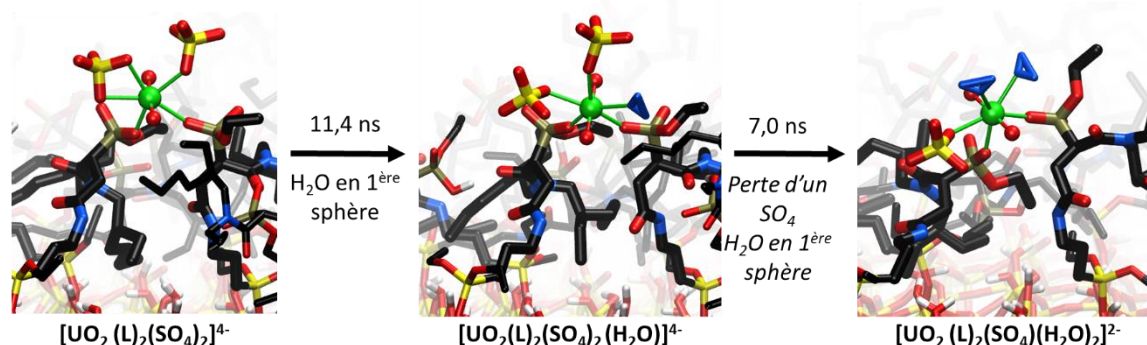


Figure 81. Chemin d'évolution d'une espèce [UO<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> au point de départ dans le milieu greffé. Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les interactions en première sphère de coordination avec l'UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> sont montrées en vert et les interactions des molécules d'eau en deuxième sphère sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques et la phase aqueuse ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Le cas du point de départ [UO<sub>2</sub>(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(L)<sub>2</sub>]<sup>4-</sup> est particulier et mérite plus de précisions. En imprégnation et en greffage, les espèces sont devenues immédiatement pentacoordinées avec, en moyenne, un anion sulfate monodente et un anion sulfate bidente (voir Figure 80, en bas à gauche). Dans les deux milieux, les deux sulfates changent rapidement de modes de coordination (entre mono et bidente). En effet, l'anion sulfate est plus stable en mode monodente dans nos simulations. Ainsi, avec une simulation plus longue en milieu imprégné, une molécule d'eau finirait par rentrer en première sphère laissant les deux sulfates devenir monodentes. C'est en effet ce qui a été observé dans le milieu greffé, où la moitié des espèces dans la simulation ont deux sulfates monodente avec l'entrée d'une molécule d'eau. Ceci est

justifié par la forte présence de phase aqueuse dans l'interface avec extractants greffés par rapport à l'imprégnation. Il est aussi intéressant sur ce point de départ qu'on a observé la perte d'un ion  $\text{SO}_4^{2-}$  sur l'une des espèces pour laisser rentrer une molécule d'eau (voir Figure 81). Aucune des deux molécules d'eau dans cette espèce n'est stabilisée par une fonction amide. Ceci vient de nouveau mettre en évidence l'effet de la concentration locale de l'eau autour de l'espèce, qui est élevé dans le milieu greffé par rapport au milieu imprégné.

En résumé quatre espèces sulfatées ont été considérées comme point de départ pour le milieu imprégné et greffé. Les sulfates, toujours bidentes au point de départ, évoluent rapidement vers un mode de coordination monodente laissant entrer des molécules d'eau en première sphère, sauf dans le cas particulier de  $[\text{UO}_2(\text{SO}_4)_2(\text{L})_2]^{4-}$  où l'évolution est plus complexe et dépend du milieu. Une fois des molécules d'eau en première sphère, les complexes sont systématiquement stabilisés par des interactions amide-molécule d'eau en deuxième sphère dans le milieu imprégné. Ces stabilisations sont bien plus faibles en nombre dans le milieu greffé. Comme discuté dans la section V.2, la plus forte présence de la phase aqueuse autour des extractants greffés serait la cause de ce phénomène plutôt que la mobilité des ligands puisqu'on observe ces différences même dans les espèces avec un seul extractant. Dans le milieu imprégné et greffé la fonction amide est en  $\alpha$  de la fonction phosphonate. Une fois l'uranium coordonné à l'atome d'oxygène de la fonction phosphonate, l'atome d'oxygène de la fonction amide peut se trouver dans les mêmes orientations dans les deux milieux.

### V.3.3 Comparaison avec les données expérimentales

Dans l'étude de *Dressler et al.*, une analyse de spectres EXAFS a permis aux auteurs d'obtenir des informations sur la spéciation de l'uranyle dans les milieux imprégné et greffé.<sup>9</sup> Ces spectres EXAFS sont les seules données expérimentales sur la spéciation de l'uranium sur ces systèmes d'intérêt. Une étude expérimentale précédente par spectroscopie EXAFS, utilisant un matériau greffé avec une molécule amidophosphonate légèrement différente de celle considérée ici suggère que la coordination de l'uranyle(VI) serait faite par des fonctions phosphonate monodentes.<sup>7</sup> Dans les deux études citées, les sulfates en mode bidente, pourtant très présents dans la solution avant extraction, disparaissent ou diminuent dans le matériau fonctionnalisé.<sup>7,9,11</sup> Néanmoins, l'interprétation de ces données EXAFS est difficile en raison de la faible résolution spectrale obtenue pour ce type de système et de la difficulté à discriminer entre les différents atomes d'oxygène liés à l'uranium. En ajoutant la présence probable des molécules d'eau en première sphère et une possible polydispersité des espèces, l'interprétation de données devient très complexe. Dans cette section nous allons confronter nos résultats aux données expérimentales de *Dressler et al.*<sup>9</sup> en comparant les spectres EXAFS expérimentaux aux spectres EXAFS que l'on peut calculer à partir des simulations de dynamique moléculaire. Ces derniers ont été calculés comme décrit au chapitre I, en utilisant cent structures réparties régulièrement pendant les dernières 2 ns de chaque simulation. Ainsi, les spectres calculés tiennent compte de l'agitation thermique grâce à la prise en compte d'une centaine de pas de dynamique. Les seuls paramètres fixés sont le facteur d'amplitude  $S_0^2$  et le  $\Delta E$ , et ils ont été fixés de sorte à ce que les signaux calculés soient en phase avec les signaux expérimentaux.

### V.3.3.1 Spéciation de l'uranium(VI) dans le matériau imprégné

Dans l'étude expérimentale, deux couches d'atomes d'oxygène ont été prises en compte dans le plan équatorial de l' $\text{UO}_2^{2+}$  pour l'ajustement des spectres EXAFS : un oxygène avec une distance U-O « courte » entre 2,25 et 2,45 Å ( $O_{\text{court}}$ ) et un oxygène avec une distance U-O « longue » entre 2,45 et 2,55 Å ( $O_{\text{long}}$ ).<sup>9</sup> Dans notre simulation, on retrouve cinq familles de distances autour du cation (voir Tableau 37).

L'analyse des distances entre l'atome d'uranium et les atomes de la deuxième sphère de coordination permet d'obtenir des informations sur la coordination des sulfates.<sup>9</sup> En effet, dans la solution acide avant extraction, la transformée de Fourier du spectre EXAFS mesuré présente un pic vers 3,13(2) Å que les auteurs attribuent à l'atome de soufre. L'ajustement fait lors de l'analyse de ces spectres considère deux sulfates en mode de coordination bidente. Une fois la solution contactée au matériau fonctionnalisé par imprégnation, ce pic diminue en intensité et la distance ajustée devient 3,24(6) Å et correspond à 0 ou 1 sulfate en mode bidente. De plus, une nouvelle distance apparaît à 3,86(4) Å. Cette contribution a été attribuée par les auteurs aux atomes de phosphore des fonctions phosphonate, en se basant sur des études précédentes de *Charlot et al.*<sup>7</sup> Cependant, cette distance longue pourrait aussi être attribuée à des atomes de soufre d'anion sulfate monodente. La disparition du mode bidente des sulfates et l'absence d'espèce en mode de coordination bidente après la complexation par des fonctions phosphonate à l'interface est la conclusion principale dans cette étude pour le milieu imprégné.<sup>9</sup>

Par dynamique moléculaire, nous avons mis en évidence l'instabilité des sulfates bidentes à l'interface, ce qui va dans le sens des conclusions obtenues par les données EXAFS.<sup>9</sup> Les résultats indiquent que les cations uranyle(VI) ne comporte aucune espèce en mode bidente. Nous avons fait une comparaison qualitative des spectres EXAFS calculés pour les trois espèces stables à l'interface comportant deux extractants en première sphère (voir Figure 82). Il faut considérer que le spectre expérimental peut être le résultat d'une moyenne de plusieurs espèces. Ainsi, il ne s'agit pas d'identifier une unique espèce en accord avec l'expérience mais de tirer des indices sur la spéciation. La première oscillation est caractéristique des atomes d'oxygène *yles* du cation  $\text{UO}_2^{2+}$ . La deuxième oscillation est plus intéressante, comme vu au chapitre II pour le milieu carbonate, la forme de celle-ci est sensible à l'environnement équatorial. Cette deuxième oscillation est mieux reproduite par l'espèce sans sulfate,  $\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{H}_2\text{O})_3$ , ou avec un sulfate monodente,  $[\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ .

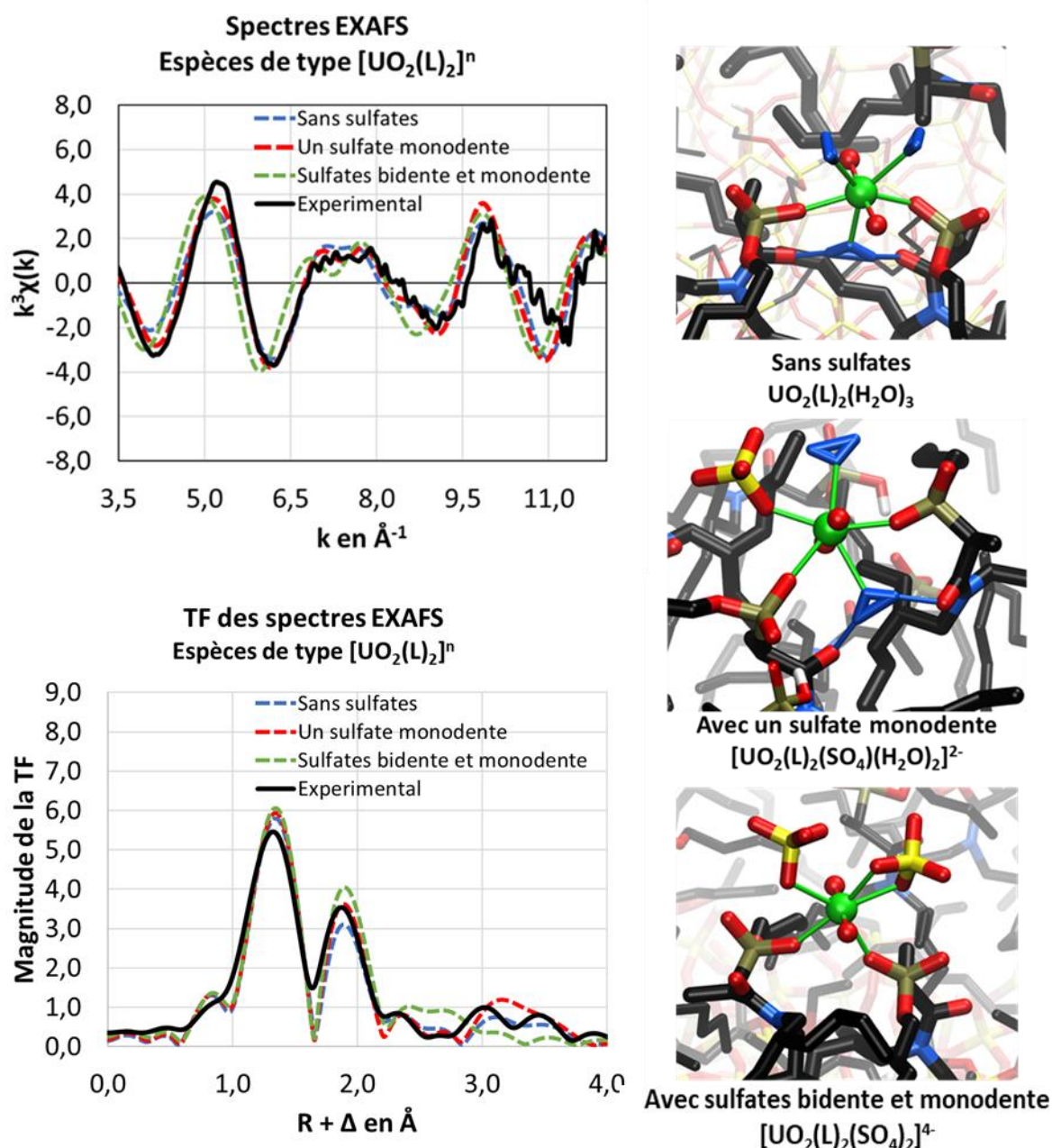


Figure 82. En haut à gauche : comparaison des spectres EXAFS au seuil  $L_{III}$  de l'uranium calculés par dynamique moléculaire ( $S_0^2 = 0,77$  et  $\Delta E = 7$  eV) avec le spectre expérimental<sup>9</sup>. En bas à gauche : transformées de Fourier des spectres EXAFS entre 3,5 et 12  $\text{\AA}^{-1}$ . A droite : vues instantanées des espèces utilisées pour les calculs des spectres EXAFS. Les atomes d'uranium, de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en vert, jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu. Les interactions en première sphère de coordination avec l' $\text{UO}_2^{2+}$  sont montrées en vert et les interactions des molécules d'eau en deuxième sphère sont en bleu. Les hydrogènes aliphatiques et la phase aqueuse ne sont pas représentés pour plus de clarté.

Concernant les transformées de Fourier des spectres EXAFS, les deux premiers pics sont bien reproduits par les trois espèces. Il est notable que le meilleur accord avec le spectre expérimental est obtenu pour l'espèce avec un seul sulfate monodente  $[\text{UO}_2(\text{L})_2(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$ . L'accord est particulièrement bon sur certaines zones entre 1 et 2,7  $\text{\AA}$ . A plus longues

distances, la TF du spectre simulé de l'espèce avec un sulfate bidente présente un pic à 2,7 Å qui n'est pas notable sur la TF du spectre expérimental.

Tout cela suggère que l'environnement de l'uranyle(VI) est composé d'une majorité de fonctions phosphonate ou d'anions sulfate en mode monodente. Il est intéressant de noter que, dans les simulations, ces espèces ont des molécules d'eau en première sphère de coordination du cation. La présence de ces molécules n'avait pas pu être établie sans ambiguïté dans les études précédentes puisque ni l'ajustement EXAFS effectué ni le ratio molaire U:L ne permettent d'accéder à cette information.<sup>7,9</sup>

Finalement les jeux de distances obtenues par ajustement et les distances obtenues par dynamique moléculaire sont cohérents mais ne permettent pas de dégager des conclusions au-delà de celles déjà énoncées (voir Tableau 37).

Tableau 37. Distances obtenues par ajustement du spectre EXAFS expérimental<sup>9</sup> et dans les simulations par dynamique moléculaire (cette étude).

Données expérimentales <sup>9</sup>		Simulations	
1 <sup>ère</sup> sphère de coordination			
Paire d'atomes	Distance (Å)	Paires d'atomes	Distance (Å)
U-O <sub>yl</sub>	1,76(1)	U-O <sub>yl</sub>	1,79(1)
U-O <sub>court</sub>	2,30(2)	U-O <sub>p</sub>	2,35(1)
		U-O <sub>SO4 mono</sub>	2,41(1)
U-O <sub>long</sub>	2,44(3)	U-O <sub>H2O</sub>	2,42(1)
		U-O <sub>SO4 bi</sub>	2,48(1)
2 <sup>ème</sup> sphère de coordination			
U-L1	3,24(6)	U-S <sub>SO4 bi</sub>	3,13(1)
U-L2	3,86(4)	U-P <sub>p mono</sub>	3,78(2)
		U-S <sub>SO4 mono</sub>	3,64(2)

### V.3.3.2 Spéciation de l'uranium(VI) dans le matériau greffé

Nous avons également calculé les spectres pour les espèces dans le milieu greffé. Comme précédemment, nous avons sélectionné les espèces ayant deux extractants en première sphère. Il s'agit d'une simplification pertinente puisque les espèces homologues avec un seul extractant produisent un spectre presque identique à celui des espèces ayant deux extractants. Dans les espèces prises en compte l'environnement de l'uranyle(VI) est identique en terme de composition de la sphère de coordination aux espèces montrées dans le milieu greffé. Les spectres EXAFS sont montrés sur la Figure 83. Ici, la forme de la deuxième oscillation du spectre expérimental est légèrement différente que pour le milieu imprégné. Dans le spectre EXAFS de l'uranium dans la solution d'acide sulfurique on retrouve une forme identique mais bien plus accentuée.<sup>9,139</sup> Ceci laisse penser à une présence probable de sulfates bidentes.

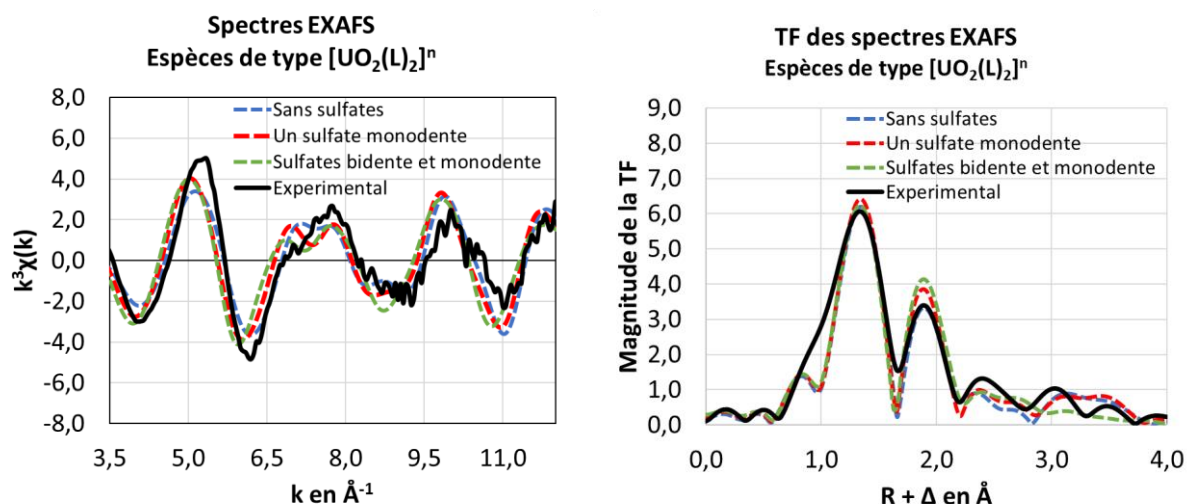


Figure 83. A gauche : comparaison des spectres EXAFS au seuil  $L_{III}$  de l'uranium calculés par dynamique moléculaire ( $S_0^2 = 0,77$  et  $\Delta E = 7$  eV et le spectre expérimental<sup>9</sup>. A droite : transformées de Fourier des spectres EXAFS entre  $3,5$  et  $12 \text{ \AA}^{-1}$

Les trois espèces obtenues par dynamique moléculaire reproduisent qualitativement les oscillations du spectre expérimental. Le spectre de l'espèce contenant un sulfate bidente reproduit le mieux l'épaule de la deuxième oscillation (une première remontée moins intense vers  $k \approx 6,8 \text{ \AA}^{-1}$  et une deuxième remontée plus intense vers  $k \approx 7,8 \text{ \AA}^{-1}$ ).

Tableau 38. Distances obtenues par ajustement du spectre EXAFS expérimental dans l'étude de Dressler et al.<sup>9</sup> et distances obtenues dans les simulations par dynamique moléculaire (cette étude).

Données expérimentales <sup>9</sup>		Simulations	
1 <sup>ère</sup> sphère de coordination			
Paire d'atomes	Distance (Å)	Paires d'atomes	Distance (Å)
U-O <sub>yl</sub>	1,76(1)	U-O <sub>yl</sub>	1,79(1)
U-O <sub>court</sub>	2,30(5)	U-O <sub>p</sub>	2,35(1)
		U-O <sub>SO4 mono</sub>	2,41(1)
U-O <sub>long</sub>	2,45(6)	U-O <sub>H2O</sub>	2,42(1)
		U-O <sub>SO4 bi</sub>	2,48(1)
2 <sup>ème</sup> sphère de coordination			
U-L1	3,14(3)	U-S <sub>SO4 bi</sub>	3,13(1)
U-L2	3,89(12)	U-P <sub>p mono</sub>	3,78(2)
		U-S <sub>SO4 mono</sub>	3,64(2)

Quant à la TF des différents spectres, les trois premiers pics sont reproduits correctement par les spectres calculés. Une superposition remarquable des deux premiers

pics est obtenue en considérant l'espèce sans sulfates. Le pic à 2,7 Å de l'espèce avec un sulfate bidente est à peine remarquable. Ce résultat confirme la difficulté à interpréter les spectres expérimentaux par rapport au mode de coordination des sulfates. Finalement les distances obtenues sont données dans le Tableau 38 et sont cohérentes avec les distances obtenues par dynamique moléculaire.

En résumé, la comparaison des spectres expérimentaux et théoriques, en imprégnation et en greffage, permet d'obtenir ou affirmer des informations sur la spéciation de l'uranyle dans ces milieux : i) Le mode de coordination des groupements phosphonate est monodente et ii) à l'interface les sulfates sont soit dissociés du cation uranyle, soit en mode de coordination monodente. Dans le cas de l'imprégnation, les spectres des espèces sans sulfates ou avec des anions sulfate monodente montrent un meilleur accord avec les spectres expérimentaux. Dans le cas du greffage, la présence d'un sulfate bidente ne peut pas être écartée.

#### V.4 Discussion sur le mécanisme d'extraction

Nous avons réalisé des simulations pour étudier la spéciation de l'uranium(VI) à l'interface solide/liquide. Un grand nombre de simulations a été effectué. Nous avons montré que : i) l'extractant amidophosphonate doit perdre son proton acide pour se lier à l'uranyle et ii) que les anions sulfate, s'ils sont présents à l'interface, sont plus stables en mode de coordination monodente.

Pour le milieu imprégné, la stœchiométrie moyenne expérimentale U:L de 1:2<sup>9</sup> a été retrouvée dans nos simulations. Ce ratio est aussi en accord avec les données EXAFS expérimentales.<sup>9</sup> Les extractants imprégnés forment une interface pauvre en eau et avec une densité surfacique d'extractants élevée. De plus, les extractants sont prédisposés à complexer l'uranium(VI) : les extractants imprégnés n'ont quasiment pas besoin de changer de conformations pour complexer le cation. Pour le milieu greffé la stœchiométrie moyenne trouvée pour les complexes est de 1,34 extractants par cation en désaccord avec le ratio U:L à saturation (2,6 extractants par uranyle en greffage).<sup>9</sup> Comme précisé dans l'introduction, ce ratio est simplement le rapport entre la quantité de moles d'extractants dans le matériau et la quantité de moles d'uranium extrait à saturation et il n'implique pas que tous les extractants coordinent bel et bien l'uranium. Ainsi, nos simulations indiquent plutôt qu'il y aurait des extractants dans le matériau greffé qui ne se lient pas à l'uranium. Les extractants greffés doivent adapter leur conformation pour complexer l'uranium(VI). Leur densité surfacique est moins élevée qu'en imprégnation et du fait que la présence de la phase aqueuse dans l'interface est élevée, il existe une compétition plus importante entre la complexation du ligand et l'hydratation du cation et des fonctions complexantes des ligands. Ces phénomènes sont sans doute à l'origine des différences de performances d'extraction des matériaux avec ligands greffés ou imprégnés.

La désulfatation plus importante observée expérimentalement dans le milieu imprégné que dans le milieu greffé est aussi cohérente avec ces observations. Premièrement, plus d'extractants coordinent l'uranyle et moins il y a de la place pour les sulfates dans la sphère de coordination. Deuxièmement, les sulfates étant des anions chargés avec une forte hydratation en phase aqueuse, ils sont moins stables près d'une interface où la phase aqueuse est moins présente comme l'est l'interface imprégnée.

Dans l'étude de *Dressler et al.*<sup>9</sup> il était supposé que le ligand imprégné pouvait plus facilement se mouvoir et aller complexer l'uranium. Or, ce que l'on observe par simulation est

un phénomène plus subtil. En effet, même sans uranium, les extractants imprégnés s'organisent à l'interface dans des conformations déjà adaptées à la capture du cation uranyle(VI). Il est important alors de mettre au clair le rôle de la mobilité dans nos simulations : elle permet de structurer l'interface pour accueillir le cation mais il ne s'agit pas d'un extractant mobile qui va « chercher » le cation. Dans le milieu greffé la formation d'une structure organisée n'est pas possible puisque le ligand est contraint par une liaison covalente avec la surface. Il s'agit donc d'une différence de mobilité qui intervient avant la complexation du cation.

Ainsi la mobilité des extractants joue un rôle dans la structuration de l'interface. Par imprégnation, la présence de la monocouche organique réduit la présence de la phase aqueuse à la surface du matériau et augmente les interactions extractant-uranium à l'interface du milieu imprégné. L'interaction de l'amide en deuxième sphère de l'uranium est facilitée dans des milieux pauvres en eau. Cette interaction augmente le pouvoir complexant de l'amidophosphonate, et sans doute sa sélectivité.<sup>212</sup> En milieu greffé il n'y a pas de monocouche organique et les ligands « plongent » dans la phase aqueuse. Les interactions amide en deuxième sphère sont moins nombreuses dû à la compétition avec les molécules d'eau du solvant.

## V.5 Conclusion

Dans ce chapitre les espèces d'uranyle(VI) ont été simulées par dynamique moléculaire dans deux types d'interface solide/liquide : i) une interface d'une surface fonctionnalisée par imprégnation et ii) une interface d'une surface fonctionnalisée par greffage. Pour simuler la spéciation à l'interface, l'idéal est d'utiliser une phase aqueuse représentative de la solution expérimentale. Or, la simulation d'une phase aqueuse concentrée en acide sulfurique et anions sulfate n'a pas été possible du fait des problèmes d'agrégation entre les espèces sulfatées d'uranyle(VI) et de l'impossibilité de représenter correctement un proton hydraté en mécanique moléculaire classique. Pour l'étude de la spéciation nous avons eu recours à plusieurs types de simulation : des simulations en phase aqueuse sans sulfates et des simulations avec des points de départ biaisés. Grâce à tout cela nous avons mis en évidence des aspects importants du mécanisme d'extraction. Notamment, le rôle de la structuration de l'interface solide/liquide qui est très différente selon le mode d'incorporation du ligand.

L'organisation de l'interface par les extractants imprégnés joue un rôle essentiel dans l'extraction de l'uranium. La formation d'une interface pauvre en molécules d'eau de la phase aqueuse couplée à une haute densité surfacique de ligands et des conformations adaptées à la complexation du cation métallique peuvent être à l'origine des performances d'extraction de l'amidophosphonate. Comme il a été montré au chapitre IV, cette interface particulière se forme grâce à la mobilité des extractants imprégnés qui forment une monocouche organique sans eau où les ligands sont organisés. Ainsi, même avant l'arrivée du cation uranyle(VI) l'interface est déjà prédisposée pour son extraction. Au contraire, la pauvre organisation de l'interface par les extractants greffés, couplée à la forte présence des molécules d'eau de la phase aqueuse et une densité surfacique plus faible peuvent expliquer la baisse des performances d'extraction du mode d'incorporation par greffage.

Grâce à ces simulations, nous avons mis en évidence des phénomènes locaux influençant les performances d'extraction comme le sont l'organisation des extractants et la présence d'eau à l'interface. Pourtant, d'autres études seraient nécessaires pour davantage comprendre le rôle de la fonction amide et son effet stabilisant. Nous avons débuté une étude



thermodynamique, basée sur des méthodes « alchimiques », pour quantifier le pouvoir complexant des molécules amidophosphonate (voir Annexe 4). Celle-ci indique que le groupement amidophosphonate est beaucoup plus complexant que les sulfates, ce qui explique son pouvoir désulfatant. Cette étude pourrait être poursuivie avec différentes approches. Par exemple, dans ces études on considère la coordination par un seul extractant. Par la suite il serait intéressant d'étudier thermodynamiquement l'ajout d'un deuxième ligand à l'interface. Cela devrait mener à des différences entre le système imprégné et greffé étant donné que dans ce dernier le deuxième ligand doit modifier sa conformation pour complexer l'uranium. Pour obtenir des données le long d'une coordonnée de réaction de coordination, il serait préférable, par exemple, d'obtenir des potentiels de forces moyennes par des méthodes telles que l'*umbrella sampling*, des intégrations thermodynamiques, entre autres.<sup>213</sup> D'autres études seraient intéressantes, une étude par chimie quantique pourrait apporter des précisions sur la nature et la force de l'interaction entre la fonction amide et la molécule d'eau en première sphère de l'uranyle(VI). Les protons des molécules d'eau coordonnées à l'uranium devraient avoir une interaction plus forte avec les fonctions amide que celles des molécules d'eau du bulk. En effet, l'uranium rend les protons des molécules d'eau plus acides (ce qui explique la formation des espèces hydroxo au-dessus du pH 4 pour l' $\text{UO}_2^{2+}$ ).<sup>214</sup> Ceci ne peut pas être décrit par la DM classique (phénomène électronique) et il serait intéressant de voir si une bonne description quantique de l'interaction, ou l'utilisation d'un champ de force réactif tel que ReaxFF, permettrait de mieux comprendre la stabilisation du complexe. De même, des expériences indiquent également que la fonction amide est essentielle pour la sélectivité de l'extractant vis-à-vis du fer et du molybdène.<sup>212</sup> Ce type de phénomène pourrait être décrit par dynamique moléculaire *ab initio*, puisque la description des cations fer(III) est actuellement insuffisante en DM, y compris avec des modèles de type 12-6-4.<sup>129</sup> Le mécanisme de désulfatation à l'interface mérite aussi d'être davantage étudié. Les expériences suggèrent que la désulfatation commence dès la rentrée dans les pores, peut-être du fait de changements locaux de pH liés à la surface de silice et à la présence de sites acides silanol.<sup>12</sup>



## Conclusion générale et perspectives

Ces travaux de thèse comportaient un objectif principal : obtenir des clés de compréhension, à l'échelle moléculaire, de la séparation sur support solide de l'uranium(VI) avec des extractants de type amidophosphonate. Pour ce faire, nous avons utilisé la méthode de simulation par dynamique moléculaire classique. Trois systèmes extractants ont été explorés (voir Figure 84) : un système de référence (la phase organique) et deux systèmes solide/liquide où les extractants sont incorporés soit par imprégnation soit par greffage.

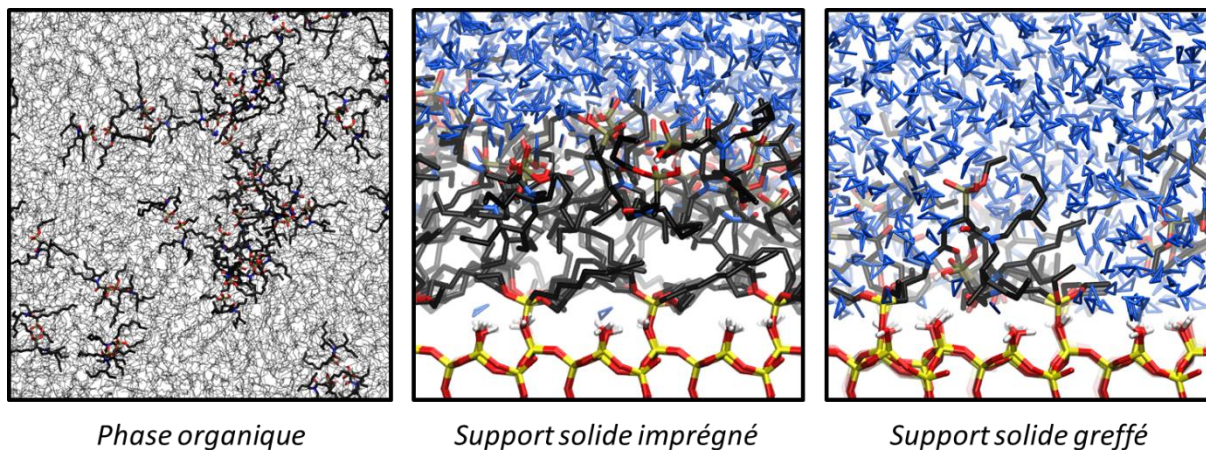


Figure 84. Vues instantanées des simulations de dynamique moléculaire réalisées dans cette thèse pour les différents systèmes extractants. Les atomes d'hydrogène, de carbone, d'oxygène, d'azote, de phosphore et de silicium sont montrés respectivement en blanc, noir, rouge, bleu, cyan et jaune. Les molécules d'eau sont montrées en bleu.

Dans cette thèse, les simulations ont une caractéristique technique commune : le besoin de produire des temps de simulation très longs pour obtenir des systèmes à l'équilibre. Ces temps, allant de la vingtaine de nanosecondes à plus de la centaine, sont très difficilement atteignables à un prix calculatoire raisonnable avec des simulations utilisant le formalisme de polarisation explicite. Sachant que l'on souhaitait étudier la spéciation de l'uranyle, la polarisation est une contribution indispensable pour bien décrire les interactions du cation avec son environnement. Pour pallier ce problème, dans le chapitre II de cette thèse nous avons développé des champs de force avec un formalisme de polarisation simplifiée<sup>38</sup> pour le cation  $UO_2^{2+}$ . Ce formalisme permet d'ajouter un terme de dipôle induit dans le potentiel d'interaction du cation avec les atomes environnants. Ce type de champs de force permet d'obtenir une bonne description des interactions du cation à un prix calculatoire presque inchangé par rapport à des simulations non polarisables. Grâce à cela, dans cette thèse, la spéciation du cation a pu être étudiée dans des grands systèmes et pendant de longs temps de simulation.

En phase organique (chapitre III) nous avons tout d'abord réalisé des simulations sans uranyle à plusieurs concentrations avec l'extractant amidophosphonate DEHCNPB (voir Figure 21). Le DEHCNPB est un extractant bifonctionnel : il est constitué d'une fonction phosphonate et d'une fonction amide qui peuvent potentiellement toutes les deux jouer un rôle dans le mécanisme d'extraction de l'uranyle. Ces premières simulations sans cation ont permis de comprendre les propriétés d'agrégation de la molécule. La représentativité des simulations a été validée par la reproduction des signaux expérimentaux SAXS et SANS à partir des trajectoires des simulations de DM. En phase organique, et sans uranyle, la molécule amidophosphonate DEHCNPB forme de petits agrégats (principalement des dimères et

trimères) qui interagissent par des liaisons hydrogène entre les groupements phosphonate. Les fonctions amide ne sont que peu engagées dans ces liaisons hydrogène. En présence d'uranium, ce sont aussi les groupements phosphonate qui jouent le rôle principal dans la coordination avec les cations : en accord avec les données expérimentales publiées précédemment,<sup>2</sup> les simulations montrent qu'il y a des liaisons directes entre ces groupements et le cation  $\text{UO}_2^{2+}$ . Le rôle des fonctions amide qui était moins clair a été confirmé : les fonctions amide forment des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau liées dans la première sphère de coordination du cation  $\text{UO}_2^{2+}$ . Ceci stabilise le complexe et peut expliquer les excellentes performances d'extraction et de sélectivité de cette molécule. Ces simulations montrent également qu'il n'est pas nécessaire de déshydrater complètement le cation uranyle pour l'extraire en phase organique puisque les espèces observées sont stables avec 2 à 3 molécules d'eau liées directement au cation.

Dans le chapitre IV, nous avons construit les deux modèles de support solide : i) un modèle de silice mésoporeuse fonctionnalisée par imprégnation avec le ligand DEHCEPB et ii) un modèle de silice mésoporeuse fonctionnalisée par greffage du ligand Apo(A). Ce chapitre met en évidence les difficultés pour construire des modèles représentatifs de systèmes complexes et difficiles à décrire à l'échelle moléculaire à partir de données expérimentales. Ces modèles ont d'abord été utilisés pour simuler l'interface solide/liquide sans uranium par DM et ont permis de mettre en évidence de fortes différences entre les deux modes d'introduction des ligands sur les supports solides. En absence d'uranyle, la mobilité des extractants imprégnés leur permet de former une monocouche organique, sans eau, à la surface de la silice où la concentration surfacique en extractants est maximale (voir « support solide imprégné » sur la Figure 84). Sur les supports imprégnés les extractants ont des orientations préférentielles : têtes polaires vers la phase aqueuse et chaînes aliphatiques vers la silice. Sur les supports greffés, les extractants ont une densité surfacique deux fois moins importantes qu'en imprégnation et les extractants sont entourés de phase aqueuse (Figure 84). Les extractants n'ont pas d'organisation particulière et on peut observer un grand nombre de conformations.

Des simulations ont ensuite été effectuées avec le cation uranyle dans la phase aqueuse au contact de ces surface imprégnées ou greffées et la migration du cation vers l'interface a été observée. Dans les deux systèmes, comme en phase organique, le cation se lie aux fonctions phosphonate. La stabilisation par la fonction amide des espèces en présence de cation, via des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau liées à l'uranyle, est observée dans les complexes du système imprégné, comme avec l'extractant DEHCNPB en phase organique, mais devient plus rare dans le milieu greffé. Ceci peut être expliqué par la forte densité de la phase aqueuse à l'interface du support solide greffé. La formation de complexes neutres de type  $\text{UO}_2\text{L}_2$  est facilitée en imprégnation dû à la forte densité surfacique des ligands et à leurs orientations préférentielles (préorganisation) avant introduction des cations uranyle. En effet, les extractants imprégnés n'ont pas besoin de changer de conformation pour complexer l'uranium. Au contraire, les ligands greffés sont moins concentrés en surface et doivent adapter leur conformation pour former les complexes de type  $\text{UO}_2\text{L}_2$ . Ces phénomènes sont sans doute à l'origine des différences de performances d'extraction entre les supports imprégnés et greffés.

Il s'agit, à notre connaissance, de premières études par dynamique moléculaire sur l'extraction de l'uranyle sur support solide. Il est remarquable que la silice est un support inerte chimiquement et elle joue simplement le rôle de support pour les extractants. Par

conséquent, les résultats obtenus sont aussi transférables à d'autres types de supports solides inertes. De nombreuses perspectives sont envisageables suite à ces études.

Il serait par exemple intéressant d'étudier l'effet de la courbure des pores de silice sur l'organisation de l'interface. Dans cette étude, les surfaces sont planes, alors que la dimension moyenne des pores des supports solides a été estimée expérimentalement autour de 8 nm.<sup>7,9,11,12</sup> Dans le système greffé en particulier, la taille de ces pores (et donc la courbure de la surface) peut avoir une influence non négligeable sur la distance entre les têtes polaires des ligands et donc sur la complexation du cation à la surface. Des simulations de DM avec des surfaces courbées pourraient donner des informations sur l'importance de la taille de ces pores, voire même sur l'effet de la taille et de la forme de ces pores sur la diffusion du cation uranyle avec ou sans sulfates à l'intérieur des pores du matériau.

Des simulations biaisées pour obtenir des potentiels de force moyenne sont également envisageables et permettraient de comprendre la thermodynamique et la cinétique associées à la complexation du cation. Ceci serait intéressant notamment dans le cas de formation des complexes  $UO_2L_2$  dans le milieu greffé et imprégné. Nous avons montré que les ligands greffés doivent changer de conformation pour former les espèces  $UO_2L_2$  alors que ce n'est pas le cas pour les ligands imprégnés. Ce changement de conformation a un coût énergétique qu'il serait intéressant de quantifier.

Comme cela a été indiqué dans ce manuscrit, un des critères importants expérimentalement pour la séparation sur support solide de l'ion uranyle est la concentration en acide sulfurique des solutions. Pouvoir prendre en compte de façon rigoureuse les phénomènes de protonation et de déprotonation permettrait donc d'aller plus loin dans la compréhension des mécanismes de séparation. Les récents progrès en dynamique moléculaire réactive (ReaxFF) ouvrent des perspectives prometteuses sur ce point. De la même façon, l'utilisation d'un champ de force plus évolué pourrait permettre de simuler une solution aqueuse concentrée en anions sulfate en évitant les problèmes d'agrégation des sulfates rencontrés au cours de cette thèse. Des codes de calculs comme *LAMMPS* permettent par exemple d'appliquer ReaxFF tout en modifiant les potentiels d'interactions : utiliser les champs de force avec polarisation simplifiée avec les phénomènes de protonation/déprotonation est *à priori* possible. Il faut toutefois garder à l'esprit que ces systèmes nécessitent des temps d'équilibration très long (de l'ordre de la centaine de nanosecondes), et qu'il faudra donc de moyens de calculs importants pour pouvoir faire ces simulations.

Une autre perspective intéressante est le développement ou l'optimisation de nouveaux ligands pour les supports solides en utilisant les outils de la chimie théorique. On peut par exemple modifier facilement les groupements aliphatiques des extractants et étudier par DM leur mode d'imprégnation ou leur capacité à complexer l'uranyle sur un support solide. Une étude a été initiée pendant ces travaux de thèse en collaboration avec un laboratoire du CEA qui synthétise et étudie expérimentalement ce type de ligands avec quatre variantes de l'amidophosphonate (voir Figure 85). L'objectif était de comprendre le rôle de chaînes aliphatiques sur l'imprégnation de la molécule. D'après les simulations toutes ces variantes montrent des propriétés semblables en terme d'organisation à l'interface : formation d'une monocouche organique et orientations préférentielles. Cependant, ces premières simulations ont permis de montrer des différences significatives de densité surfacique des molécules suivant la série :  $DOCOPB < OMCEPB \approx DOCEPB < DMCEPB$ . Un intérêt particulier a été porté sur le ligand DMCEPB dont la densité surfacique est deux fois

supérieure à celle de l'amidophosphonate utilisé expérimentalement. Si on garde une stœchiométrie moyenne de 2 ligands pour un uranyle, ceci indique qu'avec le même rapport massique entre le matériau et les extractants, il serait possible d'extraire plus d'uranium. Des simulations complémentaires en présence de cations uranyle couplées avec et des expériences utilisant ces nouveaux ligands pourraient permettre d'optimiser le ligand bifonctionnel pour son imprégnation sur silice. Il serait également possible de calculer directement des données thermodynamiques sur la force d'imprégnation sur le matériau, par exemple avec des calculs de potentiels de forces moyennes : la DMCEPB peut être plus concentrée en surface mais peut aussi potentiellement partir plus facilement dans la phase aqueuse au lavage de la colonne d'extraction.

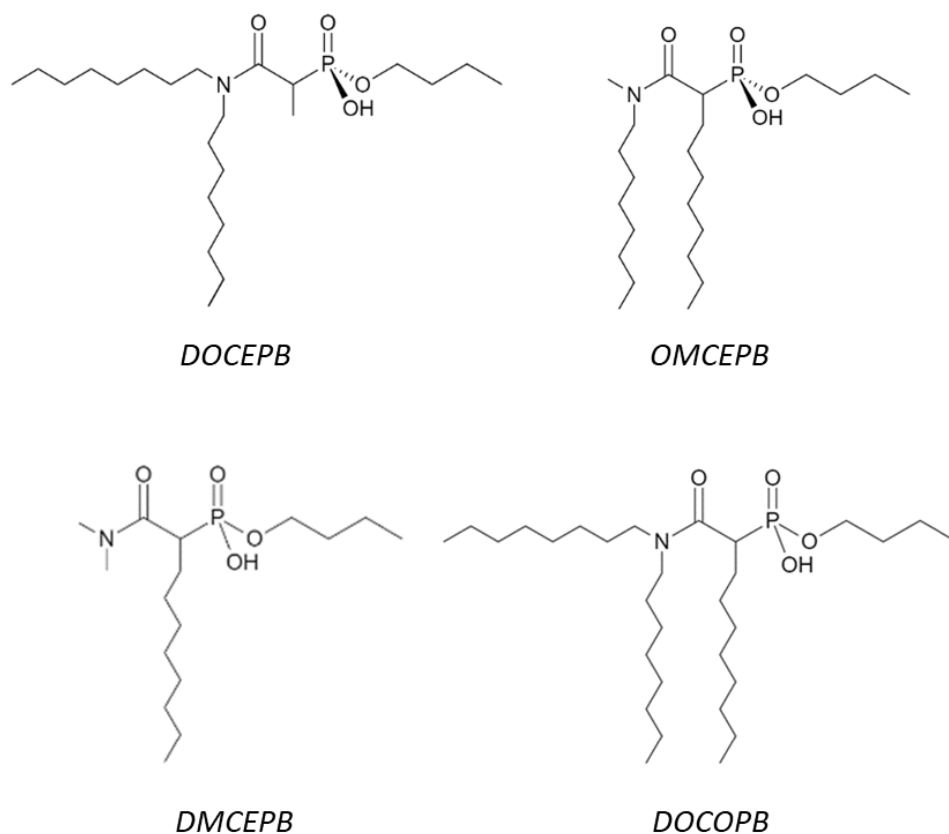


Figure 85. Représentation schématique des variantes de la molécule amidophosphonate étudiées par dynamique moléculaire classique.

La sélectivité est un élément clé des procédés de séparation et les molécules amidophosphonate sont très sélectives de l'uranium vis-à-vis du fer et du molybdène. Cependant, la compréhension de l'origine de cette sélectivité reste encore aujourd'hui incomplète. Expérimentalement des expériences montrent que la fonction amide, bien que non liée en première sphère du cation, est nécessaire pour cette sélectivité.<sup>2,212</sup> Dans ces travaux de thèse nous avons mis en évidence que la fonction amide des extractants stabilise les complexes en formant des liaisons hydrogènes avec les molécules d'eau liées à l'uranyle. Nous avons montré par simulation que ces interactions sont deux fois plus nombreuses en milieu imprégné qu'en milieu greffé. Il est intéressant de noter qu'expérimentalement, le milieu imprégné est plus sélectif de l'uranium que le milieu greffé<sup>9</sup> : ceci est cohérent avec nos résultats et la fonction amide hors sphère pourrait être une clé pour comprendre ces phénomènes. Néanmoins, pour étudier correctement la sélectivité, des simulations avec prise

en compte de  $\text{Fe}^{3+}$  seraient nécessaires. Or, la modélisation du  $\text{Fe}^{3+}$  par DM est compliquée, et par exemple, même les modèles 12-6-4 dans la littérature ne sont pas satisfaisants (surestimation du nombre de coordination).<sup>129</sup> Des études par dynamique moléculaire *ab initio* pourraient être une des solutions pour étudier ces problèmes mais aujourd'hui la simulation de grands systèmes reste extrêmement coûteuses en temps de calcul. Les approches de « *machine learning* », appliquées à la dynamique moléculaire *ab initio*, semble néanmoins rendre accessible la réalisation de ce type de simulation et sont une piste à explorer.<sup>215</sup>

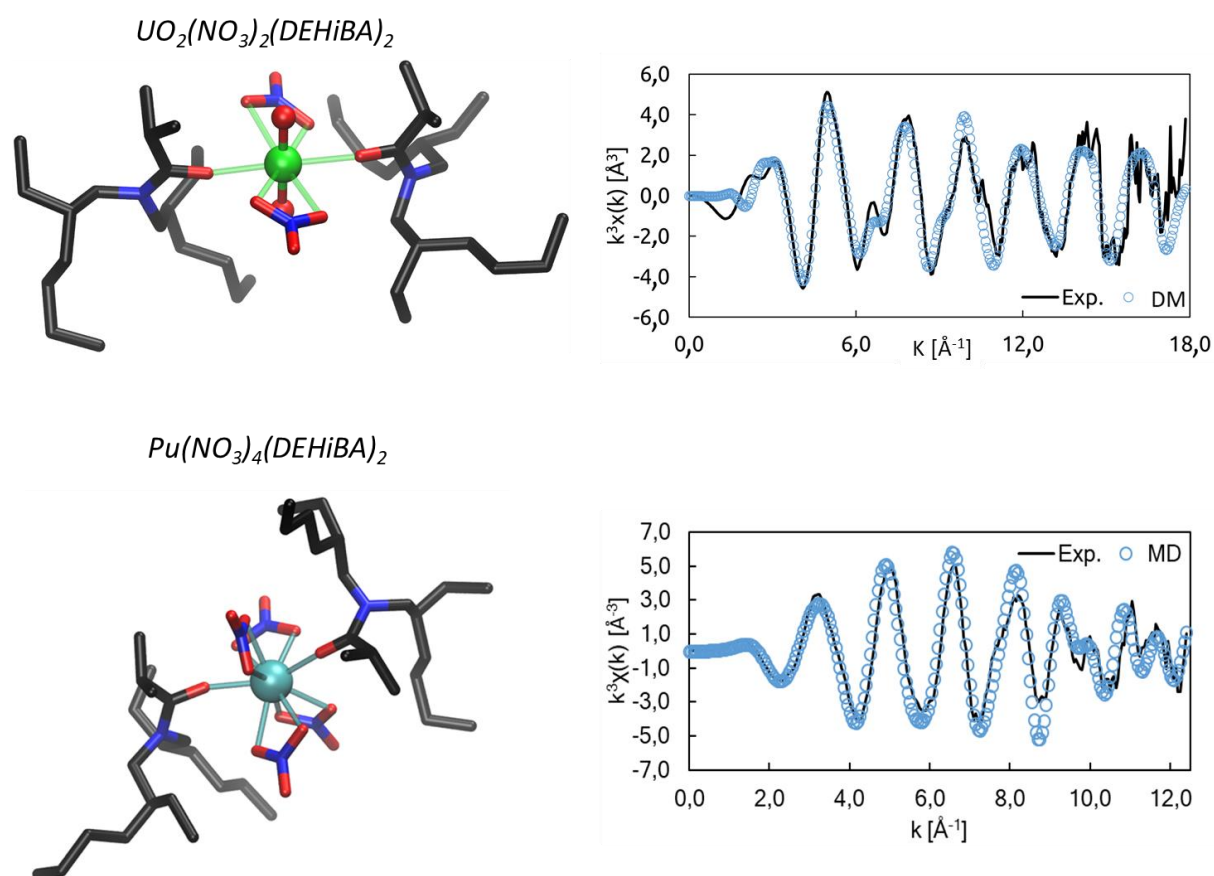


Figure 86. A gauche : complexes de  $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2(\text{DEHiBA})_2$  et  $\text{Pu}(\text{NO}_3)_4(\text{DEHiBA})_2$ . Les atomes de carbone, d'oxygène, d'azote, d'uranium et plutonium sont montrés respectivement en noir, rouge, bleu, vert et bleu métallique. A droite : spectres EXAFS calculés par DM des espèces montrées à gauche.

Enfin, le développement de paramètres pour les cations actinyles(V) et (VI) menés au cours de cette thèse ont montré que les champs de force de type LJ 12-6-4 pouvaient être intéressants, même pour des cations moléculaires. Ces nouveaux modèles ont montré une bonne transférabilité dans plusieurs systèmes : milieu nitrate, chlorure et carbonate. Cela ouvre de nouvelles possibilités pour l'étude d'autres systèmes avec les cations actinyle. Les longs temps de simulation accessibles avec ce formalisme (jusqu'à la microseconde) permettent par exemple d'observer éventuellement des transferts spontanés aux interfaces liquide/liquide ou solide/liquide. Pour les cations actinyles à part l'uranyle(VI), il s'agit des premiers champs de force tenant compte un effet de polarisation. Ils pourraient être utilisés pour étudier des phénomènes connus dans les procédés d'extraction mais très peu décrits expérimentalement, comme la formation d'espèces « cation-cation » formés suite à



l'interaction de l'uranyle(VI) avec le neptunyle(V). Un stage de master 2 que j'ai encadré lors de la dernière année de thèse a permis de tester les paramètres 12-6-4 développés ici pour le cation  $\text{UO}_2^{2+}$  et ceux proposés dans la littérature par *Li et al.*<sup>96</sup> pour le cation  $\text{Pu}^{4+}$ . Des phases organiques ont été simulées avec des extractants monoamide développés pour la séparation de ces deux cations dans les procédés liés à l'aval du cycle nucléaire. Les premiers résultats sont encourageants et les performances du champ de force sont excellentes pour reproduire des spectres EXAFS expérimentaux (voir Figure 86). Ces champs de force, qui prennent en compte les effets de polarisation de façon très simplifiée, paraissent donc très intéressants pour étudier par dynamique moléculaire la structure de systèmes de grande taille ou nécessitant des temps de simulations importants. Un autre application possible est donc l'étude de la complexation de ces cations avec des protéines,<sup>216</sup> ou leur interaction sur des systèmes membranaires.



## Références

- (1) Vance, R. Uranium 2014: Resources, Production and Demand. *NEA News* **2014**, 32 (1/2), 26.
- (2) Pecheur, O.; Guillaumont, D.; Dourdain, S.; Berthon, L.; Turgis, R.; Fillaux, C.; Arrachart, G.; Testard, F. Uranium Extraction by a Bifunctional Amido-Phosphonic Acid: Coordination Structure and Aggregation. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2016**, 34 (3), 260–273. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1169146>.
- (3) Parker, B. F.; Zhang, Z.; Rao, L.; Arnold, J. An Overview and Recent Progress in the Chemistry of Uranium Extraction from Seawater. *Dalton Transactions* **2018**, 47 (3), 639–644.
- (4) Sun, Q.; Aguila, B.; Perman, J.; Ivanov, A. S.; Bryantsev, V. S.; Earl, L. D.; Abney, C. W.; Wojtas, L.; Ma, S. Bio-Inspired Nano-Traps for Uranium Extraction from Seawater and Recovery from Nuclear Waste. *Nature communications* **2018**, 9 (1), 1–9.
- (5) Luo, W.; Xiao, G.; Tian, F.; Richardson, J. J.; Wang, Y.; Zhou, J.; Guo, J.; Liao, X.; Shi, B. Engineering Robust Metal–Phenolic Network Membranes for Uranium Extraction from Seawater. *Energy & Environmental Science* **2019**, 12 (2), 607–614.
- (6) Wang, D.; Song, J.; Wen, J.; Yuan, Y.; Liu, Z.; Lin, S.; Wang, H.; Wang, H.; Zhao, S.; Zhao, X. Significantly Enhanced Uranium Extraction from Seawater with Mass Produced Fully Amidoximated Nanofiber Adsorbent. *Advanced Energy Materials* **2018**, 8 (33), 1802607.
- (7) Charlot, A.; Dumas, T.; Solari, P. L.; Cuer, F.; Grandjean, A. A Spectroscopic Study of Uranium and Molybdenum Complexation within the Pore Channels of Hybrid Mesoporous Silica. *European Journal of Inorganic Chemistry* **2017**, 2017 (3), 563–573. <https://doi.org/10.1002/ejic.201601085>.
- (8) Nedelec, T. L.; Charlot, A.; Calard, F.; Cuer, F.; Leydier, A.; Grandjean, A. Uranium Adsorption from Sulfuric Acid Media Using Silica Materials Functionalised with Amide and Phosphorous Ligands. *New J. Chem.* **2018**, 42 (17), 14300–14307. <https://doi.org/10.1039/C8NJ02601G>.
- (9) Dressler, A.; Le Nedelec, T.; Leydier, A.; Cuer, F.; Dumas, T.; Grandjean, A. The Effects of Amidophosphonate Ligand Immobilization Method on the Uranium Extraction Efficiency of Functionalized Silica. *Chemical Engineering Journal Advances* **2022**, 9, 100225. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2021.100225>.
- (10) Dressler, A.; Leydier, A.; Grandjean, A. Effects of Impregnated Amidophosphonate Ligand Concentration on the Uranium Extraction Behavior of Mesoporous Silica. *Molecules* **2022**, 27 (14), 4342. <https://doi.org/10.3390/molecules27144342>.
- (11) Charlot, A. Synthèse et Evaluation de Silices Hybrides Mésoporeuses Pour l'extraction de l'uranium En Milieu Sulfurique. These de doctorat, Montpellier, Ecole nationale supérieure de chimie, 2016.
- (12) Nedelec, T. L. Synthèse et évaluation de silices hybrides fonctionnalisées pour la récupération de l'uranium en milieu sulfurique. phdthesis, Université Montpellier, 2019.
- (13) ARRACHART, G.; AYCHET, N.; Bernier, G.; Burdet, F.; Leydier, A.; Miguiditchian, M.; PELLET-ROSTAIN, S.; PLANCQUE, G.; TURGIS, R.; ZEKRI, E. New Bifunctional

- Compounds Useful as Ligands of Uranium (vi), Methods of Synthesising Same and Uses Thereof. WO2013167516A1, November 14, 2013.
- (14) Fries, B.; Marie, C.; Pacary, V.; Mokhtari, H.; Berthon-Nigond, L.; Sorel, C.; Charbonnel, M. Understanding of Uranium Extraction Mechanisms from Phosphoric and Sulfuric Media Using DEHCNPB. In *ISEC 2017 - The 21st International Solvent Extraction Conference*; ISEC 2017: Miyazaki, Japan, 2017.
- (15) Guilbaud, P.; Wipff, G. Hydration of Uranyl (UO<sub>2</sub><sup>2+</sup>) Cation and Its Nitrate Ion and 18-Crown-6 Adducts Studied by Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (21), 5685–5692. <https://doi.org/10.1021/j100123a037>.
- (16) Guilbaud, P.; Wipff, G. Force Field Representation of the UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> Cation from Free Energy MD Simulations in Water. Tests on Its 18-Crown-6 and NO<sub>3</sub><sup>-</sup> Adducts, and on Its Calix[6]Arene<sup>6-</sup> and CMPO Complexes. *J. Mol. Struct-Theochem.* **1996**, *366* (1), 55–63. [https://doi.org/10.1016/0166-1280\(96\)04496-X](https://doi.org/10.1016/0166-1280(96)04496-X).
- (17) Sukhbaatar, T.; Duvail, M.; Dumas, T.; Dourdain, S.; Arrachart, G.; Solari, P. L.; Guilbaud, P.; Pellet-Rostaing, S. Probing the Existence of Uranyl Trisulfate Structures in the AMEX Solvent Extraction Process. *Chemical Communications* **2019**, *55* (53), 7583–7586.
- (18) Duvail, M.; Dumas, T.; Paquet, A.; Coste, A.; Berthon, L.; Guilbaud, P. UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> Structure in Solvent Extraction Phases Resolved at Molecular and Supramolecular Scales: A Combined Molecular Dynamics, EXAFS and SWAXS Approach. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2019**, *21* (15), 7894–7906. <https://doi.org/10.1039/C8CP07230B>.
- (19) Ye, X.; Cui, S.; de Almeida, V. F.; Hay, B. P.; Khomami, B. Uranyl Nitrate Complex Extraction into TBP/Dodecane Organic Solutions: A Molecular Dynamics Study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2010**, *12* (47), 15406–15409.
- (20) Benay, G.; Wipff, G. Liquid–Liquid Extraction of Uranyl by TBP: The TBP and Ions Models and Related Interfacial Features Revisited by MD and PMF Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (11), 3133–3149. <https://doi.org/10.1021/jp411332e>.
- (21) Benay, G.; Wipff, G. Liquid–Liquid Extraction of Uranyl by an Amide Ligand: Interfacial Features Studied by MD and PMF Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117* (24), 7399–7415. <https://doi.org/10.1021/jp4028386>.
- (22) Ye, X.; Cui, S.; Almeida, V. de; Khomami, B. Interfacial Complex Formation in Uranyl Extraction by Tributyl Phosphate in Dodecane Diluent: A Molecular Dynamics Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (29), 9852–9862.
- (23) Das, A.; Ali, Sk. M. Molecular Dynamics Simulation Studies on Structure, Dynamics, and Thermodynamics of Uranyl Nitrate Solution at Various Acid Concentrations. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123* (21), 4571–4586. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b01498>.
- (24) Chopra, M.; Choudhury, N. Effect of Uranyl Ion Concentration on Structure and Dynamics of Aqueous Uranyl Solution: A Molecular Dynamics Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry B* **2014**, *118* (49), 14373–14381.
- (25) Chopra, M.; Choudhury, N. Molecular Dynamics Simulation Study of Distribution and Dynamics of Aqueous Solutions of Uranyl Ions: The Effect of Varying Temperature and Concentration. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17* (41), 27840–27850.

- (26) Sauge-Merle, S.; Brulfert, F.; Pardoux, R.; Solari, P. L.; Lemaire, D.; Safi, S.; Guilbaud, P.; Simoni, E.; Merroun, M. L.; Berthomieu, C. Structural Analysis of Uranyl Complexation by the EF-Hand Motif of Calmodulin: Effect of Phosphorylation. *Chemistry—A European Journal* **2017**, *23* (61), 15505–15517.
- (27) Beccia, M.; Pardoux, R.; Sauge-Merle, S.; Bremond, N.; Lemaire, D.; Berthomieu, C.; Delangle, P.; Guilbaud, P. Engineering of Specific Uranyl-Coordination Sites in the Calcium-Binding Motif of Calmodulin. *JBIC. Journal of Biological Inorganic Chemistry* **2014**, *19*.
- (28) Tsushima, S.; Takao, K. Hydrophobic Core Formation and Secondary Structure Elements in Uranyl (vi)-Binding Peptides. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2022**, *24* (7), 4455–4461.
- (29) Clavaguéra-Sarrio, C.; Brenner, V.; Hoyau, S.; Marsden, C. J.; Millié, P.; Dognon, J.-P. Modeling of Uranyl Cation–Water Clusters. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (13), 3051–3060. <https://doi.org/10.1021/jp0273833>.
- (30) Hagberg, D.; Karlström, G.; Roos, B. O.; Gagliardi, L. The Coordination of Uranyl in Water: A Combined Quantum Chemical and Molecular Simulation Study. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (41), 14250–14256. <https://doi.org/10.1021/ja0526719>.
- (31) Bühl, M.; Diss, R.; Wipff, G. Coordination Environment of Aqueous Uranyl(VI) Ion. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (39), 13506–13507. <https://doi.org/10.1021/ja054186j>.
- (32) Clavaguéra-Sarrio, C.; Ismail, N.; Marsden, C. J.; Bégué, D.; Pouchan, C. Calculation of Harmonic and Anharmonic Vibrational Wavenumbers for Triatomic Uranium Compounds XUY. *Chemical physics* **2004**, *302* (1–3), 1–11.
- (33) Clavaguéra-Sarrio, C.; Hoyau, S.; Ismail, N.; Marsden, C. J. Modeling Complexes of the Uranyl Ion  $\text{UO}_2\text{L}_2\text{N}^+$ : Binding Energies, Geometries, and Bonding Analysis. *The Journal of Physical Chemistry A* **2003**, *107* (22), 4515–4525.
- (34) Pomogaev, V.; Tiwari, S. P.; Rai, N.; Goff, G. S.; Runde, W.; Schneider, W. F.; Maginn, E. J. Development and Application of Effective Pairwise Potentials for  $\text{UO}_2\text{n}^+$ ,  $\text{NpO}_2\text{n}^+$ ,  $\text{PuO}_2\text{n}^+$ , and  $\text{AmO}_2\text{n}^+$  ( $n = 1, 2$ ) Ions with Water. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2013**, *15* (38), 15954. <https://doi.org/10.1039/c3cp52444b>.
- (35) Kerisit, S.; Liu, C. Structure, Kinetics, and Thermodynamics of the Aqueous Uranyl(VI) Cation. *J. Phys. Chem. A* **2013**, *117* (30), 6421–6432. <https://doi.org/10.1021/jp404594p>.
- (36) Pérez-Conesa, S.; Torrico, F.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Sánchez Marcos, E. A Hydrated Ion Model of  $[\text{UO}_2]^{2+}$  in Water: Structure, Dynamics, and Spectroscopy from Classical Molecular Dynamics. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145* (22), 224502. <https://doi.org/10.1063/1.4971432>.
- (37) Senftle, T. P.; Hong, S.; Islam, M. M.; Kylasa, S. B.; Zheng, Y.; Shin, Y. K.; Junkermeier, C.; Engel-Herbert, R.; Janik, M. J.; Aktulga, H. M.; Verstraelen, T.; Grama, A.; van Duin, A. C. T. The ReaxFF Reactive Force-Field: Development, Applications and Future Directions. *npj Comput Mater* **2016**, *2* (1), 1–14. <https://doi.org/10.1038/npjcompumats.2015.11>.

- (38) Li, P.; Merz, K. M. Taking into Account the Ion-Induced Dipole Interaction in the Nonbonded Model of Ions. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (1), 289–297. <https://doi.org/10.1021/ct400751u>.
- (39) Moreno Martinez, D.; Guillaumont, D.; Guilbaud, P. Force Field Parameterization of Actinyl Molecular Cations Using the 12-6-4 Model. *J. Chem. Inf. Model.* **2022**, *62* (10), 2432–2445. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.2c00153>.
- (40) Case, D. A.; Aktulga, H. M.; Belfon, K.; Ben-Shalom, I. Y.; Brozell, S. R.; Cerutti, D. S.; Cheatham, T. E., III; Cruzeiro, V. W. D.; Darden, T. A.; Duke, R. E.; Giambasu, G.; Gilson, M. K.; Gohlke, H.; Goetz, A. W.; Harris, R.; Izadi, S.; Izmailov, S. A.; Jin, C.; Kasavajhala, K.; Kaymak, M. C.; King, E.; Kovalenko, A.; Kurtzman, T.; Lee, T. S.; LeGrand, S.; Li, P.; Lin, C.; Liu, J.; Luchko, T.; Luo, R.; Machado, M.; Man, V.; Manathunga, M.; Merz, K. M.; Miao, Y.; Mikhailovskii, O.; Monard, G.; Nguyen, H.; O’Hearn, K. A.; Onufriev, A.; Pan, F.; Pantano, S.; Qi, R.; Rahnamoun, A.; Roe, D. R.; Roitberg, A.; Sagui, C.; Schott-Verdugo, S.; Shen, J.; Simmerling, C. L.; Skrynnikov, N. R.; Smith, J.; Swails, J.; Walker, R. C.; Wang, J.; Wei, H.; Wolf, R. M.; Wu, X.; Xue, Y.; York, D. M.; Zhao, S.; Kollman, P. A. *Amber 20*; University of California: San Francisco, CA, 2021.
- (41) Martínez, L.; Andrade, R.; Birgin, E. G.; Martínez, J. M. PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, *30* (13), 2157–2164. <https://doi.org/10.1002/jcc.21224>.
- (42) Ryckaert, J.-P.; Ciccotti, G.; Berendsen, H. J. C. Numerical Integration of the Cartesian Equations of Motion of a System with Constraints: Molecular Dynamics of n-Alkanes. *J. Comput. Phys.* **1977**, *23* (3), 327–341. [https://doi.org/10.1016/0021-9991\(77\)90098-5](https://doi.org/10.1016/0021-9991(77)90098-5).
- (43) Darden, T.; York, D.; Pedersen, L. Particle Mesh Ewald: An N·log(N) Method for Ewald Sums in Large Systems. *J. Chem. Phys.* **1993**, *98* (12), 10089–10092. <https://doi.org/10.1063/1.464397>.
- (44) 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* (8), 3684–3690. <https://doi.org/10.1063/1.448118>.
- (45) Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A. A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *J. Am. Chem. Soc.* **1995**, *117* (19), 5179–5197. <https://doi.org/10.1021/ja00124a002>.
- (46) Wang, J.; Wolf, R. M.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A.; Case, D. A. Development and Testing of a General Amber Force Field. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (9), 1157–1174. <https://doi.org/10.1002/jcc.20035>.
- (47) Siu, S. W. I.; Pluhackova, K.; Böckmann, R. A. Optimization of the OPLS-AA Force Field for Long Hydrocarbons. *J. Chem. Theory Comput.* **2012**, *8* (4), 1459–1470. <https://doi.org/10.1021/ct200908r>.
- (48) Meagher, K. L.; Redman, L. T.; Carlson, H. A. Development of Polyphosphate Parameters for Use with the AMBER Force Field. *Journal of Computational Chemistry* **2003**, *24* (9), 1016–1025. <https://doi.org/10.1002/jcc.10262>.
- (49) Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A. A Well-Behaved Electrostatic Potential Based Method Using Charge Restraints for Deriving Atomic Charges: The RESP

- Model. *J. Phys. Chem.* **1993**, *97* (40), 10269–10280.  
<https://doi.org/10.1021/j100142a004>.
- (50) Frisch; MJEa and Trucks; GW and Schlegel; H Bernhard and Scuseria; Gustavo E and Robb; Michael A and Cheeseman; James R and Scalmani; Giovanni and Barone; Vincenzo and Mennucci; Benedetta and Petersson; GAeA and others. Gaussian 09, Revision d. 01, Gaussian. *Inc.*, Wallingford CT. 2009.
- (51) Rehr, J. J.; Kas, J. J.; Vila, F. D.; Prange, M. P.; Jorissen, K. Parameter-Free Calculations of X-Ray Spectra with FEFF9. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12* (21), 5503.  
<https://doi.org/10.1039/b926434e>.
- (52) Keen, D. A. A Comparison of Various Commonly Used Correlation Functions for Describing Total Scattering. *J Appl Cryst* **2001**, *34* (2), 172–177.  
<https://doi.org/10.1107/S0021889800019993>.
- (53) Coste, A.; Poulesquen, A.; Diat, O.; Dufrêche, J.-F.; Duvail, M. Investigation of the Structure of Concentrated NaOH Aqueous Solutions by Combining Molecular Dynamics and Wide-Angle X-Ray Scattering. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123* (24), 5121–5130.  
<https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00495>.
- (54) Nash, K. L.; Madic, C.; Mathur, J. N.; Lacquement, J. Actinide Separation Science and Technology. In *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*; Morss, L. R., Edelstein, N. M., Fuger, J., Eds.; Springer Netherlands: Dordrecht, 2006; pp 2622–2798.  
[https://doi.org/10.1007/1-4020-3598-5\\_24](https://doi.org/10.1007/1-4020-3598-5_24).
- (55) Choppin, G. Actinide Speciation in the Environment. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2007**, *273* (3), 695–703. <https://doi.org/10.1007/s10967-007-0933-3>.
- (56) Silva, R. J.; Nitsche, H. Actinide Environmental Chemistry. *Radiochem. Acta.* **1995**, *70–71* (Supplement), 377–396. <https://doi.org/10.1524/ract.1995.7071.special-issue.377>.
- (57) Maher, K.; Bargar, J. R.; Brown, G. E. Environmental Speciation of Actinides. *Inorg. Chem.* **2013**, *52* (7), 3510–3532. <https://doi.org/10.1021/ic301686d>.
- (58) Jorgensen, W. L. Quantum and Statistical Mechanical Studies of Liquids. 10. Transferable Intermolecular Potential Functions for Water, Alcohols, and Ethers. Application to Liquid Water. *J. Am. Chem. Soc.* **1981**, *103* (2), 335–340.  
<https://doi.org/10.1021/ja00392a016>.
- (59) Stote, R. H.; Karplus, M. Zinc Binding in Proteins and Solution: A Simple but Accurate Nonbonded Representation. *Proteins.* **1995**, *23* (1), 12–31.  
<https://doi.org/10.1002/prot.340230104>.
- (60) Marcus, Y. Some Thermodynamic Data Concerning the Dioxouranium(VI) Ion and Its Compounds and Reactions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1975**, *37* (2), 493–501.  
[https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80362-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80362-9).
- (61) Cornehl, H. H.; Heinemann, C.; Marçalo, J.; Matos, A. P. de; Schwarz, H. The “Bare” Uranyl(2+) Ion, UO. *Angew. Chem. Int. Edit.* **1996**, *35* (8), 891–894.  
<https://doi.org/10.1002/anie.199608911>.



- (62) Gutowski, K. E.; Dixon, David. A. Predicting the Energy of the Water Exchange Reaction and Free Energy of Solvation for the Uranyl Ion in Aqueous Solution. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110* (28), 8840–8856. <https://doi.org/10.1021/jp061851h>.
- (63) Gibson, J. K.; Haire, R. G.; Santos, M.; Marçalo, J.; Pires de Matos, A. Oxidation Studies of Dipositive Actinide Ions,  $An^{2+}$  ( $An = Th, U, Np, Pu, Am$ ) in the Gas Phase: Synthesis and Characterization of the Isolated Uranyl, Neptunyl, and Plutonyl Ions  $UO_2^{2+}$  (g),  $NpO_2^{2+}$  (g), and  $PuO_2^{2+}$  (g). *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (12), 2768–2781. <https://doi.org/10.1021/jp0447340>.
- (64) Marcus, Y. *Ion Properties*; Marcel Decker Ed., CRC Press: New York, 1997.
- (65) Rai, N.; Tiwari, S. P.; Maginn, E. J. Force Field Development for Actinyl Ions via Quantum Mechanical Calculations: An Approach to Account for Many Body Solvation Effects. *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116* (35), 10885–10897. <https://doi.org/10.1021/jp3028275>.
- (66) Tissandier, M. D.; Cowen, K. A.; Feng, W. Y.; Gundlach, E.; Cohen, M. H.; Earhart, A. D.; Coe, J. V.; Tuttle, T. R. The Proton's Absolute Aqueous Enthalpy and Gibbs Free Energy of Solvation from Cluster-Ion Solvation Data. *J. Phys. Chem. A* **1998**, *102* (40), 7787–7794. <https://doi.org/10.1021/jp982638r>.
- (67) Halliwell, H. F.; Nyburg, S. C. Enthalpy of Hydration of the Proton. *T. Faraday. Soc.* **1963**, *59*, 1126–1140.
- (68) Moskaleva, L. V.; Krüger, S.; Spörl, A.; Rösch, N. Role of Solvation in the Reduction of the Uranyl Dication by Water: A Density Functional Study. *Inorg. Chem.* **2004**, *43* (13), 4080–4090. <https://doi.org/10.1021/ic035450h>.
- (69) Parmar, P.; Samuels, A.; Clark, A. E. Applications of Polarizable Continuum Models To Determine Accurate Solution-Phase Thermochemical Values Across a Broad Range of Cation Charge – The Case of U(III–VI). *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (1), 55–63. <https://doi.org/10.1021/ct500530q>.
- (70) Shamov, G. A.; Schreckenbach, G. Density Functional Studies of Actinyl Aquo Complexes Studied Using Small-Core Effective Core Potentials and a Scalar Four-Component Relativistic Method. *J. Phys. Chem. A* **2005**, *109* (48), 10961–10974. <https://doi.org/10.1021/jp053522f>.
- (71) Reich, T.; Geipel, G.; Funke, H.; Hennig, C.; Roßberg, A.; Bernhard, G. *XANES and EXAFS Measurements of Plutonium Hydrates*, Biannual report 1999/2000, Project-Group ESRF-Beamline (ROBL-CRG), FZR-322.; Dresden, 2001.
- (72) Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Shuh, D. K.; Edelstein, N. M.; Reich, T. Investigation of Aquo and Chloro Complexes of  $UO_2^{2+}$ ,  $NpO_2^{2+}$ ,  $Np^{4+}$ , and  $Pu^{3+}$  by X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy. *Inorg. Chem.* **1997**, *36* (21), 4676–4683. <https://doi.org/10.1021/ic970502m>.
- (73) Soderholm, L.; Skanthakumar, S.; Neufeind, J. Determination of Actinide Speciation in Solution Using High-Energy X-Ray Scattering. *Anal Bioanal Chem* **2005**, *383* (1), 48–55. <https://doi.org/10.1007/s00216-005-3322-1>.
- (74) Reich, T.; Bernhard, G.; Geipel, G.; Funke, H.; Hennig, C.; Roßberg, A.; Matz, W.; Schell, N.; Nitsche, H. The Rossendorf Beam Line ROBL – a Dedicated Experimental Station for

- XAFS Measurements of Actinides and Other Radionuclides. *Radiochem. Acta*. **2000**, *88* (9–11), 633–638. <https://doi.org/10.1524/ract.2000.88.9-11.633>.
- (75) Panak, P. J.; Booth, C. H.; Caulder, D. L.; Bucher, J. J.; Shuh, D. K.; Nitsche, H. X-Ray Absorption Fine Structure Spectroscopy of Plutonium Complexes with *Bacillus Sphaericus*. *Radiochem. Acta*. **2002**, *90* (6), 315–321. <https://doi.org/10.1524/ract.2002.90.6.315>.
- (76) Giandomenico, M. V. D.; Naour, C. L.; Simoni, E.; Guillaumont, D.; Moisy, P.; Hennig, C.; Conradson, S. D.; Auwer, C. D. Structure of Early Actinides(V) in Acidic Solutions. *Radiochimica Acta* **2009**, *97* (7), 347–353. <https://doi.org/10.1524/ract.2009.1620>.
- (77) Ikeda-Ohno, A.; Hennig, C.; Rossberg, A.; Funke, H.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Yaita, T. Electrochemical and Complexation Behavior of Neptunium in Aqueous Perchlorate and Nitrate Solutions. *Inorg. Chem.* **2008**, *47* (18), 8294–8305. <https://doi.org/10.1021/ic8009095>.
- (78) Combes, J. M.; Chisholm-Brause, C. J.; Brown Jr, G. E.; Parks, G. A.; Conradson, S. D.; Eller, P. G.; Triay, I. R.; Hobart, D. E.; Miejer, A. EXAFS Spectroscopic Study of Neptunium (V) Sorption at the Alpha-Iron Hydroxide Oxide (. Alpha.-FeOOH)/Water Interface. *Environmental Science & Technology* **1992**, *26* (2), 376–382.
- (79) Pérez-Conesa, S.; Torrico, F.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Marcos, E. S. A General Study of Actinyl Hydration by Molecular Dynamics Simulations Using **Ab Initio** Force Fields. *J. Chem. Phys.* **2019**, *150* (10), 104504. <https://doi.org/10.1063/1.5083216>.
- (80) Dalodière, E.; Virost, M.; Dumas, T.; Guillaumont, D.; Illy, M.-C.; Berthon, C.; Guerin, L.; Rossberg, A.; Venault, L.; Moisy, P.; I. Nikitenko, S. Structural and Magnetic Susceptibility Characterization of Pu( v ) Aqua Ion Using Sonochemistry as a Facile Synthesis Method. *Inorg. Chem. Front.* **2018**, *5* (1), 100–111. <https://doi.org/10.1039/C7QI00389G>.
- (81) Nguyen, T.-N.; Duvail, M.; Villard, A.; Molina, J. J.; Guilbaud, P.; Dufrêche, J.-F. Multi-Scale Modelling of Uranyl Chloride Solutions. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142* (2), 024501. <https://doi.org/10.1063/1.4905008>.
- (82) Besler, B. H.; Merz, K. M.; Kollman, P. A. Atomic Charges Derived from Semiempirical Methods. *Journal of Computational Chemistry* **1990**, *11* (4), 431–439. <https://doi.org/10.1002/jcc.540110404>.
- (83) Li, P.; Roberts, B. P.; Chakravorty, D. K.; Merz, K. M. Rational Design of Particle Mesh Ewald Compatible Lennard-Jones Parameters for +2 Metal Cations in Explicit Solvent. *J. Chem. Theory Comput.* **2013**, *9* (6), 2733–2748. <https://doi.org/10.1021/ct400146w>.
- (84) Gresh, N.; Claverie, P.; Pullman, A. Theoretical Studies of Molecular Conformation. Derivation of an Additive Procedure for the Computation of Intramolecular Interaction Energies. Comparison Withab Initio SCF Computations. *Theoret. Chim. Acta* **1984**, *66* (1), 1–20. <https://doi.org/10.1007/BF00577135>.
- (85) Tiraboschi, G.; Roques, B.-P.; Gresh, N. Joint Quantum Chemical and Polarizable Molecular Mechanics Investigation of Formate Complexes with Penta- and Hexahydrated Zn<sup>2+</sup>: Comparison between Energetics of Model Bidentate, Monodentate, and through-Water Zn<sup>2+</sup> Binding Modes and Evaluation of Nonadditivity

- Effects. *J. Comput. Chem.* **1999**, *20* (13), 1379–1390.  
[https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1096-987X\(199910\)20:13<1379::AID-JCC5>3.0.CO;2-0](https://doi.org/10.1002/(SICI)1096-987X(199910)20:13<1379::AID-JCC5>3.0.CO;2-0).
- (86) Tiraboschi, G.; Gresh, N.; Giessner-Prettre, C.; Pedersen, L. G.; Deerfield, D. W. Parallel Ab Initio and Molecular Mechanics Investigation of Polycoordinated Zn(II) Complexes with Model Hard and Soft Ligands: Variations of Binding Energy and of Its Components with Number and Charges of Ligands. *J. Comput. Chem.* **2000**, *21* (12), 1011–1039.  
[https://doi.org/10.1002/1096-987X\(200009\)21:12<1011::AID-JCC1>3.0.CO;2-B](https://doi.org/10.1002/1096-987X(200009)21:12<1011::AID-JCC1>3.0.CO;2-B).
- (87) de Courcy, B.; Piquemal, J.-P.; Gresh, N. Energy Analysis of Zn Polycoordination in a Metalloprotein Environment and of the Role of a Neighboring Aromatic Residue. What Is the Impact of Polarization? *J. Chem. Theory Comput.* **2008**, *4* (10), 1659–1668.  
<https://doi.org/10.1021/ct800200j>.
- (88) Pang, Y.-P. Successful Molecular Dynamics Simulation of Two Zinc Complexes Bridged by a Hydroxide in Phosphotriesterase Using the Cationic Dummy Atom Method. *Proteins*. **2001**, *45* (3), 183–189. <https://doi.org/10.1002/prot.1138>.
- (89) Chillemi, G.; D'Angelo, P.; Pavel, N. V.; Sanna, N.; Barone, V. Development and Validation of an Integrated Computational Approach for the Study of Ionic Species in Solution by Means of Effective Two-Body Potentials. The Case of Zn<sup>2+</sup>, Ni<sup>2+</sup>, and Co<sup>2+</sup> in Aqueous Solutions. *J. Am. Chem. Soc.* **2002**, *124* (9), 1968–1976.  
<https://doi.org/10.1021/ja015686p>.
- (90) Sakharov, D. V.; Lim, C. Zn Protein Simulations Including Charge Transfer and Local Polarization Effects. *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127* (13), 4921–4929.  
<https://doi.org/10.1021/ja0429115>.
- (91) Patel, S.; Mackerell, A. D.; Brooks, C. L. CHARMM fluctuating charge force field for proteins: II Protein/solvent properties from molecular dynamics simulations using a nonadditive electrostatic model. *J. Comput. Chem.* **2004**, *25* (12), 1504–1514.  
<https://doi.org/10.1002/jcc.20077>.
- (92) Cieplak, P.; Dupradeau, F.-Y.; Duan, Y.; Wang, J. Polarization Effects in Molecular Mechanical Force Fields. *J. Phys.: Condens. Matter* **2009**, *21* (33), 333102.  
<https://doi.org/10.1088/0953-8984/21/33/333102>.
- (93) Li, P.; Song, L. F.; Merz, K. M. Parameterization of Highly Charged Metal Ions Using the 12-6-4 LJ-Type Nonbonded Model in Explicit Water. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (3), 883–895. <https://doi.org/10.1021/jp505875v>.
- (94) Li, P.; Song, L. F.; Merz, K. M. Systematic Parameterization of Monovalent Ions Employing the Nonbonded Model. *J. Chem. Theory Comput.* **2015**, *11* (4), 1645–1657.  
<https://doi.org/10.1021/ct500918t>.
- (95) Li, Z.; Song, L. F.; Li, P.; Merz, K. M. Systematic Parametrization of Divalent Metal Ions for the OPC3, OPC, TIP3P-FB, and TIP4P-FB Water Models. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16* (7), 4429–4442. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00194>.
- (96) Li, Z.; Song, L. F.; Li, P.; Merz, K. M. Parametrization of Trivalent and Tetravalent Metal Ions for the OPC3, OPC, TIP3P-FB, and TIP4P-FB Water Models. *J. Chem. Theory Comput.* **2021**, *17* (4), 2342–2354. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c01320>.

- 
- (97) Sengupta, A.; Li, Z.; Song, L. F.; Li, P.; Merz, K. M. Parameterization of Monovalent Ions for the OPC3, OPC, TIP3P-FB, and TIP4P-FB Water Models. *J. Chem. Inf. Model.* **2021**, *61* (2), 869–880. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c01390>.
- (98) Sirohiwal, A.; Neese, F.; Pantazis, D. A. Protein Matrix Control of Reaction Center Excitation in Photosystem II. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (42), 18174–18190. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c08526>.
- (99) Song, L. F.; Sengupta, A.; Merz, K. M. Thermodynamics of Transition Metal Ion Binding to Proteins. *J. Am. Chem. Soc.* **2020**, *142* (13), 6365–6374. <https://doi.org/10.1021/jacs.0c01329>.
- (100) Egli, M.; Lybrand, T. P. Enhanced Dispersion and Polarization Interactions Achieved through Dithiophosphate Group Incorporation Yield a Dramatic Binding Affinity Increase for an RNA Aptamer–Thrombin Complex. *J. Am. Chem. Soc.* **2019**, *141* (10), 4445–4452. <https://doi.org/10.1021/jacs.9b00104>.
- (101) Panteva, M. T.; Giambaşu, G. M.; York, D. M. Comparison of Structural, Thermodynamic, Kinetic and Mass Transport Properties of Mg<sup>2+</sup> Ion Models Commonly Used in Biomolecular Simulations. *J. Comput. Chem.* **2015**, *36* (13), 970–982. <https://doi.org/10.1002/jcc.23881>.
- (102) Panteva, M. T.; Giambaşu, G. M.; York, D. M. Force Field for Mg<sup>2+</sup>, Mn<sup>2+</sup>, Zn<sup>2+</sup>, and Cd<sup>2+</sup> Ions That Have Balanced Interactions with Nucleic Acids. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (50), 15460–15470. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10423>.
- (103) Turupcu, A.; Tirado-Rives, J.; Jorgensen, W. L. Explicit Representation of Cation– $\pi$  Interactions in Force Fields with 1/R<sup>4</sup> Nonbonded Terms. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16* (11), 7184–7194. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00847>.
- (104) Kerisit, S.; Liu, C. Molecular Dynamics Simulations of Uranyl and Uranyl Carbonate Adsorption at Aluminosilicate Surfaces. *Environ. Sci. Technol.* **2014**, *48* (7), 3899–3907. <https://doi.org/10.1021/es405387c>.
- (105) Kerisit, S.; Liu, C. Molecular Simulation of the Diffusion of Uranyl Carbonate Species in Aqueous Solution. *Geochimica et Cosmochimica Acta* **2010**, *74* (17), 4937–4952. <https://doi.org/10.1016/j.gca.2010.06.007>.
- (106) Clark, D. L.; Ekberg, S. A.; Janecky, D. R.; Neu, M. P.; Palmer, P. D.; Tait, C. D.; Conradson, S. D.; Hess, N. J. A Multi-Method Approach to Actinide Speciation Applied to Pentavalent Neptunium Carbonate Complexation. *New Journal of Chemistry* **1996**, *20*.
- (107) Clark, D. L.; Conradson, S. D.; Ekberg, S. A.; Hess, N. J.; Neu, M. P.; Palmer, P. D.; Runde, W.; Tait, C. D. EXAFS Studies of Pentavalent Neptunium Carbonate Complexes. Structural Elucidation of the Principal Constituents of Neptunium in Groundwater Environments. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118* (8), 2089–2090. <https://doi.org/10.1021/ja9516423>.
- (108) Wu, W.; Priest, C.; Zhou, J.; Peng, C.; Liu, H.; Jiang, D. Solvation of the Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Complex in Seawater from Classical Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (29), 7227–7233. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.6b05452>.
-

- (109) Tirler, A. O.; Hofer, T. S. The Structural Influence of Ca<sup>2+</sup> Counter-Ions on Uranyl(VI) Tricarbonate in Aqueous Solution. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (12), 4983–4988. <https://doi.org/10.1039/C5DT04718H>.
- (110) Doudou, S.; Arumugam, K.; Vaughan, D. J.; Livens, F. R.; Burton, N. A. Investigation of Ligand Exchange Reactions in Aqueous Uranyl Carbonate Complexes Using Computational Approaches. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, 13 (23), 11402–11411. <https://doi.org/10.1039/C1CP20617F>.
- (111) Priest, C.; Tian, Z.; Jiang, D. First-Principles Molecular Dynamics Simulation of the Ca<sub>2</sub>UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub> Complex in Water. *Dalton Trans.* **2016**, 45 (24), 9812–9819. <https://doi.org/10.1039/C5DT04576B>.
- (112) Allen, P. G.; Bucher, J. J.; Clark, D. L.; Edelstein, N. M.; Ekberg, S. A.; Gohdes, J. W.; Hudson, E. A.; Kaltsoyannis, N.; Lukens, W. W.; Neu, M. P.; Palmer, P. D.; Reich, T.; Shuh, D. K.; Tait, C. D.; Zwick, B. D. Multinuclear NMR, Raman, EXAFS, and X-Ray Diffraction Studies of Uranyl Carbonate Complexes in near-Neutral Aqueous Solution. X-Ray Structure of [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sub>6</sub>[(UO<sub>2</sub>)<sub>3</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>6</sub>].Cn.tdot.6.5H<sub>2</sub>O. *Inorg. Chem.* **1995**, 34 (19), 4797–4807. <https://doi.org/10.1021/ic00123a013>.
- (113) Clark, D. L. The Chemical Complexities of Plutonium. *Los Alamos Science* **2000**, 26, 364–381.
- (114) Conradson, S. D.; Abney, K. D.; Begg, B. D.; Brady, E. D.; Clark, D. L.; den Auwer, C.; Ding, M.; Dorhout, P. K.; Espinosa-Faller, F. J.; Gordon, P. L.; Haire, R. G.; Hess, N. J.; Hess, R. F.; Keogh, D. W.; Lander, G. H.; Lupinetti, A. J.; Morales, L. A.; Neu, M. P.; Palmer, P. D.; Paviet-Hartmann, P.; Reilly, S. D.; Runde, W. H.; Tait, C. D.; Veirs, D. K.; Wastin, F. Higher Order Speciation Effects on Plutonium L<sub>3</sub> X-Ray Absorption Near Edge Spectra. *Inorg. Chem.* **2004**, 43 (1), 116–131. <https://doi.org/10.1021/ic0346477>.
- (115) Ikeda, A.; Hennig, C.; Tsushima, S.; Takao, K.; Ikeda, Y.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G. Comparative Study of Uranyl(VI) and -(V) Carbonato Complexes in an Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2007**, 46 (10), 4212–4219. <https://doi.org/10.1021/ic070051y>.
- (116) Ikeda-Ohno, A.; Tsushima, S.; Takao, K.; Rossberg, A.; Funke, H.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Yaita, T.; Hennig, C. Neptunium Carbonato Complexes in Aqueous Solution: An Electrochemical, Spectroscopic, and Quantum Chemical Study. *Inorg. Chem.* **2009**, 48 (24), 11779–11787. <https://doi.org/10.1021/ic901838r>.
- (117) Marchenko, A.; Truflandier, L. A.; Autschbach, J. Uranyl Carbonate Complexes in Aqueous Solution and Their Ligand NMR Chemical Shifts and <sup>17</sup>O Quadrupolar Relaxation Studied by Ab Initio Molecular Dynamics. *Inorg. Chem.* **2017**, 56 (13), 7384–7396. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.7b00396>.
- (118) Docrat, T. I.; Mosselmans, J. F. W.; Charnock, J. M.; Whiteley, M. W.; Collison, D.; Livens, F. R.; Jones, C.; Edmiston, M. J. X-Ray Absorption Spectroscopy of Tricarbonatodioxouranate(V), [UO<sub>2</sub>(CO<sub>3</sub>)<sub>3</sub>]<sup>5-</sup>, in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **1999**, 38 (8), 1879–1882. <https://doi.org/10.1021/ic9814423>.
- (119) Lee, T.-S.; Cerutti, D. S.; Mermelstein, D.; Lin, C.; LeGrand, S.; Giese, T. J.; Roitberg, A.; Case, D. A.; Walker, R. C.; York, D. M. GPU-Accelerated Molecular Dynamics and Free Energy Methods in Amber18: Performance Enhancements and New Features. *J. Chem. Inf. Model.* **2018**, 58 (10), 2043–2050. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.8b00462>.

- (120) Tsai, H.-C.; Tao, Y.; Lee, T.-S.; Merz, K. M.; York, D. M. Validation of Free Energy Methods in AMBER. *J. Chem. Inf. Model.* **2020**, *60* (11), 5296–5300. <https://doi.org/10.1021/acs.jcim.0c00285>.
- (121) Lee, T.-S.; Lin, Z.; Allen, B. K.; Lin, C.; Radak, B. K.; Tao, Y.; Tsai, H.-C.; Sherman, W.; York, D. M. Improved Alchemical Free Energy Calculations with Optimized Smoothstep Softcore Potentials. *J. Chem. Theory Comput.* **2020**, *16* (9), 5512–5525. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00237>.
- (122) Israelachvili, J. N. 4 - Interactions Involving Polar Molecules. In *Intermolecular and Surface Forces*, Third Ed.; Academic Press: San Diego, 2011; p 71–90.
- (123) Zurita, C.; Tsushima, S.; Bresson, C.; Garcia Cortes, M.; Solari, P. L.; Jeanson, A.; Creff, G.; Den Auwer, C. How Does Iron Storage Protein Ferritin Interact with Plutonium (and Thorium)? *Chem-Eur. J.* **2021**, *27* (7), 2393–2401. <https://doi.org/10.1002/chem.202003653>.
- (124) Parmar, P.; Peterson, K. A.; Clark, A. E. Static Electric Dipole Polarizabilities of  $An^{5+/6+}$  and  $AnO^{2+/2+}$  ( $An = U, Np,$  and  $Pu$ ) Ions. *J. Chem. Phys.* **2014**, *141* (23), 234304. <https://doi.org/10.1063/1.4903792>.
- (125) Berendsen, H. J. C.; Grigera, J. R.; Straatsma, T. P. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.* **1987**, *91* (24), 6269–6271. <https://doi.org/10.1021/j100308a038>.
- (126) Izadi, S.; Onufriev, A. V. Accuracy Limit of Rigid 3-Point Water Models. *J. Chem. Phys.* **2016**, *145* (7), 074501. <https://doi.org/10.1063/1.4960175>.
- (127) Horn, H. W.; Swope, W. C.; Pitner, J. W.; Madura, J. D.; Dick, T. J.; Hura, G. L.; Head-Gordon, T. Development of an Improved Four-Site Water Model for Biomolecular Simulations: TIP4P-Ew. *J. Chem. Phys.* **2004**, *120* (20), 9665–9678. <https://doi.org/10.1063/1.1683075>.
- (128) Atta-Fynn, R.; Johnson, D. F.; Bylaska, E. J.; Ilton, E. S.; Schenter, G. K.; de Jong, W. A. Structure and Hydrolysis of the U(IV), U(V), and U(VI) Aqua Ions from Ab Initio Molecular Simulations. *Inorg. Chem.* **2012**, *51* (5), 3016–3024. <https://doi.org/10.1021/ic202338z>.
- (129) Li, P. Bridging the 12-6-4 Model and the Fluctuating Charge Model. *Front Chem* **2021**, *9*, 721960. <https://doi.org/10.3389/fchem.2021.721960>.
- (130) Mark, P.; Nilsson, L. Structure and Dynamics of the TIP3P, SPC, and SPC/E Water Models at 298 K. *J. Phys. Chem. A* **2001**, *105* (43), 9954–9960. <https://doi.org/10.1021/jp003020w>.
- (131) Martelli, F.; Jeanvoine, Y.; Vercouter, T.; Beuchat, C.; Vuilleumier, R.; Spezia, R. Hydration Properties of Lanthanoid(III) Carbonate Complexes in Liquid Water Determined by Polarizable Molecular Dynamics Simulations. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2014**, *16* (8), 3693–3705. <https://doi.org/10.1039/C3CP54001D>.
- (132) Miller, K. J. Additivity Methods in Molecular Polarizability. *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112* (23), 8533–8542.
- (133) Eisenberg, D.; Kauzmann, W. *The Structure and Properties of Water*. University Press, Oxford, UK 1969.

- (134) Gagliardi, L.; Grenthe, I.; Roos, B. O. A Theoretical Study of the Structure of Tricarbonatodioxouranate. *Inorg. Chem.* **2001**, *40* (13), 2976–2978. <https://doi.org/10.1021/ic001355m>.
- (135) Gagliardi, L.; Roos, B. O. Coordination of the Neptunyl Ion with Carbonate Ions and Water: A Theoretical Study. *Inorg. Chem.* **2002**, *41* (5), 1315–1319. <https://doi.org/10.1021/ic011076e>.
- (136) Tirler, A. O.; Hofer, T. S. Structure and Dynamics of the Uranyl Tricarbonate Complex in Aqueous Solution: Insights from Quantum Mechanical Charge Field Molecular Dynamics. *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118* (45), 12938–12951. <https://doi.org/10.1021/jp503171g>.
- (137) Li, P.; Merz, K. M. Metal Ion Modeling Using Classical Mechanics. *Chem. Rev.* **2017**, *117* (3), 1564–1686. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.6b00440>.
- (138) Pérez-Conesa, S.; Martínez, J. M.; Pappalardo, R. R.; Marcos, E. S. Combining EXAFS and Computer Simulations to Refine the Structural Description of Actinyls in Water. *Molecules* **2020**, *25* (22), 5250. <https://doi.org/10.3390/molecules25225250>.
- (139) Hennig, C.; Schmeide, K.; Brendler, V.; Moll, H.; Tsushima, S.; Scheinost, A. C. EXAFS Investigation of U(VI), U(IV), and Th(IV) Sulfate Complexes in Aqueous Solution. *Inorg. Chem.* **2007**, *46* (15), 5882–5892. <https://doi.org/10.1021/ic0619759>.
- (140) Jungwirth, P.; Curtis, J. E.; Tobias, D. J. Polarizability and Aqueous Solvation of the Sulfate Dianion. *Chemical Physics Letters* **2003**, *367* (5), 704–710. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(02\)01782-7](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(02)01782-7).
- (141) Duvail, M.; Villard, A.; Nguyen, T.-N.; Dufrêche, J.-F. Thermodynamics of Associated Electrolytes in Water: Molecular Dynamics Simulations of Sulfate Solutions. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (34), 11184–11195. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03088>.
- (142) Joung, I. S.; Cheatham, T. E. Determination of Alkali and Halide Monovalent Ion Parameters for Use in Explicitly Solvated Biomolecular Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2008**, *112* (30), 9020–9041. <https://doi.org/10.1021/jp8001614>.
- (143) Lambrecht, D. S.; Clark, G. N. I.; Head-Gordon, T.; Head-Gordon, M. Exploring the Rich Energy Landscape of Sulfate–Water Clusters  $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_N$ ,  $N=3-7$ : An Electronic Structure Approach. *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115* (41), 11438–11454. <https://doi.org/10.1021/jp206064n>.
- (144) Thunay, F.; Hassan, A. A.; Cooper, R. J.; Williams, E. R.; Clavaguéra, C.; Ohanessian, G. Hydration of the Sulfate Dianion in Size-Selected Water Clusters: From  $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_9$  to  $\text{SO}_4^{2-}(\text{H}_2\text{O})_{13}$ . *International Journal of Mass Spectrometry* **2017**, *418*, 15–23. <https://doi.org/10.1016/j.ijms.2017.01.005>.
- (145) Vchirawongkwin, V.; Rode, B. M.; Persson, I. 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* **2007**, *111* (16), 4150–4155. <https://doi.org/10.1021/jp0702402>.
- (146) Cannon, W. R.; Pettitt, B. M.; McCammon, J. A. Sulfate Anion in Water: Model Structural, Thermodynamic, and Dynamic Properties. *The Journal of Physical Chemistry* **1994**, *98* (24), 6225–6230.

- (147) Williams, C. D.; Burton, N. A.; Travis, K. P.; Harding, J. H. The Development of a Classical Force Field To Determine the Selectivity of an Aqueous Fe<sup>3+</sup>–EDA Complex for TcO<sub>4</sub><sup>-</sup> and SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>. *J. Chem. Theory Comput.* **2014**, *10* (8), 3345–3353. <https://doi.org/10.1021/ct500198c>.
- (148) Minofar, B.; Vacha, R.; Wahab, A.; Mahiuddin, S.; Kunz, W.; Jungwirth, P. Propensity for the Air/Water Interface and Ion Pairing in Magnesium Acetate vs Magnesium Nitrate Solutions: Molecular Dynamics Simulations and Surface Tension Measurements. *The Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110* (32), 15939–15944.
- (149) Ikeda-Ohno, A.; Hennig, C.; Tsushima, S.; Scheinost, A. C.; Bernhard, G.; Yaita, T. Speciation and Structural Study of U(IV) and -(VI) in Perchloric and Nitric Acid Solutions. *Inorg. Chem.* **2009**, *48* (15), 7201–7210. <https://doi.org/10.1021/ic9004467>.
- (150) Newcomb, K.; Tiwari, S. P.; Rai, N.; Maginn, E. J. A Molecular Dynamics Investigation of Actinyl–Ligand Speciation in Aqueous Solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *20* (23), 15753–15763. <https://doi.org/10.1039/C8CP01944D>.
- (151) Atanassova, M.; Kurteva, V.; Dukov, I. The Interaction of Extractants during Synergistic Solvent Extraction of Metals. Is It an Important Reaction? *RSC Adv.* **2016**, *6* (84), 81250–81265. <https://doi.org/10.1039/C6RA18478B>.
- (152) Rey, J.; Bley, M.; Dufrêche, J.-F.; Gourdin, S.; Pellet-Rostaing, S.; Zemb, T.; Dourdain, S. Thermodynamic Description of Synergy in Solvent Extraction: II Thermodynamic Balance of Driving Forces Implied in Synergistic Extraction. *Langmuir* **2017**, *33* (46), 13168–13179. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.7b02068>.
- (153) Hurst, F. J.; Crouse, D. J.; Brown, K. B. Recovery of Uranium from Wet-Process Phosphoric Acid. 7.
- (154) Dyrssen, D.; Kuca, L. The Extraction of Uranium (VI) with DBP in the Presence of TBP. The Synergic Effect: Substitution or Addition. *Acta chem. scand* **1960**, *14* (9), 1945–1956.
- (155) Atanassova, M.; Kurteva, V. Synergism as a Phenomenon in Solvent Extraction of 4f-Elements with Calixarenes. *RSC Adv.* **2016**, *6* (14), 11303–11324. <https://doi.org/10.1039/C5RA22306G>.
- (156) Xie, F.; Zhang, T. A.; Dreisinger, D.; Doyle, F. A Critical Review on Solvent Extraction of Rare Earths from Aqueous Solutions. *Minerals Engineering* **2014**, *56*, 10–28. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2013.10.021>.
- (157) Turgis, R.; Leydier, A.; Arrachart, G.; Burdet, F.; Dourdain, S.; Bernier, G.; Miguiriditchian, M.; Pellet-Rostaing, S. Uranium Extraction from Phosphoric Acid Using Bifunctional Amido-Phosphonic Acid Ligands. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2014**, *32* (5), 478–491. <https://doi.org/10.1080/07366299.2014.898435>.
- (158) Leydier, A.; Arrachart, G.; Turgis, R.; Bernier, G.; Marie, C.; Miguiriditchian, M.; Pellet-Rostaing, S. Recovery of Uranium (VI) from Concentrated Phosphoric Acid Using Bifunctional Reagents. *Hydrometallurgy* **2017**, *171*, 262–266. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2017.05.008>.
- (159) Miguiriditchian, M.; Bernier, G.; Pacary, V.; Balaguer, C.; Sorel, C.; Berlemont, R.; Fries, B.; Bertrand, M.; Camès, B.; Leydier, A.; Turgis, R.; Arrachart, G.; Pellet-Rostaing, S.;



- Mokhtari, H. Development of a New Solvent Extraction Process Based on Butyl-1-[N,N-Bis(2-Ethylhexyl)Carbamoyl]Nonyl Phosphonic Acid for the Selective Recovery of Uranium(VI) from Phosphoric Acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2016**, *34* (3), 274–289. <https://doi.org/10.1080/07366299.2016.1169147>.
- (160) Pecheur, O.; Dourdain, S.; Guillaumont, D.; Rey, J.; Guilbaud, P.; Berthon, L.; Charbonnel, M. C.; Pellet-Rostaing, S.; Testard, F. Synergism in a HDEHP/TOPO Liquid–Liquid Extraction System: An Intrinsic Ligands Property? *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120* (10), 2814–2823. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b11693>.
- (161) Beltrami, D.; Mercier-Bion, F.; Cote, G.; Mokhtari, H.; Courtaud, B.; Simoni, E.; Chagnes, A. Investigation of the Speciation of Uranium(VI) in Concentrated Phosphoric Acid and in Synergistic Extraction Systems by Time-Resolved Laser-Induced Fluorescence Spectroscopy (TRLFS). *Journal of Molecular Liquids* **2014**, *190*, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2013.10.013>.
- (162) Wilson, A. M.; Bailey, P. J.; Tasker, P. A.; Turkington, J. R.; Grant, R. A.; Love, J. B. Solvent Extraction: The Coordination Chemistry behind Extractive Metallurgy. *Chem. Soc. Rev.* **2013**, *43* (1), 123–134. <https://doi.org/10.1039/C3CS60275C>.
- (163) Bourgeois, D.; El Maangar, A.; Dourdain, S. Importance of Weak Interactions in the Formulation of Organic Phases for Efficient Liquid/Liquid Extraction of Metals. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2020**, *46*, 36–51. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2020.03.004>.
- (164) Chowdhury, A. U.; Lin, L.; Doughty, B. Hydrogen-Bond-Driven Chemical Separations: Elucidating the Interfacial Steps of Self-Assembly in Solvent Extraction. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2020**, *12* (28), 32119–32130. <https://doi.org/10.1021/acsami.0c06176>.
- (165) Bapat, D. U.; Dalvi, V. H. Molecular Insights into Water Clusters Formed in Tributylphosphate–Di-(2-Ethylhexyl)Phosphoric Acid Extractant Systems from Experiments and Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2019**, *123* (7), 1618–1635. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b10831>.
- (166) Moreno Martinez, D.; Acher, E.; Vatin, M.; Dourdain, S.; Guillaumont, D.; Guilbaud, P. Aggregation of Bifunctional Extractants Used for Uranium(VI) Separation. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125* (38), 10759–10771. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03529>.
- (167) Chiarizia, R.; Briand, A.; Jensen, M. P.; Thiyagarajan, P. Sans Study of Reverse Micelles Formed upon the Extraction of Inorganic Acids by TBP in N-Octane. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2008**, *26* (4), 333–359. <https://doi.org/10.1080/07366290802182394>.
- (168) Ellis, R. J.; Meridiano, Y.; Chiarizia, R.; Berthon, L.; Muller, J.; Couston, L.; Antonio, M. R. Periodic Behavior of Lanthanide Coordination within Reverse Micelles. *Chemistry – A European Journal* **2013**, *19* (8), 2663–2675. <https://doi.org/10.1002/chem.201202880>.
- (169) Qiao, B.; Demars, T.; Olvera de la Cruz, M.; Ellis, R. J. How Hydrogen Bonds Affect the Growth of Reverse Micelles around Coordinating Metal Ions. *J. Phys. Chem. Lett.* **2014**, *5* (8), 1440–1444. <https://doi.org/10.1021/jz500495p>.
- (170) Guilbaud, P.; Zemb, T. Depletion of Water-in-Oil Aggregates from Poor Solvents: Transition from Weak Aggregates towards Reverse Micelles. *Current Opinion in Colloid & Interface Science* **2015**, *20* (1), 71–77. <https://doi.org/10.1016/j.cocis.2014.11.011>.

- 
- (171) Osseo-Asare, K. Aggregation, Reversed Micelles, and Microemulsions in Liquid-Liquid Extraction: The Tri-n-Butyl Phosphatediluent-Water-Electrolyte System. *Advances in Colloid and Interface Science* **1991**, *37* (1), 123–173. [https://doi.org/10.1016/0001-8686\(91\)80041-H](https://doi.org/10.1016/0001-8686(91)80041-H).
- (172) Olesen, N. E.; Holm, R.; Westh, P. Determination of the Aggregation Number for Micelles by Isothermal Titration Calorimetry. *Thermochimica Acta* **2014**, *588*, 28–37. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2014.04.028>.
- (173) Ueda, M.; Schelly, Z. A. Mean Aggregation Number and Water Vapor Pressure of AOT Reverse Micellar Systems Determined by Controlled Partial Pressure-Vapor Pressure Osmometry (CPP-VPO). *Langmuir* **1988**, *4* (3), 653–655. <https://doi.org/10.1021/la00081a026>.
- (174) Kotlarchyk, M.; Huang, J. S.; Chen, S. H. Structure of AOT Reversed Micelles Determined by Small-Angle Neutron Scattering. *J. Phys. Chem.* **1985**, *89* (20), 4382–4386. <https://doi.org/10.1021/j100266a046>.
- (175) Wilfong, W. C.; Ji, T.; Duan, Y.; Shi, F.; Wang, Q.; Gray, M. L. Critical Review of Functionalized Silica Sorbent Strategies for Selective Extraction of Rare Earth Elements from Acid Mine Drainage. *Journal of Hazardous Materials* **2022**, *424*, 127625. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2021.127625>.
- (176) Deng, Y.; Cai, Y.; Sun, Z.; Liu, J.; Liu, C.; Wei, J.; Li, W.; Liu, C.; Wang, Y.; Zhao, D. Multifunctional Mesoporous Composite Microspheres with Well-Designed Nanostructure: A Highly Integrated Catalyst System. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132* (24), 8466–8473. <https://doi.org/10.1021/ja1025744>.
- (177) Joo, S. H.; Park, J. Y.; Tsung, C.-K.; Yamada, Y.; Yang, P.; Somorjai, G. A. Thermally Stable Pt/Mesoporous Silica Core–Shell Nanocatalysts for High-Temperature Reactions. *Nature Mater* **2009**, *8* (2), 126–131. <https://doi.org/10.1038/nmat2329>.
- (178) Ghosh Chaudhuri, R.; Paria, S. Core/Shell Nanoparticles: Classes, Properties, Synthesis Mechanisms, Characterization, and Applications. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (4), 2373–2433. <https://doi.org/10.1021/cr100449n>.
- (179) Burke, A. M.; Hanrahan, J. P.; Healy, D. A.; Sodeau, J. R.; Holmes, J. D.; Morris, M. A. Large Pore Bi-Functionalised Mesoporous Silica for Metal Ion Pollution Treatment. *Journal of Hazardous Materials* **2009**, *164* (1), 229–234. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.07.146>.
- (180) Mahmoud, M. E.; Soliman, E. M. Silica-Immobilized Formylsalicylic Acid as a Selective Phase for the Extraction of Iron(III). *Talanta* **1997**, *44* (1), 15–22. [https://doi.org/10.1016/S0039-9140\(96\)01960-1](https://doi.org/10.1016/S0039-9140(96)01960-1).
- (181) Del Rosal, I.; Gerber, I. C.; Poteau, R.; Maron, L. Grafting of Lanthanide Complexes on Silica Surfaces: A Theoretical Investigation. *J. Phys. Chem. A* **2010**, *114* (21), 6322–6330. <https://doi.org/10.1021/jp101495n>.
- (182) Jang, E.-H.; Pack, S. P.; Kim, I.; Chung, S. A Systematic Study of Hexavalent Chromium Adsorption and Removal from Aqueous Environments Using Chemically Functionalized Amorphous and Mesoporous Silica Nanoparticles. *Sci Rep* **2020**, *10* (1), 5558. <https://doi.org/10.1038/s41598-020-61505-1>.
-

- (183) Puanggam, M.; Unob, F. Preparation and Use of Chemically Modified MCM-41 and Silica Gel as Selective Adsorbents for Hg(II) Ions. *Journal of Hazardous Materials* **2008**, *154* (1), 578–587. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.090>.
- (184) Delchet, C.; Tokarev, A.; Dumail, X.; Toquer, G.; Barré, Y.; Guari, Y.; Guerin, C.; Larionova, J.; Grandjean, A. Extraction of Radioactive Cesium Using Innovative Functionalized Porous Materials. *RSC Advances* **2012**, *2* (13), 5707–5716. <https://doi.org/10.1039/C2RA00012A>.
- (185) Fang, G.-Z.; Tan, J.; Yan, X.-P. An Ion-Imprinted Functionalized Silica Gel Sorbent Prepared by a Surface Imprinting Technique Combined with a Sol–Gel Process for Selective Solid-Phase Extraction of Cadmium(II). *Anal. Chem.* **2005**, *77* (6), 1734–1739. <https://doi.org/10.1021/ac048570v>.
- (186) Song, Y.; Du, Y.; Lv, D.; Ye, G.; Wang, J. Macrocyclic Receptors Immobilized to Monodisperse Porous Polymer Particles by Chemical Grafting and Physical Impregnation for Strontium Capture: A Comparative Study. *Journal of Hazardous Materials* **2014**, *274*, 221–228. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.04.010>.
- (187) Rao, N.; Wang, M.; Shang, Z.; Hou, Y.; Fan, G.; Li, J. CO<sub>2</sub> Adsorption by Amine-Functionalized MCM-41: A Comparison between Impregnation and Grafting Modification Methods. *Energy Fuels* **2018**, *32* (1), 670–677. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.7b02906>.
- (188) Cecilia, J. A.; Vilarrosa-García, E.; García-Sancho, C.; Saboya, R. M. A.; Azevedo, D. C. S.; Cavalcante, C. L.; Rodríguez-Castellón, E. Functionalization of Hollow Silica Microspheres by Impregnation or Grafted of Amine Groups for the CO<sub>2</sub> Capture. *International Journal of Greenhouse Gas Control* **2016**, *52*, 344–356. <https://doi.org/10.1016/j.ijggc.2016.07.018>.
- (189) Cortina, J. L.; Warshawsky, A. Developments in Solid-Liquid Extraction by Solvent-Impregnated Resins. *Ion exchange and solvent extraction* **2021**, 195–293.
- (190) Evans, J. D.; Fraux, G.; Gaillac, R.; Kohen, D.; Trouselet, F.; Vanson, J.-M.; Coudert, F.-X. Computational Chemistry Methods for Nanoporous Materials. *Chem. Mater.* **2017**, *29* (1), 199–212. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b02994>.
- (191) Fraux, G.; Coudert, F.-X. Recent Advances in the Computational Chemistry of Soft Porous Crystals. *Chemical Communications* **2017**, *53* (53), 7211–7221. <https://doi.org/10.1039/C7CC03306K>.
- (192) D. Evans, J.; E. Jelfs, K.; M. Day, G.; J. Doonan, C. Application of Computational Methods to the Design and Characterisation of Porous Molecular Materials. *Chemical Society Reviews* **2017**, *46* (11), 3286–3301. <https://doi.org/10.1039/C7CS00084G>.
- (193) Car, R.; Parrinello, M. Structural, Dynamical, and Electronic Properties of Amorphous Silicon: An Ab Initio Molecular-Dynamics Study. *Phys. Rev. Lett.* **1988**, *60* (3), 204–207. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.60.204>.
- (194) Iarlori, S.; Ceresoli, D.; Bernasconi, M.; Donadio, D.; Parrinello, M. Dehydroxylation and Silanization of the Surfaces of  $\beta$ -Cristobalite Silica: An Ab Initio Simulation. *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105* (33), 8007–8013. <https://doi.org/10.1021/jp010800b>.

- 
- (195) Ceresoli, D.; Bernasconi, M.; Iarlori, S.; Parrinello, M.; Tosatti, E. Two-Membered Silicon Rings on the Dehydroxylated Surface of Silica. *Phys. Rev. Lett.* **2000**, *84* (17), 3887–3890. <https://doi.org/10.1103/PhysRevLett.84.3887>.
- (196) Kim, K. C.; Moschetta, E. G.; Jones, C. W.; Jang, S. S. Molecular Dynamics Simulations of Aldol Condensation Catalyzed by Alkylamine-Functionalized Crystalline Silica Surfaces. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, *138* (24), 7664–7672. <https://doi.org/10.1021/jacs.6b03309>.
- (197) Ji, D.; Liu, G.; Zhang, X.; Zhang, C.; Yuan, S. Molecular Dynamics Study on the Adsorption of Heavy Oil Drops on a Silica Surface with Different Hydrophobicity. *Energy Fuels* **2020**, *34* (6), 7019–7028. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.0c00996>.
- (198) Tang, J.; Qu, Z.; Luo, J.; He, L.; Wang, P.; Zhang, P.; Tang, X.; Pei, Y.; Ding, B.; Peng, B.; Huang, Y. Molecular Dynamics Simulations of the Oil-Detachment from the Hydroxylated Silica Surface: Effects of Surfactants, Electrostatic Interactions, and Water Flows on the Water Molecular Channel Formation. *J. Phys. Chem. B* **2018**, *122* (6), 1905–1918. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b09716>.
- (199) Kempfer, K.; Devémy, J.; Dequidt, A.; Couty, M.; Malfreyt, P. Atomistic Descriptions of the Cis-1,4-Polybutadiene/Silica Interfaces. *ACS Appl. Polym. Mater.* **2019**, *1* (5), 969–981. <https://doi.org/10.1021/acsapm.8b00274>.
- (200) Benková, Z.; Szefczyk, B.; D. S. Cordeiro, M. N. Molecular Dynamics Study of Hydrated Poly(Ethylene Oxide) Chains Grafted on Siloxane Surface. *Macromolecules* **2011**, *44* (9), 3639–3648. <https://doi.org/10.1021/ma200233g>.
- (201) Collin, M.; Gin, S.; Dazas, B.; Mahadevan, T.; Du, J.; Bourg, I. C. Molecular Dynamics Simulations of Water Structure and Diffusion in a 1 Nm Diameter Silica Nanopore as a Function of Surface Charge and Alkali Metal Counterion Identity. *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122* (31), 17764–17776. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b03902>.
- (202) Deetz, J. D.; Ngo, Q.; Faller, R. Reactive Molecular Dynamics Simulations of the Silanization of Silica Substrates by Methoxysilanes and Hydroxysilanes. *Langmuir* **2016**, *32* (28), 7045–7055. <https://doi.org/10.1021/acs.langmuir.6b00934>.
- (203) Shi, B.; Shin, Y. K.; Hassanali, A. A.; Singer, S. J. DNA Binding to the Silica Surface. *J. Phys. Chem. B* **2015**, *119* (34), 11030–11040. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b01983>.
- (204) Ugliengo, P.; Sodupe, M.; Musso, F.; Bush, I. J.; Orlando, R.; Dovesi, R. Realistic Models of Hydroxylated Amorphous Silica Surfaces and MCM-41 Mesoporous Material Simulated by Large-Scale Periodic B3LYP Calculations. *Advanced Materials* **2008**, *20* (23), 4579–4583. <https://doi.org/10.1002/adma.200801489>.
- (205) Builes, S.; Vega, L. F. Effect of Immobilized Amines on the Sorption Properties of Solid Materials: Impregnation versus Grafting. *Langmuir* **2013**, *29* (1), 199–206. <https://doi.org/10.1021/la3038507>.
- (206) Emami, F. S.; Puddu, V.; Berry, R. J.; Varshney, V.; Patwardhan, S. V.; Perry, C. C.; Heinz, H. Force Field and a Surface Model Database for Silica to Simulate Interfacial Properties in Atomic Resolution. *Chem. Mater.* **2014**, *26* (8), 2647–2658. <https://doi.org/10.1021/cm500365c>.
-

- 
- (207) Zhuravlev, L. T. The Surface Chemistry of Amorphous Silica. Zhuravlev Model. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2000**, *173* (1), 1–38. [https://doi.org/10.1016/S0927-7757\(00\)00556-2](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(00)00556-2).
- (208) Magi, M.; Lippmaa, E.; Samoson, A.; Engelhardt, G.; Grimmer, A. R. Solid-State High-Resolution Silicon-29 Chemical Shifts in Silicates. *The Journal of Physical Chemistry* **1984**, *88* (8), 1518–1522.
- (209) Wang, J.; Kollman, P. A. Automatic parameterization of force field by systematic search and genetic algorithms. *Journal of Computational Chemistry* **2001**, *22* (12), 1219–1228. <https://doi.org/10.1002/jcc.1079>.
- (210) Wang, J. Etude de l'interface Liquide-Liquide : Expérience et Modélisation Moléculaire. These de doctorat, Montpellier, 2021.
- (211) Vatin, M.; Duvail, M.; Guilbaud, P.; Dufrêche, J.-F. Thermodynamics of Malonamide Aggregation Deduced from Molecular Dynamics Simulations. *J. Phys. Chem. B* **2021**, *125* (13), 3409–3418. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c10865>.
- (212) Dressler, Aline. Communication Privée, 2022.
- (213) Gilson, M. K.; Given, J. A.; Bush, B. L.; McCammon, J. A. The Statistical-Thermodynamic Basis for Computation of Binding Affinities: A Critical Review. *Biophysical Journal* **1997**, *72* (3), 1047–1069. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(97\)78756-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(97)78756-3).
- (214) Morss, L. R.; Edelstein, N. M.; Fuger, J.; Katz, J. J.; Morss, L. R. *The Chemistry of the Actinide and Transactinide Elements*, 3rd ed.; Springer: Dordrecht, 2006; Vol. 1.
- (215) Botu, V.; Ramprasad, R. Adaptive Machine Learning Framework to Accelerate Ab Initio Molecular Dynamics. *International Journal of Quantum Chemistry* **2015**, *115* (16), 1074–1083. <https://doi.org/10.1002/qua.24836>.
- (216) Poulin-Ponnelle, C.; Duvail, M.; Dumas, T.; Berthon, C. Contribution of Molecular Dynamics in PNMR for the Structural Determination of AnV and AnVI Complexes in Solution. *Inorg. Chem.* **2022**, *61* (40), 15895–15909. <https://doi.org/10.1021/acs.inorgchem.2c02040>.



# Annexes

**Annexe 1 : Enthalpies libres d'hydratation expérimentales pour les actinyles**

Les enthalpies d'hydratation ont été calculées selon l'expression :

$$\Delta H_{hyd}[AnO_2^{n+}] = \Delta H_f[AnO_2^{n+}(aq)] - \Delta H_f[AnO_2^{n+}(g)] + n(\Delta H_f[H^+(aq)] - \Delta H_f[H^+(g)])$$

Puis les enthalpies libres d'hydratation ont été obtenues selon l'expression :

$$\Delta G_{hyd}[AnO_2^{n+}] = \Delta H_{hyd}[AnO_2^{n+}] - T\Delta S_{hyd}[AnO_2^{n+}]$$

Avec T = 298 K

Tableau 39. Valeurs d'enthalpies libre d'hydratation pour les actinyles(VI)

	GHM*	<b>GTM*</b> <sup>a</sup>	CHM*	<b>CTM*</b>	Marcus <sup>(1,2)</sup>
UO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-369(15)	<b>-397(15)</b>	-376(15)	<b>-404(15)</b>	-297(5)
NpO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-370(?)	<b>-398(?)</b>	-	-	-
PuO <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	-370(16)	<b>-399(16)</b>	-	-	-

(\*) La première lettre correspond au nom de l'auteur dont la valeur est utilisée pour l'enthalpie de formation : G pour Gibson,<sup>(3)</sup> C pour Cornehl.<sup>(4)</sup> La deuxième lettre correspond au nom de l'auteur dont la valeur d'enthalpie absolue du proton aqueux est utilisée: H pour Halliwell<sup>(5)</sup> et T pour Tissandier.<sup>(6)</sup> Finalement, la troisième lettre correspond à l'entropie d'hydratation considérée : M pour Marcus.<sup>(1,2)</sup>

<sup>a</sup> Ces valeurs utilisent l'enthalpie absolue du proton aqueux la plus récente (Tissandier)

Tableau 40. Valeurs d'enthalpies libre d'hydratation pour les actinyles(V).

	GH0	<b>GT0</b> <sup>a</sup>	GHM	<b>GTM</b> <sup>a</sup>
UO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-169(12)	<b>-183(12)</b>	-141(12)	<b>-155(12)</b>
NpO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-180(20)	<b>-194(20)</b>	-151(20)	<b>-165(20)</b>
PuO <sub>2</sub> <sup>+</sup>	-178(12)	<b>-192(12)</b>	-149(12)	<b>-164(12)</b>

<sup>a</sup> Ces valeurs utilisent l'enthalpie absolue du proton aqueux la plus récente (Tissandier)

Il n'y a pas de valeur d'entropie d'hydratation dans la littérature pour les ions actinide(V). Ainsi, les valeurs ont été obtenues en assumant soit  $\Delta S_{hyd}(An V) = 0$  (GH0 et GT0) soit  $\Delta S_{hyd}(An V) = \Delta S_{hyd}(An VI, Marcus)$  (GHM et GTM).

Il peut être constaté la vaste variété de valeur que l'on peut obtenir par les données expérimentales. Utiliser des données expérimentales implique de considérer l'entropie d'hydratation et l'enthalpie absolue du proton aqueux selon des théories potentiellement différentes, puisqu'il n'existe pas de « meilleure valeur » conventionnelle sur ces dernières.<sup>(10-14)</sup> Il convient de noter que dans ces travaux de thèse la comparaison des  $\Delta G_{hyd}$  peut être effectuée directement en utilisant les valeurs calculées par DFT. Contrairement aux valeurs expérimentales, aucun « paramètre de correction » supplémentaire ne doit être alors



appliqué. De plus, il n'y a pas de valeurs d'entropie d'hydratation pour la série actinyle(V). Les valeurs  $\Delta G_{\text{hyd}}$  proposées par *Shamov et al.* (utilisées dans cette thèse pour le développement) ont toutes été déterminées en utilisant la même méthode pour tous les cations actinyle et se situent dans la plage des dernières valeurs expérimentales rapportées.

## Annexe 2 : Signaux SAXS et SANS

La simulation de la molécule bifonctionnelle DEHCNPB en phase organique a été réalisée deux fois pour la concentration de référence de 1 M. Dans le chapitre III, nous mettons en évidence qu'un léger chauffage à 350 K pendant 100 ns dans l'ensemble NVT permet d'atteindre plus rapidement l'équilibre supramoléculaire.

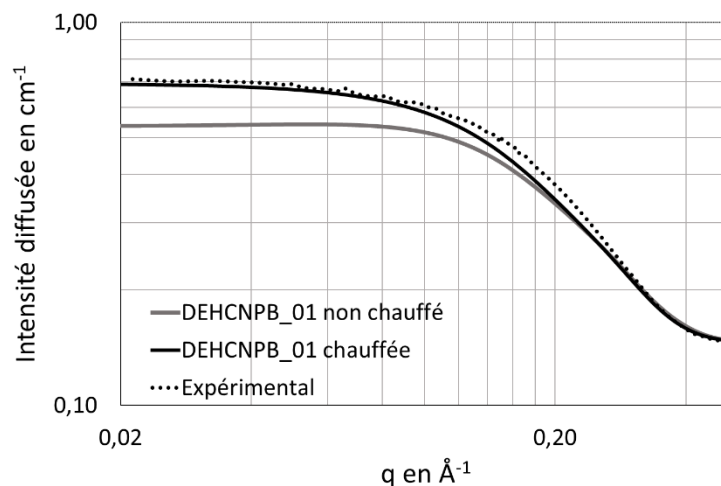


Figure 87. Effet du chauffage en NVT sur les signaux SANS de deux simulations à  $[DEHCNPB] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

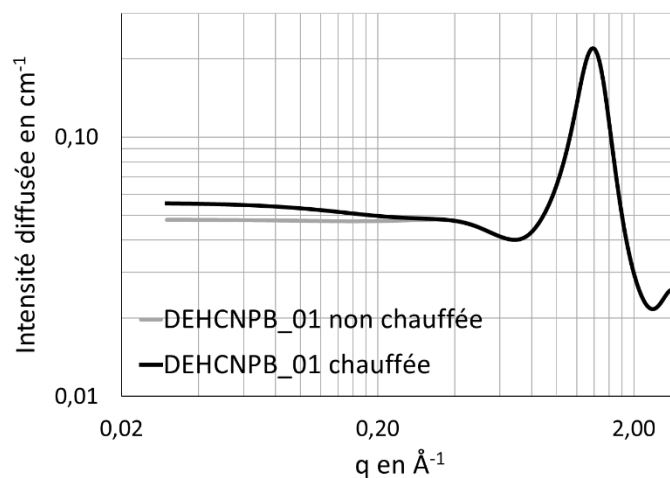
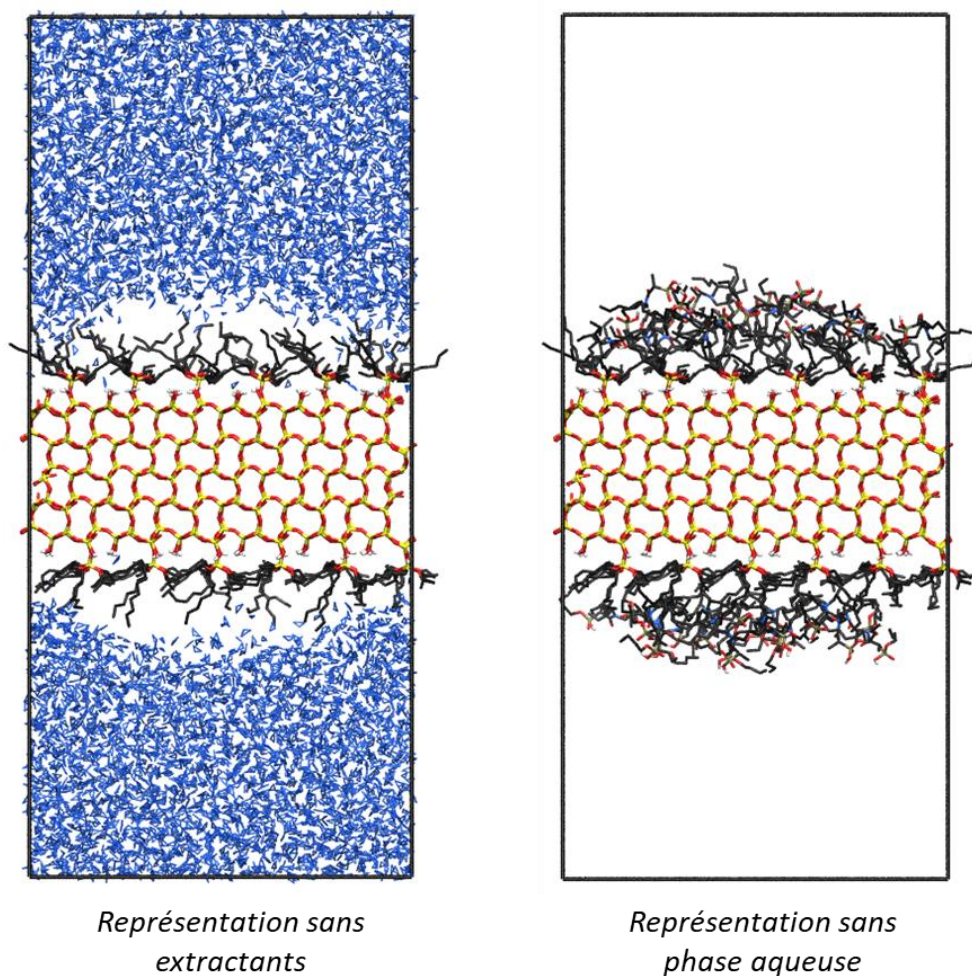


Figure 88. Effet du chauffage en NVT sur les signaux SAXS de deux simulations à  $[DEHCNPB] = 1 \text{ mol L}^{-1}$ .

### Annexe 3 : Simulations de la molécule DEHCEPB en imprégnation en conditions non saturées

Les simulations du milieu imprégné présentées dans cette thèse sont toujours à saturation de la surface de la silice. Ce choix a été fait après avoir constaté que, même en conditions de non saturation, les molécules imprégnées s'assemblent pour former des monocouches organiques discontinues. La composition locale dans la monocouche est identique à celle de la monocouche en conditions de saturation présentée dans le chapitre IV. Ce phénomène est dû à la présence de la phase aqueuse : minimiser le contact des groupements aliphatiques avec la phase aqueuse favorise les interactions électrostatiques des molécules d'eau. Ceci diminue l'énergie potentielle du système et favorise donc la formation de ces structures.



*Figure 89. Vues instantanées de la simulation de la surface de silice fonctionnalisée de chaînes octyle non saturée en extractants amidophosphonate. Les atomes de silicium, d'oxygène, d'azote, de phosphore, de carbone et d'hydrogène sont montrés respectivement en jaune, rouge, bleu, brun, noir et blanc. Les molécules d'eau sont en bleu.*

Dans cette thèse, dans un premier temps, nous avons réalisé une simulation hors saturation pour vérifier si les molécules se distribuent uniformément sur la surface (voir composition de la simulation dans le Tableau 41). Dans ce cas-là la densité surfacique moyenne de l'extractant sur la surface était de 0,58 par nm<sup>2</sup>. Sur la Figure 89 la boîte de simulation est montrée avec deux représentations différentes. La représentation sans

extractants permet de constater l'absence d'eau dans une zone de la surface : ceci atteste la présence de la monocouche. La représentation avec extractants permet d'observer le rassemblement des molécules sur la surface.

Tableau 41. Composition de la simulation du milieu imprégné en conditions non saturées.

Surface de silice (76,99 x 89,71 Å <sup>2</sup> )			Solution aqueuse	
Groupement	Densité surfacique (nm <sup>-2</sup> )	Nombre (par surface)	Molécules	Nombre
Silanol (Si-OH)	3,51	108	H <sub>2</sub> O	7024
Octyle	1,17	36	DEHCEPB	36 (18 par surface)

La *Figure 90* permet de constater que, par périodicité, les molécules extractantes forment ces monocouches organiques discontinues. Dans ces dernières la densité surfacique locale est de 1,10 extractants par nm<sup>2</sup> : comme dans les monocouches à saturation.

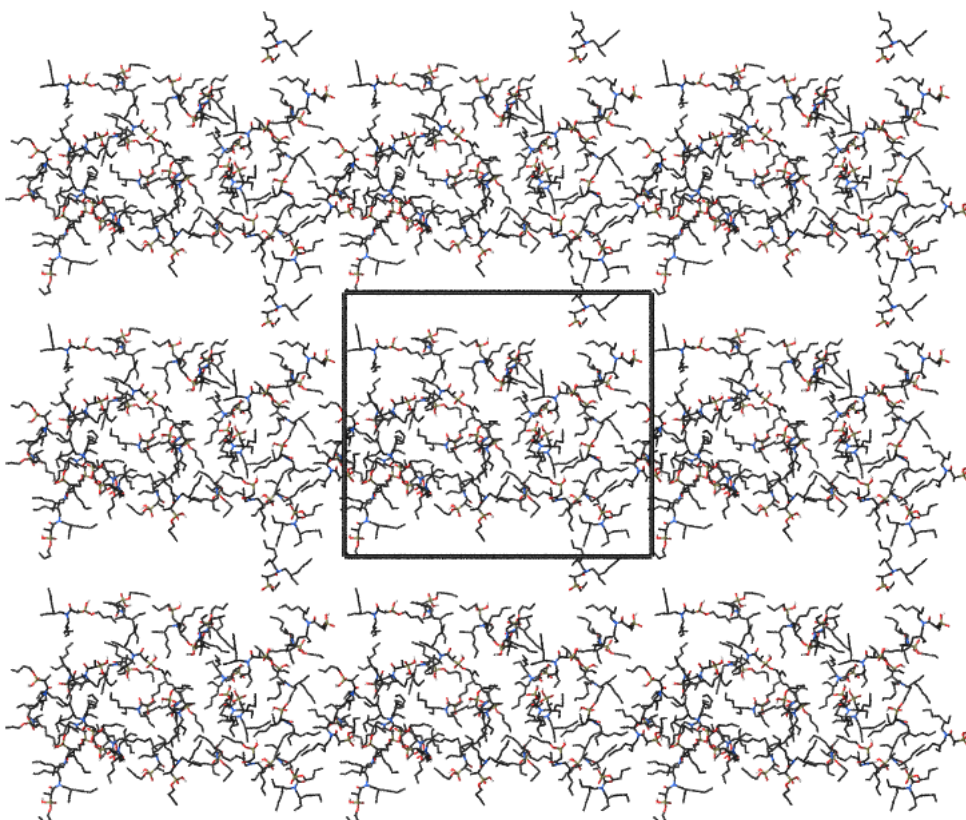


Figure 90. Vues instantanées du dessus de la surface de silice fonctionnalisée de chaînes octyle non saturée en extractants amidophosphonate. Seulement les extractants sont représentés afin de mieux observer la monocouche organique discontinue formée par les extractants.

La densité surfacique à saturation a été estimée simplement en ajoutant un excès de molécules d'extractant sur la surface : la formation de la monocouche a lieu mais des molécules en excès restent au-dessus de celle-ci. Les molécules extractantes qui « dépassent » sont retirées et ainsi, en faisant le rapport entre la quantité de molécules et l'aire de la surface, on obtient la densité surfacique à saturation.

## Annexe 4 : Calculs d'enthalpies libres de complexation par transformations alchimiques

Les transformations alchimiques sont un outil de dynamique moléculaire permettant, entre autres, de calculer des enthalpies libres d'interactions. Dans le chapitre II elles ont été utilisées afin de mesurer les énergies libres de solvatation des cations actinyles V et VI.<sup>(8)</sup> Nous avons calculé les énergies libres de Gibbs d'interaction d'un uranyle(VI) coordonné par des espèces variées par rapport à un uranyle(VI) en phase aqueuse pure. Ceci afin notamment de comparer le pouvoir complexant du sulfate et de l'extractant amidophosphonate.

### Cycles thermodynamiques et protocole de calcul

Pour le calcul des enthalpies libres on a établi un type de cycle thermodynamique souvent utilisé dans la littérature (voir Figure 91).<sup>(9,10)</sup> Le but du cycle montré sur la figure est de calculer l'énergie libre d'interaction entre l'uranyle(VI) et le ligand amidophosphonate à l'interface. Ce cycle comporte deux transformations pour obtenir les valeurs  $-\Delta G_{\text{hyd}}$  et  $-\Delta G_{\text{int,rst}}$ .  $\Delta G_{\text{hyd}}$  correspond à l'énergie libre d'hydratation du cation uranyle.  $\Delta G_{\text{int,rst}}$  correspond à l'énergie libre d'interaction de l'uranyle(VI) avec le système quand il est coordonné par le ligand amidophosphonate. Pour obtenir ces valeurs nous avons employé un protocole de calcul quasi identique à celui présenté au chapitre II. Pour les simulations, nous avons employé une transformation en une étape : les paramètres LJ 12-6-4 et les charges partielles sont atténués en même temps.<sup>(11,12)</sup> Ce type de transformation est beaucoup plus simple à préparer d'un point de vue technique mais nécessite des simulations plus longues afin de faire converger la valeur  $dV/d\lambda$ . Ainsi, la durée de chaque simulation pour obtenir les valeurs  $dV/d\lambda$  a été augmenté de 0,3 ns (chapitre II) à 2 ns afin d'obtenir des valeurs avec une erreur de reproductivité inférieure à  $1 \text{ kcal mol}^{-1}$ , et le nombre de fenêtre d'intégration a été augmenté à  $\lambda = 9$ .

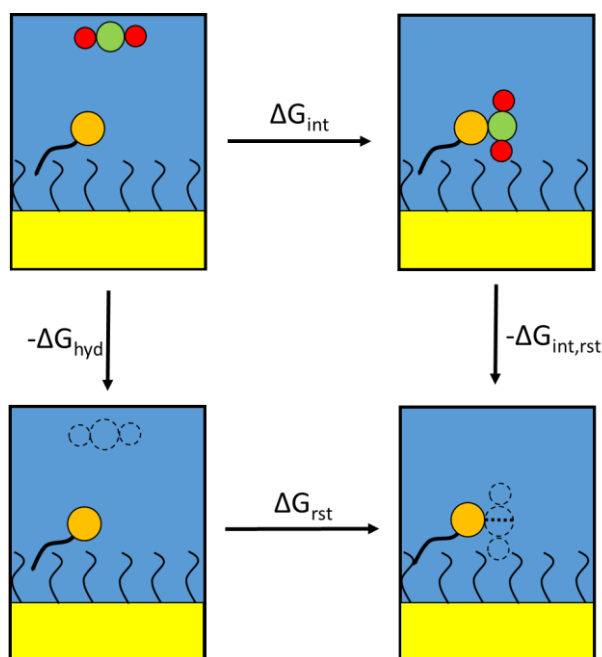


Figure 91. Représentation schématique du cycle thermodynamique utilisé pour les calculs de  $\Delta G_{\text{int}}$ . Les espèces sans charges partielles et sans potentiel d'interaction 12-6-4 sont montrées en pointillés.

Pour obtenir l'énergie  $-\Delta G_{int,rst}$  le cation doit rester lié tout au long du processus de transformation thermodynamique.<sup>(10)</sup> Ceci nécessite l'emploi de contraintes pour tenir le cation dans le site d'interaction, et cela même quand son potentiel est quasiment atténué, c'est-à-dire quand il a presque « disparu ». Enfin, il faut tenir compte de l'énergie  $\Delta G_{rst}$ , appelé « pénalité entropique ». Cela correspond à la variation d'énergie libre due à la restriction du volume passant d'un volume standard à un volume dit « du site lié ».<sup>(10,13,14)</sup>

Nous avons utilisé une contrainte de type « potentiel à fond plat » sur la distance U-Op. Il s'agit simplement de laisser le cation évoluer sans contrainte dans le site d'interaction et d'appliquer une force harmonique pour le ramener au site si le cation venait à dépasser les distances limites définies. Pour choisir les distances limites  $r_{min}$  et  $r_{max}$ , entre lesquelles le cation ne subit pas de contrainte, il faut définir le « site lié ». Pour définir ce dernier on se sert des RDFs (voir Figure 72).<sup>(9,10,15)</sup> En effet, il s'agit d'utiliser des distances limites permettant au cation d'évoluer dans un volume le plus proche possible du volume occupé quand il est lié.<sup>(10)</sup> Ceci correspond à calculer la RDF entre l'atome d'uranium et l'atome d'oxygène, et prendre les valeurs du début du pic d'interaction ( $r_{min}$ ) et de la fin du pic d'interaction ( $r_{max}$ ). Enfin, l'énergie  $\Delta G_{rst}$  peut être calculé dans ce cas par une expression simple :

$$\Delta G_{rst} = -RT \ln \left( \frac{\Delta V}{V^\circ} \right) \quad (18)$$

Où  $\Delta V$  est le volume accessible par le cation avec la contrainte appliquée et  $V^\circ$  est le volume accessible par le cation sous conditions standards. Pour un potentiel à fond plat agissant sur une distance,  $\Delta V$  peut être estimé analytiquement par l'expression :

$$\Delta V = \frac{4}{3} \pi (r_{max}^3 - r_{min}^3) \quad (19)$$

Où  $r_{max}$  et  $r_{min}$  sont respectivement les distances limites définies du potentiel à fond plat. La valeur  $V^\circ$  peut être obtenue simplement en calculant le volume occupé par une espèce quelconque à 1 M. Soit  $(6,022 \cdot 10^{23})^{-1}$  L ou près de  $1661 \text{ \AA}^3$ .<sup>(16)</sup>

Enfin l'énergie libre d'interaction,  $\Delta G_{int}$ , est obtenue en faisant la relation :

$$\Delta G_{int} = -\Delta G_{hyd} - (-\Delta G_{hyd}) + \Delta G_{rst} \quad (20)$$

## Energies libres de complexation par un ligand

Nous avons calculé l'énergie d'interaction entre l'uranyle(VI) coordonné à un ligand amidophosphonate imprégné et greffé. La valeur  $-\Delta G_{hyd}$  a été calculé en faisant disparaître un cation dans une boîte d'eau de  $(40 \text{ \AA})^3$ . La valeur  $-\Delta G_{int,rst}$  a été calculé en faisant disparaître un cation coordonné à un ligand amidophosphonate. Pour cela nous avons pris les systèmes obtenus dans la section V.2 et avec les complexes  $[\text{UO}_2(\text{L})(\text{H}_2\text{O})_4]^+$  à l'interface pour y faire disparaître le cation. Dans ces complexes il y a une interaction amide en deuxième sphère. La valeur  $\Delta G_{rst}$  a été calculé suivant la relation dans les équations (18) et (19). A partir de la RDF U-Op,  $r_{min}$  et  $r_{max}$  ont été fixés respectivement à 2,2 et 2,6 Å.  $\Delta G_{rst}$  est donc estimé à  $2 \text{ kcal mol}^{-1}$ . Les valeurs obtenues pour le cycle thermodynamique ainsi que le  $\Delta G_{int}$  final sont donnés dans la Tableau 42. On peut constater que les valeurs du  $\Delta G_{int}$  sont identiques pour le milieu imprégné et greffé. Ceci n'est pas étonnant étant donné que les espèces sont similaires

à la surface. On pourrait calculer des  $pK_c$  de complexation mais ceux-ci ne seraient pas corrects par rapport aux valeurs expérimentales comme déjà signalé dans la littérature.<sup>(17)</sup> Dans nos simulations on ne tient pas compte du pH qui joue un rôle dans les  $pK_c$ . On ne tient pas compte du  $pK_a$  du proton acide de la fonction phosphonate, que l'on néglige ici, et qu'il faudrait prendre en compte pour obtenir une valeur plus quantitative.

Tableau 42. Variations des énergies libres calculées (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) à partir des transformations thermodynamiques pour l'interaction de l'uranium avec un ligand amidophosphonate imprégné ou greffé (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

Milieu imprégné			
$-\Delta G_{\text{hyd}}$	$-\Delta G_{\text{int,rst}}$	$\Delta G_{\text{rst}}$	$\Delta G_{\text{int}}$
411(1)	439(1)	2	-26(2)
Milieu greffé			
$-\Delta G_{\text{hyd}}$	$-\Delta G_{\text{int,rst}}$	$\Delta G_{\text{rst}}$	$\Delta G_{\text{int}}$
411(1)	440(1)	2	-27(2)

### Energies libres de complexation par un sulfate

Nous avons effectué le même type de cycle thermodynamique avec un cation uranyle(VI) complexé par un ligand sulfate en phase aqueuse. La différence d'énergie libre de Gibbs est donc celle du cation hydraté et celle du cation hydraté avec un ligand sulfate en première sphère. Uniquement la forme monodente du sulfate a été évaluée puisque dans la phase aqueuse cette forme s'est révélée plus stable, en accord avec des simulations dans d'autres études de la littérature.<sup>(17)</sup> Les valeurs de  $\Delta G$  du cycle thermodynamique sont données dans le Tableau 43. La valeur  $\Delta G_{\text{int}}$  est dans la plage de valeurs expérimentales dans la littérature,<sup>(18,19)</sup> mais en désaccord avec la valeur rapportée par *Newcomb et al.* (environ  $-11 \text{ kcal mol}^{-1}$ ).<sup>(17)</sup> Pour les mêmes raisons citées précédemment une comparaison avec les valeurs expérimentales ne serait pas correcte.

Tableau 43. Variations de l'énergie libre calculée (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ) à partir des transformations thermodynamiques pour l'interaction de l'uranium avec un ligand sulfate (en  $\text{kcal mol}^{-1}$ ).

$\text{UO}_2\text{SO}_{4,\text{aq}}$			
$-\Delta G_{\text{hyd}}$	$-\Delta G_{\text{int,rst}}$	$\Delta G_{\text{rst}}$	$\Delta G_{\text{int}}$
411(1)	417(1)	2	-3(2)

Ce qui est remarquable c'est la différence d'environ  $23 \text{ kcal mol}^{-1}$  entre le ligand amidophosphonate et le ligand sulfate. Même avec la valeur rapportée par *Newcomb et al.* de  $-11 \text{ kcal mol}^{-1}$  pour le  $\Delta G_{\text{int}}$  des sulfates,<sup>(17)</sup> l'amidophosphonate reste bien plus complexant. Ceci suggère que même à hautes concentrations en sulfates, comme c'est le cas expérimentalement, l'extractant amidophosphonate serait un meilleur complexant que les sulfates pour l'uranium(VI). Ceci va également dans le sens des observations expérimentales où la disparition de sulfates bidentes à l'interface est constatée. Enfin, ceci confirme l'hypothèse faite dans la section V.2. où nous avons fait des simulations sans électrolytes pour



étudier la spéciation par l'extractant. Nous avons considéré que l'extractant serait beaucoup plus complexant que le sulfate. Les espèces formées en absence de sulfates seraient donc aussi représentatives des conditions réelles en ce qui concerne la quantité d'extractant par cation et leur mode de coordination.

L'objectif de cette partie était de comprendre, qualitativement, la force de complexation de l'amidophosphonate et de l'anion sulfate vis-à-vis de l'uranyle(VI). Mettre en évidence des différences énergétiques entre les espèces entre le milieu greffé et imprégné demanderait une étude plus conséquente avec des transformations thermodynamiques et/ou des méthodes de type *umbrella sampling*. Ceci requiert également de faire face au problème de la polydispersité des espèces, et donc potentiellement l'exploration de plusieurs chemins de complexation. De plus, si ces valeurs sont souhaitées pour comparaison avec l'expérience il faudrait aussi faire face aux problèmes liés à l'influence du pH et pKa, que l'on ne considère pas en DM classique.

## Annexe 5 : Analyse de la simulation de 1 $\mu$ s du milieu imprégné

La simulation présentée dans la section 2.1 du chapitre V a été prolongée jusqu'à atteindre une  $\mu$ s de production. Cette durée de simulation, qui contient des cations uranyle, a été atteinte grâce à l'utilisation des champs de force 12-6-4. Pour vérifier l'équilibre des espèces nous avons suivi l'évolution du nombre moyen d'atomes d'oxygène du groupement phosphonate en première sphère de coordination des cations uranyle (voir Figure 92). On peut remarquer que le nombre moyen oscille autour de 2,25 à partir de la moitié de la simulation (500 ns). L'analyse par la théorie des graphes révèle 10% d'espèces  $[\text{UO}_2\text{L}(\text{H}_2\text{O})_4]^+$ , 62% d'espèces  $\text{UO}_2\text{L}_2(\text{H}_2\text{O})_3$  et 27% d'espèces  $[\text{UO}_2\text{L}_3(\text{H}_2\text{O})_2]^-$ . Le nombre moyen d'extractant par espèce est donc de 2,2 : en accord avec les résultats obtenus en intégrant les RDFs U- $\text{O}_p$  (voir Figure 92).

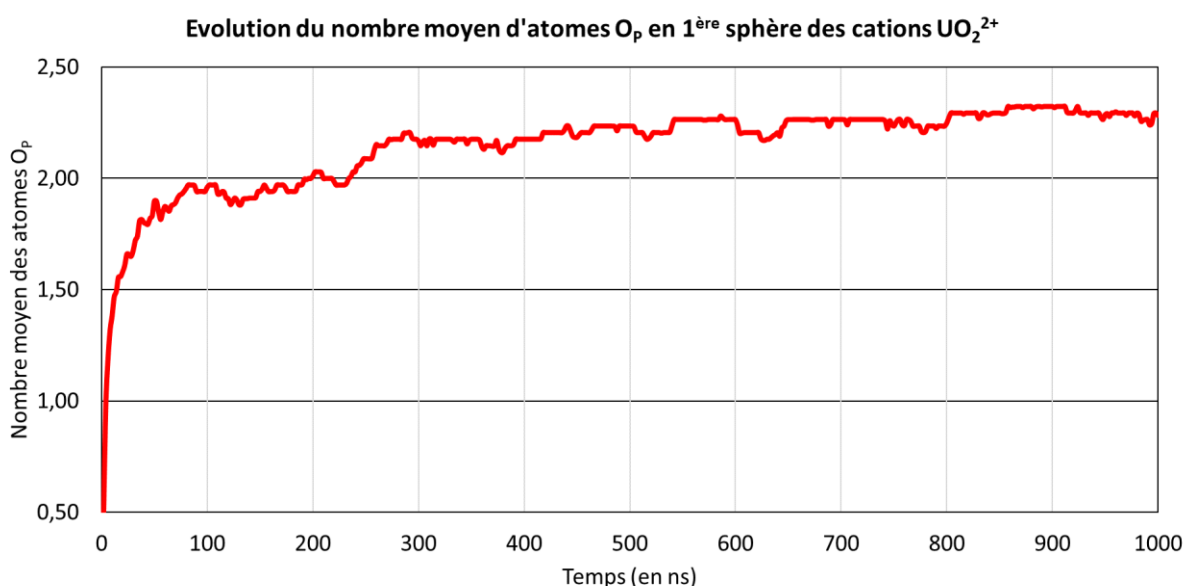


Figure 92. Graphique montrant l'évolution dans le temps de simulation du nombre moyen d'extractant coordonnant les cations  $\text{UO}_2^{2+}$ .

Il est remarquable que le profil d'évolution sur la Figure 92 montre des augmentations, des décroissances et parfois de longues périodes de stabilité (allant jusqu'à 30 ns). On compte environ 20 phénomènes de complexation/décomplexation entre 500 ns et 1  $\mu$ s. Si l'on tient compte du fait qu'il y a 36 cations dans le système, on peut déduire qualitativement que ces phénomènes sont de l'ordre de plusieurs centaines de ns : il y a moins de phénomènes de complexation/décomplexation que de cations dans la simulation pendant les dernières 500 ns de simulation.

## Annexe 6 : Charges partielles des molécules

Les charges partielles des extractants ont été obtenues à partir de huit conformations générées selon la procédure décrite dans le chapitre I.

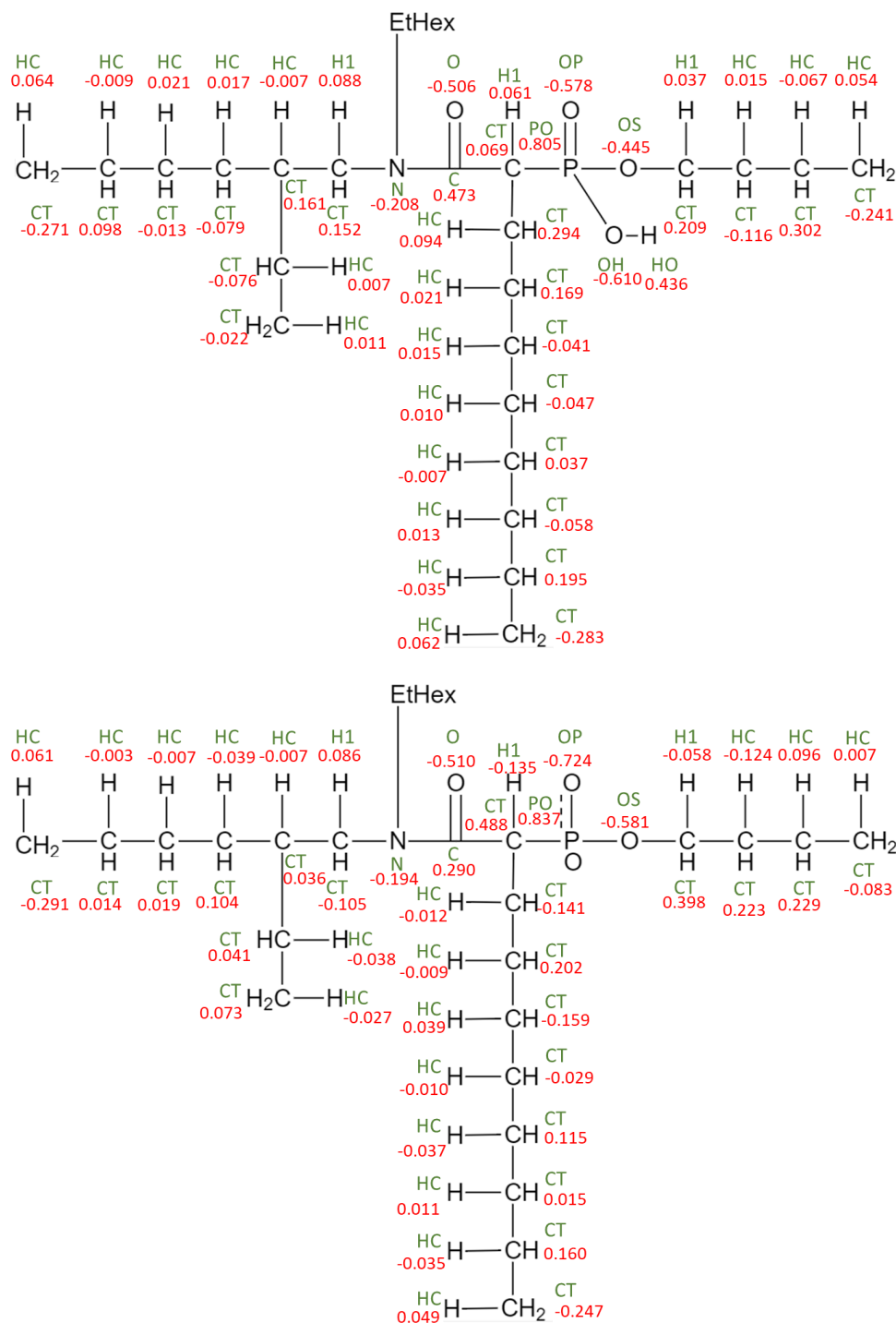


Figure 93. En haut : charges partielles de la molécule DEHCNPB protonée. En bas : charges partielles de la DEHCNPB déprotonée. En vert le « atomtype » sur amber et en rouge les charges.

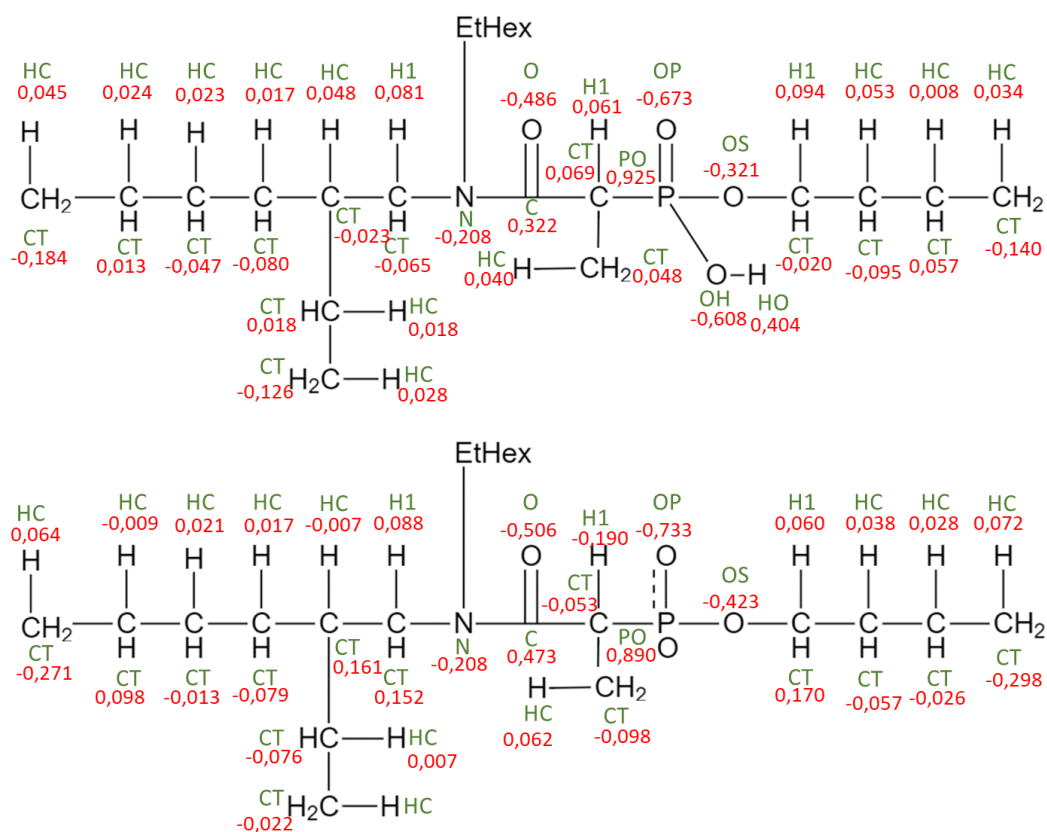


Figure 94. En haut : charges partielles de la molécule DEHCEPB protonée. En bas : charges partielles de la DEHCEPB déprotonée.

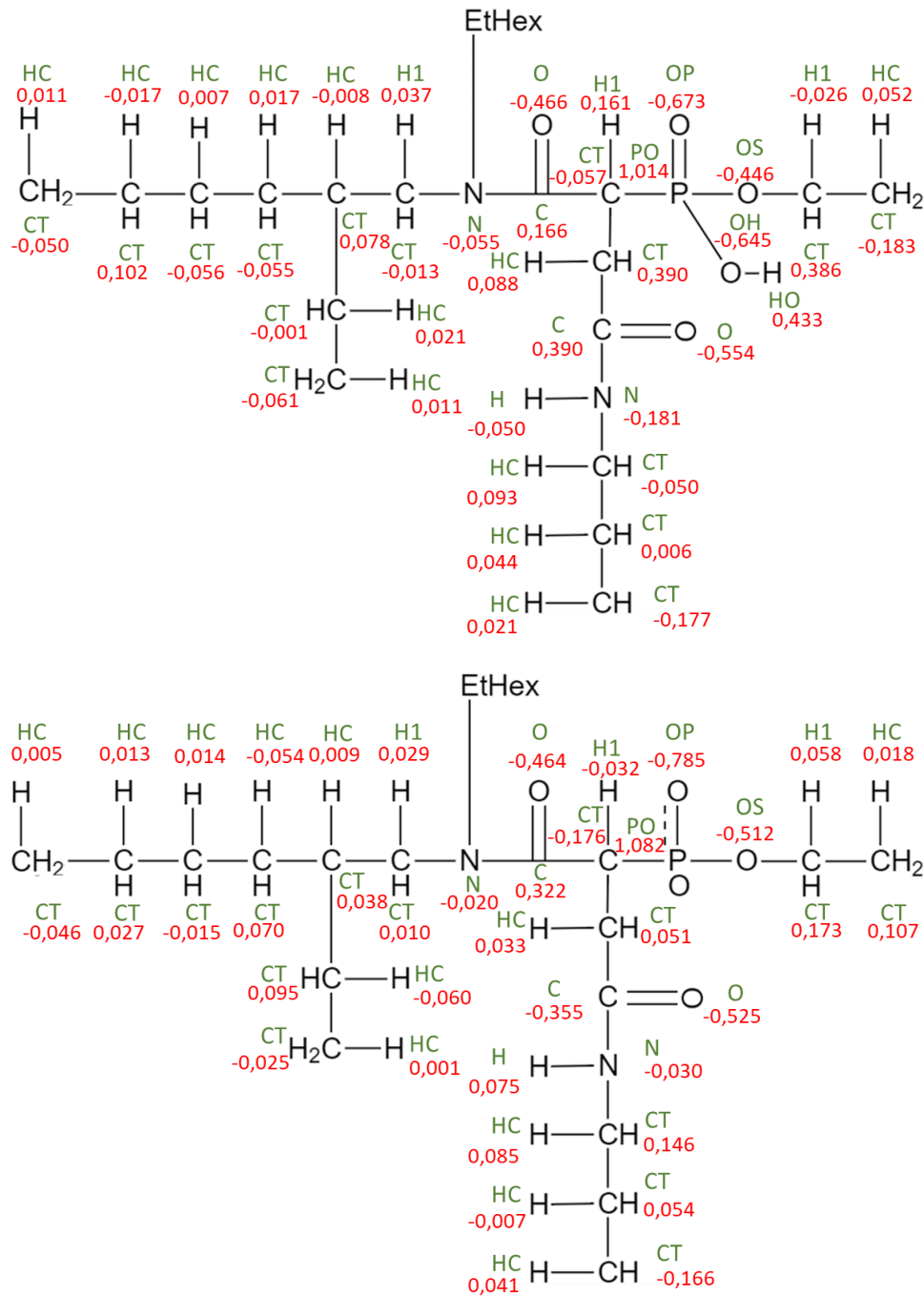


Figure 95. En haut : charges partielles de la molécule Apo(A) protonée. En bas : charges partielles de la Apo(A) déprotonée.

### Annexe 7 : Formalisme de calcul des chemins de diffusion EXAFS

Le logiciel feff<sup>51</sup> calcule les chemins de diffusion de l'EXAFS à partir des structures xyz pour obtenir les spectres EXAFS. La formule, pour un calcul de chemin de diffusion simple, est donnée par :

$$\chi(k) = S_0^2 \sum_R \frac{N_R |f_{eff}(k)|}{kR^2} \sin(2kR + \varphi_k) e^{\frac{-2R}{\lambda_k}} e^{-2\sigma^2 k^2} \quad (21)$$

Où :

$S_0^2$  est un facteur d'amplitude ;

$N_R$  est la multiplicité du chemin de diffusion ;

$|f_{eff}(k)|$  est l'amplitude effective des oscillations ;

$R$  est la longueur effective du chemin de diffusion considéré ;

$k$  est le vecteur d'onde ;

$\varphi_k$  est un déphasage associé au chemin de diffusion considéré ;

$\lambda_k$  est le libre parcours moyen du photoélectron ;

$\sigma^2$  est le facteur de Debye-Waller associé au chemin de diffusion considéré.

Comme précisé dans le chapitre I, le facteur d'amplitude,  $S_0^2$ , des spectres calculés à partir des simulations de dynamique moléculaire a été ajusté pour que les oscillations calculées soient en phase avec les oscillations des spectres expérimentaux. Il peut être constaté dans l'équation (21) que ce facteur n'a pas d'influence sur la forme du spectre.

**Références des annexes**

- (1) Marcus, Y. Some Thermodynamic Data Concerning the Dioxouranium(VI) Ion and Its Compounds and Reactions. *J. Inorg. Nucl. Chem.* 1975, 37 (2), 493–501. [https://doi.org/10.1016/0022-1902\(75\)80362-9](https://doi.org/10.1016/0022-1902(75)80362-9).
- (2) Marcus, Y. *Ion Properties*; Marcel Decker Ed., CRC Press: New York, 1997.
- (3) Gibson, J. K.; Haire, R. G.; Santos, M.; Marçalo, J.; Pires de Matos, A. Oxidation Studies of Dipositive Actinide Ions, An 2+ (An = Th, U, Np, Pu, Am) in the Gas Phase: Synthesis and Characterization of the Isolated Uranyl, Neptunyl, and Plutonyl Ions UO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (g), NpO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (g), and PuO<sub>2</sub><sup>2+</sup> (g). *J. Phys. Chem. A* 2005, 109 (12), 2768–2781. <https://doi.org/10.1021/jp0447340>.
- (4) Cornehl, H. H.; Heinemann, C.; Marçalo, J.; Matos, A. P. de; Schwarz, H. The “Bare” Uranyl(2+) Ion, UO. *Angew. Chem. Int. Edit.* 1996, 35 (8), 891–894. <https://doi.org/10.1002/anie.199608911>.
- (5) Halliwell, H. F.; Nyburg, S. C. Enthalpy of Hydration of the Proton. *T. Faraday. Soc.* 1963, 59, 1126–1140.
- (6) Tissandier, M. D.; Cowen, K. A.; Feng, W. Y.; Gundlach, E.; Cohen, M. H.; Earhart, A. D.; Coe, J. V.; Tuttle, T. R. The Proton’s Absolute Aqueous Enthalpy and Gibbs Free Energy of Solvation from Cluster-Ion Solvation Data. *J. Phys. Chem. A* 1998, 102 (40), 7787–7794. <https://doi.org/10.1021/jp982638r>.
- (7) Rai, N.; Tiwari, S. P.; Maginn, E. J. Force Field Development for Actinyl Ions via Quantum Mechanical Calculations: An Approach to Account for Many Body Solvation Effects. *J. Phys. Chem. B* 2012, 116 (35), 10885–10897. <https://doi.org/10.1021/jp3028275>.
- (8) Moreno Martinez, D.; Acher, E.; Vatin, M.; Dourdain, S.; Guillaumont, D.; Guilbaud, P. Aggregation of Bifunctional Extractants Used for Uranium(VI) Separation. *J. Phys. Chem. B* 2021, 125 (38), 10759–10771. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c03529>.
- (9) Panteva, M. T.; Giambaşu, G. M.; York, D. M. Comparison of Structural, Thermodynamic, Kinetic and Mass Transport Properties of Mg<sup>2+</sup> Ion Models Commonly Used in Biomolecular Simulations. *J. Comput. Chem.* 2015, 36 (13), 970–982. <https://doi.org/10.1002/jcc.23881>.
- (10) Duboué-Dijon, E.; Hénin, J. Building Intuition for Binding Free Energy Calculations: Bound State Definition, Restraints, and Symmetry. *J. Chem. Phys.* 2021, 154 (20), 204101. <https://doi.org/10.1063/5.0046853>.
- (11) Steinbrecher, T.; Joung, I.; Case, D. A. Soft-Core Potentials in Thermodynamic Integration: Comparing One- and Two-Step Transformations. *Journal of Computational Chemistry* 2011, 32 (15), 3253–3263. <https://doi.org/10.1002/jcc.21909>.
- (12) Lee, T.-S.; Lin, Z.; Allen, B. K.; Lin, C.; Radak, B. K.; Tao, Y.; Tsai, H.-C.; Sherman, W.; York, D. M. Improved Alchemical Free Energy Calculations with Optimized Smoothstep Softcore Potentials. *J. Chem. Theory Comput.* 2020, 16 (9), 5512–5525. <https://doi.org/10.1021/acs.jctc.0c00237>.

- (13) Gilson, M. K.; Given, J. A.; Bush, B. L.; McCammon, J. A. The Statistical-Thermodynamic Basis for Computation of Binding Affinities: A Critical Review. *Biophysical Journal* 1997, 72 (3), 1047–1069. [https://doi.org/10.1016/S0006-3495\(97\)78756-3](https://doi.org/10.1016/S0006-3495(97)78756-3).
- (14) Zhou, H.-X.; Gilson, M. K. Theory of Free Energy and Entropy in Noncovalent Binding. *Chem. Rev.* 2009, 109 (9), 4092–4107. <https://doi.org/10.1021/cr800551w>.
- (15) Puyo-Fourtine, J.; Juillé, M.; Hénin, J.; Clavaguéra, C.; Duboué-Dijon, E. Consistent Picture of Phosphate–Divalent Cation Binding from Models with Implicit and Explicit Electronic Polarization. *J. Phys. Chem. B* 2022, 126 (22), 4022–4034. <https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.2c01158>.
- (16) Wang, J.; Deng, Y.; Roux, B. Absolute Binding Free Energy Calculations Using Molecular Dynamics Simulations with Restraining Potentials. *Biophysical Journal* 2006, 91 (8), 2798–2814. <https://doi.org/10.1529/biophysj.106.084301>.
- (17) Newcomb, K.; Tiwari, S. P.; Rai, N.; Maginn, E. J. A Molecular Dynamics Investigation of Actinyl–Ligand Speciation in Aqueous Solution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* 2018, 20 (23), 15753–15763. <https://doi.org/10.1039/C8CP01944D>.
- (18) Lemire, R. J.; Tremaine, P. R. Uranium and Plutonium Equilibriums in Aqueous Solutions to 200.Degree.C. *J. Chem. Eng. Data* 1980, 25 (4), 361–370. <https://doi.org/10.1021/je60087a026>.
- (19) Guillaumont, R.; Mompean, F. J. Update on the Chemical Thermodynamics of Uranium, Neptunium, Plutonium, Americium and Technetium; Elsevier Amsterdam, 2003; Vol. 5.





## Résumé

Dans l'amont du cycle du combustible nucléaire l'uranium peut être obtenu par des procédés d'extraction liquide/liquide (L/L). Ce type d'extraction, bien que très performant pour les solutions concentrées en uranium, ne montre pas de bonnes performances face aux solutions peu concentrées. De même, après plusieurs cycles d'extraction L/L, ce procédé émet des effluents aqueux qui contiennent encore de faibles quantités d'uranium. Pour la revalorisation de ce dernier, une voie prometteuse d'extraction est la séparation solide/liquide (S/L). Celle-ci a l'avantage de ne pas émettre des effluents organiques et montre de bons rendements d'extraction et une bonne sélectivité face à des solutions appauvries en uranium. Malgré un grand nombre de méthodes d'analyse expérimentales, les mécanismes impliqués dans l'extraction de l'uranium, au niveau moléculaire, ne sont pas bien compris dans ces milieux. Or, la compréhension de ces mécanismes est indispensable pour l'amélioration des procédés d'extraction. Dans ces travaux de thèse, nous avons utilisé la dynamique moléculaire classique pour modéliser des phases organiques et des interfaces solide/liquide avec des ligands bifonctionnels de la famille des amidophosphonates, connus pour être sélectifs du cation uranyle. Dans un premier temps, nous avons développé de nouveaux champs de force pour tous les cations actinyles(V) et (VI), dont le cation uranyle(VI), avec un formalisme de polarisation simplifié. Ainsi, nous avons pu effectuer des simulations de l'ordre de la centaine de nanosecondes, qui se sont révélées primordiales pour atteindre des temps de simulation suffisants à l'équilibration des systèmes simulés par dynamique moléculaire. Ensuite, des phases organiques contenant le même type d'extractants que ceux utilisés sur supports solides ont été simulées. L'organisation de ces extractants et la spéciation avec et sans uranium ont été décrits à partir des simulations qui ont elles-mêmes été validées à partir de données expérimentales. Le rôle des fonctions organiques de la molécule amidophosphonate a été mis en évidence : la molécule peut extraire l'uranium sans le déshydrater complètement grâce à un réseau d'interactions hydrogène dans les complexes. Finalement, des modèles moléculaires représentatifs de matériaux solides ont été conçus. Des informations essentielles ont été obtenues sur deux points clés : i) la structuration des interfaces solide/liquide avec, et sans uranium, et ii) la spéciation de l'uranium dans ces derniers. Même si la méthode d'incorporation des extractants sur le matériau (greffage ou imprégnation) mène à des interfaces solide/liquide avec des propriétés très différentes, les molécules amidophosphonate complexent le cation de manière similaire qu'en phase organique. Ces travaux de thèse soulignent la nécessité de coupler des méthodes de simulation aux expériences pour comprendre des systèmes complexes.

## Abstract

In the front end of the nuclear fuel cycle, uranium can be obtained by solvent extraction processes. These separation processes are very efficient for concentrated uranium solutions, but do not show good performance in low-concentration media. After several solvent extraction cycles, this process produces aqueous effluents which still contain small quantities of uranium. For the recovery of the latter, a promising way of separation is the supported liquid extraction. In addition to its good performance with diluted solutions, these processes have the advantage of operating without using an organic phase. Despite a large number of experimental analytical methods, the mechanisms involved in uranium extraction are not well understood at the molecular level in both kind of processes. However, understanding these mechanisms is essential for improving separation processes. In this thesis, we used classical molecular dynamics to model organic phases and solid/liquid interfaces with amidophosphonate bifunctional ligands, known to be selective for the uranyl cation. First, we developed new force fields for all actinyl(V) and (VI) cations, including the uranyl(VI) cation, with a simplified polarization formalism. Thus, we were able to perform simulations of the order of a hundred nanoseconds, which proved to be essential to achieve sufficient simulation times for the equilibration of the systems simulated here by molecular dynamics. Then, organic phases were simulated containing the same type of extractant as those used on supported liquid extraction. The organization of these extractants and the speciation, with and without uranium, have been described from simulations, which have themselves been validated from experimental data. The role of the organic functions of the amidophosphonate molecule has been highlighted: the molecule can extract uranium without fully dehydrating it thanks to a network of hydrogen interactions in the complexes. Finally, representative molecular models of solid materials were designed. Essential information was obtained on two key points: i) the structuring of solid/liquid interfaces with and without uranium, and ii) the speciation of uranium in them. Even if the method of incorporation of the extractants on the material (grafting or impregnation) leads to solid/liquid interfaces with very different properties, the amidophosphonate molecules complex the cation in a similar way as in the organic phase. This thesis work underlines the need of coupling simulation methods to experiments to understand complex systems.