

THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ PARIS XI

présentée pour obtenir

Le GRADE de DOCTEUR en SCIENCES
de l'UNIVERSITÉ PARIS XI ORSAY

Mention CHIMIE

par

Magali DUVAIL

Sujet: **Etude des trications lanthanide
en solution aqueuse par dynamique moléculaire.**

soutenue le 30 novembre 2007 devant la commission d'examen

| | | | |
|-----|----------|-------------|-----------------------|
| Mme | Isabelle | DEMACHY | Présidente |
| M. | Colin | MARSDEN | Rapporteur |
| M. | Rodolphe | VUILLEUMIER | Rapporteur |
| M. | Jérôme | ROQUES | Examineur |
| M. | Thierry | CARTAILLER | Directeur de thèse |
| M. | Pierre | VITORGE | Co-directeur de thèse |
| M. | Philippe | GUILBAUD | Invité |
| M. | Michel | MASELLA | Invité |

A Maman

Un grand merci!

Je remercie Isabelle DEMACHY, professeur à l'Université Paris XI, qui m'a fait l'honneur de présider ce jury.

Je remercie Colin MARSDEN, professeur à l'Université Paul Sabatier de Toulouse, et Rodolphe VUILLEUMIER, professeur à l'Université Paris VI, d'avoir bien voulu accepter la charge de rapporteur.

Je remercie Jérôme ROQUES, maître de conférence à l'Université Paris XI d'avoir bien voulu juger ce travail.

Je tiens également à remercier Michel MASELLA, chercheur au CEA Saclay, et Philippe GUILBAUD, chercheur au CEA Marcoule, d'avoir accepté de participer au jury de cette thèse.

Je remercie enfin Thierry CARTAILLER, professeur à l'Université d'Evry Val d'Essonne et Pierre VITORGE, chercheur au CEA Saclay, d'avoir dirigé ma thèse.

Je remercie Jeanine TORTAJADA, professeur à l'Université d'Evry Val d'Essonne et directrice du Laboratoire d'Analyses et de Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, pour m'avoir accueillie dans de très bonnes conditions.

Je remercie Ketty FIXOT pour sa bonne humeur de tous les jours et sans qui beaucoup de choses n'auraient pas été possible.

Je remercie également les membres du LAMBE présents ou partis, et plus particulièrement Nathalie BASDEVANT, Frédéric BELLENCONTRE, Sophie BELLON, Ibtissem BEN ASSAKER, Sébastien BRIER, William BUCHMANN, Alvaro CIMAS, Guillaume DEFRANCE, Marie-Pierre GAIGEOT, Lionel GENDRE, Florence GONNET, Tap HA DUONG, Erven HEMON, Yannick JEANVOINE, Maxime LEMIGNON, Henri MENDY, Delphine PFLIEGER, Viloaine PHILIPPINI, Cédric PRZYBYLSKI, Jean-Yves SALPIN, Marc SOUAILLE, Péran TERRIER, Thomas VERCOUTER, pour avoir toujours été à mon écoute et pour leurs conseils très précieux.

Je tiens à remercier profondément Soraya FERMAS pour ces trois ans que nous avons passé l'une en face de l'autre dans le même bureau. Je la remercie de m'avoir supporté pendant ces 3 ans de thèse et d'avoir trouvé à chaque fois les mots justes. Merci pour tout (pauses, promenades dans le centre, sorties, ...).

Je remercie sincèrement Riccardo Spezia qui a toujours été présent pour moi et qui m'a apporté beaucoup.

Riccardo, grazie mille per tutto

Enfin, je remercie tout particulièrement Pierre VITORGE qui m'a apporté beaucoup d'un point de vue professionnel mais également d'un point de vue humain.

Table des matières

| | |
|---|-----------|
| Introduction générale | 9 |
| I Méthodes de calculs | 15 |
| Introduction | 17 |
| 1 Principes de chimie quantique | 19 |
| 1.1 Formalisme | 19 |
| 1.1.1 La méthode Hartree-Fock | 22 |
| 1.1.2 La théorie de perturbation Møller-Plesset | 24 |
| 1.1.3 La théorie de la fonctionnelle de densité | 26 |
| 1.2 Les bases d'orbitales atomiques et les pseudopotentiels | 28 |
| 1.2.1 Les bases d'orbitales atomiques | 28 |
| 1.2.2 Les pseudopotentiels | 30 |
| 2 La dynamique moléculaire | 33 |
| 2.1 Les fondements de la dynamique moléculaire classique CLMD | 33 |
| 2.1.1 Algorithme de Verlet | 33 |
| 2.1.2 Les ensembles thermodynamiques | 35 |
| 2.1.3 Boîte de simulation et conditions périodiques aux limites | 36 |
| 2.1.4 Potentiels d'interaction | 37 |
| 2.1.5 Les sommes d'Ewald | 40 |
| 2.2 La dynamique Car-Parrinello CPMD | 42 |
| 2.2.1 Les équations du mouvement | 43 |

| | | |
|------------|--|-----------|
| 2.2.2 | Les bases d'ondes planes et les pseudopotentiels | 44 |
| 2.3 | Les grandeurs calculées | 45 |
| 2.3.1 | Les fonctions de distribution radiale et le nombre de coordination | 45 |
| 2.3.2 | Les temps moyens de résidence | 47 |
| 2.3.3 | Le coefficient d'autodiffusion | 49 |
| II | Etude de l'hydratation de Co^{2+} | 51 |
| | Introduction | 53 |
| 3 | Etude de l'hydratation de Co^{2+} par dynamique moléculaire | 55 |
| | Introduction | 55 |
| 3.1 | A Coupled CPMD and EXAFS Data Analysis Investigation of Co^{2+} | 59 |
| 3.1.1 | Introduction | 60 |
| 3.1.2 | Methods | 63 |
| 3.1.2.1 | Car-Parrinello Molecular Dynamics | 63 |
| 3.1.2.2 | Classical Molecular Dynamics | 65 |
| 3.1.2.3 | EXAFS measurements and data analysis | 65 |
| 3.1.3 | Results | 68 |
| 3.1.3.1 | Solvation Structure | 68 |
| 3.1.3.2 | EXAFS Signal from Car-Parrinello Dynamics | 72 |
| 3.1.4 | Discussion | 75 |
| 3.1.4.1 | First Hydration Shell | 75 |
| 3.1.4.2 | Second Hydration Shell | 76 |
| 3.1.5 | Conclusions | 77 |
| | Conclusions et perspectives | 81 |
| III | Solvatation de lanthanides dans l'eau liquide | 83 |
| | Introduction | 85 |

| | |
|--|------------|
| 4 Détermination des potentiels d'interaction La^{3+}-OH_2 | 87 |
| Introduction | 87 |
| 4.1 Pair IPs with Explicit Polarization for MD Simulations of La^{3+} in Water | 92 |
| 4.1.1 Introduction | 93 |
| 4.1.2 Methods | 97 |
| 4.1.2.1 Model potentials | 97 |
| 4.1.2.2 <i>Ab initio</i> calculations | 102 |
| 4.1.2.3 Molecular dynamics simulations | 103 |
| 4.1.3 Results and discussion | 105 |
| 4.1.3.1 Comparison of La-O interaction potentials | 105 |
| 4.1.3.2 Polarization effects | 112 |
| 4.1.3.3 Structural properties | 113 |
| 4.1.3.4 Dynamical properties | 115 |
| 4.1.4 Conclusions and outlooks | 117 |
| 4.2 Reconstruction de signaux EXAFS : EXAFS et CLMD | 120 |
| 4.2.1 Méthode | 120 |
| 4.2.2 Résultats | 123 |
| Conclusion | 125 |
| 5 Influence de la température sur l'hydratation de La^{3+} | 127 |
| Introduction | 127 |
| 5.1 Temperature Dependence of Hydrated La^{3+} Properties in Liquid Water | 130 |
| 5.1.1 Introduction | 130 |
| 5.1.2 Computational details | 131 |
| 5.1.3 Thermodynamics analysis | 132 |
| 5.1.4 Results and discussion | 133 |
| 5.1.4.1 Structural and dynamical properties | 133 |
| 5.1.4.2 Thermodynamic analysis | 136 |
| 5.1.5 Conclusion | 138 |

| | |
|---|------------|
| 6 Etude comparative de l'hydratation de Lu³⁺ et La³⁺ | 141 |
| Introduction | 141 |
| 6.1 Méthode | 144 |
| 6.1.1 Potentiels modèle | 144 |
| 6.1.2 Calculs <i>ab initio</i> | 146 |
| 6.1.3 Simulations de dynamique moléculaire | 146 |
| 6.2 Résultats et Discussions | 147 |
| 6.2.1 Validation du potentiel d'interaction Lu-O | 147 |
| 6.2.2 Propriétés structurales à température ambiante | 148 |
| 6.2.3 Propriétés dynamiques | 152 |
| 6.2.4 Influence de la température | 154 |
| 6.2.4.1 Propriétés structurales et dynamiques | 154 |
| 6.2.4.2 Interprétation thermodynamique | 156 |
| Conclusion et perspectives | 158 |
| 7 Etude comparative de l'hydratation des lanthanides | 161 |
| Introduction | 161 |
| 7.1 Méthode | 163 |
| 7.1.1 Potentiels modèle | 163 |
| 7.1.2 Simulations de dynamique moléculaire | 165 |
| 7.2 Résultats et discussions | 166 |
| 7.2.1 Propriétés structurales à température ambiante | 166 |
| 7.2.2 Propriétés dynamiques | 170 |
| 7.2.3 Influence de la température | 174 |
| 7.2.3.1 Propriétés structurales et dynamiques | 174 |
| 7.2.3.2 Interprétation thermodynamique | 176 |
| Conclusions et perspectives | 179 |
| Conclusions et perspectives | 183 |

| | |
|---|------------|
| Conclusion générale et perspectives | 187 |
| Conclusion générale | 187 |
| Perspectives | 189 |
| | |
| Annexes | 193 |
| A Figures annexes du chapitre 7 | 193 |
| B Etude de la complexation de La^{3+} par des ions OH^- par CLMD | 197 |
| Introduction | 197 |
| B.1 Méthode | 198 |
| B.1.1 Potentiels modèles | 198 |
| B.1.2 Calculs <i>ab initio</i> | 201 |
| B.1.3 Simulations de dynamique moléculaire | 202 |
| B.2 Résultats et discussions | 202 |
| B.2.1 Calculs <i>ab initio</i> | 202 |
| B.2.2 Résultats structuraux obtenus par CLMD | 203 |
| Conclusion | 207 |
| C Etude de l'hydratation de La^{3+} par CPMD | 209 |
| Introduction | 209 |
| C.1 Méthode | 209 |
| C.2 Résultats | 211 |
| Conclusion | 213 |
| | |
| Liste des publications | 215 |
| Bibliographie | 217 |
| Table des figures | 239 |
| Table des tableaux | 241 |

Introduction Générale

Ce travail s'inscrit dans le contexte de gestion des déchets radioactifs, en vue d'un stockage géologique profond. Ainsi, selon la loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 :

Le stockage réversible en couche géologique profonde. Les études et recherches correspondantes sont conduites en vue de choisir un site et de concevoir un centre de stockage de sorte que, au vu des résultats des études conduites, la demande de son autorisation prévue à l'article L. 542-10-1 du code de l'environnement puisse être instruite en 2015 et, sous réserve de cette autorisation, le centre mis en exploitation en 2025.

Ces déchets sont essentiellement des radionucléides issus du cycle du combustible, notamment les isotopes radioactifs des actinides (An) à vie longue. Les lanthanides et les actinides sont connus pour être des analogues chimiques quand ils sont au même degré d'oxydation. Dans la mesure où les lanthanides sont stables au degré d'oxydation +3 (Ln^{3+}), ils ont un comportement chimique analogue à celui des actinides plutonium ${}_{94}\text{Pu}^{3+}$, americium ${}_{95}\text{Am}^{3+}$ et curium ${}_{96}\text{Cm}^{3+}$, responsables de la radioactivité potentielle à long terme des déchets de haute activité [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7]. Ainsi l'étude de l'hydratation des trications lanthanide (Ln^{3+}) est un premier pas vers la compréhension du comportement des trications actinide (An^{3+}) en milieu géologique réducteur, en vue d'un éventuel stockage. Les méthodes numériques (chimie quantique et/ou dynamique moléculaire) sont appropriées pour comprendre les phénomènes de solvatation d'ions en solution, entre autres.

Ces méthodes, de plus en plus développées, permettent d'obtenir une représentation réaliste de systèmes dans un milieu défini. Grâce au développement technologique actuel, les méthodes numériques ont connu un essor considérable dans les quarante dernières années, les rendant complémentaires des méthodes expérimentales. Plusieurs types de méthodes numériques existent, basées soit sur des calculs de chimie quantique statiques, soit sur des simulations numériques d'échantillonnage des phases (dynamique moléculaire ou simulations Monte Carlo). Les méthodes de chimie quantique permettent de calculer les structures électroniques de systèmes. Les simulations de dynamique moléculaire permettent d'observer l'évolution d'un système. Parmi ces méthodes de simulations par dynamique

moléculaire nous pouvons trouver deux approches : une de type *ab initio*, basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger, comme Car-Parrinello (CPMD) [8], Ehrenfest, Born-Oppenheimer [9], et l'autre de type classique (CLMD), basée sur la mécanique classique et des potentiels d'interaction semi-empiriques ou empiriques. Par simulation de dynamique moléculaire *ab initio*, il est, certes, possible d'obtenir des représentations réalistes des systèmes, mais ces méthodes sont très coûteuses en temps de calculs, ne permettant alors de simuler que de petits systèmes (de l'ordre de la centaine d'atomes) sur des temps de simulation courts (de l'ordre de quelques picosecondes). Pour aller au-delà de ces limites, la dynamique moléculaire classique peut être utilisée. Cette approche permet alors de simuler de plus gros systèmes (plusieurs milliers d'atomes) sur des temps plus longs (de l'ordre de plusieurs nanosecondes). Contrairement à la dynamique moléculaire *ab initio*, la dynamique moléculaire classique ne décrit pas le mouvement des électrons et ne permet donc pas d'observer de création ou de rupture de liaison. Il est alors indispensable de définir des champs de force moyens d'interaction entre les atomes et/ou les molécules (ou potentiels d'interaction de paire) pour décrire de façon classique ces systèmes. Ces potentiels d'interaction sont, actuellement, dans la plupart des cas, déterminés à partir de résultats obtenus par chimie quantique. Ils peuvent, cependant, être déterminés à partir de résultats expérimentaux.

Un grand nombre de programmes de dynamique moléculaire classique, comme AMBER [10], CHARMM [11], GROMACS [12], DL-POLY [13], ... ont été développés dans les vingt dernières années. Cependant, ces codes de calculs ne nous permettent pas de faire ce que nous voulons, notamment calculer la polarisation de façon rapide, bien que AMBER permette, tout de même, de calculer la polarisation. Pour cette raison, un code de dynamique moléculaire classique, MDVRY [14] a été développé au sein du laboratoire. Ce code, initialement prévu pour la simulation de systèmes biologiques en phase gazeuse, a été utilisé au cours de ce travail pour simuler des systèmes plus chargés en solution aqueuse. Ce code permet le calcul de la polarisation explicite par une méthode originale : l'utilisation de dipôles dynamiques, ce qui permet de diminuer le temps de calcul. Dans le cas de simulations pour lesquelles la

polarisation est essentielle, comme pour les Ln^{3+} [15], cette méthode s'avère utile.

Les trications lanthanide sont connus pour avoir des comportements similaires en phase aqueuse. Leur hydratation a relativement bien été étudiée dans les trente dernières années, par simulation numérique [1, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23] et expérimentalement par RMN de ^{17}O [24, 25, 26, 27, 28, 29], par diffraction de rayons X [30, 31, 32], et par spectroscopie EXAFS (Extended X rays Absorption Fine Structure) [3, 33, 34, 35]. Ces études mettent en évidence le passage de 9 molécules d'eau à 8 en première sphère de coordination dans la série des lanthanides, de $_{57}\text{La}^{3+}$ à $_{71}\text{Lu}^{3+}$. Cependant, la variation du nombre de coordination de la première sphère d'hydratation est mal connue dans la série. En effet, dans les années 60, Choppin *et col.* expliquent cette diminution par le *gadolinium break* [36, 37, 38]. Cette expression suggère un passage brutal de 9 à 8 molécules d'eau en première sphère de coordination au niveau du gadolinium $_{64}\text{Gd}^{3+}$, ce dernier se trouvant strictement au milieu de la série des lanthanides. Depuis, cette notion n'a jamais été remise en cause, bien que certains aient calculé, par simulation numérique, des nombres de coordination entre 8 et 9 au milieu de la série [19, 21], ou aient mis en évidence la coexistence de stœchiométries à 8 et 9 molécules d'eau pour certaines espèces [15, 17, 19, 20, 21, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. Nous pouvons alors nous demander si la notion de *gadolinium break* reflète bien la diminution du nombre de coordination en première sphère de coordination. De plus, à notre connaissance, les études des espèces hydratées des Ln^{3+} n'ont pas vraiment été exploitées pour en tirer une explication qualitative précise de la diminution du nombre de coordination dans la série, au-delà de l'idée générale que le rayon ionique des Ln^{3+} diminue dans la série, ce qui, effectivement, favorise les stœchiométries à 8 (par rapport à celles à 9) pour les lanthanides lourds (de la fin de la série). Seule l'équipe de Helm et Merbach a proposé quelques explications à partir de résultats obtenus par RMN de ^{17}O [1, 24]. Cependant, cette technique atteint ses limites, notamment pour les lanthanides légers du début de la série ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$).

Notre travail propose donc de répondre à ces questions. Pour cela, nous avons étudié, par simulation de dynamique moléculaire classique, l'hydratation des trications lantha-

nide dans l'eau liquide. Des études menées sur l'hydratation des lanthanides, ont montré que la polarisation est indispensable pour décrire correctement des lanthanides en phase aqueuse [15]. Or, à cette époque (1995), les outils de calculs étaient nettement moins performants qu'à l'heure actuelle. Le calcul de la polarisation était, en effet, il y a une dizaine d'années, un calcul lourd, coûteux en temps de calcul. Aujourd'hui, nous avons à notre disposition des ordinateurs plus performants, rendant le calcul de la polarisation moins coûteux en temps de calcul.

En plus de l'étude des trications lanthanide, nous avons étudié l'hydratation de l'ion ${}_{27}\text{Co}^{2+}$, qui se trouve être, comme les lanthanides et les actinides, présent dans le cycle du combustible.

Nous présentons ainsi une étude de l'hydratation d'ions en solution (${}_{27}\text{Co}^{2+}$, ${}_{57}\text{La}^{3+}$, ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ et ${}_{58-70}\text{Ln}^{3+}$) par dynamique moléculaire classique. Après avoir présenté les méthodes de calcul nécessaires à ces simulations de dynamique moléculaire (Part. I), *i.e.* les principes de chimie quantique (Chap. 1) et les fondements de la dynamique moléculaire (Chap. 2), nous présentons les études que nous avons menées (Parts. II, III). Dans un premier temps, nous présentons l'étude de l'hydratation de ${}_{27}\text{Co}^{2+}$ par dynamique moléculaire classique et Car-Parrinello (Chap. 3), puis l'étude de l'hydratation des ${}_{57-71}\text{Ln}^{3+}$, en commençant par la détermination des potentiels d'interaction La^{3+} -eau (Chap. 4) et l'influence de la température sur l'hydratation de La^{3+} (Chap. 5). Nous présentons ensuite une étude comparative des hydratations de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ (Chap. 6) puis nous terminons sur l'étude de l'hydratation de tous les lanthanides de la série (Chap. 7). Ces différents chapitres sont basés sur les articles rédigés au cours de cette thèse

- le chapitre 3 repose sur l'article : *A Coupled Car-Parrinello Molecular Dynamics and EXAFS Data Analysis Investigation of Aqueous Co^{2+}* [46],
- le chapitre 4 repose sur l'article : *Pair Interaction Potentials with Explicit Polarization for Molecular Dynamics Simulations of La^{3+} in Bulk Water* [47],
- le chapitre 5 repose sur l'article : *Temperature Dependence of Hydrated La^{3+} Properties in Liquid Water, a Molecular Dynamics Simulations Study* [48],

- et le chapitre 7 repose sur l'article : *A Dynamical Model to explain Hydration Behaviour through Lanthanide Series* [49].

Pour terminer, nous présentons les conclusions et perspectives liées à ce travail vers l'étude de la complexation de Ln^{3+} par ions OH^- (Annexe B) et, par ailleurs, l'étude de l'hydratation de La^{3+} par dynamique moléculaire Car-Parrinello (Annexe C).

Première partie

Méthodes de calculs

Introduction

Les simulations numériques ont connu un essor considérable durant les quarante dernières années. Bien que les théories sur lesquelles sont basées ces simulations remontent aux années 1930, elles n'ont commencé qu'à émerger dans les années 1950-1960 grâce au développement important des ordinateurs. Plusieurs méthodes numériques existent, basées soit sur des calculs de chimie quantique ou *ab initio* statiques, soit sur des simulations numériques d'échantillonnage d'espace des phases (dynamique moléculaire ou simulations Monte Carlo). Les méthodes quantiques permettent de déterminer les structures électroniques de systèmes en se basant sur différentes solutions approximées de l'équation de Schrödinger : la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT), la méthode Hartree-Fock à laquelle des méthodes perturbatives peuvent être appliquées comme, par exemple, la théorie de perturbation Møller-Plesset ... Les simulations numériques de dynamique moléculaire, qu'elles soient de type *ab initio* comme, par exemple, Born-Oppenheimer, Ehrenferst ou Car-Parrinello, ou qu'elles soient de type classique, permettent de représenter l'évolution d'un système au cours du temps. Ces méthodes permettent de simuler et de comprendre, entre autres, le comportement d'ions ou de molécules dans un milieu (solide, liquide ou gaz).

Nous présentons d'abord les principes des calculs de chimie quantique (Chap. 1) que nous avons utilisés pour paramétrer les champs de force moyens entre ions et molécules du solvant, puis les fondements de la dynamique moléculaire, *ab initio* ou classique (Chap. 2).

Chapitre 1

Principes de chimie quantique

Dans ce chapitre, nous décrivons les principes de la chimie quantique nécessaires aux calculs de structures électroniques. Les calculs de chimie quantique, que nous avons effectués, nous ont permis de paramétrer les potentiels modèles que nous avons utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire classique. Ces calculs ont été effectués avec les versions 98 [50] et 03 [51] de GAUSSIAN, sur différents agrégats de lanthanides.

Après avoir rappelé les différentes méthodes de calcul, Hartree Fock HF (Sec. 1.1.1), la théorie de perturbation Møller-Plesset MP (Sec. 1.1.2), et la théorie de la fonctionnelle de densité DFT (Sec. 1.1.3), nous présenterons les bases d'orbitales atomiques (Sec. 1.2.1) et les pseudopotentiels (Sec. 1.2.2) utilisés pour les calculs.

Pour plus de détails, on pourra se reporter, par exemple, aux ouvrages *European Summerschool in Quantum Chemistry* [52,53] et *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* [54].

1.1 Formalisme

Les calculs de chimie quantique permettent de calculer les niveaux d'énergie et la fonction d'onde associée d'un système, par la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps :

$$\hat{\mathcal{H}}\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) \quad (1.1)$$

où $\hat{\mathcal{H}}$ est le Hamiltonien total du système, Ψ la fonction d'onde associée à l'énergie E , \mathbf{r} la position des électrons et \mathbf{R} celle des noyaux. Dans le système d'unités atomiques ($\hbar = 1, m_e = 1, e^2 = 1$), ce Hamiltonien s'écrit :

$$\hat{\mathcal{H}} = - \sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_{\alpha}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{r}_i|} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.2)$$

où les indices α et β se rapportent aux noyaux et les indices i et j aux électrons. m_{α} est la masse du noyau α , Z_{α} sa charge. ∇_i est l'opérateur gradient de la particule i ,

$$\nabla_i = \left(\frac{\partial}{\partial x_i}, \frac{\partial}{\partial y_i}, \frac{\partial}{\partial z_i} \right) \quad (1.3)$$

Le Hamiltonien moléculaire (Eq. 1.2) peut être décomposé en deux termes, un terme électronique,

$$\hat{\mathcal{H}}_{el}(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \hat{T}_{el} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{en} \quad (1.4)$$

qui dépend des positions des électrons et des noyaux, et un terme dépendant seulement des positions des noyaux :

$$\hat{\mathcal{H}}_{nuc}(\mathbf{R}) = \hat{T}_n + \hat{V}_{nn} \quad (1.5)$$

L'approximation de Born-Oppenheimer est communément utilisée pour séparer et résoudre les parties électronique et de noyaux. Cette approximation est basée sur la grande différence de masse entre noyaux et électrons (d'un facteur 10^3 - 10^5), ce qui implique que les noyaux ont un mouvement beaucoup plus lent que les électrons. Ainsi, en première approximation, nous pouvons considérer les électrons dans une molécule comme des particules qui bougent dans le champs des noyaux fixes. La fonction d'onde totale du système est donc factorisée :

$$\Psi(\mathbf{R}, \mathbf{r}) = \Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \Psi_{nuc}(\mathbf{R}) \quad (1.6)$$

où $\Psi_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$ est la fonction d'onde électronique dépendant explicitement des positions des électrons mais paramétriquement des positions de noyaux. Ceci signifie que, pour différents arrangements des noyaux, nous avons une fonction d'onde, dépendant des coordonnées électroniques, différente. Dans cette approximation, le terme d'énergie cinétique des noyaux

peut alors être négligé et le terme de répulsion noyaux-noyaux devient une constante. Nous obtenons donc le Hamiltonien électronique à noyaux fixes, $\hat{\mathcal{H}}_{el}^{FN} = \hat{\mathcal{H}}_{el}(\mathbf{r}; \mathbf{R})$:

$$\hat{\mathcal{H}}_{el} = \underbrace{-\sum_i \frac{1}{2} \nabla_{\mathbf{r}_i}^2 - \sum_{\alpha, i} \frac{Z_\alpha}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{r}_i|}}_{\hat{h}} + \sum_{i < j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} \quad (1.7)$$

Dans la mesure où la fonction d'onde électronique dépend de la position des noyaux, les énergies associées dépendent également de la position des noyaux :

$$\mathcal{E}_{el} = \mathcal{E}_{el}(\{\mathbf{R}\}) \quad (1.8)$$

L'énergie totale pour les noyaux fixes inclut également le terme constant de répulsion noyaux-noyaux :

$$\mathcal{E}_{tot} = \mathcal{E}_{elec} + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_\alpha Z_\beta}{|\mathbf{R}_\alpha - \mathbf{R}_\beta|} \quad (1.9)$$

Si la partie électronique est connue (nous verrons dans la section 1.1.1 comment obtenir une solution approchée de la fonction d'onde électronique), nous pouvons résoudre la partie nucléaire de la même façon que nous venons de le faire pour la partie électronique. Comme les électrons bougent beaucoup plus rapidement que les noyaux, il est alors possible, en première approximation, de remplacer les coordonnées électroniques par des coordonnées moyennées sur la fonction d'onde électronique. Le Hamiltonien décrivant le mouvement des noyaux dans le champ moyen des électrons est alors obtenu :

$$\begin{aligned} \hat{\mathcal{H}}_{nuc} &= -\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 + \mathcal{E}_{el}(\{\mathbf{R}\}) + \sum_{\alpha < \beta} \frac{Z_{\alpha} Z_{\beta}}{|\mathbf{R}_{\alpha} - \mathbf{R}_{\beta}|} \\ &= -\sum_{\alpha} \frac{1}{2m_{\alpha}} \nabla_{\mathbf{R}_{\alpha}}^2 + \mathcal{E}_{tot}(\{\mathbf{R}\}) \end{aligned} \quad (1.10)$$

L'énergie totale, $\mathcal{E}_{tot}(\{\mathbf{R}\})$, permet d'obtenir le potentiel décrivant le mouvement des noyaux et permet de construire la surface d'énergie potentiel, concept couramment utilisé dans les simulations moléculaires. Dans l'approximation B.O., l'équation de Schrödinger décrivant le mouvement des noyaux s'écrit alors :

$$\hat{\mathcal{H}}_{nuc} \Psi_{nuc}(\mathbf{R}) = \mathcal{E} \Psi_{nuc}(\mathbf{R}) \quad (1.11)$$

où \mathcal{E} est l'énergie totale dans l'approximation B.O. incluant l'énergie électronique, vibrationnelle, rotationnelle et translationnelle.

1.1.1 La méthode Hartree-Fock

La méthode Hartree-Fock (HF) est une méthode de résolution approchée de l'équation de Schrödinger électronique, qui utilise l'approximation de B.O. et la représentation de la fonction d'onde électronique par un déterminant de Slater.

Pour inclure le principe d'exclusion de Pauli, la fonction d'onde électronique Ψ_{el} doit être antisymétrique par rapport à l'échange de deux électrons. Pour cela, la fonction d'onde est écrite sous la forme d'un déterminant de Slater de N électrons de coordonnées \mathbf{x}_N occupant N spin-orbitales ϕ_1, \dots, ϕ_N :

$$\Psi_{el}(\mathbf{x}_1, \mathbf{x}_2, \dots, \mathbf{x}_N) = \frac{1}{\sqrt{N!}} \begin{vmatrix} \phi_1(\mathbf{x}_1) & \phi_2(\mathbf{x}_1) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_1) \\ \phi_1(\mathbf{x}_2) & \phi_2(\mathbf{x}_2) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_2) \\ \vdots & & & \vdots \\ \phi_1(\mathbf{x}_N) & \phi_2(\mathbf{x}_N) & \dots & \phi_N(\mathbf{x}_N) \end{vmatrix} \quad (1.12)$$

où $1/\sqrt{N!}$ est le facteur de normalisation et où les spin-orbitales ϕ_i sont fonction des coordonnées \mathbf{x}_i associées à la position \mathbf{r}_i et aux coordonnées de spin d'un seul électron. En abrégé $|\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)\rangle$ est noté $|\phi_1 \dots \phi_N\rangle$. La fonction d'onde est obtenue par minimisation de l'énergie. La substitution de la fonction d'onde ($\Psi(x_1, \dots, x_N)$) par le produit des N spin-orbitales ($\phi_1 \dots \phi_N$) permet d'exprimer l'énergie électronique sous la forme :

$$E_0 = \sum_i \langle \phi_i | \hat{h} | \phi_i \rangle + \frac{1}{2} \sum_i \langle \phi_i | \hat{J} - \hat{K} | \phi_i \rangle \quad (1.13)$$

où \hat{J} est l'opérateur de coulomb représentant le potentiel moyen créé par les électrons, \hat{K} l'opérateur d'échange correspondant à la répulsion de deux électrons de même spin, et \hat{h} est appelé Hamiltonien de cœur (Eq. 1.7).

L'équation 1.13 nous amène à définir un nouvel opérateur : l'opérateur de Fock défini

par :

$$\hat{F} = \hat{h} + \hat{J} - \hat{K} \quad (1.14)$$

Notons que dans le cas de systèmes à couches fermées, nous avons :

$$\hat{J} = 2 \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \hat{J}_i \quad \text{et} \quad \hat{K} = \sum_{i=1}^{\frac{n}{2}} \hat{K}_i, \quad (1.15)$$

ce qui diminue de moitié le calcul, dans la mesure où les sommes sont effectuées sur le moitié des orbitales doublement occupées. Chaque spin-orbitale ϕ_i , minimisant l'équation 1.13, est alors fonction propre de l'opérateur de Fock :

$$\hat{F}\phi_i = \varepsilon_i\phi_i \quad (1.16)$$

où ε_i est la valeur propre associée. Ces équations sont appelées les équations Hartree-Fock canoniques.

Bien que l'approximation HF représente une grande simplification par rapport à l'équation de Schrödinger, les équations restent compliquées à résoudre pour la plupart des systèmes chimiques. Pour cela, chaque spin-orbitale est représentée par une Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques (CLOA) :

$$\phi_i = \sum_{k \in OA} c_{ik} \chi_k \quad (1.17)$$

Il est possible de résoudre les équations Hartree-Fock en étant capable de construire l'opérateur de Fock et la matrice de Fock ¹ qui, après diagonalisation permet d'obtenir les orbitales. L'opérateur de Fock est défini à partir de ces orbitales (Eq. 1.14). Il apparaît donc que nous avons besoin de connaître les solutions des équations d'Hartree-Fock avant de pouvoir définir les opérateurs dont nous avons besoin pour construire ces équations. Les solutions sont alors obtenues par un processus itératif. Cette procédure est répétée jusqu'à ce que l'orbitale construite ϕ_k^n ne change pas à l'itération suivante ϕ_k^{n+1} . Il s'agit de la

¹Cette matrice s'écrit sous la forme :

$$F_{pq} = \langle \chi_p | \hat{F} | \chi_q \rangle \quad (1.18)$$

méthode de champ autocohérent (SCF : *Self Consistent Field*). Cependant, cette méthode a ses limites, notamment dans le calcul de l'énergie de corrélation des électrons. En effet, cette énergie n'est pas prise en compte dans la méthode Hartree-Fock dans la mesure où nous utilisons une fonction d'onde ayant un seul déterminant. Ceci peut entraîner des déviations importantes par rapport aux résultats expérimentaux. Ainsi, plusieurs approches ont été développées permettant de calculer cette énergie de corrélation, les méthodes Post Hartree-Fock, comme les méthodes de perturbation Møller-Plesset MPn [55], *Coupled Cluster* [56], d'interaction de configuration (IC), la méthode multiréférence MCSCF (Multi-Configuration Self-Consistent Field), ...

1.1.2 La théorie de perturbation Møller-Plesset

Nous présentons ici, brièvement, la méthode de perturbation Møller-Plesset au deuxième ordre (MP2), que nous avons préférentiellement utilisée dans cette thèse. Cette méthode traite la corrélation des électrons comme une perturbation sur l'opérateur de Fock. La théorie MP est basée sur la théorie de perturbation Rayleigh-Schrödinger (RS-PT) ², considérant un Hamiltonien non perturbé (\hat{H}_0) auquel une faible perturbation (\hat{V}) est ajoutée :

$$\hat{\mathcal{H}} = \hat{H}_0 + \lambda \hat{V} \quad (1.19)$$

où λ est un paramètre réel arbitraire. Dans la théorie MP, la fonction d'onde d'ordre 0 est une fonction propre exacte de l'opérateur de Fock. La perturbation représente alors l'énergie de corrélation. Le fait que \hat{V} soit une faible perturbation de \hat{H}_0 permet de développer la fonction d'onde Ψ et l'énergie E perturbées en séries de Taylor :

$$\begin{aligned} \Psi &= |\Psi^{(0)}\rangle + \lambda |\Psi^{(1)}\rangle + \lambda^2 |\Psi^{(2)}\rangle + \lambda^3 |\Psi^{(3)}\rangle + \dots \\ E &= E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \lambda^2 E^{(2)} + \lambda^3 E^{(3)} + \dots \end{aligned} \quad (1.20)$$

²de l'anglais : Rayleigh-Schrödinger Perturbation Theory

En remplaçant l'énergie, E , et la fonction d'onde, $|\Psi\rangle$, dans l'équation de Schrödinger, nous pouvons écrire :

$$(\hat{H}_0 + \lambda\hat{V})(|\Psi^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi^{(1)}\rangle + \dots) = (E^{(0)} + \lambda E^{(1)} + \dots)(|\Psi^{(0)}\rangle + \lambda|\Psi^{(1)}\rangle + \dots), \quad (1.21)$$

ce qui permet d'écrire, par égalité des coefficients :

$$\begin{aligned} \hat{H}_0|\Psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)}|\Psi^{(0)}\rangle \\ \hat{H}_0|\Psi^{(1)}\rangle + \hat{V}|\Psi^{(0)}\rangle &= E^{(0)}|\Psi^{(1)}\rangle + E^{(1)}|\Psi^{(0)}\rangle \\ \hat{H}_0|\Psi^{(2)}\rangle + \hat{V}|\Psi^{(1)}\rangle &= E^{(0)}|\Psi^{(2)}\rangle + E^{(1)}|\Psi^{(1)}\rangle + E^{(2)}|\Psi^{(0)}\rangle \end{aligned} \quad (1.22)$$

La théorie de perturbation MP consiste à appliquer le calcul de perturbation dans le cas où \hat{H}_0 est défini comme la somme d'opérateurs de Fock monoatomiques $\hat{f}^i(k)$

$$\hat{H}_0 = \sum_i \hat{f}^i(k) \quad (1.23)$$

Les deux premières équations de l'équation 1.22, donnent $E^{(0)} = \langle\Psi^{(0)}|\hat{H}_0|\Psi^{(0)}\rangle$ et $E^{(1)} = \langle\Psi^{(0)}|\hat{V}|\Psi^{(0)}\rangle$ dont la somme est l'énergie Hartree Fock (somme des énergies à l'ordre zéro et un). La première correction de l'énergie Hartree Fock est donc calculée à partir de la perturbation au second ordre :

$$E^{(2)} = \langle\Psi^{(0)}|\hat{V}|\Psi^{(1)}\rangle \quad (1.24)$$

Le calcul de $E^{(2)}$ nécessite donc de connaître $\Psi^{(1)}$. Pour cela, $\Psi^{(1)}$ est écrite comme une combinaison linéaire de fonctions d'ondes,

$$\Psi^{(1)} = \sum_s a_s \Psi_s \quad (1.25)$$

et l'énergie correspondant à la perturbation du second ordre s'écrit :

$$E^{(2)} = \sum_{s \neq 0} \frac{|\langle\Psi^{(0)}|\hat{V}|\Psi_s\rangle|^2}{E^{(0)} - E_s} = E_{MP2} \quad (1.26)$$

Dans cette expression, le numérateur est positif et le dénominateur est, par construction, négatif, ce qui signifie que cette contribution abaisse l'énergie totale du système.

Dans la mesure où cette méthode est basée sur le fait que la fonction d'onde Hartree Fock est une bonne approximation de la fonction d'onde exacte (ce qui est faux à grande distance), la méthode ne permet pas de mieux décrire les ruptures de liaisons que la méthode Hartree Fock. Cependant, dans le cas d'interactions de cations métalliques à couche fermée avec des ligands, cette dissociation est correctement décrite par la méthode Hartree Fock, et par conséquent par la méthode MP2.

1.1.3 La théorie de la fonctionnelle de densité

Cette méthode a été utilisée pour quelques uns de nos calculs de chimie quantique mais surtout pour les simulations de dynamique moléculaire *ab initio* de type Car-Parrinello.

La théorie de la fonctionnelle de densité DFT (*Density Functional Theory*) a été initialement proposée par Thomas et Fermi dans les années 1920. La DFT est basée sur le fait que la densité électronique suffit à connaître toutes les propriétés des molécules, en tenant compte de la corrélation électronique. La densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ se définit comme :

$$\rho(\mathbf{r}_1) = N \int \dots \int |\Psi(\mathbf{x}_1, \dots, \mathbf{x}_N)|^2 ds_1 d\mathbf{x}_2 \dots d\mathbf{x}_N \quad (1.27)$$

où $N = \int d\mathbf{r} \rho(\mathbf{r})$. Les deux théorèmes de Hohenberg et Kohn de 1964 [57] permettent d'utiliser cette théorie pour des prédictions quantitatives en physique atomique, moléculaire ou de l'état solide. Le premier théorème affirme que la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$ détermine le potentiel externe³. Il est alors possible de représenter l'énergie comme une fonctionnelle de la densité :

$$\begin{aligned} E[\rho] &= V_{ne}[\rho] + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \\ &= \int \rho(\mathbf{r})v(\mathbf{r}) + T[\rho] + V_{ee}[\rho] \end{aligned} \quad (1.28)$$

où $T[\rho]$ est l'énergie cinétique, $v(\mathbf{r})$ le potentiel externe et $V_{ee}[\rho]$ est l'interaction électron-électron.

Le deuxième théorème introduit le principe variationnel en restreignant la DFT à l'état

³Théorème 1 : The external potential $v(\mathbf{r})$ is determined, within a trivial additive constant, by the electron density $\rho(\mathbf{r})$

fondamental ⁴. Ainsi, pour une densité d'essai $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$ telle que $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ et $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$, alors

$$E_0 \leq E[\tilde{\rho}] \quad (1.30)$$

Ce théorème est très important pour l'application pratique de la DFT. En effet, si nous avons une bonne représentation de la fonctionnelle, alors nous pouvons la minimiser et obtenir les meilleures orbitales ainsi que les meilleures structures électroniques.

L'utilisation quotidienne, dans la chimie quantique, de la DFT repose sur l'idée de Kohn et Sham [58] de considérer la fonction d'onde définie par un déterminant de Slater pour N électrons indépendants dans N orbitales ϕ_i . Ceci conduit aux équations de Kohn et Sham pour les orbitales de Kohn et Sham ϕ_i , utilisées par la DFT pour des systèmes moléculaires :

$$\left[-\frac{1}{2}\nabla^2 + v(\mathbf{r}) + \int \frac{\rho(\mathbf{r}')}{|\mathbf{r} - \mathbf{r}'|}d\mathbf{r}' + v_{xc}(\mathbf{r})\right]\phi_i(\mathbf{r}) = \epsilon_i\phi_i(\mathbf{r}) \quad (1.31)$$

où v_{xc} est la dérivée fonctionnelle de la fonctionnelle d'échange-corrélation, $v_{xc}(\mathbf{r}) = \frac{\delta E_{xc}[\rho]}{\delta \rho(\mathbf{r})}$. Ces équations donnent la densité exacte quand la fonctionnelle exacte d'échange-corrélation est déterminée. Les équations de Kohn et Sham ressemblent aux équations SCF, ce qui implique que les orbitales sont, en général, représentées par un ensemble de bases.

L'utilisation de la DFT dans des calculs de structures électroniques nécessite l'emploi d'une forme approchée de la fonctionnelle d'échange-corrélation, sa forme n'étant pas connue, en général.

La première approche, historiquement, est l'approximation de densité locale LDA (*Local Density Approximation*) développée dans les années 1960-70 [57, 58, 59]. Cette méthode est basée sur l'énergie d'échange-corrélation d'un gaz d'électrons de densité uniforme ρ . Bien que cette approche permette d'obtenir de bons résultats pour la structure électronique d'un grand nombre de solides et de semi-conducteurs, ce type de fonctionnelle présente des défauts pour les calculs en phase condensée, notamment en ce qui concerne le calcul des

⁴Théorème 2 : For a trial density $\tilde{\rho}(\mathbf{r})$, such that $\tilde{\rho}(\mathbf{r}) \geq 0$ and $\int \tilde{\rho}(\mathbf{r})d\mathbf{r} = N$,

$$E_0 \leq E_v[\tilde{\rho}] \quad (1.29)$$

where $E_v[\tilde{\rho}]$ is the energy functional of Eq. 1.28

énergies de cohésion de certains solides et des énergies de liaisons faibles.

Ces défauts peuvent être corrigés par les fonctionnelles à correction de gradient GGA (*Generalized Gradient Approximation*), basées sur une approximation locale tenant compte du gradient de la densité. Les principales fonctionnelles GGA utilisées sont celles de Becke [60] ou de Perdew-Wang [61] pour l'échange, et celles de Perdew [62] ou de Lee-Yang-Parr [63] pour la corrélation. Nous pouvons également utiliser des fonctionnelles hybrides pour lesquelles une partie de l'échange exact de la théorie de Hartree-Fock est pris en compte. La plus connue de ces fonctionnelles hybrides étant B3LYP [63, 64].

1.2 Les bases d'orbitales atomiques et les pseudopotentiels

Nous expliquons, dans cette partie, uniquement la construction des bases d'orbitales atomiques (OA) et des pseudopotentiels utilisés pour les calculs de chimie quantiques effectués avec les versions 98 [50] et 03 [51] de GAUSSIAN.

1.2.1 Les bases d'orbitales atomiques

La résolution numérique des équations décrivant la structure électronique nécessite de développer les orbitales atomiques χ_k sur une base de fonctions analytiques simples f_v , tel que :

$$\chi_k(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = \sum_v b_{kv} f_v(\mathbf{r}; \mathbf{R}) \quad (1.32)$$

où b_{kv} sont des coefficients et f_v sont les fonctions de bases atomiques. Les bases les plus utilisées pour les calculs de chimie quantique se composent d'une partie radiale et d'une partie angulaire. Elles sont de deux types : les bases de type Slater STO (*Slater Type Orbitals*) :

$$f^{STO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = f'(\theta, \varphi) \exp(-\zeta r) \quad (1.33)$$

ou contractions de gaussiennes GTO (*Gaussian Type Orbitals*) :

$$f^{GTO}(\mathbf{r}; \mathbf{R}) = f'(\theta, \varphi) \exp(-\alpha r^2) \quad (1.34)$$

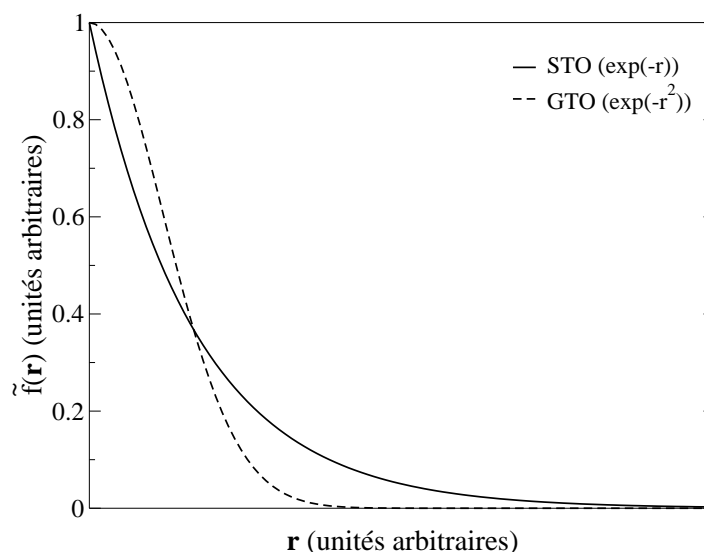


FIG. 1.1 – Comparaison des formes analytiques décrivant les bases STO (ligne) et GTO (pointillés).

pour lesquelles (STO et GTO) la partie angulaire $f'(\theta, \varphi)$ est représentée par une harmonique sphérique $Y_l^m(\theta, \varphi)$ et où (θ, φ) sont les coordonnées angulaires et $r = |\mathbf{r} - \mathbf{R}_P|$ où \mathbf{R}_P correspond, en général, à la position de l'atome ($\mathbf{R}_P \equiv \mathbf{R}$). ζ et α sont constants et gardés fixes pendant le calcul de structure électronique. Dans ce cas, seuls les coefficients orbitaux b_{kv} doivent être optimisés.

L'avantage des GTO par rapport aux STO est que les intégrales des bases GTO se calculent de manière plus rapide. Cependant, le comportement de ces bases (GTO) n'est, qualitativement, pas correct au niveau du noyau ainsi qu'à longue distance, du fait de leurs formes analytiques (Fig. 1.1). Pour approximer la forme analytique des STO, plusieurs bases GTO sont, en général, regroupées formant ainsi des fonctions gaussiennes contractées. Chacune de ces fonctions gaussiennes contractées est une combinaison linéaire de fonctions gaussiennes primitives centrées sur le même atome.

Pour nos calculs de chimie quantique, nous avons utilisé les bases (GTO) 6-31G* pour la description des atomes ${}_1\text{H}$ et ${}_8\text{O}$ [65]. La description des atomes ${}_{57}\text{La}$ et ${}_{71}\text{Lu}$ a été faite avec la base LanL2MB [66,67,68] et SDD [69]. La base 6-31G* appartient à la famille des bases de Pople *et al.*. Elles sont, en général, notées $n - mlG$ et appartiennent à la famille

des bases double-*zeta*⁵, où les orbitales de cœur sont décrites par n ($= 6$) gaussiennes primitives, et les orbitales de valence par deux OAs, l'une composée de m ($=3$) et l'autre de l ($=1$) gaussiennes primitives. L'étoile indique que seules les bases de l'atome, autre que l'hydrogène, contiennent des orbitales d dites de polarisation. Dans le cas simple de la molécule d'eau, l'utilisation de la base 6-31G* nécessite le calcul de 19 fonctions de bases, et donc de 36 gaussiennes primitives.

Les bases LanL2MB et SDD appartiennent à une famille alternative de bases et sont, en général, utilisées pour décrire les atomes lourds. Pour ces atomes, les électrons de cœur sont traités par un potentiel effectif de cœur (pseudopotentiel) et ceux de valence par des bases d'orbitales atomiques, comme nous venons de le décrire.

1.2.2 Les pseudopotentiels

Pour les atomes lourds, afin d'éviter de réaliser des calculs tous électrons, les électrons de cœur et le potentiel dû à la charge des noyaux peuvent être remplacés par un potentiel effectif. L'approximation du pseudopotentiel n'altère pas, de façon significative, les interactions interatomiques qui gouvernent le comportement des milieux condensés. L'utilisation d'un pseudopotentiel réduit alors le coût de calcul. Les pseudopotentiels sont donc utilisés pour réduire le nombre de fonctions décrivant les orbitales de cœur, comme nous le verrons dans l'utilisation d'ondes planes en dynamique moléculaire Car-Parrinello (Sec. 2.2), et pour inclure les effets relativistes des atomes lourds, comme $_{57}\text{La}$ et $_{71}\text{Lu}$ que nous avons étudiés.

Ces effets relativistes sont de deux types : les effets relativistes scalaires et de couplage spin-orbite. Les effets relativistes scalaires sont dus à la variation de la masse avec la vitesse. Ces effets se traduisent par une contraction des orbitales de cœur s et p et par une dilatation des orbitales d et f . Pour cette raison, une correction masse-vitesse est appliquée à l'énergie cinétique des électrons. La masse relativiste augmente comme une fonction de

⁵Une base double-*zeta* est formée par deux fonctions de base par orbitale atomique. Elle est, par conséquent, deux fois plus grande qu'une base minimale, celle-ci étant formée d'une seule base par OA.

la vitesse de la particule :

$$m = \frac{m_0}{\sqrt{1 - \left(\frac{v}{c}\right)^2}} \quad (1.35)$$

Les effets de couplage spin-orbite affectent les énergies de réactions des atomes lourds. Cependant, dans le cas où les configurations électroniques sont à couches fermées, ces effets sont faibles.

Pour tenir compte de ces effets relativistes, essentiellement scalaires, il est alors possible d'utiliser des pseudopotentiels relativistes ECP (*Effective Core Potential*). Ces pseudopotentiels reproduisent donc les résultats obtenus par calculs relativistes tous électrons. Ces calculs sont beaucoup plus légers que les calculs tous électrons et sont plus corrects qu'un calcul tous électrons non relativiste.

Il est à noter que, pour tenir compte de la contraction lanthanidique, il est nécessaire d'utiliser des ECP. Les effets relativistes ont, en effet, une contribution de l'ordre de 8 à 10 % sur l'énergie [70].

Chapitre 2

La dynamique moléculaire

Dans ce chapitre, nous présentons les différentes méthodes de dynamique moléculaire, la dynamique moléculaire classique (CLMD) étant plus largement présentée dans la mesure où la plupart de nos simulations ont été effectuées avec un code de CLMD. Après avoir présenté les fondements de la dynamique moléculaire classique (Sec. 2.1), nous décrirons brièvement ceux de la dynamique moléculaire Car-Parrinello CPMD (Sec. 2.2), et enfin, nous montrerons comment obtenir, à partir des simulations de dynamique moléculaire, certaines informations importantes sur les propriétés structurales et dynamiques d'ions en solution (Sec. 2.3).

Pour plus de détails, on pourra se reporter aux ouvrages *Understanding Molecular Simulations* de D. Frenkel et B. Smit [71], *Computer Simulation of Liquids* de M. P. Allen et D. J. Tildesley [72] et *Ab initio molecular dynamics : Theory and Implementation* de D. Marx et J. Hutter [73].

2.1 Les fondements de la dynamique moléculaire classique CLMD

2.1.1 Algorithme de Verlet

La dynamique moléculaire repose sur les équations de mouvement de Newton

$$\mathbf{f}(\mathbf{r}(t)) = m \frac{d^2 \mathbf{r}}{dt^2} \quad (2.1)$$

où $\mathbf{f}(\mathbf{r}(t))$ est la force totale appliquée à la particule de masse m et de position \mathbf{r} .

Il existe différents algorithmes pour intégrer les équations de mouvement. L'énergie est d'autant mieux conservée que l'intégration est convenablement réalisée. Il faut, pour cela, considérer la conservation de l'énergie aussi bien à temps courts (quelques fs) qu'à temps longs (quelques ps). Verlet a ainsi proposé un algorithme simple offrant une dérive très petite de l'énergie et permettant de calculer les positions et vitesses des particules à chaque pas de temps [74, 75].

Nous effectuons alors deux développements de Taylor au troisième ordre sur les positions $\mathbf{r}(t)$ (Eq. 2.1), un en avance et un autre en retard sur le temps. Ces développements de Taylor sont valables pour δt petit et permettent d'écrire :

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}(\delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3}(\delta t)^3 + \mathcal{O}((\delta t)^4) \quad (2.2)$$

$$\mathbf{r}(t - \delta t) = \mathbf{r}(t) - \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}(\delta t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3\mathbf{r}}{dt^3}(\delta t)^3 + \mathcal{O}((\delta t)^4) \quad (2.3)$$

En sommant ces deux expressions, nous obtenons :

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = 2\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(t - \delta t) + \frac{\mathbf{f}(t)}{m}(\delta t)^2 + \mathcal{O}((\delta t)^4) \quad (2.4)$$

La nouvelle position est donc calculée avec une précision de $(\delta t)^4$. Cependant, cet algorithme n'utilise pas les vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions. Toutefois, les vitesses peuvent s'obtenir par l'expression

$$\mathbf{v}(t) = \frac{\mathbf{r}(t + \delta t) - \mathbf{r}(t - \delta t)}{2\delta t} + \mathcal{O}((\delta t)^2) \quad (2.5)$$

Pour obtenir les vitesses et les positions au même temps t , il est possible d'utiliser l'algorithme *Velocity-Verlet* ou « Verlet-vitesse ».

Algorithme Velocity-Verlet – Contrairement à l'algorithme de Verlet, cet algorithme permet de calculer les positions et les vitesses des particules au même instant t . Les positions et les vitesses des particules sont alors données par

$$\mathbf{r}(t + \delta t) = \mathbf{r}(t) + \mathbf{v}(t)\delta t + \frac{\mathbf{f}(t)}{2m}(\delta t)^2 + \mathcal{O}((\delta t)^3) \quad (2.6)$$

$$\mathbf{v}(t + \delta t) = \mathbf{v}(t) + \frac{1}{2m}(\mathbf{f}(t) + \mathbf{f}(t + \delta t))\delta t + \mathcal{O}((\delta t)^3) \quad (2.7)$$

L'avantage de cet algorithme réside dans le fait que le calcul des positions, forces et vitesses requiert moins de mémoire que l'algorithme de Verlet.

2.1.2 Les ensembles thermodynamiques

Les ensembles thermodynamiques sont définis par un nombre restreint de grandeurs thermodynamiques appelées variables, comme par exemple, le nombre de particules N , la température T , et la pression P , le volume V , ou l'énergie totale E . Ainsi, les ensembles thermodynamiques fondamentaux sont l'ensemble microcanonique NVE , l'ensemble canonique NVT et l'ensemble isotherme isobare NPT . Nous présentons, ici, ceux que nous avons utilisés pour les simulations de dynamique moléculaire classique (CLMD) et Car-Parrinello (CPMD), *i.e.* les ensembles microcanonique et canonique.

Considérons un système isolé, *i.e.* en absence de forces extérieures, l'énergie totale E est alors conservée pour ce système ayant un nombre fixe N de particules dans un volume V constant. Cet ensemble est alors appelé l'ensemble microcanonique NVE . Il s'agit de l'ensemble naturel des simulations de dynamique moléculaire. Les simulations CLMD et quelques simulations CPMD ont donc été effectuées dans cet ensemble. Cependant, en raison de problèmes d'équilibration en température pour les simulations CPMD dans cet ensemble, nous avons effectué les simulations CPMD, décrites dans cette thèse, dans l'ensemble canonique NVT .

Dans l'ensemble canonique NVT , le système n'est plus isolé mais en contact avec un réservoir de chaleur ou thermostat. Le système et le thermostat sont alors considérés dans l'ensemble microcanonique NVE . Cette approximation permet de montrer que l'énergie suit une statistique de Boltzmann, et donc que l'ensemble statistique utilisé est l'ensemble NVT . Pour réaliser cette opération par une technique de dynamique moléculaire, le thermostat est traité comme un ou plusieurs degré(s) de liberté supplémentaire(s). Plusieurs thermostats sont possibles : l'approche Andersen [76], l'approche Berendsen [77] et l'approche Nosé-Hoover [78, 79, 80, 81]. Cette dernière approche a été utilisée pour les simula-

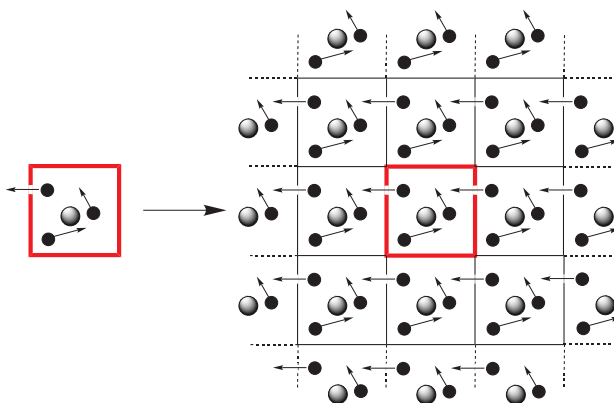


FIG. 2.1 – Schéma représentant les conditions périodiques aux limites. La boîte rouge est la boîte initiale répliquée à l'infini.

tions CPMD.

2.1.3 Boîte de simulation et conditions périodiques aux limites

Pour les simulations de dynamique moléculaire que nous avons effectuées, la boîte de simulation correspond à un volume, V , fixe contenant un nombre fini, N , de particules : de quelques centaines à quelques milliers. Or, la simulation de systèmes liquides nécessite d'avoir un nombre beaucoup plus élevé de particules pour représenter un échantillon réel. Dans le cas de petits systèmes, un certain nombre de particules peuvent se situer à la surface de la boîte¹. Ceci peut alors entraîner des effets de bords pouvant devenir importants. Pour remédier à ce problème, il est possible d'utiliser des conditions périodiques aux limites. Ainsi, la boîte cubique centrale de longueur L est répliquée à l'infini (Fig. 2.1). Durant la simulation de dynamique moléculaire, si une particule bouge dans cette boîte centrale, elle bouge alors de la même façon dans les boîtes répliquées. Par conséquent, si une particule quitte la boîte centrale, une de ses images entrera dans la boîte centrale par le côté opposé. Ainsi, la boîte de simulation n'a plus de bords, *i.e.* il n'y a plus de particules à la surface. L'énergie potentielle du système peut alors s'écrire de la façon suivante :

¹La proportion de particules étant à la surface est proportionnelle à $N^{-1/3}$. Ce pourcentage est d'autant plus petit que le nombre de particules est grand.

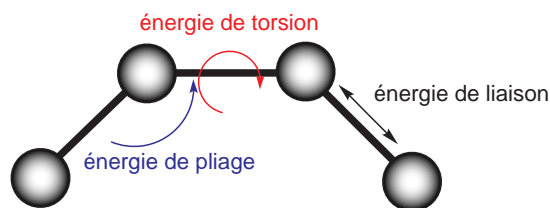


FIG. 2.2 – Schéma représentant les énergies de liaison, de pliage et de torsion pour une molécule flexible.

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,n}^* u(|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|) \quad (2.8)$$

où l'étoile * indique que la somme est faite sur toutes les images périodiques \mathbf{n} et sur toutes les particules i , sauf $i = j$ pour $\mathbf{n} = 0$.

2.1.4 Potentiels d'interaction

Les potentiels d'interaction peuvent être séparés en deux classes : les potentiels intramoléculaires et intermoléculaires.

Les potentiels d'interaction intramoléculaires – Ces potentiels décrivent les interactions présentes dans une même molécule. Ces potentiels sont, en général, calculés dans le cas où les molécules sont flexibles et donc pour lesquels les phénomènes de vibration sont pris en compte. Les interactions les plus couramment calculées sont les interactions faisant intervenir les distances (énergie de liaison), les angles (énergie de pliage), les dièdres (énergie de torsion) et les dièdres impropres (Fig. 2.2). Dans notre cas, nous avons utilisé des molécules d'eau rigides (liaisons et angles fixes). Pour garder les molécules d'eau rigides nous utilisons l'algorithme SHAKE [82].

Les potentiels d'interaction intermoléculaires – Considérons deux particules non liées i et j . L'énergie d'interaction entre ces deux particules est une somme de plusieurs énergies d'interaction : l'énergie électrostatique et une énergie à courte distance, composée d'une énergie de répulsion et d'autres termes énergétiques.

L'énergie électrostatique se compose d'un potentiel coulombien et d'une énergie de

polarisation induite (dans le cas où celle-ci est incluse dans le modèle). Dans le cas où la polarisation n'est pas prise en compte durant la simulation, l'énergie électrostatique correspond à une énergie purement coulombienne :

$$V_{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.9)$$

Dans le cas où la polarisation est prise en compte, l'énergie électrostatique se compose d'une énergie d'interaction charge-charge, charge-dipôle et dipôle-dipôle [14] :

$$V_{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \left[\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}^3} (-q_i \mathbf{p}_j + q_j \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{p}_i \cdot \overline{\overline{\mathbf{T}}}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \right] + \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\overline{\overline{\alpha}}_i)^{-1} \cdot \mathbf{p}_i \quad (2.10)$$

où $\overline{\overline{\mathbf{T}}}_{ij}$ est

$$\overline{\overline{\mathbf{T}}}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\overline{\overline{\mathbf{1}}} - 3 \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right), \quad (2.11)$$

$\overline{\overline{\alpha}}_i$ est le tenseur de polarisabilité atomique et $1/2 \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\overline{\overline{\alpha}}_i)^{-1} \cdot \mathbf{p}_i$ est l'énergie de polarisation. Dans le modèle de Thole [83], une fonction d'écran est mise en place pour les interactions dipôle-dipôle à courte distance pour éviter la « catastrophe de polarisation ». La forme de cette fonction est une forme exponentielle. Le potentiel électrostatique s'écrit alors :

$$V_{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} (q_i + \mathbf{p}_i \cdot \nabla_i) (q_j - \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j) \phi^s(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\overline{\overline{\alpha}}_i)^{-1} \cdot \mathbf{p}_i \quad (2.12)$$

où $\phi^s(r_{ij})$ est le potentiel électrostatique écranté

$$\phi^s(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}} \left[1 - \left(1 + \frac{au}{2} \right) e^{-au} \right] \quad (2.13)$$

avec $u = r_{ij}/(\alpha_i \alpha_j)^{1/6}$ et $a = 2,1304$, correspondant aux valeurs déterminées par Thole [83]. Sur chaque atome sont placées des polarisabilités isotropes. Nous avons alors utilisé les polarisabilités atomiques déterminées par van Duijnen *et al.* [84] pour O ($0,85 \text{ \AA}^3$) et H ($0,41 \text{ \AA}^3$). Les dipôles induits sont obtenus à partir de la résolution d'équations auto-

cohérentes

$$\mathbf{p}_i = \overline{\alpha}_i \cdot \left(\mathbf{E}_i + \sum_{i \neq j} \overline{\mathbf{T}}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \right) \quad (2.14)$$

La résolution de ces équations est très coûteuse en temps de calcul. Pour remédier à ce problème, le code de calcul est implémenté de telle sorte que nous utilisons une dynamique suivant la même idée que la dynamique Car-Parrinello [85] sur des degrés de liberté supplémentaires associés au dipôles induits [86]. Le Hamiltonien du système s'écrit alors :

$$\mathcal{H} = V + \frac{1}{2} \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_{\mathbf{p}_i} \mathbf{v}_{\mathbf{p}_i}^2 \quad (2.15)$$

où V est l'énergie totale, \mathbf{v}_i la vitesse d'un atome, $\mathbf{v}_{\mathbf{p}_i}$ la vitesse du dipôle induit \mathbf{p}_i considéré comme un degré de liberté supplémentaire dans la dynamique et $m_{\mathbf{p}_i}$ sa masse fictive, celle-ci étant identique pour tous les atomes. Les masses fictives sont reliées à la fréquence des dipôles induits :

$$\omega_{\mathbf{p}_i} = \frac{2\pi}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{m_{\mathbf{p}_i} \alpha_i}} \quad (2.16)$$

Pour nos simulations de dynamique moléculaire, nous avons choisi $\tau = 0.005$ ps pour chaque atome, correspondant à 5 fois le pas de temps utilisé pour les simulations. Après plusieurs tests sur la valeur de τ , le facteur 5 entre ces deux pas de temps semble être le plus approprié pour garder les dipôles « froids ».

L'énergie électrostatique (avec ou sans polarisation) n'est pas suffisante pour décrire toutes les interactions intermoléculaires. Nous ajoutons donc des termes supplémentaires, pouvant avoir plusieurs formes analytiques, comme nous le verrons plus tard (Chap.4). Ainsi, pour ne citer que les plus connus, les potentiels 12-6 Lennard-Jones [87] (LJ),

$$V_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.17)$$

Buckingham [88] (Buck6)

$$V_{ij}^{Buck6} = A_{ij}^{Buck6} \exp(-B_{ij}^{Buck6} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{Buck6}}{r_{ij}^6}, \quad (2.18)$$

et Tosi-Fumi [89, 90] (TF)

$$V_{ij}^{TF}(r_{ij}) = A_{ij}^{TF} \exp(-B_{ij}^{TF} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{TF}}{r_{ij}^6} - \frac{C_{8,ij}^{TF}}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10,ij}^{TF}}{r_{ij}^{10}} \quad (2.19)$$

sont les plus utilisés. Dans nos études, le potentiel 12-6 LJ a été utilisé pour décrire les interactions eau-eau et sodium-eau, et le potentiel Buck6 pour les interactions lanthanide-eau.

2.1.5 Les sommes d'Ewald

Dans le cas de systèmes périodiques, le calcul des potentiels à longue portée, comme par exemple le potentiel électrostatique, peut s'avérer problématique. Il est alors préférable d'utiliser une technique de sommation, comme celle d'Ewald [91], qui permet de sommer les interactions entre une particule et toutes ses images périodiques.

Considérons un ensemble de N particules possédant des charges, tel que la charge totale du système est nulle, $\sum_i q_i = 0$, dans une boîte cubique de longueur L avec conditions périodiques aux limites. Le système est alors considéré comme électriquement neutre. Pour un système de N particules, l'énergie coulombienne s'écrit :

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\mathbf{r}_i) \quad (2.20)$$

où $\phi(\mathbf{r}_i)$ est le potentiel électrostatique au site i ,

$$\phi(\mathbf{r}_i) = \sum_{j,n}^* \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (2.21)$$

où l'étoile * indique que la somme est faite sur toutes les images périodiques \mathbf{n} et sur toutes les particules j , sauf $j = i$ pour $\mathbf{n} = 0$. Notons que pour une particule i située à une position \mathbf{r}_i dans la boîte de référence correspond une infinité d'images situées dans les copies de cette boîte initiale et repérées par les coordonnées en $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L$, où \mathbf{n} est un vecteur dont les composantes (nx, ny, nz) sont entières.

Le principe des sommes d'Ewald consiste à séparer le terme en $1/r$ de l'énergie électrostatique en deux termes : un terme à courte portée (espace réel) et un terme à longue portée

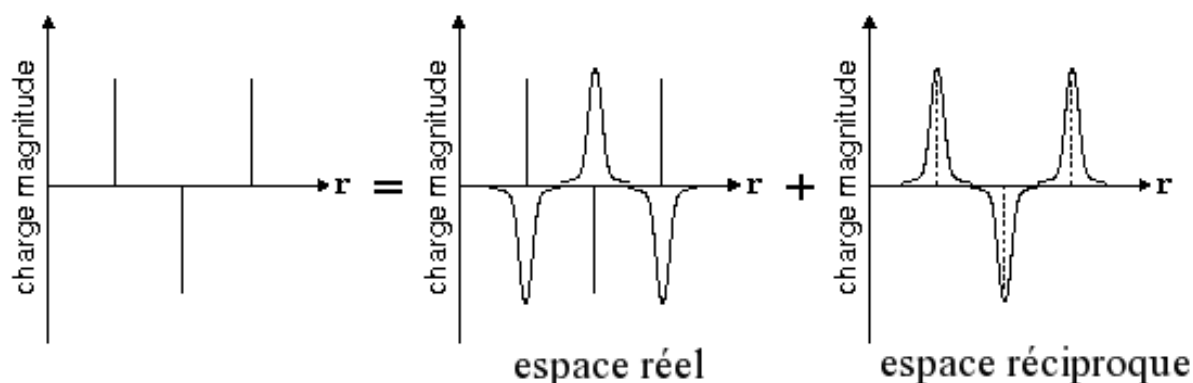


FIG. 2.3 – Schéma représentant les distributions de charges gaussiennes utilisées pour les sommes d'Ewald. La distribution spatiale de charge correspond à la somme d'une distribution dans l'espace direct et d'une autre dans l'espace réciproque.

calculé dans l'espace de Fourier (espace réciproque). Cette opération permet de remplacer une série convergant lentement en une somme de deux séries convergant rapidement. La partie à courte portée est obtenue en écrantant chaque particule avec une distribution de charge gaussienne de même intensité et de signe opposé à celle de la particule. La partie à longue portée est obtenue en introduisant une distribution de charge gaussienne opposée à la précédente et dont la contribution est calculée dans l'espace réciproque du réseau cubique (Fig. 2.3).

En introduisant une distribution de charge gaussienne,

$$\rho(r) = \sum_{j=1}^N \sum_{\mathbf{n}} q_i \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|^2) \quad (2.22)$$

la partie à courte portée s'écrit

$$U^{short} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} |r_{ij} + \mathbf{n}L|)}{|r_{ij} + \mathbf{n}L|} \quad (2.23)$$

où la fonction erfc est la fonction d'erreur complémentaire. La partie à longue portée s'écrit alors

$$U^{long} = \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) \quad (2.24)$$

Il faut noter que cette expression n'est définie que pour $\mathbf{k} \neq 0$. Ceci résulte directement des

conditions de convergence des sommes d'Ewald. Dans un système coulombien périodique, la forme de l'énergie dépend, en effet, de la nature des conditions aux limites à l'infini et la contribution à l'énergie correspondant à $\mathbf{k} = 0$ n'est pas calculée, ce qui revient à considérer que le système est plongé dans un milieu de constante diélectrique infinie (c'est à dire un parfait conducteur).

Un terme dit auto-cohérent doit être retiré à cette dernière expression. Ce terme est dû à l'interaction entre la distribution de charge gaussienne de la charge q_j et la charge ponctuelle localisées au centre de la gaussienne

$$U^{self} = -\sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (2.25)$$

L'énergie coulombienne s'écrit alors sous la forme d'une somme de trois potentiels

$$U_{coul} = U^{short} + U^{long} + U^{self} \quad (2.26)$$

La divergence de l'énergie coulombienne est donc évitée par un écrantage (*neutralizing plasma*) [92, 93], implémenté dans les sommes d'Ewald, en omettant le calcul du terme $\mathbf{k} = 0$ dans l'espace réciproque [71]. Dans le cas de systèmes simulés non électriquement neutres, comme ce que nous avons, un terme de charge U_C est introduit [94] :

$$U_c = \frac{1}{8 \varepsilon_0 V \alpha^2} \left| \sum_i^N q_i \right|^2 \quad (2.27)$$

Ce terme ne change que l'énergie totale du système alors que les vitesses ne sont en rien affectées. Il représente en moyenne, dans nos simulations, environ 0,2 % de l'énergie totale du système.

2.2 La dynamique Car-Parrinello CPMD

Cette méthode, développée en 1985 par Car et Parrinello, permet de traiter la dynamique sur l'état fondamental électronique pour un système moléculaire.

2.2.1 Les équations du mouvement

La dynamique moléculaire Car-Parrinello utilise une méthode de propagation simultanée des positions et de la fonction d'onde électronique du système sans que cette dernière ait besoin d'être optimisée au cours de la dynamique, si ce n'est initialement. De plus, la dynamique de la fonction d'onde étant relativement lente, cette méthode permet d'utiliser un pas d'intégration plus grand (de l'ordre de 0,1 fs) que dans le cas d'autres méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*, comme par exemple la dynamique Ehrenfest [95]. La méthode la plus simple pour décrire l'approche CPMD est de se placer dans la description lagrangienne de la mécanique classique ². Cette méthode introduit explicitement les degrés de liberté électroniques comme des variables dynamiques fictives par l'écriture d'un lagrangien étendu pour le système :

$$\mathcal{L}_{CP} = \underbrace{\sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \|\dot{\mathbf{R}}_{\alpha}\|^2 + \sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle}_{T} - \underbrace{\langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \Psi_0 \rangle}_V + \underbrace{\text{contraintes}}_{\text{e.g. orthonormalité}} \quad (2.31)$$

où $\sum_i \frac{1}{2} \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$ est une contribution ajoutée à l'énergie cinétique et due aux électrons, avec μ la masse fictive associée à la fonction d'onde. Les équations de mouvement sont alors :

$$\begin{aligned} m_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} &= - \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \Psi_0 \rangle + \frac{\partial}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \{ \text{contraintes} \} \\ \mu_i \ddot{\psi}_i &= - \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \langle \Psi_0 | \hat{\mathcal{H}}_{el} | \Psi_0 \rangle + \frac{\delta}{\delta \psi_i^*} \{ \text{contraintes} \} \end{aligned} \quad (2.32)$$

² Il s'agit d'une reformulation des équations de la mécanique classique proposée par Joseph-Louis Lagrange en 1778. Le centre de la description lagrangienne de la mécanique est une énergie :

$$\mathcal{L} = T - V \quad (2.28)$$

où T et V sont les énergies cinétique et potentielle du système. L'état d'un système de N particules de masse m_{α} est décrit par N coordonnées q_{α} et N dérivées temporelles de ces coordonnées \dot{q}_{α} . Le lagrangien de ce système s'écrit alors :

$$\mathcal{L} = \sum_{\alpha} \frac{1}{2} m_{\alpha} \|\dot{\mathbf{R}}_{\alpha}\|^2 - V(\mathbf{R}) \quad (2.29)$$

Les équations du mouvement de Newton correspondantes sont obtenues par les équations d'Euler-Lagrange :

$$\begin{aligned} \frac{d}{dt} \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}} &= \frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \\ m_{\alpha} \ddot{\mathbf{R}}_{\alpha} &= - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{R}_{\alpha}} \end{aligned} \quad (2.30)$$

où $\psi_i^* = \langle \psi_i |$. Selon ces équations du mouvement (Eq. 2.32), les noyaux évoluent à une température instantanée proportionnelle à $\sum_{\alpha} m_{\alpha} \dot{\mathbf{R}}_{\alpha}^2$ alors qu'une température fictive, proportionnelle à $\sum_i \mu_i \langle \dot{\psi}_i | \dot{\psi}_i \rangle$, est associée aux degrés de liberté de la fonction d'onde. De ce fait, une température de la fonction d'onde basse signifie que l'énergie électronique est proche de la surface d'énergie potentielle Born-Oppenheimer. Pour cette raison, la fonction d'onde de l'état fondamental optimisée pour la configuration initiale des noyaux, restera proche de celle de l'état fondamental pendant la simulation, seulement si la température fictive est suffisamment basse. Dans la pratique, cette température fictive est d'autant plus basse que la masse fictive de la fonction d'onde, μ , et le pas de temps, δt , sont petits.

2.2.2 Les bases d'ondes planes et les pseudopotentiels

La dynamique moléculaire Car-Parrinello utilise, pour le calcul de la fonction d'onde, la théorie de la fonctionnelle de la densité (Sec. 1.1.3).

Les bases d'ondes planes – La résolution numérique des équations de Kohn-Sham décrivant la structure électronique, nécessite l'emploi d'un nombre restreint de fonctions d'ondes. Les fonctions d'onde sont, ici, représentées par des ondes planes :

$$f_{\mathbf{k}}^{PW}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} \exp(i \mathbf{k} \cdot \mathbf{r}) \quad (2.33)$$

où V est le volume de la boîte et \mathbf{k} le vecteur d'onde dans l'espace réciproque. Les bases d'ondes planes, initialement utilisées pour les simulations de solides, sont périodiques et reproduisent alors bien les conditions périodiques. De plus, contrairement aux bases gaussiennes ou de Slater (Sec. 1.2.1), elles ne dépendent pas de la position des noyaux, ce qui signifie qu'aucun terme de correction n'a besoin d'être ajouté pour le calcul des forces ³. La qualité de la base d'ondes planes dépend d'une énergie de coupure (en anglais : *energy*

³Dans le cas où des bases d'onde de type Slater ou Gaussienne sont utilisées, les forces de Pulay doivent être explicitement prises en compte dans le calcul des forces. L'origine de ces forces est liée à la localisation des bases de Slater ou Gaussienne sur les noyaux, ainsi qu'au mouvement de ces mêmes noyaux.

cutoff) E_{cut} , définissant l'énergie maximale des ondes planes :

$$\frac{1}{2}|\mathbf{k}|^2 \leq E_{cut} \quad (2.34)$$

Avec ce type de bases, la précision des calculs, dans l'approximation de la DFT, est uniquement contrôlée par un seul paramètre E_{cut} .

Les pseudopotentiels – Pour minimiser la taille des bases d'ondes planes nécessaires aux calculs de structures électroniques, les électrons de cœur sont remplacés par un pseudopotentiel. L'utilisation de pseudopotentiels permet de représenter correctement les interactions à grande distance, et de remplacer les orbitales de valence par des pseudo-orbitales reproduisant les réelles pour $r > r_{cut}$. Pour $r < r_{cut}$, les pseudo-orbitales varient faiblement. Les propriétés attendues pour un pseudopotentiel sont :

- la transférabilité, *i.e.* un seul et même pseudopotentiel d'un atome peut être utilisé quelque soit l'environnement chimique de cet atome,
- l'additivité, *i.e.* le pseudopotentiel ressenti par les électrons de valence est la somme des pseudopotentiels dûs aux différents atomes.

Notons que ces mêmes propriétés sont attendues pour les pseudopotentiels utilisés pour les calculs *ab initio* (Sec. 1.2.2).

2.3 Les grandeurs calculées

2.3.1 Les fonctions de distribution radiale et le nombre de coordination

Fonctions de distribution radiale – Un liquide peut être caractérisé par ses fonctions de distribution radiale (FDR), $g(r_i, r_j)$ ⁴. Celle-ci représente la probabilité de trouver un atome i à la position r_i et un atome j à la position r_j . Dans le cas de liquides simples, $g(r_i, r_j)$ devient $g(r_{ij})$ où r_{ij} représente la distance entre les atomes i et j . Lorsque la distance r_{ij} devient très grande, la FDR tend vers $(1-1/N)$. Ainsi, à très grande distance

⁴Il y a autant de FDR à deux corps que d'interactions de paire.

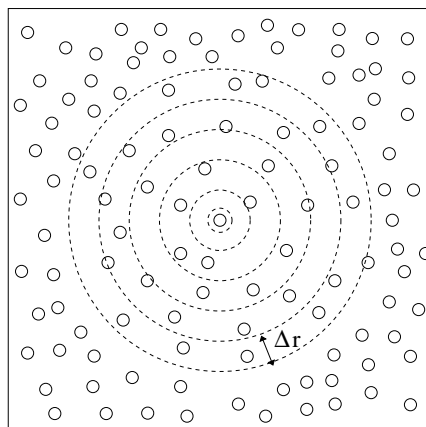


FIG. 2.4 – Principe du calcul de la fonction de distribution radiale.

et pour un système où le nombre de particules tend vers l'infini, la FDR tend vers 1. A chaque pic bien défini de la FDR peut correspondre une sphère de coordination.

Pour des simulations avec conditions périodiques aux limites, la structure n'est pas connue au delà de $L/2$, où L est la longueur de la boîte cubique. La FDR est calculée en construisant un histogramme sur une couronne sphérique d'épaisseur Δr (Fig. 2.4)

Cette opération ne peut être effectuée que si la FDR ne varie que très peu dans l'intervalle compris entre r et $r + \Delta r$.

Dans les études que nous présentons, les distances (en première, deuxième, ..., sphère de coordination) correspondent au maximum du pic de la FDR, sauf dans le cas où ces pics sont ajustés avec plusieurs fonctions gaussiennes ou gamma, dans la mesure où les pics que nous observons, au cours des différentes études, ne sont pas symétriques. L'incertitude de la distance alors obtenue est prise égale à la valeur du pas d'intégration Δr . Les distances ainsi reportées sont obtenues avec une incertitude de 0,01 Å.

Nombre de coordination – Dans les études que nous avons menées, nous appelons nombre de coordination (CN⁵) le nombre de molécules d'eau autour d'un ion. Le CN se

⁵de l'anglais : coordination number

calcule en intégrant la FDR :

$$\text{CN} = 4\pi\rho \int_0^L g(r_{ij}) r_{ij}^2 dr_{ij} \quad (2.35)$$

où ρ représente la densité du système. Ce nombre de coordination moyen représente la moyenne d'une distribution de complexes différents. Ainsi, le nombre de configurations de chaque complexe peut être calculé. Pour cela, à partir des FDR, nous choisissons un rayon de coupure (correspondant à la fin de la sphère de coordination) et nous calculons le nombre de complexes de chaque stœchiométrie dans cet intervalle. Le nombre de coordination peut ainsi être calculé par ces deux méthodes, l'intégration directe de la FDR ou par le calcul du nombre de configurations de complexes différents ⁶.

Nous estimons l'incertitude sur le nombre de coordination égale à 0,05 unité, en considérant d'une part, l'incertitude induite par l'intégration de la FDR, et, d'autre part, l'incertitude liée à l'application d'un rayon de coupure.

2.3.2 Les temps moyens de résidence

Les temps moyens de résidence (TMR) peuvent être calculés par deux méthodes différentes : la méthode définie par Impey [96] et la méthode directe.

La méthode Impey – Cette méthode nécessite d'avoir une grande statistique d'échanges de ligands (de molécules d'eau, dans notre cas). En effet, par cette méthode, le TMR se calcule de la façon suivante :

$$n_{ion}(t) = \frac{1}{N_t} \sum_{n=1}^{N_t} \sum_j P_j(t_n, t; t^*) \quad (2.36)$$

où $n_{ion}(t)$ représente le nombre de molécules dans la sphère de coordination au temps t et N_t le nombre total de pas de temps. $P_j(t_n, t; t^*)$ est une fonction binaire et :

- $P_j(t_n, t; t^*) = 1$, si la molécule j reste dans la sphère de coordination aux temps $t+t_n$ pendant un temps supérieur à t^* ,

⁶Notons, qu'à l'incertitude près, ces deux méthodes donnent les mêmes valeurs de nombre de coordination.

- $P_j(t_n, t; t^*) = 0$, dans les autres cas.

Dans le cas du calcul des TMR des molécules d'eau, le paramètre t^* est, en général, pris égal à 2 ps. Ce temps correspondant au TMR d'une molécule d'eau autour d'une autre molécule d'eau dans l'eau liquide.

Cette méthode peut être utilisée dans le cas où les TMR sont courts ou pour de très longues simulations. En effet, le TMR est obtenu à partir de l'ajustement par une fonction exponentielle décroissante de la courbe obtenue par l'équation 2.36. Dans la mesure où les TMR que nous calculons sont de l'ordre de la nanoseconde et que nos simulations sont effectuées sur des temps de l'ordre de 3 ns, nous avons préféré utiliser une méthode directe pour le calcul des TMR ⁷.

La méthode directe – Des temps de résidence grands en première sphère de coordination, ainsi que des temps de simulation du même ordre de grandeur que les TMR, nous ont contraint à utiliser une méthode directe pour ce calcul [97]. Nous avons donc estimé que le TMR correspondant à la moyenne des temps passés par les molécules d'eau dans la sphère de coordination. Tout comme dans le formalisme d'Impey, nous avons introduit un paramètre d'exclusion t^* . Nous avons ainsi écarté tous les échanges inférieurs à 2 ps.

Nous estimons l'incertitude de cette valeur entre $\pm 10\%$ et $\pm 20\%$, en moyenne. Cette valeur est délicate à évaluer dans la mesure où l'incertitude est d'autant petite que la statistique est bonne, donc que le nombre d'échanges est grand. Par souci de cohérence, cette méthode a été utilisée dans tous les cas que nous présenterons, que ce soit pour la deuxième sphère de coordination ou à haute température.

Notons que, dans le cas où la statistique d'échange est grande (à haute température ou en deuxième sphère de coordination), nous avons comparé les valeurs des TMR obtenus par la méthode directe et par une méthode proche de celle d'Impey (avec un ajustement

⁷L'emploi de cette méthode nous aurait contraint à simuler nos systèmes sur plus de 10 ns, pour avoir une bonne statistique de la première sphère de coordination. Cette méthode peut, en revanche, être utilisée pour le calcul des TMR en deuxième, ..., sphère de coordination.

par une fonction exponentielle). A l'incertitude près, nous obtenons les mêmes valeurs de TMR.

2.3.3 Le coefficient d'autodiffusion

Les coefficients d'autodiffusion ont été calculé à partir de écarts quadratiques moyens (MSD) ⁸ :

$$2tD = \frac{1}{3} \langle |\mathbf{r}_i(t) - \mathbf{r}_i(0)|^2 \rangle \quad (2.37)$$

où $\mathbf{r}_i(t)$ est la position de la particule, position réelle de la particule non soumise aux conditions périodiques aux limites. Pendant la simulation, le déplacement de chaque particule de sa position d'origine, est fonction du temps. En traçant la moyenne des MSDs de toutes les particules en fonction du temps de simulation, le coefficient d'autodiffusion D est calculé à partir de la pente de la droite obtenus aux temps longs. ⁹

⁸de l'anglais : Mean Square Displacement

⁹ Ces coefficients peuvent également être calculés à partir des fonctions d'autocorrélation des vitesse (Velocity AutoCorrelation Function, en anglais) :

$$D = \frac{1}{3} \int_0^\infty dt \langle \mathbf{v}_i(t) \cdot \mathbf{v}_i(0) \rangle \quad (2.38)$$

où $\mathbf{v}_i(t)$ est la vitesse d'une seule molécule. Ces deux méthodes donnent la même valeur de coefficient d'autodiffusion.

tel-00230914, version 1 - 31 Jan 2008

Deuxième partie

Etude de l'hydratation de Co^{2+}

Introduction

Le cobalt en solution aqueuse peut se trouver sous forme Co^{2+} . Il apparaît sous forme d'isotopes radioactifs ${}^{57}_{27}\text{Co}^{2+}$, ${}^{58}_{27}\text{Co}^{2+}$ et ${}^{60}_{27}\text{Co}^{2+}$, ce dernier étant le plus radioactif (durée de vie de 5,27 ans), dans le circuit primaire d'eau des réacteurs nucléaires : il se forme par activation de produit de corrosion des circuits (Fe ou Ni).

Nous présentons ici l'étude de l'hydratation de Co^{2+} dans l'eau liquide par dynamique moléculaire classique et Car-Parrinello. Il s'agit d'un premier test du code de dynamique moléculaire classique MDVRY, développé au sein du laboratoire. Grâce à une collaboration avec Giovanni Chillemi et Paola D'Angelo de l'université de Rome *La Sapienza*, nous avons pu confronter les résultats obtenus par dynamique moléculaire et par spectroscopie EXAFS (Extended X rays Absorption Fine Structure). Les mesures EXAFS avaient été publiées et étaient en cours d'interprétation par l'équipe de Giovanni Chillemi avec un autre code de dynamique moléculaire classique, et par Riccardo Spezia (dans notre laboratoire) avec le code de dynamique moléculaire Car-Parrinello. Ma contribution a été la partie des simulations de dynamique moléculaire classique avec le code MDVRY, particulièrement l'influence de la taille de boîte de simulation sur les propriétés d'hydratation de Co^{2+} , puisque les simulations de dynamique moléculaire Car-Parrinello utilisent des boîtes plus limitées en taille. Nous avons donc reproduit la méthodologie mise au point par l'équipe de Giovanni Chillemi, *i.e.* pas de polarisation explicite de l'eau et potentiel d'interaction Co^{2+} -OH₂ de type Tosi-Fumi avec leurs paramètres.

Chapitre 3

Etude de l'hydratation de Co^{2+} par dynamique moléculaire

Introduction

Ce chapitre est basé sur l'article *A Coupled Car-Parrinello Molecular Dynamics and EXAFS Data Analysis Investigation of Aqueous Co^{2+}* [46]. Nous rappelons ici les points essentiels de l'article, en insistant plus sur les simulations de dynamique moléculaire classique (CLMD) qui est notre contribution. Nous reproduisons toutefois l'intégralité de l'article pour faciliter la compréhension de cette partie CLMD et en garder la cohérence.

La connaissance des structures des métaux de transition hydratés est fondamentale pour comprendre leurs propriétés de solvation et leurs réactivités chimiques. Un grand nombre d'études expérimentales [98,99,100] et théoriques [97,101], ont été menées sur ce sujet. D'un point de vue théorique, les simulations de dynamique moléculaire (MD) et Monte Carlo (MC) sont utilisées parce que ces techniques donnent une image microscopique réaliste des ions en solution. Grâce à leurs faibles coûts de calculs, les simulations de dynamique moléculaire classique (CLMD) sont très fréquemment utilisées [102, 103, 104, 105, 106, 107, 108]. Cependant, pour les simulations de CLMD, les interactions métal-solvant doivent, au préalable, être en partie paramétrées. Cet inconvénient peut être ainsi contourné par

l'utilisation de méthodes de calculs de structures électroniques, comme les simulations de dynamique Car-Parrinello (CPMD) [73, 85], basées sur la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT).

La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAS ¹) est une technique très performante permettant de décrire les propriétés structurales d'hydratation des cations métalliques, et plus particulièrement l'environnement proche d'une espèce donnée en solution. Il a été montré que la spectroscopie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine structure) donne des informations utiles et correctes sur les propriétés structurales de la première sphère de coordination des ions en solution, informations que d'autres techniques ne fournissent pas de manière aussi bonne [102, 109, 110, 111].

La combinaison entre les simulations de dynamique moléculaire (CLMD ou CPMD) et la spectroscopie EXAFS est souvent utilisée pour approfondir les propriétés structurales des ions en solution, surtout si le cation se trouve dans un environnement désordonné [102, 103, 112, 113]. La reconstruction des signaux EXAFS est parfois effectuée à partir de simulations de CLMD [114].

Nous présentons ainsi une comparaison entre les résultats obtenus par CLMD et CPMD. Nous présenterons également l'approche combinée CPMD-EXAFS (Sec. 3.1) pouvant être étendue à des simulations de CLMD comme nous le verrons plus tard (Chap. 4, Sec. 4.2).

Les simulations CPMD de Co^{2+} dans l'eau liquide ont été effectuées à 300 K pendant 5 ps, dans l'ensemble NVE, avec le programme CPMD [8]. Différentes tailles de boîtes (cubiques) ont été utilisées ² : à 32 (CPMD-32) et 64 (CPMD-64) molécules d'eau. Les simulations CLMD ont été effectuées dans l'ensemble NVE à 300 K avec un code dynamique classique développé au sein du laboratoire [14]. L'avantage des simulations CLMD par rapport aux simulations CPMD est que nous pouvons simuler des systèmes plus grand sur des temps plus longs. Ainsi nous avons effectuées les simulations CLMD sur 1 ns pour

¹de l'anglais X-ray Absorption Spectroscopy

²Ces boîtes reproduisent la densité de l'eau liquide à 300 K, par conséquent changer la taille de la boîte revient à modifier le nombre de molécules d'eau présentes à l'intérieur.

des systèmes contenant 32 (CLMD-32), 64 (CLMD-64), 216 (CLMD-216) et 1000 (CLMD-1000) molécules d'eau. Un inconvénient de cette méthode est la nécessité de paramétrer des potentiels d'interaction. Ainsi, nous avons utilisé le potentiel d'interaction construit par Chillemi *et al.* pour la simulation d'un système contenant 819 molécules d'eau (CLMD-819) sans polarisation explicite [115].

Les spectres EXAFS utilisés dans cette étude ont été enregistrés pour le niveau K de Co dans une solution d'acide nitrique HNO₃ (pH = 2,5). La relation entre le signal EXAFS $\chi(k)$ et la structure locale est calculée à partir de fonctions de distribution à n corps. Ce signal s'exprime alors de la façon suivante :

$$\chi(k) = \int_0^{\infty} dr 4\pi\rho r^2 g(r) A(k, r) \sin [2kr + \phi(k, r)] \quad (3.1)$$

où $A(k)$ et $\phi(k, r)$ représentent, respectivement, l'amplitude et la phase, ρ la densité des atomes diffusés et $g(r)$ est la fonction de distribution radiale. Les signaux EXAFS ainsi reconstruits théoriquement à partir des fonctions de distribution radiale (FDR) Co-O et Co-H des simulations CPMD, ont été calculés à l'aide du programme GNXAS [116].

Cette étude montre un bon accord des résultats de simulations CLMD avec les résultats de simulations CPMD. En effet, nous obtenons, pour les quatre simulations CLMD, une distance en première sphère de coordination de 2,07 Å (entre 2,10 et 2,12 Å par CPMD) et un nombre de coordination fixe de 6 (sans échange de molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination). Les valeurs de distances en première sphère de coordination ont été obtenues en ajustant le premier pic de la FDR de Co-O avec une fonction gamma (comme expliqué dans l'annexe de l'article, Sec. 3.1.5). Cette fonction prend en compte l'asymétrie du pic. Notons que dans ce cas, la valeur R_m obtenue est légèrement plus grande que la valeur obtenue en ajustant ce même pic avec une simple fonction gaussienne.

L'étude permet de montrer que 6 molécules d'eau se trouvent dans première sphère de coordination de Co²⁺, formant ainsi le complexe Co(H₂O)₆²⁺ en géométrie octaédrique, comme décrit dans la littérature [117]. D'un autre côté, les simulations CPMD donnent des

résultats en bon accord avec les résultats extraits des spectre EXAFS de Co^{2+} , du moins en ce qui concerne la première sphère d'hydratation, puisque la spectroscopie EXAFS ne permet pas d'avoir accès au détail des propriétés structurales de la deuxième sphère de coordination (ou ne donne pas de résultats assez fiables).

Comme nous n'avons pas paramétré le potentiel d'interaction $\text{Co}^{2+}\text{-OH}_2$, cette étude nous a servi de premier test pour le code de dynamique moléculaire développé au sein du laboratoire [14]. Il s'agit donc ici d'un test concluant sur un système relativement chargé (+2) sans polarisation explicite. Toutefois, dans la mesure où notre code de dynamique nous permet d'effectuer des simulations de CLMD avec polarisation explicite, nous avons tenté d'effectuer les mêmes simulations, mais cette fois en tenant compte de la polarisation. Ainsi, nous avons de nouveau paramétré le potentiel d'interaction $\text{Co}^{2+}\text{-OH}_2$. Pour cela, nous avons utilisé la courbe d'énergie calculée par Chillemi *et al.* pour l'agrégat $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ [115] dans un solvant implicite avec la méthode PCM³ [118]. Les résultats obtenus par simulations CLMD (216 molécules d'eau) ne sont pas concluants. Ceci semble cohérent avec l'étude bibliographique et les simulations présentées dans la chapitre 4 sur La^{3+} , qui sembleraient indiquer que le fait de construire un potentiel d'interaction à partir d'un agrégat seulement composé de deux entités (ici Co^{2+} et H_2O) dans un solvant implicite ne soit pas suffisant pour prendre tous les effets de polarisation, notamment les effets à n corps (qui, dans cette configuration, sont nuls). Il apparaît donc, que pour modéliser des systèmes avec polarisation explicite, il faille utiliser une autre méthode pour le paramétrage du potentiel.

³de l'anglais Polarizable Continuum Model

3.1 A Coupled Car-Parrinello Molecular Dynamics and EXAFS Data Analysis Investigation of Aqueous Co^{2+}

Riccardo Spezia¹, Magali Duvail¹, Pierre Vitorge^{1,2},

Thierry Cartailier¹, Jeanine Tortajada¹, Giovanni Chillemi³,

Paola D'Angelo^{4,*} and Marie-Pierre Gaijeot^{1,5,*}.

¹ Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, UMR-CNRS 8587, Université d'Evry Val d'Essonne, Boulevard F. Mitterrand, 91025 Evry Cedex, France.

² CEA Saclay, DEN, DPC, SECR, LSRM, 91991 Gif Sur Yvette, France.

³ CASPUR, Inter-University Consortium for Supercomputing in Research, via dei Tizii 6b, 00185 Roma, Italy.

⁴ Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza", P.le Aldo Moro 5, 00185 Roma, Italy.

⁵ LPTMC, Université Pierre et Marie Curie-Paris 6, UMR-CNRS 7600, 4 Place Jussieu, Case courrier 121, 75052 Paris, France.

* Corresponding authors : p.dangelo@caspur.it and gaijeot@ccr.jussieu.fr.

Abstract

We have studied the microscopic solvation structure of Co^{2+} in liquid water by means of DFT-based Car-Parrinello molecular dynamics simulations and EXAFS data analysis. The effect of the number of explicit water molecules in the simulation box on the first and second hydration shell structures has been considered. Classical molecular dynamics simulations, using an effective two-body potential for Co^{2+} -water interactions, were also performed in order

to show box size effects in a larger range. We have found that the number of explicit solvent molecules has a marginal role on the first solvation shell structural parameters, while larger boxes can be necessary to provide a better description of the second solvation shell. Car-Parrinello simulations were found to provide a reliable description of structural and dynamical properties of Co^{2+} in liquid water. In particular, they seem to correctly describe both first and second hydration shells. The EXAFS signal was reconstructed from Car-Parrinello simulations. A good agreement between theoretical and experimental signal was found, thus strengthening the microscopic picture of Co^{2+} solvation properties obtained by first-principles simulations.

3.1.1 Introduction

The knowledge of the hydration structure of transition metal ions in aqueous solution is of fundamental importance to understand their solvation properties and chemical reactivities. A large number of studies have been performed on this topic, both experimentally [98, 99, 100] and theoretically [97, 101]. From the theoretical point of view, molecular dynamics (MD) and Monte Carlo simulations are the preferential modeling techniques to provide a microscopic picture of ionic solutions. Due to their relatively low computational cost, classical MD simulations were used intensively in the past years [102, 103, 104, 105, 106, 107, 108]. Recently, effective ion-water two-body classical potentials have been developed starting from quantum mechanical *ab initio* calculations in which the many-body ion-water terms are accounted for by the polarizable continuum model [115, 119, 120]. All the classical MD methods, however, suffer the limitation of the transferability, as a given potential cannot be used to describe different metal-solvent interactions or weakly binding interactions of the metal with other ligand molecules that can be present in solution. In fact, a major interest in modeling transition metals in solution is aimed at the understanding of interactions not only with the solvent but also with other coordinating molecules.

Classical potential limitations can be circumvented by performing electronic structure

calculations. Among these methods, Car-Parrinello molecular dynamics (CPMD) simulations – based on Density Functional Theory (DFT) – provide such a theoretical framework, which has become very popular in the past ten years. These simulations can be applied in gas [121, 122, 123], liquid [124, 125, 126] and solid [127, 128] phase.

CPMD simulations have been reported in the literature for several metal ions in aqueous solution, namely Li^+ [129], Be^{2+} [130], Na^+ [131, 132, 133], Mg^{2+} [134], Al^{3+} [135], K^+ [136], Ca^{2+} [137], Fe^{2+} [138, 139], Cu^{2+} [140], Ag^+ [132], Fe^{3+} [141], Cr^{3+} [142] and Co^{3+} [143], with varying degrees of success. CPMD simulations of anions and neutral metal atoms in solution have also been published, as for example the study of bromide ion solvation reported by Raugei and Klein [144] and the neutral silver dipolar atom in water reported by Spezia *et al.* [145].

X-ray absorption spectroscopy (XAS) is a very powerful technique to shed light onto the hydration structure of metal cations [114], and in particular to investigate the short-range environment around selected atomic species in condensed matter. Due to the broad correlation function toward the large distances and to the finite mean-free path of the photoelectron, the sensitivity of extended X-ray absorption fine structure (EXAFS) is limited to the neighborhood (about 4-5 Å) of the photoabsorber atom. Although the experimental characterization of disordered systems over the full range of distances is hampered by the short-range sensitivity, EXAFS has been proved to provide structural information on the first hydration shell of ionic solutions, which is not possible with other experimental techniques [102, 109, 110, 111]. The XAS chemical selectivity is of particular interest since it allows one to deal with complex systems (containing a large number of atoms) and with diluted samples. For such systems it appears very often that XAS is the only structural tool that can be profitably used. Moreover, whereas pair distribution functions can also be obtained by diffraction techniques, EXAFS spectroscopy offers a unique opportunity to determine higher order correlation functions describing the ion-solvent associations that exist in solution [109, 110, 146]. Recent investigations carried out on aqueous solutions of 3d metal ions have shown that the EXAFS technique can be used to assess the reliability

of structural results obtained from computer simulations [112]. The combination of MD simulations and EXAFS spectroscopy is a well known performing "tandem" technique to unravel the structure of ionic solutions, especially for metal cations in a *disordered environment* [102, 103, 112, 113]. Reconstruction of the EXAFS signal using computer simulations is generally performed from classical molecular dynamics data [114]. To the best of our knowledge, only one Born-Oppenheimer *ab initio* MD study of liquid $\text{In}_{100-x}\text{Se}_x$ alloys has been reported in the literature [147] to reconstruct the EXAFS signal using the multiple-scattering (MS) theory.

In the present work we report a direct comparison between Car-Parrinello MD simulations and EXAFS based on the reconstruction of the experimental signal using MS theory. To the best of our knowledge this is the first time that such a comparison is made to understand the hydration structure of ions in solution. The EXAFS theoretical signal was calculated using the two-body and three-body distribution functions obtained from CPMD simulations, and it was compared to the experimental data without any fitting procedure. This CPMD-EXAFS combined approach has been applied to the study of the Co^{2+} hydration structure to assess the reliability of our computational scheme. Understanding cobalt behavior in aqueous solution is an important theoretical question related to its toxicological activity. This metal, needed at trace level in organisms for the bio-synthesis of vitamin B12, is a typical polluting agent issued from several industrial processes. It is also an important radioactive contaminating species, especially the ^{60}Co isotope. Thus, we have begun combined theoretical and experimental studies of cobalt properties in biological and environmental relevant systems [122, 148]. As a result of our previous theoretical efforts, we have demonstrated the validity of Co^{2+} pseudo-potential and Car-Parrinello set-up in describing Co-cysteine, Co-Gluthation and Co-water interactions in the gas phase [122]. Concerning the Co^{2+} hydration structure, we report here a study aimed at assessing the reliability of Car-Parrinello MD simulations in reproducing EXAFS data for Co^{2+} in liquid water. Recent experimental EXAFS studies were performed by some of us [112]. An effective two-body classical Co^{2+} -water potential was developed [115] in order to study Co^{2+}

solvation. Moreover, a QM/MM molecular dynamics study of aqueous Co^{2+} was recently presented by Rode's group, providing another independent benchmark for our study [149].

The outline of the reminder of the text is as follows. In section 3.1.2.1 and 3.1.2.2 we describe the Car-Parrinello and classical molecular dynamics set-up respectively, while in section 3.1.2.3 we present the EXAFS measurements and data analysis details. Results are presented in section 3.1.3, divided into solvation structure description (section 3.1.3.1) and reconstruction of the EXAFS signal from MD data compared with experiments (section 3.1.3.2). The behavior of first and second hydration shells is discussed in section 3.1.4.1 and 3.1.4.2, respectively. Finally, in section 3.1.5, we summarize our work and draw some conclusions.

3.1.2 Methods

3.1.2.1 Car-Parrinello Molecular Dynamics

We performed Car-Parrinello molecular dynamics simulations [73, 85] of Co^{2+} ion immersed in liquid water. Two cubic boxes of different dimensions were considered, consisting of 32 (cubic edge of 9.87 Å) and 64 (cubic edge of 12.42 Å) water molecules, respectively. The box dimension is chosen so as to reproduce the water density at 300 K. Periodic boundary conditions were applied. The electronic structure of the valence electrons was described by DFT using the BLYP functional [60, 63] within the LSD (Local Spin Density) representation. The Co^{2+} ion was considered in a quartet state, corresponding to the experimental spin state [117], and to previous calculations within the framework of a continuum description of the solvent [115]. The valence electron wave function was expanded in plane waves with an energy cutoff of 90 Ry. This relatively high value is needed to ensure energy convergence, as we have recently reported [122]. Note that this requirement makes our CPMD calculations more computationally expensive in comparison to other simulations of metal cations in bulk water where the plane wave cutoff used was slightly lower, in the 60–80 Ry range [141, 143].

Medium soft norm-conserving pseudopotentials of the Trouillier-Martins type [150] were

used. Standard Trouillier-Martins pseudo-potentials of O and H atoms were used, as in several Car-Parrinello studies. The electronic structure of Co^{2+} is $[\text{Ar}]3d^74s^0$. Thus, as reported by Rovira et al. [151] and by some of us, [122] the adopted cobalt pseudo-potential retains only the $3d^7$ and $4s^0$ electronic levels as valence states. Other details on the Co^{2+} pseudo-potential parameters and their validation have been reported elsewhere [122]. Energy expectations were calculated in reciprocal space using the Kleinman-Bylander transformation [152]. We also applied nonlinear core correction [153] (with core-charge radius of 1.2 a.u.) which partially accounts for the nonlinearity in the exchange-correlation potential. This is especially recommended for transition metals.

All Car-Parrinello simulations were done with the program package CPMD [8] in the NVE ensemble. Initial configurations were obtained from 2 ps equilibrated classical molecular dynamics of the solute-solvent system (see next subsection for details). The system was subsequently equilibrated via 1 ps CPMD with initial velocities obtained from a Maxwell distribution centered on 300 K. Car-Parrinello data were then collected over 5 ps of simulation runs, without control of the temperature. The average temperature was $293 \text{ K} \pm 10 \text{ K}$. We used a relatively small fictitious electron mass of 400 a.u. in order to improve the bulk water description, as recently suggested by Galli et al. [154] in their studies of pure liquid water. Moreover, as previously done by some of us [122], we used a time step of 4 a.u. (0.097 fs) which is smaller with respect to other CPMD simulations of metal cations in liquid water.

The two sets of CPMD simulations, using 32 and 64 water molecules in the simulation box (with periodic boundary conditions), will be referred in the following as CPMD-32 and CPMD-64 respectively. We also will be using our gas phase dynamical structure of a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ cluster from our previous Car-Parrinello simulation data of Ref. [122]. It will be referred as CPMD-6.

3.1.2.2 Classical Molecular Dynamics

Classical molecular dynamics (CLMD) of Co^{2+} in aqueous solution were performed using boxes with an increasing number of water molecules. We used 32, 64, 216 and 1000 water molecules in the NVE ensemble applying periodic boundary conditions to simulate bulk systems. Long range interactions were treated using the Ewald summation method [72]. The system was equilibrated at 300 K during 2 ps. Production runs were subsequently collected for 1 ns. Newton's equations of motion were solved numerically using the velocity Verlet algorithm using a 1 fs time step. Dynamics were performed with our own developed code [14]. The SPC/E water model was used [155], and Co^{2+} -water interaction energies were evaluated using the effective two-body potential recently proposed by Chillemi et al. [115] :

$$V = \sum_I \left(\frac{q_{\text{Co}}q_I}{r_{\text{Co}I}} + \frac{A_I}{r_{\text{Co}I}^4} + \frac{B_I}{r_{\text{Co}I}^6} + \frac{C_I}{r_{\text{Co}I}^8} + \frac{D_I}{r_{\text{Co}I}^{12}} \right) + E_O e^{-F_0 r_{\text{Co}O}} \quad (3.2)$$

where I runs over oxygen and hydrogen atoms, while the exponential contribution is added only for oxygen. Parameters were fitted to Co^{2+} -water *ab initio* potential energy surface where the many-body ion-water terms were taken into account by means of the conductor-like polarizable potential method, [156] as presented in Ref. [115].

In the following we will refer to these classical simulations as CLMD-32, CLMD-64, CLMD-216 and CLMD-1000. We recall that Chillemi et al. [115] have performed classical molecular dynamics simulations of Co^{2+} in a box of 819 water molecules, using the same force field, in the NVT ensemble using a cut-off for treating long range interactions. In what follows we will refer to this simulation as CLMD-819.

3.1.2.3 EXAFS measurements and data analysis

EXAFS measurements. – A 0.2M Co^{2+} aqueous solution was obtained by dissolving the appropriate amount of $\text{Co}(\text{NO}_3)_2$ in freshly distilled water that was acidified to about pH=2.5 by adding HNO_3 . The EXAFS spectrum at the Co K-edge was recorded in transmission mode using the EMBL spectrometer at DESY [157]. Measurements were performed

at room temperature with a Si(220) double-crystal monochromator and 50 % harmonic rejection achieved by slightly detuning the two crystals from parallel alignment [158]. Three spectra were recorded and averaged after performing an absolute energy calibration [159]. The DORIS III storage ring was running at an energy of 4.4 GeV with positron currents between 70 and 40 mA. The solution was kept in a cell with Kapton film windows and a Teflon spacer of 1 mm.

Data analysis. – The relation between the EXAFS $\chi(k)$ signal and the local structure, defined through the n-body distribution functions, contains the integrals of the two-atom ($\gamma^{(2)}$), three-atom ($\gamma^{(3)}$) and n-atom ($\gamma^{(n)}$) signals which can be calculated using the multiple-scattering (MS) theory [116]. In "conventional" EXAFS data analysis of disordered systems only two-body distributions are considered, and the $\chi(k)$ signal is represented by the equation :

$$\chi(k) = \int_0^{\infty} dr 4\pi\rho r^2 g(r) A(k, r) \sin [2kr + \phi(k, r)] \quad ((3.1))$$

where $A(k, r)$ and $\phi(k, r)$ are the amplitude and phase functions, respectively, and ρ is the density of the scattering atoms. Recent investigations have shown that MS effects within the first hydration shell have to be accounted for to perform an accurate analysis of the EXAFS spectra of transition metal ions in aqueous solution. [109,112] MS contributions are detectable for Co^{2+} as 3d transition metal ions form quite stable octahedral complexes, at variance with alkaline and earth-alkaline ions having highly diffuse and poorly defined hydration spheres. $\chi(k)$ theoretical signals can be calculated by introducing in Eq. 3.1 the model radial distribution functions obtained from classical (CL) or Car-Parrinello (CP) molecular dynamics simulations. Both the Co-O and Co-H $g(r)$'s obtained from the simulations have been used to calculate the single scattering first shell $\chi(k)$ theoretical signal, as the ion-hydrogen interactions have been found to provide a detectable contribution to the EXAFS spectra of transition metal ions in aqueous solutions [112]. Moreover, we have included the three-body contributions within the first hydration shell. The strongest MS signals are generated by the three linear O-Co-O scattering paths in the octahedral hy-

dration complex. Therefore, we have also considered the contributions associated with the $g(r_1, r_2, \theta)$ distributions obtained from CPMD simulations. The orientation of water molecules in the first coordination shells has been obtained from the analysis of the O-Co-O triangular configurations that show well defined peaks at $\theta \simeq 90^\circ$ and $\theta \simeq 180^\circ$ in agreement with the expected octahedral coordination of this ion. Comparison of the theoretical and experimental total $\chi(k)$ signals allows the reliability of the $g(r)$'s, and consequently of the theoretical scheme used in the simulations, to be checked.

The EXAFS theoretical signals associated with all the two- and three-body distributions have been calculated by means of the GNXAS program and a thorough description of the theoretical framework for the multiple scattering analysis can be found in Ref. [116]. Phase shifts, $A(k,r)$ and $\phi(k,r)$, have been calculated starting from one of the CLMD-819 configurations as previously reported [112], by using muffin-tin potentials and advanced models for the exchange-correlation self-energy (Hedin-Lundqvist) [160]. The values of the muffin-tin radii are 0.2 Å, 0.9 Å, and 1.2 Å for hydrogen, oxygen, and cobalt, respectively. Inelastic losses of the photoelectron in the final state have been intrinsically accounted for by complex potential. The imaginary part also includes a constant factor accounting for the core-hole width (1.33 eV) [161].

It is well known that the atomic background of several elements contains important contributions associated with the opening of multi-electron excitation channels. Here the background function used to extract the $\chi(k)$ experimental signals has been modeled by means of step-shaped functions accounting for the 1s3p and 1s3s double-electron resonances. The energy onsets and the intensities of these channels were taken from previous determinations [112, 162]. The S_0^2 parameter, which accounts for an overall intensity rescaling, and E_0 which aligns the experimental and theoretical energy scales were taken from the analysis reported in Ref. [112].

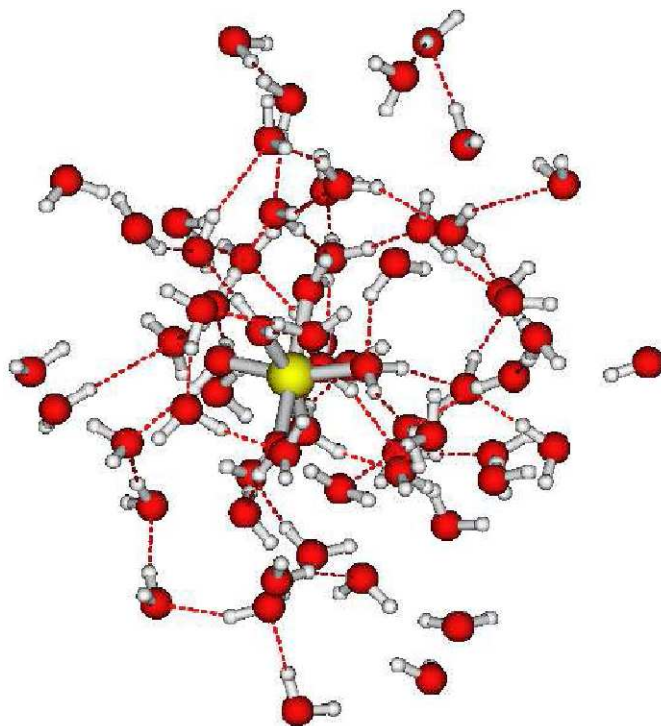


FIG. 3.1 – A CPMD-64 snapshot showing a $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ octahedral structure immersed in water.

3.1.3 Results

3.1.3.1 Solvation Structure

The Co^{2+} ion in aqueous solution is well known to be coordinated by six water molecules [117] and this hexa-coordinated structure is observed in all our simulations (both classical and DFT-based). A typical octahedral-like arrangement of water molecules in the Co^{2+} first hydration shell is shown in Figure 3.1.

Structural arrangements of water molecules around Co^{2+} are investigated by computing Co-O and Co-H radial distribution functions and results are collected in Figure 3.2 for CPMD-32, CPMD-64, CLMD-32, CLMD-64, CLMD-216 and CLMD-1000. In the same figure we show the Co-O and Co-H first shell radial distribution functions obtained from the EXAFS analysis, with associated error bars [112]. Structural characterization of the first hydration shell is completed by O-Co-O angle distribution (see Figure 3.3). The second hydration shell is characterized through the Co-O second peak distances and the

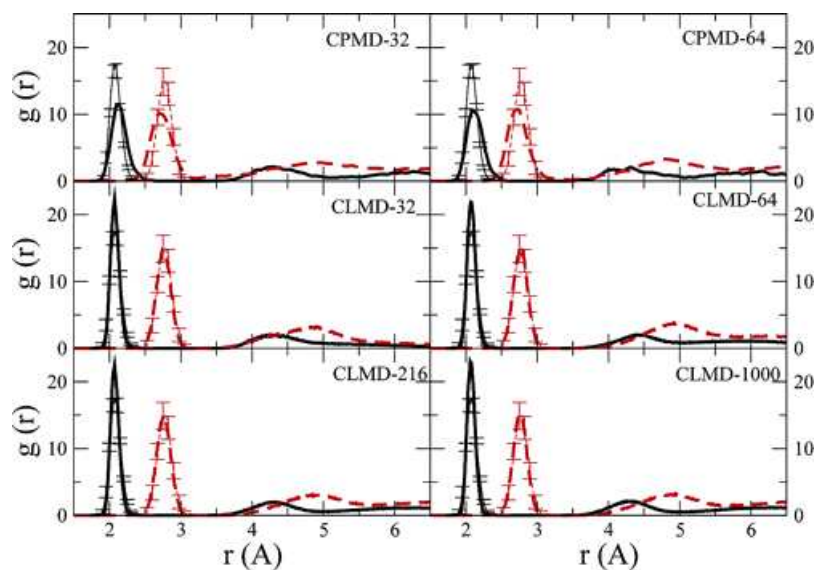


FIG. 3.2 – Co-O (thick lines) and Co-H (dashed lines) radial distribution functions obtained from different MD simulations : CPMD-32, CPMD-64, CLMD-32, CLMD-64, CLMD-216 and CLMD-1000. Experimental $g(r)$ evaluated for the first shell from EXAFS measurements [112] are also reported, with associated errors, for comparison.

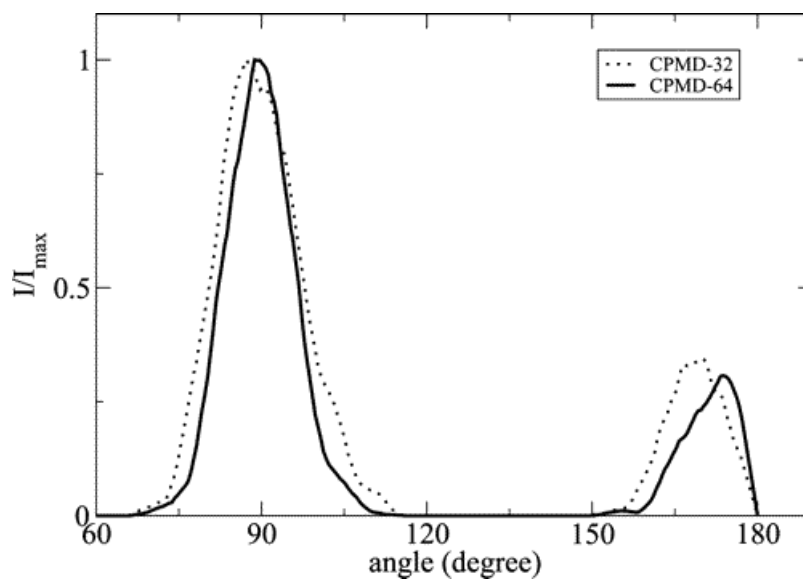


FIG. 3.3 – O–Co–O angle distribution obtained from CPMD-32 (dotted line) and CPMD-64 (solid line) simulations.

number of water molecules located on average in the second solvation shell. All these data are summarized in Table 3.1 together with previous theoretical results. [115,149]

The most evident feature in the Co–O $g(r)$ global behavior is that Car-Parrinello radial

TAB. 3.1 – Hydration parameters for Co^{2+} in aqueous solution.^a first ($r_{1\text{Co-O}}$) and second ($r_{2\text{Co-O}}$) peak maximum of Co–O $g(r)$ in Å.^b first peak maximum of Co–H $g(r)$ in Å.^c coordination number of the first (CN-1st) and second (CN-2nd) hydration shell.^d peaks of the O–Co–O angular distribution function.^e from Ref. [115]^f from Ref. [149]

| | $r_{1\text{Co-O}}^a$ (Å) | $r_{1\text{Co-H}}^b$ (Å) | $r_{2\text{Co-O}}^a$ (Å) | CN-1st ^c | CN-2nd ^c | $\theta_{\text{O-Co-O}}^d$ (°) |
|-----------------------|--------------------------|--------------------------|--------------------------|---------------------|---------------------|--------------------------------|
| CPMD-6 | 2.14 | 2.82 | – | 6 | – | 87;173 |
| CPMD-32 | 2.12 | 2.70 | 4.28 | 6 | 13.18±0.95 | 89;170 |
| CPMD-64 | 2.10 | 2.72 | 4.10 | 6 | 12.48±1.29 | 90;175 |
| CLMD-32 | 2.07 | 2.76 | 4.3 | 6 | 11.18±1.54 | 90;174 |
| CLMD-64 | 2.07 | 2.77 | 4.4 | 6 | 11.43±1.43 | 90;173 |
| CLMD-216 | 2.07 | 2.76 | 4.3 | 6 | 11.31±1.28 | 90;175 |
| CLMD-1000 | 2.07 | 2.76 | 4.3 | 6 | 11.48±1.22 | 90;174 |
| CLMD-819 ^e | 2.08 | 2.78 | 4.29 | 6 | 12.7 | 90;174 |
| CLMD-499 ^f | 2.27 | 3.0 | 4.6 | 5.9 | 22.7 | 68;90;173 |
| QM/MM ^f | 2.17 | 2.85 | 4.6 | 6 | 15.9 | 89;173 |

distribution functions are less sharp than experimental ones, while their classical analogues are sharper (see Figure 3.2). This last feature was also found in previously reported classical molecular dynamics [115].

Differences between CPMD and experimental data can be quantified by fitting the $g(r)$ first peaks with a typical gamma asymmetric distribution (see appendix for details, and Table 3.2). Note that the R_m values reported in Table 3.2 are the average distances of the obtained distributions, that are shifted toward larger values with respect to the maximum of the $g(r)$'s of Table 3.1, due to the asymmetry of the distributions. CPMD simulations slightly overestimate the position of the first Co–O peak (2.15 Å in CPMD-32 and 2.14 Å in CPMD-64) in comparison to experiments (2.09 Å), even if a very small improvement in R_m is obtained by using a larger simulation box. Shorter distances and broader distributions are obtained from CPMD for Co–H distributions. Anyway, these differences, are always very small and of the same order of magnitude of what has been found from distribution peaks analysis by other authors, using different simulation methods [149].

TAB. 3.2 – Parameters of the first peak $g(r)$ fitted with a gamma distribution function (see appendix) obtained from CPMD-32 and CPMD-64 simulations and compared with previously reported classical simulations (CLMD-819 [115]) and experimental data [112].

| | CPMD-32 | CPMD-64 | CLMD-819 | EXAFS |
|------------------------------|---------|---------|----------|-----------|
| Co–O | | | | |
| R_m (Å) | 2.15 | 2.14 | 2.09 | 2.092(2) |
| σ^2 (Å ²) | 0.012 | 0.015 | 0.0038 | 0.0062(5) |
| β | 0.4 | 0.4 | 0.3 | 0.3(1) |
| N | 6.0 | 6.0 | 6.0 | 6.0(1) |
| Co–H | | | | |
| R_m (Å) | 2.75 | 2.75 | 2.78 | 2.78(2) |
| σ^2 (Å ²) | 0.023 | 0.021 | 0.010 | 0.010(4) |
| β | 0.3 | 0.4 | 0.0 | 0.05(9) |
| N | 12.4 | 12.5 | 12.1 | 12.1(2) |

In Figure 3.3 we show the distribution of O–Co–O angles taking into account the first hydration shell water molecules as obtained from Car-Parrinello simulations (CPMD-32 and CPMD-64). In both cases we found two peaks at about 90° and 180° corresponding to an octahedral structure (in particular 89° and 170° for CPMD-32 and 90° and 175° for CPMD-64). Note that the 64 water molecule simulation provides two peaks closer to the ideal values, probably because of the better description of outer hydration shells, which consequently provide a finest description of the first hydration shell structure.

Structural analysis is completed by looking at water molecules in the second hydration shell. In Figure 3.4 we show the number of water molecules in the second hydration shell (CN2) as obtained by CP and CL molecular dynamics with increasing box sizes. The CPMD simulations with the small box (32 water molecules) clearly show that the second hydration shell is not sufficiently well described with this small box and small number of water molecules, and that a larger box is necessary to obtain a better behaved distribution. In CLMD we always obtain well-behaved (unimodal) and well defined peaked distributions probably because of the conjunction of the larger number of water molecules in the box and of the larger simulation time scales. We note that a more complete statistical sampling is useful to improve second shell description even with a small box size.

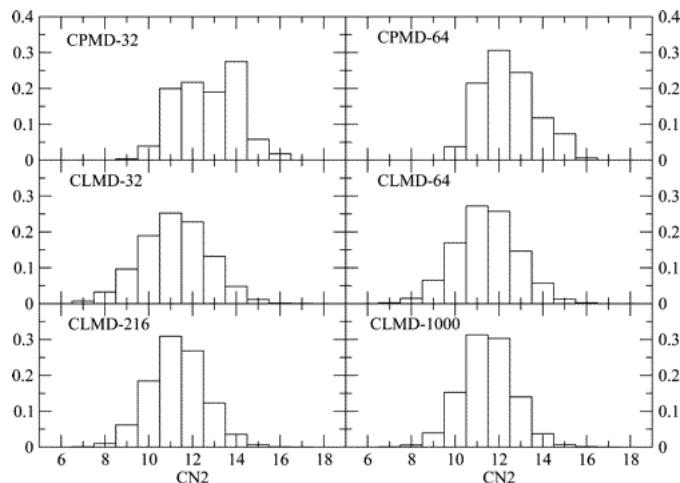


FIG. 3.4 – Histograms of water molecules in the second hydration shell of Co^{2+} : a) CPMD-32, b) CPMD-64, c) CLMD-32, d) CLMD-64, e) CLMD-216 and f) CLMD-1000.

In CPMD-64 simulations, the most probable number of water molecules in the second hydration shell is 12, while in CLMD simulations this probability function is centered at 11 water molecules – with large values of the probability also for $\text{CN}2=12$, but always smaller than for $\text{CN}2=11$, as shown in the same figure 3.4. The mean coordination numbers, shown in Table 3.1, are thus on average 12.5 for CPMD-64 and ~ 11 for all CLMD.

3.1.3.2 EXAFS Signal from Car-Parrinello Dynamics

As shown in the previous section, the CPMD-32 and CPMD-64 simulations present only slight differences in the shape and position of the Co-water first shell radial distribution functions. In both cases the Co–O first peak distances are slightly longer as compared to the EXAFS experimental determination. Moreover the mean-square variation factors σ^2 and the asymmetry of the first shell peak obtained from the CPMD simulations are slightly too large (Tab. 3.2). It is well known that EXAFS investigations on ionic solutions can provide not only reliable short-range structural properties but also information on the ligand exchange process in the first hydration shell. Sham was the first to point out that the ligand-exchange rate constant in water solution of 3d metal ions is closely related to the EXAFS Debye-Waller factor [163]. More recently Miyanaga et al. [164] showed that the σ^2 values do not reflect the real ligand exchange but rather the strength and stiffness

of the ion-oxygen first shell bond. Therefore, the first conclusion that can be drawn is that the CPMD simulations does not reproduce very accurately the kinetic stability of the $[\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}$ complex. This can be due both to the short simulation time and to the theoretical model used (in particular the functional or the atomic pseudo-potential).

Notwithstanding these discrepancies, direct comparison of the CPMD results with the EXAFS experiment data allows a better understanding of the accuracy of the simulations. $\chi(k)$ theoretical signals have been calculated by means of Eq. (2) starting from the CPMD-32 and CPMD-64 Co–O and Co–H $g(r)$'s. The linear and rectangular O–Co–O three-body contributions have been calculated using the angle values obtained from the analysis of the CPMD angular distribution. The average angle values and angle variances σ_θ^2 were determined to be 170° and $12^{\circ 2}$, and 175° and $12^{\circ 2}$ for the CPMD-32 and CPMD-64 simulations, respectively. The structural parameters derived from the CPMD simulations were kept fixed during the EXAFS analysis. In this way the first hydration shell structure obtained from the simulations can be directly compared with experimental data and the validity of the theoretical framework used in the simulations can be assessed. In the upper panels of Fig. 3.5 the comparison between the EXAFS experimental signal and the theoretical curves calculated using the CPMD-32 and CPMD-64 $g(r)$'s (left and right panels, respectively) is reported. The $\gamma^{(n)}$ signals are shown multiplied by k squared for better visualization. The first four curves from the top of each panel are the Co–O and Co–H first shell $\gamma^{(2)}$ contributions, and the MS signals associated with the three linear and twelve orthogonal O-ion-O configurations. The reminder of the figures shows the total theoretical contributions compared with the experimental spectra and the resulting residuals. As expected, the dominant contribution to the total EXAFS signal is given by the ion-O first shell signal and as a consequence, the EXAFS structural information is particularly accurate for the shape of the ion-O $g(r)$'s first peaks, only. The amplitude of both the Co–H two-body and MS contributions is below that of the residual curve. Overall, the calculated EXAFS spectra match the experimental data reasonably well in both cases, with R_i values of $0.721 \cdot 10^{-6}$, and $0.707 \cdot 10^{-6}$, for CPMD-32 and CPMD-64, respectively (see appendix for the definition

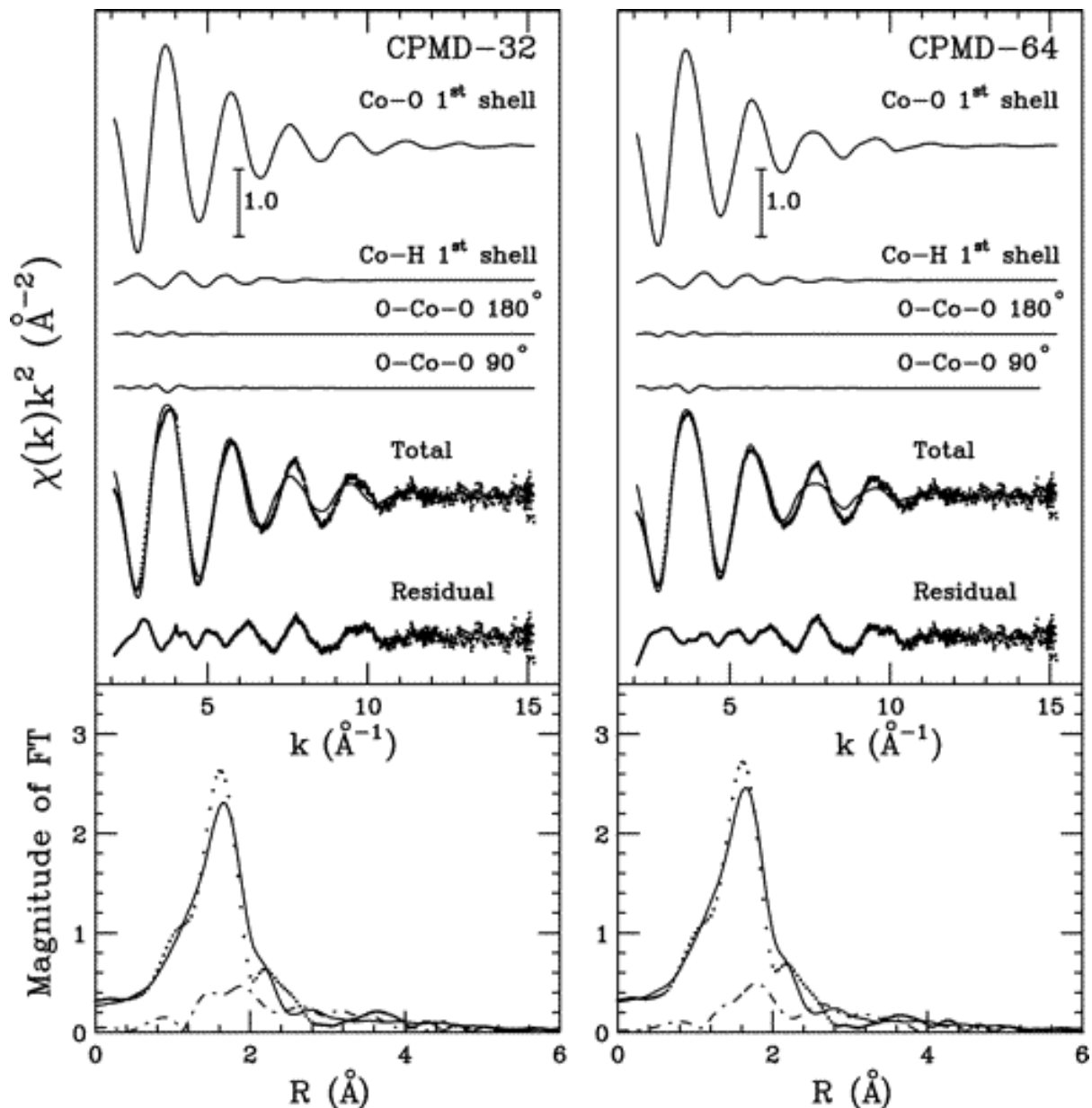


FIG. 3.5 – Upper panels : EXAFS signal calculated from CPMD-32 (left side) and CPMD-64 (right side) simulations (solid lines) and obtained from experiments (dotted lines). The residual signals (dashed-dotted lines) are also shown. Lower panels : the Fourier transforms of the calculated (solid lines), experimental (dotted lines) and residual (dashed-dotted lines) signals.

of this index of agreement). The agreement between the theoretical and experimental $\chi(k)$ signals shows that the structural and dynamical information derived from the CP simulations is basically correct and the size of the box does not affect the behavior of the first hydration shell. Note that the R_i of the CPMD-64 simulation is only slightly smaller than

that of the CPMD-32 one.

The Fourier transform (FT) moduli of the EXAFS $\chi(k)k^2$ theoretical, experimental and residual signals are shown in the lower panels of Fig. 3.5. The FT's have been calculated in the k -range 2.1–13.5 \AA^{-1} with no phase shift correction applied. The FT spectra show a prominent first shell peak which is mainly due to the Co–O first shell distance. Nevertheless, the Co–H FT peaks are located at 2.4 \AA , giving rise to a shoulder on the first peak. The quite good agreement between the FT's of the theoretical and experimental signals proves once more the reliability of the theoretical simulations.

3.1.4 Discussion

3.1.4.1 First Hydration Shell

We have shown that CPMD simulations provide a first shell Co^{2+} hydration structure in good agreement with EXAFS measurements, even if the theoretical $g(r)$'s are slightly wider and shifted toward longer distances. No box size effects were found on first hydration shell properties, since CPMD-32 and CPMD-64 results are very similar – only angular distributions are slightly better by using the larger box. Note that to obtain qualitatively correct information on the first hydration shell, the computationally less expensive Car-Parrinello set-up with 32 water molecules seems to be enough. Classical simulations, using an effective two-body metal-water potential are able to provide better results, albeit preliminary accurate *ab initio* potential energy calculations are necessary. CPMD simulations, performed using a BLYP DFT functional, are anyway able to reproduce quite well these structural parameters. Moreover, by recalculating the EXAFS signal from CPMD $g(r)$'s we obtain results that are very similar to the experimental ones. Note that we did not perform any refinement of the theoretical $\chi(k)$ signal calculated from the CPMD data, as the background parameters have been taken from previous works [112]. The good agreement between simulations and experiments at this fine level of investigations, makes the first-principle approach of CPMD simulations very intriguing to understand the structure of soft matter around transition metal cations. However, some differences were found, indica-

ting some possible CPMD approach limitations, that can be overcome in the near future. The functional used, the pure BLYP, can be responsible for the longer Co–O distances and weaker bonds with corresponding broader distributions. Note that the calculated and experimental $\chi(k)k^2$ signals are almost identical up to 7 \AA^{-1} , while the theoretical curve has a smaller amplitude in the higher k-range. This is reflected in a different amplitude of the FT of the $\chi(k)$ signal. These discrepancies are consistent with the broadening of the $g(r)$'s as determined by CPMD simulations outlined before. However, differences between experimental and CPMD signals related to Co–O structure are very small and the position of the first peak in FT signal is not very affected. We should note that concentration and counterion effects can be also at the origin of these differences. On the other hand, the shortening of the Co–H distances can be due both to the use of the BLYP functional and to an insufficient equilibration time. In fact, hydrogen atoms on the hexacoordinated water molecules should have a slow orientational relaxation time (more than tens of picoseconds [165]). Thus, our CPMD simulations do not sample correctly this slow dynamics associated with the first-shell water molecules. Note that the smaller Co–H distance is reflected in the second peak of the FT of $\chi(k)k^2$ signal in Figure 3.5 that is only a shoulder for CPMD data, while it is well defined in the experimental one.

3.1.4.2 Second Hydration Shell

To understand the second hydration shell structure a minimum box of 64 water molecules seems to be necessary in CPMD simulations. This means that a bigger computational effort is needed to obtain an accurate description of the second hydration shell. In fact, a unimodal distribution is found for the CPMD-64 simulation at variance with the CPMD-32 one. On the other hand, classical simulations provide the same value of second shell coordination number independently of the box used, probably as a larger temporal sampling supplies the lack of convergence due to the small number of molecules.

It is worth noting that experimental data on the second hydration shell are difficult to obtain at the same level of accuracy as the first hydration shell. Experimental data

available in the literature are very spread (the number of water molecules is in the range 5.7–14.8 and the Co–O distance in the range 4.20–4.28 Å) and probably strongly dependent on the experimental conditions [98,166,167,168,169] where different complexes are present and the metal ion is bound also to non-solvent ligands (like i.e. Cl⁻ or acetate). The results of our CPMD simulations finding 12.5 water molecules on average in the second coordination shell are well inside the experimental boundaries, and provide a reasonable value for extreme dilute solutions. Note also that the second peak in the Co–O $g(r)$ is very broad, providing a location with a large indeterminacy, but still in the correct region (i.e. in the region proposed from both experimental [98] and other theoretical studies [115,149]). A more detailed analysis of the second hydration shell, coupling simulations with other experimental techniques as proposed in the following, thus seems necessary.

3.1.5 Conclusions

In the present work we have investigated the hydration structure of Co²⁺ by means of Car-Parrinello molecular dynamics simulations and EXAFS data analysis based on the multiple-scattering theory. A detailed comparison between simulations and experiments was made and structural parameters on the first hydration shell were discussed in details, providing a good agreement between the two independent approaches. In particular here, for the first time, we have tested the reliability of DFT-based molecular dynamics in reproducing the experimental EXAFS signal, and the corresponding first hydration shell properties. Results are encouraging. Furthermore, the second hydration shell structure was determined from simulations. Unfortunately, EXAFS cannot provide information on the second hydration shell. In this context, the analysis of the XANES region could overcome these limitations and provide information also on the second hydration shell [120], as performed for Ni²⁺ using classical simulations [170]. Our work is moving in this direction in order to couple XANES with Car-Parrinello simulations.

Finally, the Car-Parrinello set-up developed here to describe Co²⁺ in aqueous solutions, together with previously reported results on cobalt–biomolecules interactions in the gas

phase [122], pave the way to study cobalt-biomolecular complexes in liquid water.

Acknowledgments

This work was supported by the French Nuclear and Environmental Toxicology program. The authors thank IDRIS (CNRS 'institut du développement et des ressources en informatique scientifique) and CCRT (CEA 'centre de calcul recherche et technologie) for generous access to their computational facilities. We thank the European Union for support of the work at EMBL Hamburg through the HCMP Access to a Large Installation Project, Contract No. CHGECT930040. MPG acknowledges support from Genopole-France through an 'ATIGE' Action Thématique Incitative de Génopole.

Appendix

EXAFS-CPMD index of agreement – The index of agreement between experimental ($\alpha_{exp}(E_i)$) and Car-Parrinello ($\alpha_{CPMD}(E_i)$) points is defined :

$$R_i = \sum_{i=1}^N \frac{[\alpha_{exp}(E_i) - \alpha_{CPMD}(E_i)]^2}{\sigma_i^2} \quad (3.3)$$

where N is the number of experimental points E_i and σ_i^2 is the variance associated with each experimental point $\alpha_{exp}(E_i)$. In most cases σ_i^2 can be directly estimated from the experimental spectrum and a k^m weighting (with $m = 2, 3, \dots$) results in a good approximation [116].

Gamma distribution function – Peak shapes of calculated Co–O and Co–H radial distribution functions are modeled with Gamma like distribution curves with mean distance R_m , standard deviation σ and asymmetry index (third cumulant divided by σ^3) $\beta = 2p^{-1/2}$ that can be gradually varied in a wide range. The general expression is

$$f(r) = N_c \frac{p^{1/2}}{\sigma \Gamma(p)} \left[p + \left(\frac{r - R_m}{\sigma} \right) p^{1/2} \right]^{p-1} \exp \left[-p - \left(\frac{r - R_m}{\sigma} \right) p^{1/2} \right] \quad (3.4)$$

where $\Gamma(p)$ is the Euler's Gamma function for the parameter p and N_c is the coordina-

tion number providing the correct normalization.

Note that, as for the Gaussian distribution, the dumping of the $\chi(k)$ signal averaged over Gamma distribution can be calculated exactly [102] :

$$\chi(k) = \mathcal{F} \left[A_0 e^{i\psi_0} \left(1 + i \frac{A_1}{A_0} \frac{\psi_1 \sigma^2}{(1 - i\psi_1 \sigma p^{-1/2})} \right) \frac{e^{i\psi_1 \sigma p^{1/2}}}{(1 - i\psi_1 \sigma p^{-1/2})^p} \right] \quad (3.5)$$

where $A_0 = A(k, R_m)$, $\psi_0 = \psi(k, R_m)$, $A_1 = \partial A(k, r) / \partial r|_{r=R_m}$ and $\psi_1 = \partial \psi(k, r) / \partial r|_{r=R_m}$ and \mathcal{F} indicates the imaginary part.

Conclusions et perspectives

Cette étude nous a permis de valider le code de calcul de dynamique moléculaire classique, initialement prévu pour des systèmes biologiques en phase gazeuse. Nous avons vu, à travers cette étude, qu'un potentiel d'interaction de type Tosi-Fumi permet de décrire correctement les interactions $\text{Co}^{2+}\text{-OH}_2$ et nous permet d'obtenir des résultats en accord avec la littérature, bien que la polarisation n'ait pas été explicitement prise en compte. Cependant, comme nous le verrons par la suite, cette approche ne semble pas être celle qui donne les meilleurs résultats avec les Ln^{3+} . En effet, la polarisation explicite des molécules d'eau est indispensable pour simuler correctement le comportement des Ln^{3+} dans l'eau. Par conséquent, après les études menées sur les Ln^{3+} , nous sommes revenus sur l'étude de l'hydratation de Co^{2+} . Nous avons ainsi effectué de nouvelles simulations de Co^{2+} dans l'eau liquide en tenant compte, cette fois-ci, de la polarisation explicite des molécules d'eau. Dans la mesure où la polarisation est prise en compte, nous avons dû déterminer de nouveaux paramètres du potentiel d'interaction de $\text{Co}^{2+}\text{-OH}_2$ de type Tosi-Fumi. Pour cette détermination, nous avons utilisé la courbe d'énergie déterminée par Chillemi *et al.* [115]. Les résultats alors obtenus sont décevants et éloignés de ceux obtenus sans polarisation explicite et donc des résultats expérimentaux. La suite logique serait de construire à nouveau un potentiel d'interaction $\text{Co}^{2+}\text{-OH}_2$ paramétré à partir de résultats *ab initio* de $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ pour prendre en compte les effets à n-corps, suivant la même méthodologie que celle utilisée pour La^{3+} . Nous n'avons pas effectué ces calculs *ab initio* afin de nous concentrer sur les lanthanides pour lesquels, comme nous le verrons dans la suite, nous avons mené des études relativement complètes.

L'étude combinée entre les simulations de dynamique moléculaire (CPMD) et la spec-

troscopie EXAFS, montre un bon accord entre ces deux méthodes et confirme que les simulations de dynamique moléculaire sont complémentaires aux expériences. Cette méthode combinée sera, d'ailleurs, utilisée par la suite pour l'hydratation de La^{3+} (Chap. 4).

Troisième partie

Solvatation de lanthanides dans l'eau liquide

Introduction

Les lanthanides au degré d'oxydation +3 ($_{57}\text{La}^{3+}$ à $_{71}\text{Lu}^{3+}$) sont connus pour avoir des comportements chimiques similaires en phase aqueuse. A ce degré d'oxydation, ils sont également les analogues chimiques des trications actinide ($_{89}\text{Ac}^{3+}$ à $_{103}\text{Lr}^{3+}$), notamment de $_{94}\text{Pu}^{3+}$, $_{95}\text{Am}^{3+}$ et $_{96}\text{Cm}^{3+}$, dont la contribution à la radioactivité potentielle des déchets de haute activité est non négligeable à long terme.

Comme pour les actinides, une diminution du rayon ionique est observée dans la série des lanthanides [171], ceci étant dû à la contraction des orbitales f : la contraction lanthanidique. Cette contraction est à l'origine de la diminution du nombre de coordination dans la première sphère d'hydratation, passant ainsi de 9 molécules d'eau pour $_{57}\text{La}^{3+}$ à 8 pour $_{71}\text{Lu}^{3+}$ [24]. Dans les années 60, cette diminution a été expliquée par le *gadolinium break*, se manifestant par un changement de propriétés physiques dans la série au niveau du $_{64}\text{Gd}^{3+}$, cet ion ayant une configuration électronique couche ouverte $[_{54}\text{Xe}] 4f^7$.

Dans un premier temps, nous avons testé plusieurs formes de potentiels d'interaction $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ pour obtenir des résultats reproduisant les observations expérimentales, mais aussi en espérant pouvoir transférer ce potentiel aux autres Ln^{3+} de la série, sans avoir besoin de recommencer la procédure de paramétrage. Cette transférabilité peut, *a priori*, être obtenue si les paramètres du potentiel d'interaction ont un sens physique et que nous sommes capables de l'utiliser pour modifier les valeurs numériques d'un lanthanide à l'autre. Cette approche a, effectivement, été utilisée dans la littérature. Elle est, d'ailleurs, examinée plus en détails dans l'introduction du chapitre suivant (Chap. 4). Il en ressort que cette méthodologie ne donne pas les meilleurs résultats. De plus, nous n'avons pas voulu reparamétriser totalement les interactions eau-eau afin d'utiliser le travail important déjà publié

et bien validé sur les modèles d'eau. En effet, nous avons choisi un modèle d'eau simple, le modèle TIP3P, qui a tout de même été modifié pour tenir compte de la polarisation explicite des molécules d'eau, le modèle d'eau TIP3P/P. Or ce modèle se cale sur des propriétés macroscopiques, ce qui est un peu contradictoire avec la méthodologie utilisée pour la transférabilité décrite précédemment. Nous avons ainsi reproduit une méthodologie mixte alliant calculs *ab initio* et agrégats assez gros incluant les effets à n-corps dans notre paramétrage. Bien que nos paramètres n'aient pas nécessairement un sens physique facilement identifiable, nous avons choisi comme critère de transférabilité la variation des rayons ioniques dans la série. Nous avons alors testé plusieurs formes mathématiques pour le potentiel d'interaction $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ avec peu de paramètres, ceux-ci n'étant pas corrélés entre eux, en espérant qu'ils soient corrélés au rayon ionique des lanthanides, par exemple de façon linéaire, dans la mesure où de nombreuses propriétés des Ln^{3+} varient linéairement avec le rayon ionique. Nous avons donc cherché à vérifier ce point dans cet ensemble d'études menées sur l'hydratation des Ln^{3+} : de façon pratique, pouvons nous extrapoler facilement le potentiel d'interaction $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ aux autres Ln^{3+} ? De façon fondamentale : les quelques propriétés physiques dont rend compte ce potentiel d'interaction empirique (dont la répulsion $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ est justement déterminante pour fixer la valeur du rayon ionique) varient-elles linéairement avec le rayon ionique ?

Nous présentons ainsi, dans cette partie, une étude de l'hydratation des lanthanides dans l'eau liquide par dynamique moléculaire classique. Après avoir présenté l'étude de l'hydratation de ${}_{57}\text{La}^{3+}([\text{}_{54}\text{Xe}] 4f^0)$, premier lanthanide de la série (Chaps. 4, 5), nous proposons une étude de l'hydratation de ${}_{71}\text{Lu}^{3+}([\text{}_{54}\text{Xe}] 4f^{14})$ à partir de l'extrapolation du potentiel d'interaction $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ précédemment déterminé (Chap. 6). Cette étude se termine par l'hydratation de tous les autres lanthanides de la série (Chap. 7).

Chapitre 4

Détermination des potentiels d'interaction La^{3+} - OH_2

Introduction

Nous avons étudié l'hydratation du trication La^{3+} par dynamique moléculaire classique (CLMD). Nous avons, dans un premier temps, modélisé les interactions La^{3+} - OH_2 à l'aide d'un potentiel d'interaction entre La^{3+} et les atomes d'oxygène des molécules d'eau. Pour ce faire, nous avons testé plusieurs expressions analytiques pour ce potentiel. Ceci, ainsi que des simulations CLMD de La^{3+} dans l'eau liquide à température ambiante, ont fait l'objet de l'article (en anglais) *Pair Interaction Potentials with Explicit Polarization for Molecular Dynamics Simulations of La^{3+} in Bulk Water* [47]. Ce chapitre est constitué de cet article, de la présente introduction, où nous rappelons les points essentiels de l'article et d'une étude complémentaire basée sur la reconstruction de signaux EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) à partir des simulations CLMD en question.

Les lanthanides au degré d'oxydation +3 (Ln^{3+}) –degré d'oxydation où ils sont le plus stable– ont des comportements chimiques similaires en phase aqueuse. Cette analogie est, en général, attribuée à leur caractère dur [1]. Pour cette même raison, les lanthanides (bloc 4f) sont aussi des analogues chimiques des actinides An^{3+} (bloc 5f) au même degré d'oxy-

dation [5,6]. L'hydratation des Ln^{3+} a été étudiée par différentes méthodes de dynamique moléculaire [15, 17, 18, 19, 21, 22, 39, 40, 45, 172, 173, 174, 175]. Les simulations de dynamique moléculaire classique (CLMD) permettent d'obtenir une image réaliste des propriétés structurales et dynamiques des ions en phase aqueuse, sur des temps de simulation supérieurs à la nanoseconde (ns), ce qui n'est pas possible, aujourd'hui, par dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD) ou par des simulations de type mécanique quantique/mécanique moléculaire (QM/MM). Cependant, l'utilisation de CLMD nécessite le paramétrage de potentiels d'interaction (IPs).

Les potentiels d'interaction sont souvent construits pour reproduire les calculs *ab initio* de systèmes ne comprenant que deux molécules [19, 45], mais peuvent être également déterminés à partir de résultats expérimentaux [18, 21]. Ces méthodes n'ont pas donné de résultats très concluants en ce qui concerne l'hydratation des lanthanides. Les premiers résultats concluant ont été obtenus par Kowall *et al.* [15, 40, 173]. Ils ont construit leurs potentiels modèle à partir de calculs *ab initio* et les ont retouchés pour que quelques simulations test se calent sur des résultats expérimentaux. Contrairement à la plupart des études de CLMD antérieures, les calculs *ab initio* ne sont pas effectués sur $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ mais sur des agrégats $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$. Ces agrégats permettent de prendre en compte les effets à n-corps (les effets entre La et O mais aussi des molécules d'eau entre elles). Leur étude a montré que, bien que le calcul de la polarisation coûte cher en temps de calculs, elle est indispensable pour simuler correctement le comportement des lanthanides en phase aqueuse. Aux vues de ces conclusions, il apparaît donc que les ingrédients nécessaires pour simuler correctement l'hydratation des Ln^{3+} dans l'eau liquide sont :

- la prise en compte de la polarisation dans la détermination des paramètres des potentiels d'interaction et dans les simulations,
- la détermination des paramètres à partir de calculs *ab initio* effectués sur les agrégats permettant de prendre en compte les effets à n-corps,
- des conditions périodiques pour bien simuler l'eau liquide.

Nous présentons ainsi cette approche et les résultats obtenus par CLMD dans l'article qui suit (Sec. 4.1).

Les potentiels d'interaction ont été paramétrés à partir de calculs *ab initio* sur un agrégat symétrique $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ ou pris dans la littérature. Le lanthane a été choisi pour la simplicité de sa configuration électronique quand il est sous forme La^{3+} , *i.e* une configuration à couche fermée et sans électron f. Nous avons comparé différents potentiels d'interaction et les avons utilisés pour des simulations de CLMD avec polarisation explicite et conditions périodiques aux limites. L'énergie totale du système est modélisée par une somme de potentiels :

- un potentiel électrostatique composé d'un potentiel de Coulomb et d'un terme d'énergie de polarisation,
- un potentiel 12-6 Lennard-Jones décrivant les interactions O-O,
- un potentiel d'interaction La-O.

Pour ce dernier potentiel, plusieurs expressions ont été testées au cours de cette étude :

- le potentiel Exponentiel (Exp), composé uniquement d'un terme exponentiel répulsif,
- le potentiel de Buckingham (Buck6), composé d'un terme exponentiel et d'un terme en $1/r^6$,
- le potentiel de Tosi-Fumi (TF), composé d'un terme exponentiel et de termes en $1/r^6$, $1/r^8$ et $1/r^{10}$,
- le potentiel de Kitaygorodsky (Kit) ayant une forme analytique similaire au potentiel de Tosi-Fumi, utilisé pour décrire les interactions La-O et O-O,
- le potentiel de Kitaygorodsky (Kit-TIP3P/P) utilisant le potentiel Kit pour décrire uniquement les interactions La-O. Les interactions O-O sont alors décrites par le potentiel 12-6 Lennard-Jones.

Les potentiels Exp, Buck6 et TF ont été paramétrés à partir de calculs *ab initio*, alors que les paramètres du potentiel Kit ont été déterminés par Anne-Laure Derepas [176].

Nous avons ensuite effectué des simulations de La^{3+} hydraté dans des boîtes de 216 molécules d'eau TIP3P (non polarisables) et TIP3P/P (polarisables). Nous avons, dans

un premier temps, comparé les potentiels entre eux. Les résultats de CLMD ont montré que, parmi les trois potentiels que nous avons paramétrés, deux donnent des résultats en accord avec la littérature : les potentiels Exp et Buck6. En effet, il apparaît que le potentiel TF surestime la distance La-O ainsi que le nombre de coordination (CN). Parmi ces deux derniers potentiels, le potentiel Buck6 donne accès à des valeurs de temps de résidence de molécule d'eau plus en accord avec la littérature que ceux obtenus avec le potentiel Exp. En fait, le temps de résidence expérimental des molécules d'eau en présence de La^{3+} n'est pas connu, mais ce temps est de l'ordre de la nanoseconde pour les autres lanthanides [24, 25, 26, 27, 98]. Or, avec le potentiel Exp, nous avons calculé des temps de résidence cinq fois plus petits qu'avec le potentiel Buck6. Pour cette raison, nous avons choisi de garder le potentiel Buck6 comme potentiel d'interaction La-O.

La validité du potentiel Buck6 a été évaluée en comparant les énergies *ab initio* et du modèle calculées pour des agrégats de différentes tailles $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ ($n = 1 - 24$). Nous avons obtenu une bonne corrélation entre les deux énergies. Cette comparaison a également montré que la corrélation entre les deux énergies était d'autant meilleure que la taille de l'agrégat augmentait.

Une étude de l'influence de la polarisation a également été effectuée. Cette étude a montré, comme nous nous y attendions, que la polarisation est essentielle pour décrire correctement les phénomènes d'hydratation de La^{3+} . En effet, avec polarisation, les résultats obtenus pour la première sphère de coordination ($r_{\text{La-O}}^{(1)} = 2,52 \text{ \AA}$ et $\text{CN} = 9,02$) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux obtenus par spectroscopie EXAFS ($r_{\text{La-O}}^{(1)} = 2,56 \text{ \AA}$) [3, 33] et les résultats de dynamique moléculaire ($r_{\text{La-O}}^{(1)} = 2,56 \text{ \AA}$) [19].

Cette étude a montré que la géométrie du complexe majoritaire (de la première sphère d'hydratation) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ correspondait à une géométrie D_{3h} de type Prisme Trigonal Tricoiffe¹ (TTP) avec six molécules d'eau formant un prisme et trois molécules d'eau formant un triangle équilatéral dans le plan médian du prisme. Nous avons également observé que les liaisons La-O des trois molécules d'eau du triangle équilatéral, étaient plus faibles que

¹en anglais *Trigonal Tricapped Prism* (TTP)

celle des six autres molécules d'eau. En effet, à partir de la fonction de distribution radiale La-O, nous avons calculé deux distances La-O en première sphère de coordination (2,50 et 2,58 Å), correspondant aux deux populations de molécules d'eau. Des échanges de molécules d'eau, entre la première et la deuxième sphère de coordination, ont été observés. Ces échanges sont concertés, passant par la formation d'un complexe intermédiaire $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ d'une durée de vie d'environ 2 picosecondes. L'échange se passe essentiellement au niveau du triangle médian. Cependant, il ne s'agit pas uniquement d'un simple échange entre deux molécules d'eau, mais d'un réarrangement total de la première sphère de coordination.

Dans l'étude qui suit, nous avons ainsi montré que les interactions $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ pouvaient être décrites par un potentiel ayant une expression relativement simple : le potentiel de Buckingham composé d'un terme exponentiel et d'un terme en $1/r^6$. Du fait de la simplicité de ce potentiel, il nous sera facile de l'extrapoler aux interactions Ln-O (Ln = Ce - Lu) dans la mesure où les propriétés d'hydratation des Ln^{3+} dépendent essentiellement du rayon ionique du lanthanide (Sec. 4.1). Nous verrons également que ce potentiel permet d'obtenir des résultats concordants avec ceux obtenus par spectroscopie EXAFS, notamment en reconstruisant un signal EXAFS à partir des fonctions de distribution radiale La-O et La-H (Sec. 4.2).

4.1 Pair Interaction Potentials with Explicit Polarization for Molecular Dynamics Simulations of La^{3+} in Bulk Water

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

Pierre Vitorge

CEA Saclay, DEN/DPC/SECR/LSRM, 91991 Gif Sur Yvette, France.

Pair interaction potentials (IPs) were defined to describe the $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ interaction for simulating the La^{3+} hydration in aqueous solution. $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ IPs are taken from the literature or parametrized essentially to reproduce *ab initio* calculations at the MP2 level of theory on $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$. The IPs are compared and used with molecular dynamics (MD) including explicit polarization, periodic boundary conditions of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$ boxes, and TIP3P water model modified to include explicit polarization. As expected, explicit polarization is crucial for obtaining both correct La-O distances ($r_{\text{La-O}}$) and La^{3+} coordination number (CN). Including polarization also modifies hydration structure up to the second hydration shell, and decreases the number of water exchanges between the La^{3+} first and second hydration shells. $r_{\text{La-O}}^{(1)} = 2.52 \text{ \AA}$ and $\text{CN}^{(1)} = 9.02$ are obtained here for our best potential. These values are in good agreement with experimental data. The tested La-O IPs appear to essentially account for the La-O short distance repulsion. As a consequence, we propose that most of the multi-body effects are correctly described by the explicit polarization contributions even in the first La^{3+} hydration shell. The MD simulation results are slightly improved by adding a –typically negative $1/r^6$ – slightly attractive contribution to the –typically exponential– repulsive term of the La-O IP. Mean residence times are obtained from MD simulations for a water molecule in the first (1082 ps) and second (7.6 ps) hydration shells of La^{3+} . The corresponding water exchange is a concerted

mechanism : a water molecule leaves $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ in the opposite direction to the incoming water molecule. $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ has a slightly distorted "6+3" tricapped trigonal prism D_{3h} structure, and the weakest bonding is in the medium triangle, where water exchanges take place.

4.1.1 Introduction

Lanthanide aqueous trications (Ln^{3+}) have similar chemical behaviours. Their hydration structure has been studied by means of classical [15, 17, 18, 19, 21, 22, 39, 40, 45, 172, 173, 174, 175], quantum-classical (QM/MM) [23] and Car-Parrinello (CPMD) [20] Molecular Dynamics (MD), and of Monte-Carlo (MC) simulations [16, 175]. Classical Molecular Dynamics (CLMD) simulations can give realistic pictures of hydrated ion structures and dynamics with a relatively low computational cost for simulations up to nanoseconds, a long enough time scale to study exchanges of water molecules in Ln^{3+} first hydration shell. The corresponding Mean Residence Times (MRTs) are out of reach of QM/MM [23] and CPMD [20] simulations. CLMD is now able to settle such time scales using analytical interaction potentials (IPs) that need to be parametrized.

Such IPs can be built to reproduce *ab initio* calculations on systems containing only two molecules, namely actual pair IPs as suggested in two recently published works [19, 45] where different sizes of La^{3+} water clusters were investigated. In Ref. [177] relatively small clusters (up to 9 water molecules with one central Ln^{3+} cation) were studied. Unfortunately, this study did not reproduce the experimental coordination number (CN) of the cation in liquid water, while bigger systems were studied a little later by the same group [19] using another force field which provided better results. To our best knowledge IPs have not been used with explicit polarization and periodic boundary conditions, while such an approach has been limited to big clusters up to 128 water molecules with one central Ln^{3+} cation [19, 21, 45]. The advantage of such physical approaches is to provide transferable atomic parameters, since these parameters correspond to atomic intrinsic properties. Nevertheless, in both force fields a short range repulsive term was empirically added [19, 21, 45]. When

parametrizing their potential for earlier MC simulations Galera *et al.* [175] have pointed out that the $1/r^{12}$ term in the Lennard-Jones potentials leads to a repulsion that is too strong, whereas the exponential term in the second potential is too weak, albeit a globally good description of structural parameters for lanthanide aqua ions was obtained.

In another approach, the pair IPs have been parametrized to exactly reproduce *ab initio* calculations. For this, many parameters were fitted, but this did not completely reproduce experimental results of $\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$ systems [17]. Pair IPs have also been successfully parametrized to exactly reproduce the available macroscopic experimental results [18, 22].

Actually, the first pleasing results for Ln^{3+} hydration MD simulations were obtained more than ten years ago by using a pragmatic mixed approach, where the model potentials were tentatively fitted on *ab initio* partial potential energy surfaces, but further rescaled after short time trial simulations by comparison with macroscopic properties [15, 39, 40, 173]. Polarization effects were taken into account semi-empirically, to be within the reach of MD simulations carried out on 1994's workstations. The polarization procedure was scaled on *ab initio* calculations at the HF level of theory on $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ clusters, and one MP2 calculation [15]. As a result of such a rescaling, the fitting procedure provides phenomenological or bulk rather than actual ion pair, and purely atomic physical parameters. However, such an approach is consistent with the use of well established water models, such as TIP3P, among the most simple ones. For consistency with the rescaling, the *ab initio* calculations were performed on $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ big enough clusters to parametrize the $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ IP, and not only on $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$.

Thus as suggested by literature investigation, MD simulations should explicitly include all polarization effects. They should also be based on $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ IPs parametrized (or checked) in order to reproduce high level quantum calculations of big enough clusters – typically of the $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ size –, so that bulk effects can be correctly described. This because there is no well established theoretical reason for choosing the mathematical form of the repulsion term – typically exponential or $1/r^n$. Supplementary physical terms are usually added as typically $1/r^6$ attractive ones for dispersion; unfortunately, they might as

well compensate for systematic errors of the short range repulsion term (because the correct mathematical form of the repulsion term is not undebatable for the interaction of highly charged cations with water). However, the ingredients for realistic MD simulations have not really been put together for a single study on a $\text{Ln}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$ system, *i.e.* periodic boundary conditions, explicit polarization and $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ interaction potentials that reproduce high level quantum chemistry calculations. For this reason it is now tempting to gather the above simulation methodologies in a single approach, and to compare the simulation results to well established experimental data. This approach is presented here. For this, we used our own MD code where all these features are implemented [14]. An objective of this paper was to test the MD code with a highly charged Ln^{3+} cation, and with a water maximum residence time that can be naturally observed during MD simulations. Thus, different IPs have also been compared.

To simplify the quantum chemistry calculations used to parametrize IPs, we have chosen La^{3+} , the lanthanide with the simplest electronic configuration, *i.e.* closed-shell with no f-electron. It is a chemical analogue of the other lanthanides(III). Lanthanides are essentially stable at the +3 oxidation state, and have similar behaviours in aqueous solutions. This analogy is usually attributed to the hardness of the Ln^{3+} ions : their coordinations mainly depend upon the steric and electrostatic nature of the ligand interactions [1]. For the same reason, the 4f-block lanthanide elements are also chemical analogues of the 5f-block actinide elements, when at the same oxidation state [3, 4, 5, 6, 7, 178]. Actually, in the nuclear fuel cycle industry, it is a challenge to separate the Am and Cm actinide activation products from (light) lanthanide fission products in an attempt to eliminate long live radionuclides from radioactive wastes. Furthermore, analogies between hard cations at the same oxidation states are currently used as rough estimates for the thermodynamic stabilities of their aqueous hydroxides and complexes with (inorganic) ligands of the underground-waters about possible waste repositories [7, 179, 180, 181]. The stoichiometries and stabilities of aqueous chemical species are needed to model the solubilities and migrations of radionuclides. The knowledge of hydration is thus the first step needed for the

theoretical studies of such chemical reactions.

The La-OH_2 distance ($r_{\text{La-O}}$) is well known in water and has been measured by Extended X-Ray Absorption Fine Structure (EXAFS) Spectroscopy in concentrated Cl^- and ClO_4^- aqueous solutions [3, 33, 34, 35]. Results are in the 2.54-2.56 Å range. This confirms earlier measurements (2.48 to 2.58 Å) by X-Ray Diffraction (XRD) [30, 32, 182], but with slightly better accuracy. In the treatment of these XRD or EXAFS experimental data, values were fixed or fitted in the range 8 to 12 for the CN of La^{3+} . The $r_{\text{La-O}}$ determinations do not seem to be especially correlated to such CN values, neither to the aqueous concentration of the (Cl^- nor ClO_4^-) counter-anion (less than $2 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1}$). This illustrates that the exact stoichiometry and structure of $\text{La}^{3+}(\text{aq})$ cannot be deduced from such experimental results alone; only, $r_{\text{La-O}}$ is well established being in the range 2.54-2.56 Å.

As outlined above, in published CLMD studies, the IPs have also been built on more qualitative – actually even quite speculative – experimental information and corresponding interpretation. This experimental information has recently been reviewed by Helm and Merbach, see Ref. [24] and references therein. From such reviews it is concluded that the stoichiometry of the first La^{3+} hydration shell is $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ (hence CN = 9), and that the MRT is not known for a water molecule in this first La^{3+} hydration shell. MRTs have been extracted from ^{17}O NMR measurements only for heavier lanthanides [1, 24, 25, 28, 27, 29, 39, 183], whose stoichiometry is different ($\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$). For this reason, such measurements cannot be extrapolated to $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$. However, similar water residence times were found for $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$ and $\text{LnSO}_4^+(\text{aq})$ as extracted from NMR [27, 184, 185] and ultrasonic absorption (UA) [186] measurements, respectively. For this reason, it has been suggested [28] that the residence time in $\text{LaSO}_4^+(\text{aq})$ is a good approximation of that in $\text{La}^{3+}(\text{aq})$, namely 4.8 ns as reinterpreted from an original 1.9 ns value. Nevertheless, this hypothesis needs confirmation, since this analogy (between $\text{Ln}^{3+}(\text{aq})$ and $\text{LnSO}_4^+(\text{aq})$) was only observed when $\text{Ln}^{3+}(\text{aq}) = \text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}(\text{aq})$, while experimental data are missing for $\text{Ln}^{3+}(\text{aq}) = \text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}(\text{aq})$. Furthermore, shorter residence times are obtained from published MD as compared to the experimental values, as outlined above by Kowall *et al.* [15] when

discussing their pioneering results. The same effect is observed for the later MD published data [17, 19], when compared with NMR [27, 28, 185, 187] or UA [186] experimental data. The origin of this problem is not clear. For this reason, we will not specially use MRTs to evaluate the quality of simulations. However, we can provide a dynamical picture based on an IP yielding reliable structural data.

The outline of the reminder of the text is as follows. We first describe the model potential forms used (section 4.1.2.1), then the *ab initio* calculations procedure (section 4.1.2.2), and in section 4.1.2.3 we present the MD simulation details. Results and discussion are presented in section 4.1.3, where we first discuss the different potentials used (section 4.1.3.1), and then the influence of the polarization (section 4.1.3.2). Finally the hydration structure of La^{3+} at room temperature (section 4.1.3.3) and its dynamics (section 4.1.3.4) are described.

4.1.2 Methods

4.1.2.1 Model potentials

The total energy of our system is modelled as a sum of potential energy terms :

$$V_{tot} = V_{elec} + V_{O-O}^{LJ} + V_{La-O} \quad (4.1)$$

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

$$V_{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} \left[\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \frac{1}{r_{ij}^3} (-q_i \mathbf{p}_j + q_j \mathbf{p}_i) \cdot \mathbf{r}_{ij} + \mathbf{p}_i \cdot \overline{\overline{\mathbf{T}}}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \right] + \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\overline{\overline{\alpha}}_i)^{-1} \cdot \mathbf{p}_i \quad (4.2)$$

where, following the Thole's induced dipole model [83], each atomic site i carries one permanent charge q_i and one induced dipole \mathbf{p}_i associated with an isotropic atomic polarizability tensor $\overline{\overline{\alpha}}_i$, $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$,

$$\overline{\overline{\mathbf{T}}}_{ij} = \frac{1}{r_{ij}^3} \left(\overline{\overline{\mathbf{1}}} - 3 \frac{\mathbf{r}_{ij} \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^2} \right) \quad (4.3)$$

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

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

$$V_{elec} = \frac{1}{2} \sum_{i,j,i \neq j} (q_i + \mathbf{p}_i \cdot \nabla_i) (q_j - \mathbf{p}_j \cdot \nabla_j) \phi^s(r_{ij}) + \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\overline{\alpha_i})^{-1} \cdot \mathbf{p}_i \quad (4.4)$$

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

$$\phi^s(r_{ij}) = \frac{1}{r_{ij}} \left[1 - \left(1 + \frac{au}{2} \right) e^{-au} \right] \quad (4.5)$$

with $u = r_{ij}/(\alpha_i\alpha_j)^{1/6}$ and $a = 2.1304 \text{ \AA}^{-1}$ as determined in the original work [83]. Isotropic polarizabilities are assigned at each atomic site. Here we used atomic polarizabilities determined by van Duijnen *et al.* [84] for O (0.85 \AA^3) and H (0.41 \AA^3) and for La^{3+} the tabulated value [188] of 1.41 \AA^3 (see Tab. 4.1).

TAB. 4.1 – Parameters used for the CLMD simulations. Energies are in $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, distances in \AA and atomic polarizabilities in \AA^3 .

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

The induced dipoles are obtained through the resolution of the self-consistent equations

$$\mathbf{p}_i = \overline{\alpha}_i \cdot \left(\mathbf{E}_i + \sum_{i \neq j} \overline{\mathbf{T}}_{ij} \cdot \mathbf{p}_j \right) \quad (4.6)$$

The resolution of this self-consistent problem becomes rapidly extremely time-consuming as the system grows. In order to reduce computing time, we have used an alternative way of resolving such a problem for each time step of the dynamics. In particular, we have used a Car-Parrinello type of dynamics [85] of additional degrees of freedom associated with induced dipoles [86]. Thus, the Hamiltonian of the system is now

$$\mathcal{H} = V + \frac{1}{2} \sum_i m_i \mathbf{v}_i^2 + \frac{1}{2} \sum_i m_{\mathbf{p}_i} \mathbf{v}_{\mathbf{p}_i}^2 \quad (4.7)$$

where V is the total potential, \mathbf{v}_i is the velocity of the atom i , $\mathbf{v}_{\mathbf{p}_i}$ is the velocity of the induced dipole \mathbf{p}_i treated as an additional degree of freedom in the dynamics and $m_{\mathbf{p}_i}$ is its associated fictitious mass (identical for each atom). Dynamics of the induced dipoles degrees of freedom is fictitious, such that it only serves the purpose of keeping the induced dipoles close to their values at the minimum energy (that would be obtained through the exact resolution of self-consistent equations). Thus, induced dipoles dynamics adiabatically follows the nuclei dynamics if a proper choice of the fictitious mass is done. A decoupling, or at least a very weak coupling, between nuclei degrees of freedom and fictitious dipole degrees of freedom is needed to maintain adiabaticity. Fictitious masses are connected to characteristic frequencies of the induced dipoles

$$\omega_{\mathbf{p}_i} = \frac{2\pi}{\tau} = \frac{1}{\sqrt{m_{\mathbf{p}_i} \overline{\alpha}_i}} \quad (4.8)$$

that are set here to be $\tau = 0.005$ ps for each atomic site. Further details are given in Ref. [14].

V_{O-O}^{LJ} in Eq. 4.1 is the 12-6 Lennard-Jones (LJ) potential [87] describing the O-O interaction of TIP3P water molecules [189].

$$V_{ij}^{LJ} = \sum_{i,j} 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (4.9)$$

The partial atomic charges in O and H of the original TIP3P water model had been optimized to reproduce water properties based on models without polarization [189], containing only an electrostatic term and a 12-6 LJ term. Introducing a polarization term in the model will over-estimate the water dipole moment. Consequently, a scaling factor is introduced on the partial atomic charges to reproduce the experimental dipole moment of water as done by Caldwell *et al.* [190,191] and Armunanto *et al.* [149]. By recalculating this scaling factor, we obtained atomic partial charges on O and H of $-0.658e$ and $+0.329e$ respectively (Tab. 4.1). This model is here called the TIP3P/P model. Namely, two water models were used : (i) the TIP3P/P model including the V_{pol} term, and (ii) the original TIP3P model when polarization term is not added on the electrostatic interaction, *i.e.* in the latter case the electrostatic term is only composed of a Coulomb term.

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

$$V_{ij}^{Exp} = A_{ij}^{Exp} \exp(-B_{ij}^{Exp} r_{ij}) \quad (4.10)$$

where A_{ij}^{Exp} and B_{ij}^{Exp} are fitted parameters. Then the Buckingham exponential-6 (Buck6) potential [88],

$$V_{ij}^{Buck6} = A_{ij}^{Buck6} \exp(-B_{ij}^{Buck6} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{Buck6}}{r_{ij}^6} \quad (4.11)$$

where the fitted parameters are A_{ij}^{Buck6} , B_{ij}^{Buck6} and $C_{6,ij}^{Buck6}$. And finally the Tosi-Fumi (TF) potential [89,90],

$$V_{ij}^{TF}(r_{ij}) = A_{ij}^{TF} \exp(-B_{ij}^{TF} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{TF}}{r_{ij}^6} - \frac{C_{8,ij}^{TF}}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10,ij}^{TF}}{r_{ij}^{10}} \quad (4.12)$$

where the fitted parameters are A_{ij}^{TF} , B_{ij}^{TF} , $C_{6,ij}^{TF}$, $C_{8,ij}^{TF}$ and $C_{10,ij}^{TF}$. For these three La-O IPs, the parameters were fitted on MP2 *ab initio* calculations of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ and/or $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, and eventually refined on MD simulations (see Sections 4.1.2.2 and 4.1.3.1 for details). The resulting values are shown in Tab. 4.1. We also tested the Kitaygorodsky (Kit)

potential [192] describing both La-water and the water-water *non-electrostatic* interactions :

$$V_{int}^{Kit} = \sum_i \sum_j k_i \cdot k_j \left(G_{ij} C \exp(-\gamma z) - \left(\frac{C_6}{z^6} + \frac{C_8}{z^8} + \frac{C_{10}}{z^{10}} \right) + G_{ij} C^{de} \exp(-\gamma^{de} z) \right) \quad (4.13)$$

where

$$z = \frac{r_{ij}}{r_{ij}^0} \quad (4.14)$$

and

$$r_{ij}^0 = \sqrt{(2R_i^w)(2R_j^w)} \quad (4.15)$$

where R_i^w and R_j^w are the van der Waals radii. Here, the numerical values of the parameters are assumed to reflect actual atomic properties, for this reason they should be fitted on various molecules. Here we have used the original Derepas parameters [176,177]. In the Kit expression

$$G_{ij} = \left(1 - \frac{q_i}{n_i^{val}} \right) \left(1 - \frac{q_j}{n_j^{val}} \right) \quad (4.16)$$

where q_i is the partial atomic charge of atom i and n_i^{val} is the number of valence electrons of atom i . Note that parameters C_6 , C_8 , C_{10} , C , C^{de} , γ and γ^{de} are independent from the atomic species i and j (Tab. 4.1). For best comparing only the Kit La-O IP with our potentials, we performed simulations with (i) the Kit potential for all interactions, and (ii) the Kit only for the $\text{La}^{3+}\text{-O}$ interaction and the TIP3P/P model for the O-O water interactions. This modified Kit potential is here called Kit-TIP3P/P potential.

We have also tested a 12-6 LJ potential (Eq. 4.9) for the La-O IP. This gave poor results, and we finally did not use this kind of potential for the La-O interaction.

4.1.2.2 *Ab initio* calculations

The La-O interaction energies fitted by using the analytic functions described in Sec. 4.1.2.1 were obtained from calculated *ab initio* Potential Energy Surfaces (PES) scan. Symmetric model $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ clusters were built (Fig. 4.1), where the La-O distances were equal for the eight water molecules.

The La-O distance was scanned with fixed TIP3P water geometry.

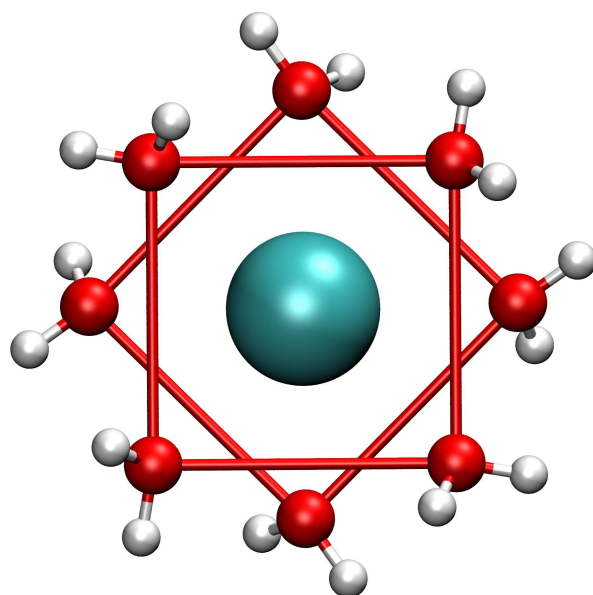


FIG. 4.1 – Geometry of the $\text{La}(\text{OH}_2)_8^{3+}$ complex in the square antiprism (D_{4d}) geometry used to parametrize the interaction potentials from *ab initio* calculations.

Ab initio calculations were performed using the Gaussian-98 package [50]. The PES scan was performed at the second-order Møller-Plesset perturbation (MP2) level of theory. The La atom was described by the LanL2MB basis set and its associated pseudopotential [66, 67, 68]. Hydrogen and oxygen atoms were described by the 6-31G* basis set [65]. As usual, the size of the chosen basis set is a compromise between accuracy of electronic calculation and the size of the clusters used to parametrize or check the La-O potential, namely this level of theory allowed *ab initio* calculations on a $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{3+}$ cluster.

4.1.2.3 Molecular dynamics simulations

Simulation details Simulations of the hydrated La^{3+} ion have been carried out in the microcanonical *NVE* ensemble with our own developed CLMD code [14]. CLMD simulations were performed for one La^{3+} and 216 rigid water molecules in a cubic box at room temperature. A few tests with a larger simulation box (1000 water molecules) were performed. It gave virtually the same results, so that all the following reported results are for the former simulation box.

Periodic boundary conditions were applied to the simulation box. Long-range interactions have been calculated by using Smooth Particle Mesh Ewald (SPME) method [193]. The coulombic energy divergence catastrophe is avoided by a *neutralizing plasma* [92, 93] implemented in Ewald summation by omitting the $\mathbf{k} = 0$ term in the reciprocal space sum [71]. The net-charge of the system induces a charged system term ($U_c = |\sum_i^N q_i|^2 / (8\epsilon_0 V \alpha^2)$) [94]. In our case, this term results in adding a constant contribution to the total energy (since the net-charge q , and the volume V , are constant in our simulations) corresponding to 0.2 % of the total energy. However, the corresponding forces are not affected by this charged system term. Simulations were performed using a Velocity-Verlet-Based Multiple Time Scale (MTS) for the simulations with the TIP3P/P water model. Equations of motion were numerically integrated using a 1 fs time step. The system was equilibrated at 298 K for 2 ps. Production runs were subsequently collected for 3 ns. Computing time for each 3 ns trajectory varied from 21 hours without explicit polarization to 30 hours with explicit polarization on a 2.4 GHz AMD Opteron CPU. The average temperature was 299 K with a standard deviation of 10 K. To check that the system was correctly thermalised, we have performed simulations at different temperatures (within the liquid water domain). This gave linear van't Hoff plots for the $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{i-1}^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ water exchange reactions of the first hydration shell. This reflects negligible heat capacity influence, and thus correct thermalisation of the system. However, temperature influence is out of the scope of the present paper, and will be published elsewhere [48].

Radial Distribution Function (RDF) La-O and La-H RDFs were determined for the first and the second hydration shells; the CN is obtained by integrating the RDF :

$$CN = 4\pi\rho \int_{r_{min}}^{r_{max}} g(r)r^2 dr \quad (4.17)$$

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

Mean residence time of water molecules The Impey procedure [96] is generally used to determine the MRT of ligands when all ligands of a given shell have been exchanged. As the MRT of water molecules with Ln^{3+} ions is quite long (about 1 ns for La^{3+} at room temperature [19]), the “direct” method [97] was used to determine the MRTs of water molecules. The MRTs were thus estimated from an average of the time spent by a water molecule in the first hydration shell. As in the Impey procedure, a minimum time parameter ($t^*=2.0$ ps) defining a real “exchange” was introduced. For consistency, the same protocol was used to estimate the MRTs for the second hydration shell.

4.1.3 Results and discussion

4.1.3.1 Comparison of La-O interaction potentials

Three potentials were parametrized (see Section 4.1.2.1) : Exp (Eq. 4.10), Buck6 (Eq. 6.1) and TF (Eq. 4.12), while the Kit and Kit-TIP3P/P (Eq. 4.13) potentials were used with published parameters (see Section 4.1.2.1). MD simulations were performed at room temperature with these potentials and explicit polarization. These results are here first compared with available published $r_{\text{La-O}}$ experimental values, and to expected CN = 9 (Tab. 4.2). We will give more details on Buck6 MD simulations (*i.e.* MD simulations using the Buck6 potential), because it gives the best results (among our parametrized potentials), while the other ones (Exp, TF, Kit and Kit-TIP3P/P) were used for comparison.

Quite surprisingly, the simplest (Exp) La-O pair IP gave relatively good results : $r_{\text{La-O}}^{(1)} = 2.59$ Å to be compared with 2.54 [3] and 2.56 [33] Å average La-O distance obtained by EXAFS spectroscopy (Tab. 4.2). The CN = 8.77 calculated coordination number is of the correct order of magnitude. The Exp potential was parametrized only on *ab initio* calculations of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$, since this potential form cannot reproduce the shape of the energy curves of the bigger $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ clusters, where a slightly attractive contribution is present in the 2.5 - 5.0 Å La-O distance range. Unfortunately, exponential function cannot account for such negative contributions. Nevertheless, note that the good results of the MD simulations indicate that polarization is enough to account for most of the multi-body

TAB. 4.2 – Hydration properties of La^{3+} in aqueous solution at room temperature.

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

^b Coordination number of the first ($\text{CN}^{(1)}$) and the second ($\text{CN}^{(2)}$) hydration shell.

^c MRT of water molecule in the first ($\text{MRT}^{(1)}$) and the second ($\text{MRT}^{(2)}$) hydration shell (in ps).

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

^e Present study with the TIP3P (unpolarizable) water model.

^f QM/MM MD. [23]

^g MD on the $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{60}^{3+}$ cluster. [19]

^h CPMD on LaCl_3 in aqueous solution. [20]

ⁱ EXAFS ($L_{II}\text{-}L_{III}$ edge) - $0.25 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ Cl}^-$. [3]

^j EXAFS and LAXS (L_{II} edge) - $3.856 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ClO}_4^-$. [33]

^k EXAFS (L_{III} edge) - $0.8094 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ La}(\text{ClO}_4)_3$. [34]

^l EXAFS (L_{III} edge) - 0.05 to $0.20 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ LaCl}_3$. [35]

^m XRD - $9.16 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1} \text{ ClO}_4^-$. [30]

ⁿ XRD - $3.808 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ LaCl}_3$. [32]

^p XRD - 1.54 to $2.67 \text{ mol}\cdot\text{kg}^{-1} \text{ LaCl}_3$. [182]

¹ Mean value of two different distances corresponding to a CN of $9 = 6+3$.

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

attractive effects, since Exp was parametrized on the $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ two-body system.

For the previously mentioned reasons we kept the exponential repulsive term, and added an $(-1/r^6)$ attractive term : this is the Buck6 potential. We fitted all the parameters, now also using $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ clusters. For this reason, these parameters also account for short

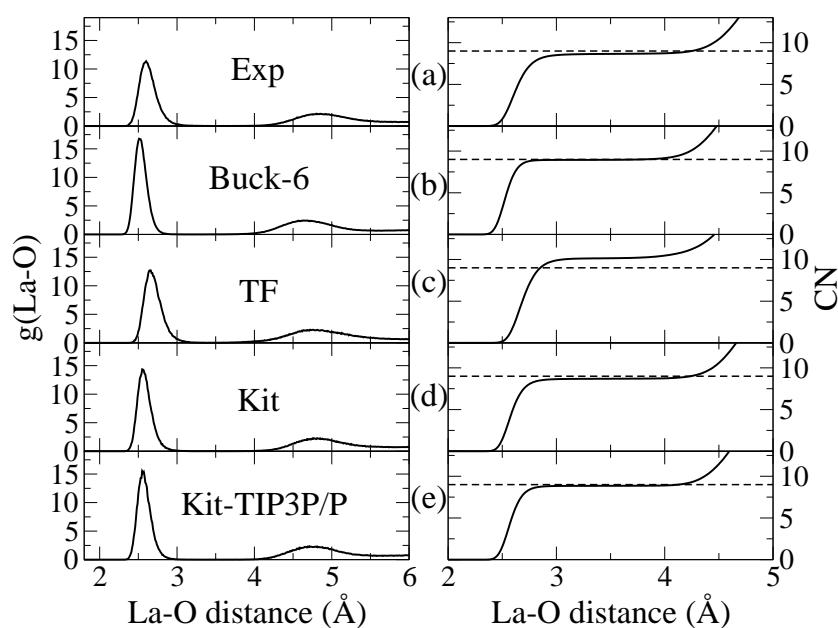


FIG. 4.2 – La-O radial distribution functions (left panels) and coordination numbers (right panels) obtained for the different interaction potentials : (a) Exp, (b) Buck6, (c) TF, (d) Kit and (e) Kit-TIP3P/P potentials.

range multi-body effects. We then further slightly refined the parameters by using trial MD simulations. The obtained Buck6 La-O distance (2.52 Å) is in reasonable agreement with published EXAFS results (2.54 [3] and 2.56 [33] Å), and with a recent MD value obtained for $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{60}^{3+}$ clusters (2.56 Å [19]). The CN (9.02) of the first hydration shell is also in good agreement with experimental evidence and with the CN (8.9) obtained by Clavaguera *et al.* [19] in their MD study of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{60}^{3+}$. Note that they have used a 14-7 repulsive-dispersion term, while we used an exponential-6 one.

The minimum energy of the $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ two-body system is at about 2.3 Å, while the Buck6 potential is slightly attractive for distances greater than 2.6 Å. However, at these distances the Buck6 potential energy is less than 10 % of the total energy, and less than 6 % at distances more than 4 Å, that correspond to the beginning of the second hydration shell (Fig. 4.2). This confirms that most of the multi-body effects are in the explicit polarization term, and not in fitted parameters. Namely La-water polarization energy is 42, 43 and 23 % of the total energy at 2.3, 2.6 and 4 Å respectively, while for water - water interaction

it is about 5 to 10 % of the total interaction [194]. The Buck6 potential is an important contribution term to the total energy only at very short distances. It accounts for repulsion. Since the $1/r^6$ term is here attractive, most of this attraction is more of physical origin, *i.e.* dipole-dipole interactions rather than an empirical term for compensating the exponential one. This results in an overall attractive Buck6 potential at the distances indicated just above. This is in contrast with the always positive Kit IPs (Eq. 4.13). Nevertheless, for both (Buck6 and Kit) potentials the exponential term is shifted (by about 0.14 and 0.07 Å respectively) to larger distances as compared to the overall repulsion wall. This might very well reflect that the $(1/r^n)$ attractive(s) term(s) are also partially correcting the shape of the repulsive term, because its (exponential) form is not completely appropriate.

By comparing now the MRTs of water molecules in the first hydration shell, the Buck6 potential appears to give a MRT five time greater than that obtained with the Exp potential. Actually, the first peak of the La-O RDF obtained with the Buck6 potential is narrower and more symmetric than that obtained with the Exp potential (Fig. 4.2). This reflects that water molecules are more strongly bounded to La^{3+} and less likely to exchange when using the Buck6 potential.

The TF potential provided quite poor results. It over-estimates the La-O distance of the first hydration shell by about 0.1 Å. It also over-estimates the CN (see Tab. 4.2). Attempts to slightly refine these parameters (as done for the Buck6 potential) did not improve the MD simulation results much. It might seem surprising that adding terms to Buck6 for obtaining TF and refitting all of them did not improve the model. Actually, this is originated in the fitting, which results now in a $C_{6,ij}^{TF}/r^6$ repulsive term ($C_{6,ij}^{TF} < 0$). We did not attempt to add further constraints in the fitting procedure, as typically $C_{6,ij}^{TF} > 0$, because the Kit potential already has an attractive $1/r^6$ term (see below) and then we can only recover this potential. Furthermore, the TF potential has the most important attractive contribution among the tested potentials. This is rather a consequence of the incorrect mathematical form of the main repulsion term, which explains the poor results obtained with the TF potentials. Note that repulsive $C_{6,ij}$ terms are quite common and

can provide good TF potentials for doubly charged transition metals [115].

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

The Buck6 potential is now compared with the published Kit [177] and the Kit-TIP3P/P potentials (Tab. 4.2). The analytical expression of the Kit potential is similar to that of the TF potential, since the dispersion-exchange term is negligible as compared to the repulsion and dispersion terms. However, the La-O distances and the CNs obtained for the first hydration shell by using the Kit and the Kit-TIP3P/P potentials are different from those obtained by using the TF potential. The La-O distance obtained with the Kit potential (2.55 Å) is in very good agreement with experimental values for the first hydration shell (Tab. 4.2), whereas a La-O distance of 2.65 Å was calculated with the TF potential. Note that we did not optimise the Kit potential parameters : we took published values for C_6 , C_8 , C_{10} , C , C^{de} , γ and γ^{de} (see Sec. 4.1.2.1), which, in principle, reflect atomic properties. This might mean that they were not specially fitted on $\text{La}^{3+}/\text{H}_2\text{O}$ *ab initio* results. The Kit potential is thus only defined by a repulsion-dispersion term depending essentially on the van der Waals radii of interacting species. The Kit La-O IP curve appears to be between the Exp and Buck6 ones for $\text{La}(\text{H}_2\text{O})^{3+}$ (data not shown). Note that the Exp, Buck6 and Kit potentials give similar MD results for the structural properties of the first hydration shell (Tab. 4.2). Furthermore, the Kit MRT is of the same order of magnitude as the Exp MRT, *i.e.* 200 ps. It is about five times smaller than the Buck6 MRT.

The difference might be originated in the La-O IP or from the water model. To check this, the TIP3P/P water model was used, namely MD simulations were performed by using the Kit-TIP3P/P potential. Indeed, instead of describing the O-O IP with the Kit potential, the O-O interaction was described with the TIP3P/P. This changed MD simulation results (Tab. 4.2). Namely, the Kit O-O RDF is composed of two peaks centred at 2.82 Å and at about 6.60 Å, while the Kit-TIP3P/P model gives three O-O RDF peaks at 2.70, 4.80 and about 6.80 Å (Fig. 4.3). These last results are in good agreement with neutron diffraction

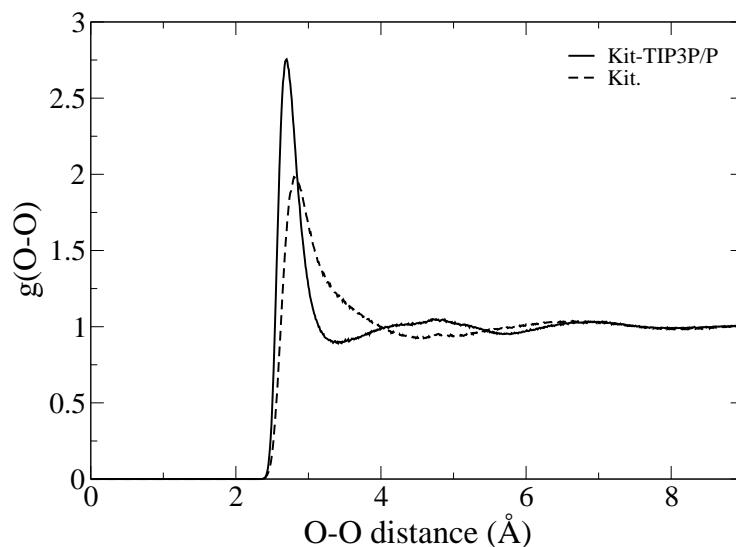


FIG. 4.3 – O-O radial distribution functions obtained for $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$ MD simulations with the Kit-TIP3P/P (solid line) and the Kit (dash line) potentials.

results obtained for liquid water at 298 K [195]. The repulsion term of the Kit potential for the water-water interaction is more important than that of the 12-6 LJ potential describing the water-water interaction in liquid water. The difference in the repulsion between the two models is also reflected in the MRTs values for the first hydration shell, *i.e.* the Kit MRT is twice smaller than the Kit-TIP3P/P MRT. It appears that the Kit-TIP3P/P and the Buck6 MD simulations provide the closest results as compared to those using the other tested potentials. Thus, the Buck6 and the Kit-TIP3P/P potentials are the potentials providing better agreement with experimental data among the five potentials tested to simulate the La^{3+} hydration in aqueous solution with explicit polarization.

The Buck6 and Kit-TIP3P/P potentials nevertheless give slightly different results for the second hydration shell : the Buck6 MD simulations provide a slightly smaller second hydration shell La-O distance and CN. Compared with experimental data $r_{\text{La-O}}^{(2)}$, the Buck6 value (4.65 Å) is closer to recent EXAFS (4.63 Å) [33] and older XRD (4.70 Å) [30] data, than the Kit-TIP3P/P one (4.78 Å). These small differences are also reflected in $\text{MRT}^{(1)}$, the water residence time in the first La^{3+} hydration shell. $\text{MRT}^{(1)}$ is correlated to the water

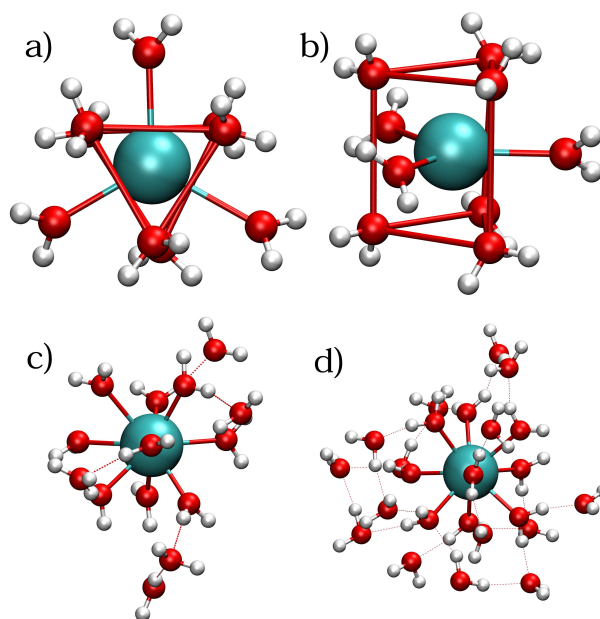


FIG. 4.4 – Some snapshots of reduced hydrated La^{3+} ion clusters extracted from MD simulations done in bulk water : a-b) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$, c) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{14}^{3+}$ and d) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{3+}$.

exchange mechanism, which involves the second hydration shell. It is important to notice that the Buck6 potential has a simple analytical form that will allow us to easily extrapolate our results to other lanthanides. To illustrate that, we used published ionic radii [171] in an attempt to extrapolate the La-O Buck6 parameters to the other lanthanides; *i.e.* we changed parameters to visually shift the La-O IP by the difference between the ionic radii. The corresponding MD simulations reproduced published $r_{\text{Ln}-\text{O}}$ distances, and the decrease in CN with atomic number in the Ln series (from CN = 9 to 8) [49].

Finally, we chose the Buck6 potential as our favorite potential since it provides correct structural and dynamical informations and can be extended to other atoms in the lanthanide series. Its validity was further evaluated by comparing the *ab initio* (MP2) and model calculated energies of small clusters, *i.e.* $(\text{La}-\text{OH}_2)_n^{3+}$ with $n=1,2,3,8$, and bigger clusters extracted from MD simulations, $(\text{La}-\text{OH}_2)_n^{3+} (\text{H}_2\text{O})_m$ with $n=8$ or 9 and $n+m = 9,14,24$ (Fig. 4.4). A good agreement between the MP2 and model energies is obtained for all the studied clusters with negative energies (Fig. 4.5). Some points are not on the $E_{\text{model}} = E_{\text{ab initio}}$ line : they correspond to positive energies calculated in the repulsion walls. We

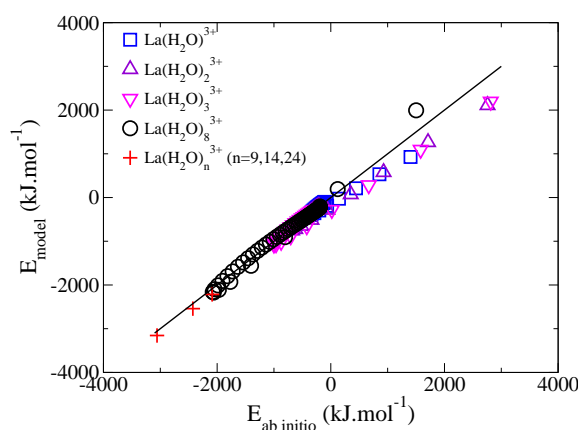


FIG. 4.5 – *Ab initio* (MP2) versus polarizable Buck6 model total internal energies for various $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ clusters ($n=1-24$).

indeed endeavoured to reproduce the energies corresponding to La-O distances more than 2 Å, since the closest observed La-O distance was 2.20 Å in our MD simulations at 299 K. Moreover, this comparison shows that the correlation between MP2 and model energies is better when increasing the number of water molecules, e.g. the relative difference between model and *ab initio* energies is of 0.6 % for the $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{24}^{3+}$ cluster. This also confirms the good transferability of the TIP3P/P water model together with the reliability of the implemented polarization. In conclusion, increasing the number of water molecules improves the correlation between MP2 and model energies. The Buck6 potential is thus appropriate to correctly describe the La-O interaction for simulations of La^{3+} in aqueous solution.

4.1.3.2 Polarization effects

As for the TIP3P/P water model, we compared several potential forms to describe the La-O interaction without explicit polarization, and with the TIP3P water model (see Sec. 4.1.2.1), *i.e.* the Exp_{up} , the Buck6_{up} and the TF_{up} potentials, where subscript *up* is for unpolarizable. For the Exp_{up} potential a La-O distance of 2.46 Å and a CN of 9 were found for the first hydration shell (Tab 4.2). The second hydration shell is centred at 4.60 Å with 18 water molecules : only the first shell is really incorrect, it is too small by at least 0.06 Å. For the Buck6_{up} potential, we have obtained a La-O distance of 2.56 Å and a CN of

10 (instead of the expected value of 9) for the first hydration shell, and a La-O distance of 4.70 Å with 20 water molecules for the second hydration shell. For the TF_{up} potential a La-O distance of 2.62 Å is obtained and a CN of 12 for the first hydration shell, and a La-O distance of 4.75 Å and a CN of 26 for the second hydration shell. The results obtained with the TIP3P water model (Tab. 4.2) are not consistent with those obtained with the TIP3P/P model, neither with experimental data. The Buck6_{up} potential is the only potential that gives results in good agreement with experimental La-O distance [3,33]. However, with this potential, the CN is too large, *i.e.* a CN of 10 instead of 9. On the other hand, the Exp_{up} potential gives a consistent CN for the first hydration shell, as compared to the experimental and computed CN, but the calculated La-O distance is too small, *i.e.* the La-O distance is under-estimated by about 0.1 Å. The TF_{up} does not give correct results at all (Tab. 4.2). In conclusion, without explicit polarization we did not succeed to reproduce both correct distance and CN for the first hydration shell.

This strengthens the view that polarization holds an important role in the hydration of La^{3+} , and this is poorly accounted for by fitting pair IPs. Taking into account polarization explicitly is thus essential to describe correctly the hydration of La^{3+} in aqueous solution.

4.1.3.3 Structural properties

Here we describe in some details structural properties obtained with the Buck6-TIP3P/P model. La-O RDF shows two well-defined peaks corresponding to the first and the second hydration shells (Fig. 4.6.a.). The first and second peaks are centred at 2.52 Å and at 4.65 Å respectively (Tab. 4.2), while the third hydration shell is not well-defined. As the other hydration shells are not defined, we can conclude that La^{3+} has an effect only on the first three hydration shells (to about 8 Å). At 299 K, the calculated La-O distance of the first hydration shell is in good agreement with experimental and computed values shown in Tab. 4.2. The mean associated coordination number of 9.02 is an average of different distribution complexes with CN = 9 and 10. CN = 9 is the most frequent, *i.e.* 98.1 % and 1.9 % for $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ and $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ respectively. Also the La-O distance and coordination

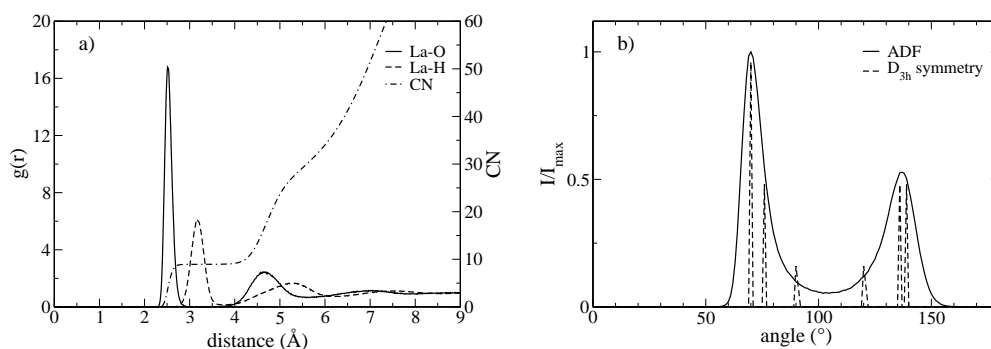


FIG. 4.6 – a) Radial distribution functions of La-O (solid line), La-H (dash line) and CN (dash-dot line).

b) Angular distribution function of O-La-O in the first hydration shell compared to ADF of the D_{3h} TTP geometry.

number of the second hydration shell, *i.e.* 18.8 water molecules at 4.65 Å, are consistent with the experimental and computed values (Tab. 4.2) as already outlined above. Angular distribution function (ADF) of O-La-O shows two peaks (Fig. 4.6.b.). The first peak is located at 70° and the second at 137° . ADF obtained from MD simulations is consistent with ADF obtained for $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ complex in the D_{3h} tricapped trigonal prism (TTP) geometry (Figs. 4.4.a.b.). Fitting the La-O distances of the first hydration shell with two gaussian distribution functions, two La-O distances of 2.50 and 2.58 Å (with corresponding CNs 6 and 3) have been calculated, corresponding to two different water molecules populations : the capping (3) and the prismatic (6) water molecules. ADF is also in good agreement with ADF for a TTP geometry obtained by Chaussedent et al. [42] for their MD study of Eu^{3+} in aqueous solution.

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

The La-O and CN results we obtained by using the Buck6 potential for the second hydration shell (Tab. 4.2) are consistent with experimental data obtained by Large Angle

X-Ray Scattering (LAXS) spectroscopy [33], *i.e.* a La-O distance of 4.63 Å and a CN of 18.

4.1.3.4 Dynamical properties

Water exchanges between the first and the second hydration shells obtained with Buck6-TIP3P/P MD simulations are observed and detailed in what follows (16 water exchanges). The main reaction is the synchronous leaving and incoming of a water molecule (Fig. 4.7). A transient complex $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ is observed during the exchange with a lifetime of up to 10 ps. The starting species is $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ of approximately tricapped trigonal prism TTP D_{3h} structure composed of three parallel triangles. The top and bottom ones are symmetric, while the medium one is a little bigger and in opposition (rotation of 60°) to the two other ones. For this reason, this structure can be named "6+3". Note that looking to a rectangle face of TTP, it can also be seen as a deformed D_{4d} square antiprism (SAP), the classical "2x4" geometry of $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ [40] with the ninth water molecule outside the centre of one face, a "2x4+1" or "4+(4+1)" geometry. In the medium triangle, the La-O distances are slightly bigger (Tab. 4.2), corresponding to weaker bonds. Indeed, the exchanges are observed in this medium plane. The $\text{O}_{in}\text{-La-O}_{leav}$ angle is about 180° , when the incoming water molecule (H_2O_{in}) is arriving and the leaving one ($\text{H}_2\text{O}_{leav}$) is still here. Resulting $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ have a deformed D_{4d} SAP structure, *i.e.* the classical geometry of $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ with now two supplementary water molecules outside the centre of each square, a "2x(4+1)" geometry. These two extra-molecules are actually the incoming and leaving water molecules. When the leaving water molecule has gone away, $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ comes back to TTP geometry.

Helm *et al.* [24] suggested a dissociative interchange for water exchanges on $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$, *i.e.* a concerted exchange with a weak dissociative character, via a $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ transient complex. However, the water exchanges reaction pathway for lanthanide ions is not clearly defined [1, 24, 25, 173]. Moreover, the reaction pathway we have observed could not be compared to the one suggested by Helm *et al.* since the two main configurations we have

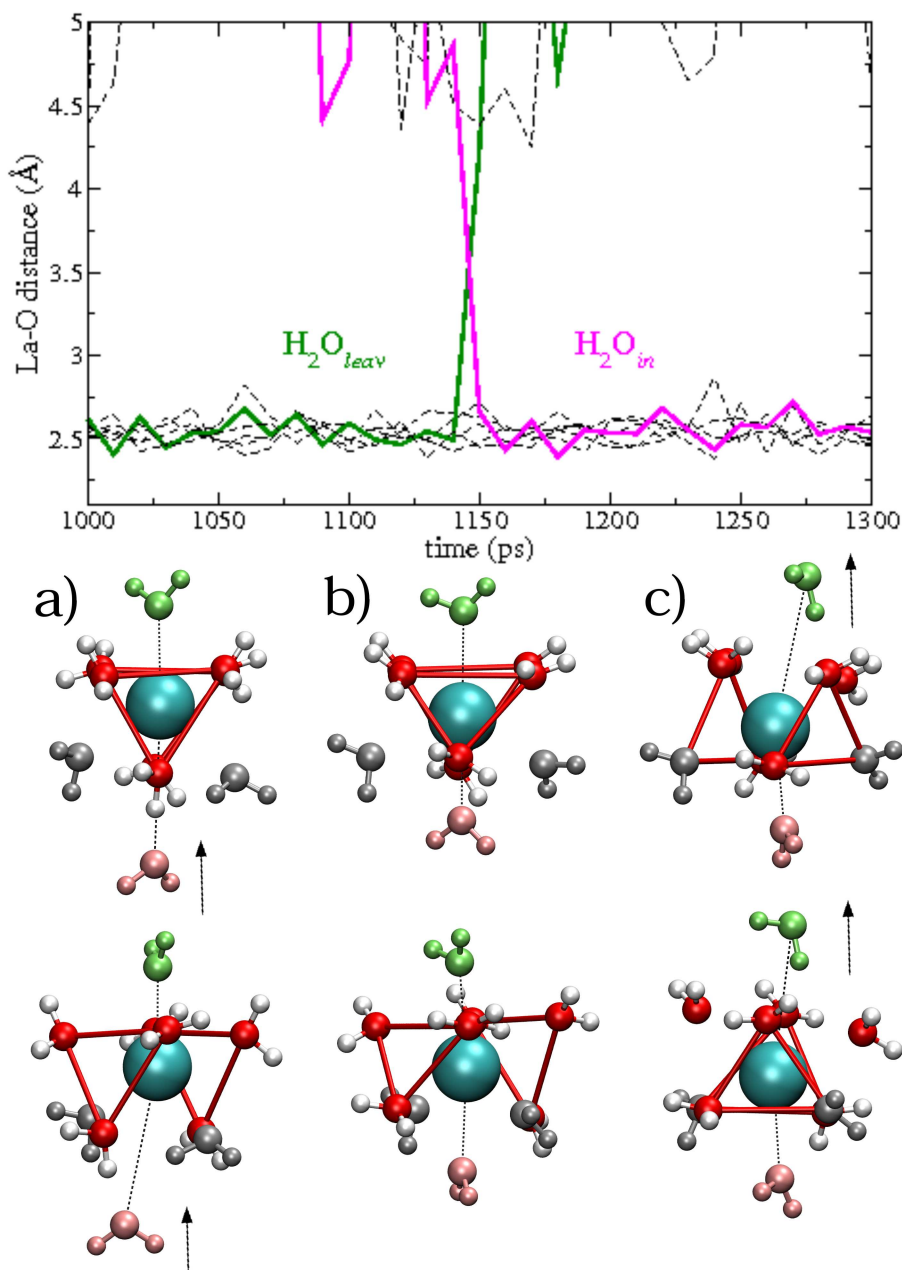


FIG. 4.7 – La-O distance of selected water molecules as a function of the simulation time showing a synchronous water exchange between the *green* and the *pink* water molecules. a) Before the water exchange, the *green* and the two *gray* water molecules are in the medium triangle. b) During the water exchange, the *green* and the *pink* water molecules are at the same distance of La^{3+} . c) After the water exchange, the two *gray* water molecules are now included in the prism, and the *pink* water molecule is in the medium triangle (For clarity, two orientation views are shown).

observed are $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ and $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$, while the reaction pathway proposed by Helm *et al.* is for the $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+} / \text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ exchange.

The calculated MRT of water molecules at 299 K is about 1 ns (Tab. 4.2). Unfortunately, there are no experimental data of water molecules MRT in aqueous solution of La^{3+} to compare with as already outlined in Introduction. Water exchange rate constants have been extracted from ^{17}O NMR measurements of Ln^{3+} aqueous solutions [1,24,25,28,27,29,39,183]. These rate constants appeared to decrease with the atomic number. Unfortunately, it could only be measured for heavy lanthanides, whose structure is $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$. The kinetic effect is indeed not sufficient to enable the determination of water exchange rate constants for light lanthanides ($\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$) [15,24]. For this reason, extrapolation down to light $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ species is highly hypothetical. Nevertheless, few authors proposed such extrapolation assuming a maximum value of the exchange rate constant, and consequently a minimum value of MRT, for Gd^{3+} [24]. The ^{17}O NMR MRTs published for 9-coordinated Ln^{3+} are 2 ns ($\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$) and 2.5 ns ($\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$) [24], 943 ps [27] and 833 ps [25] ($\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$), and 2.02 ns ($\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$) [26,27,98]. These values indicate that MRTs are of one to few ns. A MRT of 980 ps has been obtained for a 1 ns MD simulation on a $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{60}^{3+}$ cluster [19], a value very similar to the one we obtained. Nevertheless, experimental confirmations are still needed.

4.1.4 Conclusions and outlooks

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

more, we obtained from simulations supplementary insights on La^{3+} hydration for which there is still not undebated experimental information.

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

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

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

The present study encourages us to proceed further with other lanthanide ions hydration studies and with La^{3+} solvation in aqueous solutions containing anions and other cations.

Acknowledgments

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

4.2 Reconstruction de signaux EXAFS : EXAFS et CLMD

Comme nous l'avons vu précédemment, les interactions La-O peuvent être décrites par différents types de potentiel. En se basant sur les données de la littérature, nous avons montré que, parmi les potentiels d'interaction que nous avons paramétrés (Exp, Buck6 et TF), le potentiel Buck6 est le plus approprié pour modéliser l'hydratation de La^{3+} dans l'eau liquide. En effet, le potentiel TF a rapidement été mis de côté parce qu'il donnait des résultats trop éloignés des valeurs publiées. Le choix du potentiel Buck6, plutôt que le potentiel Exp, repose essentiellement sur la comparaison des temps de résidence (TMR) des molécules d'eau en première sphère de coordination. Or nous avons vu que la détermination expérimentale de ces TMR est délicate, notamment pour les lanthanides du début de la série comme l'est le lanthane. Cette étude a également montré que les potentiels Kit et Kit-TIP3P/P pouvaient être utilisés pour décrire les interactions $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$, bien que les TMR obtenus avec ces deux potentiels, ne soient pas du même ordre de grandeur que ceux déterminés expérimentalement. Le choix du potentiel Buck6 n'a donc pas été aisé et repose sur plusieurs critères plus ou moins bien déterminés dans la littérature.

Nous avons eu l'occasion, après cette première étude, de comparer nos résultats à des résultats obtenus par spectroscopie EXAFS. En effet, nous avons pu reconstruire les signaux EXAFS théoriques à partir de nos simulations comme nous l'avons fait précédemment, pour l'étude de l'hydratation de Co^{2+} [46]. Cependant, pour mener à bien cette étude, nous avons besoin de signaux EXAFS expérimentaux. Ces spectres EXAFS nous ont été fournis par Paola D'Angelo, de l'Université de Rome². Pour cette étude, nous avons utilisé le logiciel GNXAS, développé par Filipponi *et al.* [116], comme nous l'avons fait pour Co^{2+} (Chap. 3).

4.2.1 Méthode

Nous décrivons ici brièvement les éléments clés qui nous ont permis de reconstruire les signaux EXAFS à partir des résultats de dynamique moléculaire classique (CLMD),

²Dipartimento di Chimica, Università di Roma *La Sapienza*

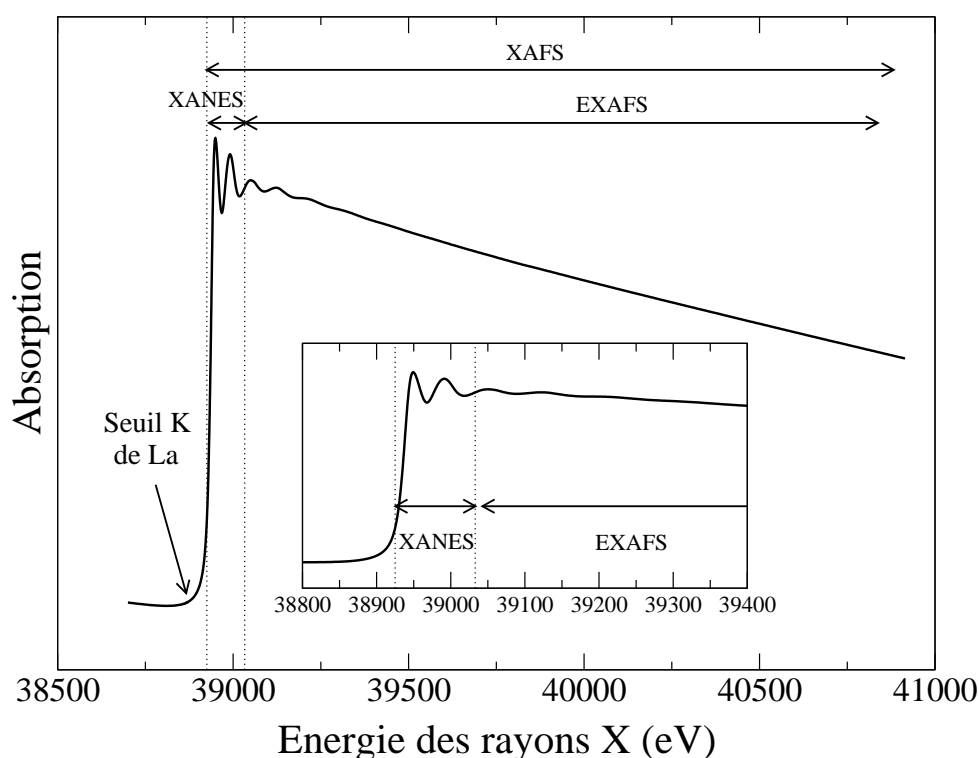


FIG. 4.8 – Spectre d'absorption de rayons X du seuil K du lanthane.

obtenus avec les modèles polarisables, notamment à partir des fonctions de distribution radiale (FDR) La-O et La-H.

La spectroscopie d'absorption de rayons X (XAFS³) permet d'obtenir des informations de différentes natures sur un atome (photoabsorbeur) dans son milieu, ici il s'agit de La. En effet, le spectre XAFS se compose de deux parties (Fig 4.8) :

- la partie XANES (X-ray Absorption Near Edge Structure) permettant d'obtenir des informations sur la charge, ou la géométrie locale, de l'atome photoabsorbeur,
- la partie EXAFS (Extended X-ray Absorption Fine Structure) permettant d'obtenir des informations structurales de l'environnement de l'atome photoabsorbeur, plus particulièrement les distances interatomiques.

Comme nous l'avons vu précédemment (Chap. 3), la relation entre le signal EXAFS $\chi(k)$ et la structure locale est calculée à partir de fonctions de distribution à n corps. Ce signal

³en anglais : X-ray Absorption Fine Structure

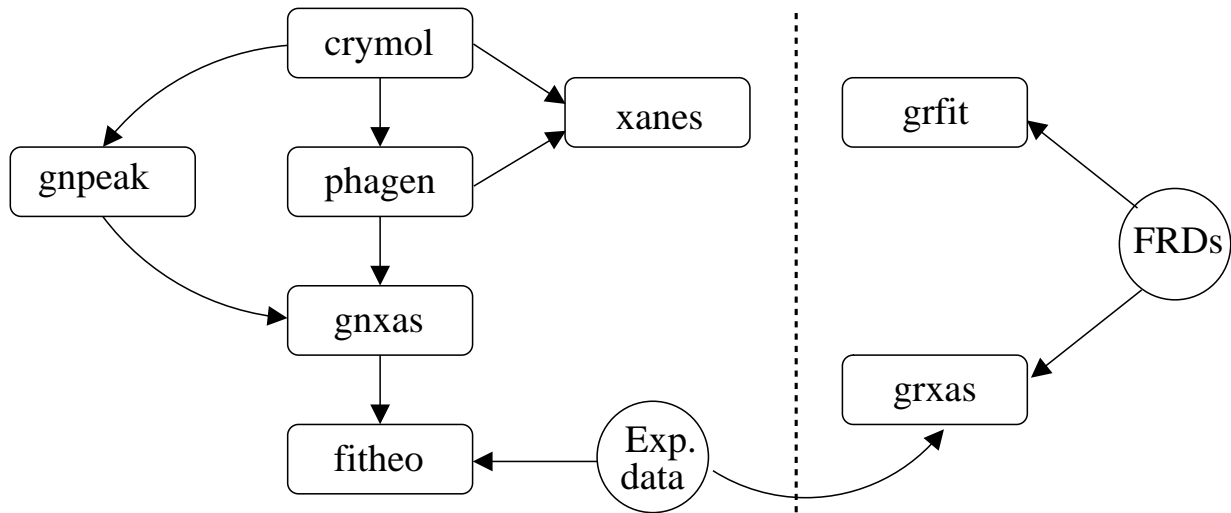


FIG. 4.9 – Schéma simplifié du fonctionnement de GNXAS.

s'exprime alors de la façon suivante :

$$\chi(k) = \int_0^{\infty} dr 4\pi r^2 g(r) A(k, r) \sin [2kr + \phi(k, r)] \quad (4.18)$$

Le programme **GNXAS** se compose de plusieurs sous programmes (Fig. 4.9). Pour notre étude, nous avons essentiellement utilisé les programmes **grfit** et **grxas**. Comme nous le voyons sur la figure 4.9, nous n'avons besoin que des FDR La-O et La-H pour l'utilisation du programme **grfit**. Ce programme permet d'ajuster les pics de FDR à l'aide de fonctions de distribution, comme, par exemple, des fonctions de distribution gaussienne ou gamma. Pour cette étude nous avons choisi un ajustement avec des fonctions de distribution gamma, dans la mesure où cette fonction nous permet de calculer le paramètre de symétrie du pic β^4 (voir Sec. 3.1.5). Nous avons également utilisé les programmes **grxas** et **fitheo** pour, d'une part reconstruire les signaux EXAFS et d'autre part les ajuster au signal expérimental. Pour cela, nous avons aussi bien besoin des FDR La-O et La-H que du signal expérimental. Il est nécessaire, pour l'utilisation du programme **grxas**, d'avoir, au préalable, calculé les déphasages atomiques, ce qui est effectué par le programme **phagen**.

Le spectre expérimental de La^{3+} en solution a été enregistré par Paola D'Angelo. Ce

⁴Ce paramètre est d'autant plus petit que le pic est symétrique

TAB. 4.3 – Paramètres des premiers pics des FDR La-O et La-H obtenus en les ajustant avec une fonction de distribution Gamma.

| | Exp | Buck6 | TF | Kit | Kit-TIP3P/P | Expérimental |
|------------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------|--------------|
| La-O | | | | | | |
| R_m (Å) | 2,635 | 2,541 | 2,704 | 2,593 | 2,586 | 2,606 |
| σ^2 (Å ²) | 0,012 | 0,007 | 0,013 | 0,008 | 0,008 | 0,012 |
| β | 0,637 | 0,471 | 0,677 | 0,640 | 0,564 | 0,708 |
| N | 8,370 | 8,859 | 9,959 | 8,495 | 8,715 | 9 |
| La-H | | | | | | |
| R_m (Å) | 3,285 | 3,191 | 3,347 | 3,245 | 3,236 | 3,250 |
| σ^2 (Å ²) | 0,022 | 0,020 | 0,032 | 0,019 | 0,020 | 0,016 |
| β | 0,240 | 0,060 | 0,307 | 0,131 | 0,070 | 0,010 |
| N | 16,93 | 18,12 | 21,39 | 17,21 | 17,64 | 18 |

spectre correspond à l'excitation du seuil K de La (38 925 eV), ce qui n'avait jamais été publié, jusqu'alors. En effet, les études de spectroscopie EXFAS menées jusqu'à présent ont été réalisées à partir de spectres d'excitation des seuils L_{II}, L_{III} (5891 et 5483 eV, respectivement) [3, 33].

4.2.2 Résultats

Dans un premier temps, nous avons ajustés le premier pic des fonctions de distribution radiale (FDR) obtenues pour chaque potentiel : Exp, Buck6, TF, Kit et Kit-TIP3P/P (Tab. 4.3). Notons que nous comparons ici les valeurs des premiers pics et que nous n'avons pas déconvolué le pic en deux, déconvolution prenant en compte la géométrie Prisme Triagonal Tricoiffe (TTP) de la première sphère de coordination composée de deux types de molécules d'eau à deux distances différentes. Les résultats obtenus pour les FDR La-O des premières sphères de coordination, montrent que les potentiels Kit et Kit-TIP3P/P donnent des distances R_m en première sphère d'hydratation (2,593 et 2,586 Å, respectivement) en bon accord avec la valeur expérimentale (2,606 Å). Cependant, si nous comparons tous les paramètres que nous avons déterminés (R_m , σ^2 et β) à ceux obtenus expérimentalement, nous voyons que c'est le potentiel Exp qui permet d'obtenir la meilleure description de la première sphère d'hydratation de La³⁺. Néanmoins, nous pouvons observer que le potentiel

Buck6 permet d'obtenir des résultats cohérents avec les expériences, bien que la distance en première sphère de coordination soit plus faible : 2,541 Å pour le potentiel Buck6 contre 2,606 Å obtenue expérimentalement. Nous voyons également que le paramètre β (représentant le degré de symétrie du pic) obtenu avec le potentiel Buck6 (0,471) est le plus petit. Ceci reflète donc que le premier pic de la FDR La-O obtenue pour le potentiel Buck6 est plus symétrique qu'il ne devrait l'être, ce que nous avons observé précédemment.

En ce qui concerne les FDR La-H, nous voyons que ce sont les potentiels Kit et Kit-TIP3P/P qui donnent les résultats les plus proches de ceux observés expérimentalement, comme nous venons de le voir pour les FDR La-O. Cependant, nous constatons, pour tous les potentiels précédemment cités, que nous avons une plus grande dispersion des points autour de la valeur expérimentale que nous n'avons pour les FDR La-O. Ceci est certainement dû au fait que nous avons utilisé des molécules d'eau rigides pour les simulations de CLMD. Nous avons ainsi, en moyenne, un bon accord entre les résultats obtenus à partir des FDR La-O et expérimentalement, excepté pour le potentiel TF, mais nous ne décrivons pas correctement le comportements des atomes d'hydrogène de la première sphère de coordination, en raison de la rigidité des molécules d'eau utilisées pour les simulations.

Aux vues de ces résultats, il apparaît cohérent d'utiliser le potentiel Buck6 pour décrire les interactions $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$. Ceci est confirmé par la reconstruction et la comparaison des signaux EXAFS (Fig. 4.10). En effet, nous observons un bon accord entre le signal obtenu expérimentalement et celui que nous avons calculé avec le potentiel Buck6, aussi bien en ce qui concerne l'amplitude que la phase du signal. Les transformées de Fourier montrent que le potentiel Buck6 sous-estime légèrement la distance en première sphère de coordination par rapport à ce qui est observé expérimentalement. Notons que la distance R obtenue avec les transformées de Fourier n'est pas la distance R_m calculée précédemment. Ici, nous n'avons pas corrigé la distance de la phase, ce qui explique que la distance R soit plus petite que la distance R_m . Nous remarquons, sur la transformée de Fourier du signal calculé, un pic relativement important vers $R = 2,56$ Å. Ce pic est certainement attribuable au signal EXAFS La-H trop important. L'origine de ce pic est certainement la même que celle dont

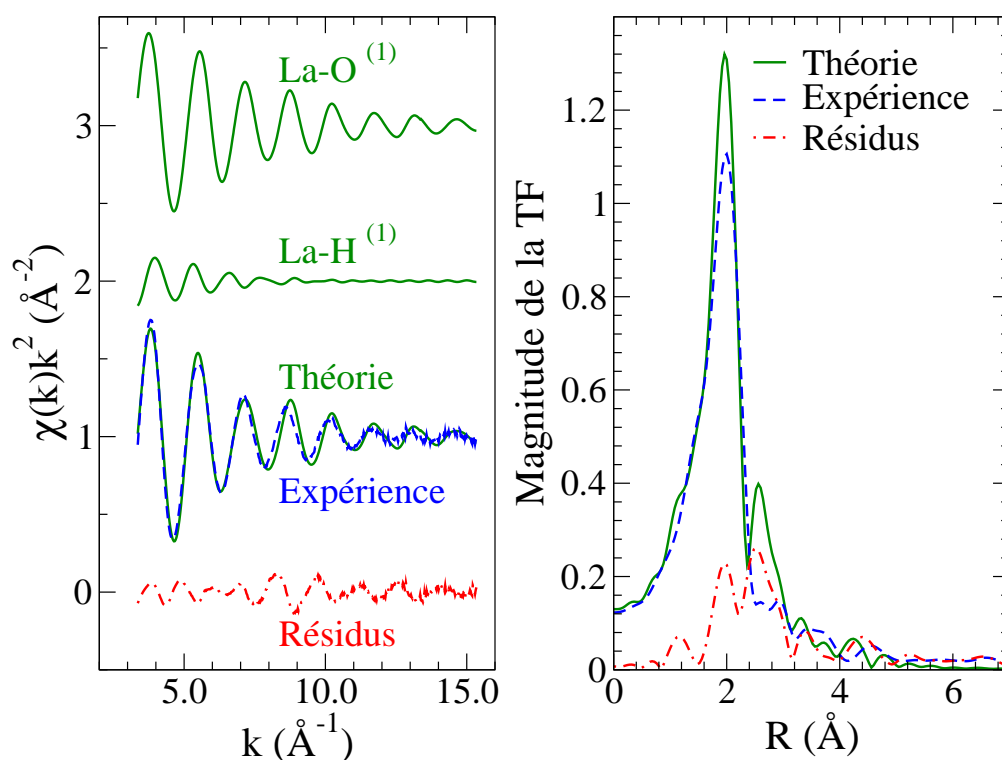


FIG. 4.10 – Gauche : Signaux EXAFS calculé à partir des simulations de CLMD avec le potentiel d'interaction Buck6 (trait plein) et obtenu expérimentalement (tirets). Le signal résiduel est également montré (traits mixtes).

Droite : Transformées de Fourier du signal calculé (trait plein), expérimentale (tirets) et résiduelle (traits mixtes).

nous avons déjà parlé concernant la dispersion des valeurs obtenues à partir des FDR La-H : le fait que nous avons utilisé des molécules d'eau rigides pour les simulations CLMD.

Conclusion

L'étude de l'hydratation de La^{3+} dans l'eau liquide par dynamique classique moléculaire, nous a conduit à comparer plusieurs potentiels d'interaction pour décrire les interactions $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$. L'étude préliminaire sur les potentiels d'interaction nous a permis de montrer que ces interactions peuvent être décrites par un potentiel simple, composé d'une exponentielle et d'un terme en $1/r^6$. Nous avons également vu que d'autres potentiels pouvaient être utilisés pour modéliser le comportement de La^{3+} dans l'eau liquide. De plus, l'étude

complémentaire sur la reconstruction des signaux EXAFS à partir des fonctions de distribution radiale La-O et La-H, en première sphère de coordination, nous a permis de valider le potentiel Buck6. Cette étude montre que, bien la distance $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ soit légèrement plus petite (2,541 Å) que celle observée expérimentalement (2,606 Å), un bon accord entre les signaux EXAFS (théorique et expérimental) est obtenu. En effet, les deux signaux sont presque de même amplitude et de même phase. Cependant, nous voyons tout de même les limites de notre modèle dans le choix de molécules d'eau rigides. Il apparaît ainsi qu'une meilleure description de la première sphère de coordination puisse peut-être être obtenue en utilisant des molécules d'eau flexibles.

Néanmoins, notre modèle nous permet d'avoir une description assez réaliste des sphères de coordination, notamment de la deuxième qui ne peut être observée par spectroscopie EXAFS. Ces deux études nous encouragent donc à étendre notre modèle au reste des lanthanides.

Chapitre 5

Influence de la température sur l'hydratation de La^{3+} dans l'eau liquide

Introduction

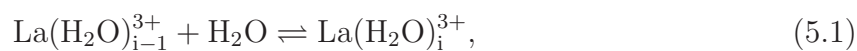
Cette partie est la suite directe de l'étude que nous avons présentée précédemment sur l'hydratation de La^{3+} dans l'eau liquide (Chap. 4). Des études ont montré, récemment, que la température a une influence sur la stabilité de certains complexes d'éléments du bloc-f (trications lanthanide Ln^{3+} et actinide An^{3+}) [5, 26, 196, 197]. Une étude de Spectroscopie LASER de fluorescence induite Résolue dans le Temps (SLRT) ¹, menée sur l'influence de la température sur l'hydratation de ${}_{96}\text{Cm}^{3+}$ (actinide analogue des Ln^{3+}), a conduit à la conclusion que l'équilibre $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ est essentiellement gouverné par l'entropie [5]. Miyakawa *et al.* ont calculé, par un modèle électrostatique, les paramètres thermodynamiques des équilibres $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ pour tous les lanthanides de la série [198]. Ils trouvent ainsi que l'entropie ($\Delta_r S_{9,298}^0$) est quasiment constante pour tous les lanthanides, tandis que l'enthalpie ($\Delta_r H_{9,298}^0$) varie linéairement dans la série, tout comme l'enthalpie libre ($\Delta_r G_{9,298}^0$).

¹en anglais, TRLFS : Time-Resolved LASER Fluorescence Spectroscopy

Cette étude a fait l'objet d'une publication (en anglais) : *Temperature Dependence of Hydrated La^{3+} Properties in Liquid Water, a Molecular Dynamics Simulations Study* [48]. Ce chapitre se compose de cet article et de la présente introduction dans laquelle nous rappelons les points essentiels de l'article.

Pour cette étude, nous avons utilisé le meilleur potentiel d'interaction La^{3+} - OH_2 construit précédemment : le potentiel Buck6 (Chap. 4). Les simulations de CLMD ont été effectuées pour le système composé d'un ion La^{3+} et de 216 molécules d'eau. Ces simulations ont été effectuées sur 3 ns pour des températures allant de 277 à 624 K (température proche de celle du point critique de l'eau). Les boîtes de simulations ont été construites de façon à reproduire la densité de l'eau liquide à ces températures.

Cette étude a montré que la température n'a quasiment pas d'effet sur la distance La-O de la première sphère de coordination ($r_{\text{La-O}}^{(1)}$) alors que celle en deuxième sphère ($r_{\text{La-O}}^{(2)}$) augmente légèrement. Nous observons également une légère augmentation du nombre de coordination en première sphère d'hydratation : de 9,0 (274 K) à 9,1 (624 K). Bien que les propriétés structurales de la première sphère de coordination ne dépendent que très peu de la température, l'augmentation de la température a une influence certaine sur les propriétés dynamiques de cette sphère. Nous avons ainsi étudié les réactions d'hydratation successives ($i = 9 - 11$) :



et calculé les constantes d'équilibres correspondantes :

$$K_{i,T}^0 = \frac{a_i}{a_{i-1} \cdot a(\text{H}_2\text{O})}. \quad (5.2)$$

où a_i est l'activité de $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ et $a(\text{H}_2\text{O})$ est celle de l'eau, qui est prise égale à 1, quelque soit la température du système. L'activité du complexe à i molécules d'eau (a_i) est assimilée à sa concentration (C_i), ce qui est une approximation. La concentration C_i est déduite du nombre de configurations de la stoechiométrie à i molécules d'eau en première sphère de

coordination.

Cette étude a ainsi montré que les réactions d'hydratation successives de La^{3+} , sont plutôt gouvernées par l'enthalpie ($\Delta_r H_{9,298}^0$) contrairement à ce qui est interprété dans la littérature [5]. Le fait que la contribution enthalpique l'emporte sur la contribution entropique, est cohérent avec le fait que la première sphère d'hydratation des lanthanides peut être considérée comme rigide et que le nombre de coordination dépend essentiellement du rayon ionique du lanthanide.

5.1 Temperature Dependence of Hydrated La^{3+} Properties in Liquid Water, a Molecular Dynamics Simulations Study

Magali Duvail^a, Riccardo Spezia^a, Thierry Cartailleur^a and Pierre Vitorge^{a,b}

^a *Laboratoire Analyse et Modélisation pour la Biologie et l'Environnement, CNRS UMR 8587, Université d'Evry Val d'Essonne, Boulevard F. Mitterrand, 91025 Evry Cedex, France.*

^b *CEA Saclay, DEN/DPC/SECR/LSRM*

91991 Gif Sur Yvette, France.

La^{3+} hydration was studied in the 277 to 623 K temperature range by Molecular Dynamics simulations using explicit polarization. Although temperature has virtually no effect on the first hydration shell structural properties, dynamical properties are temperature dependent. Equilibrium constants are deduced from the $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{(i-1)}^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ population ratios. The reactions are enthalpy driven, and $\Delta_r H_{i,298}^0$ decreases with i . All these results are consistent with a quite rigid first hydration shell.

5.1.1 Introduction

Lanthanide trications (Ln^{3+}) hydrations have been extensively studied by means of Classical Molecular Dynamics (CLMD) at room temperature [15,17,19,21,22,39,40,45,47,173]. CLMD simulations can give realistic pictures of hydrated ion structures and dynamics with a relatively low computational cost for simulations of up to nanoseconds, a time scale enough to study exchanges of water molecules in the Ln^{3+} hydration shells.

Some experimental studies recently appeared on the influence of temperature on the stabilities of aqueous hydroxides and complexes of f-block elements [5, 26, 196, 197]. In particular, Lindqvist *et al.* have studied temperature dependency of Cm^{3+} hydration by Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy (TRLFS) [5]. They concluded that the $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ equilibrium is entropy driven ($-298 \Delta_r S_{i,298}^0 = 7.6 \pm 0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), although their enthalpic contribution value ($-13 \pm 0.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) is actually more impor-

tant at room temperature. In the late 80's Miyakawa *et al.* [198] have calculated virtually the same entropic contribution for the whole Ln series : $-298 \Delta_r S_{9,298}^0 = 10 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, while the enthalpy changes vary along the Ln series, which is consistently attributed to the Ln contraction. Note that they report the same value of $\Delta_r G_{9,298}^0$ ($5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) for La^{3+} and Ce^{3+} .

In the present work we report for the first time a systematic Molecular Dynamics study of the temperature influence on La^{3+} hydration using our recently developed La^{3+} - Water pair interaction potential including explicit polarization [14, 47]. The La^{3+} ion –first element in the lanthanide series– was chosen to simplify the quantum chemistry calculations used to parametrize the pair interaction potential, since La^{3+} has the simplest electronic configuration in the lanthanide series, *i.e.* closed-shell with no f-electron.

5.1.2 Computational details

The total energy of our system is modelled as a sum of potential terms :

$$V_{tot} = V_{elec} + V_{O-O}^{LJ} + V_{La-O} \quad (5.3)$$

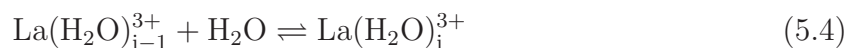
where V_{elec} is the electrostatic energy term composed of a Coulomb and a polarization terms following the Thole's induced dipole model [83]. V_{O-O}^{LJ} is a 12-6 Lennard-Jones potential describing the O-O interaction for which we used a modified TIP3P/P model [47, 189], where the charges on O and H were rescaled. V_{La-O} account for the *non-electrostatic* La-O interactions, modelled with an exponential-6 Buckingham potential [88]. The Buck-6 parameters were based on *ab initio* calculations at the MP2 level of theory using the LanL2MB basis set for La [66, 67, 68] and 6-31G* [65] for H and O.

MD simulations have been carried out in the microcanonical ensemble with our own developed CLMD code [14] for one La^{3+} and 216 rigid water molecules in a cubic box. The size of the cubic box was adjusted to reproduce the density of pure liquid water at different temperatures (in the 277 - 623 K range) [199]. The volume change due to La^{3+} was neglected, since some simulations were performed taking into account the La^{3+} volume and the same

results were obtained. The La^{3+} volume, estimated from the ionic radius [171], is indeed 7.53 \AA^3 , corresponding to 0.1% of the smallest box volume (6460.73 \AA^3 at 274 K). Periodic boundary conditions were applied to the simulation boxes. Long-range interactions have been calculated by using the Smooth Particle Mesh Ewald (SPME) method [193]. Simulations were performed using a Velocity-Verlet-Based Multiple Time Scale (MTS) using a 1 fs time step for positions and velocities and 5 fs for dipole dynamics. The system was first equilibrated at the target temperature for 2 ps, and then production runs were collected for 3 ns. The average temperature range were 274 to 624 K with a standard deviation of 9 to 17 K, respectively.

5.1.3 Thermodynamics analysis

The Gibbs energies changes of the



water exchange reactions were calculated from

$$K_{i,T}^0 = \frac{a_i}{a_{i-1} \cdot a(\text{H}_2\text{O})} \quad (5.5)$$

where $a(\text{H}_2\text{O}) = 1$ at any temperature, the usual definition for the activity of water, and a_i is the activity of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$. We used the $a_i/a_{i-1} = C_i/C_{i-1}$ approximation, where C_i is the $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ concentration, and $C_i/C_{i-1} = n_i/n_{i-1}$, where n_i is the number of $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ configurations. This type of ratio is indeed currently interpreted in term of equilibrium constant [5]. However this is based on several assumptions : (i) $C_i/C_{i-1} = a_i/a_{i-1}$; this is valid for infinite dilution, namely no La^{3+} - La^{3+} interactions, (ii) the $K_{i,T} = C_i/C_{i-1}$ ratio is interpreted as the equilibrium constant of Reaction 5.4, and (iii) the effects of the T and

P variations are neglected during each simulation. The classical thermodynamic equation

$$\begin{aligned} R\ln(K_{i,T}^0) = & R\ln(K_{i,T^0}^0) - \Delta_r H_{i,T^0}^0 \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^0} \right) \\ & - \frac{1}{T} \int_{T^0}^T \Delta_r C_{p,i} dT + \int_{T^0}^T \frac{\Delta_r C_{p,i}}{T} dT \\ & - \frac{1}{T} \int_{P^0}^P \Delta_r V_{m,i} dP \end{aligned} \quad (5.6)$$

was used to estimate the systematic error originated in these approximations, where $\Delta_r C_{p,i}$ is the heat capacity change, and $\Delta_r V_{m,i}$ the molar volume change for the same reaction. To check that pressure variations could be neglected, we performed a simulation at 624 K with a density of 0.997 instead of 0.589, *i.e.* the density of the liquid/gas curve. 0.997 is the density at 298 K. At 624 K we obtained $\log(K_9) = 1.68 \pm 0.19$ and 1.41 ± 0.46 , for $d = 0.997$ and 0.589 respectively. Note that with this relatively large uncertainties the two equilibrium constants are not clearly separated, such that, in the range we have investigated, pressure effects are well inside the available uncertainties. $\Delta_r H_{i,T}^0$, $\Delta_r S_{i,T}^0$ and $\Delta_r G_{i,T}^0$, the thermodynamic parameters for Reaction 5.4 were obtained from the van't Hoff approximation.

The chemical potential of water, $\mu_{H_2O}^0$, has a contribution to

$$\Delta_r G_{i,T}^0 = \mu_i^0(T) - \mu_{i-1}^0(T) - \mu_{H_2O}^0(T) \quad (5.7)$$

where $\mu_i^0(T)$ is the standard chemical potential of species $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ at temperature T [199]. To plot this contribution, we define $\Delta_T \mu = \mu_i^0(T) - \mu_i^0(298)$

5.1.4 Results and discussion

5.1.4.1 Structural and dynamical properties

Increasing the temperature has very small effect on the position of the first hydration shell, whereas a slight shift in the position of the second hydration shell is observed (Tab. 5.1). The peak widths increase with temperature for the first and the second hydration shells (see Fig. 5.1). A slight increase of the CN is observed : for instance at 274 K, our first shell value of 9.00 is an average of different distributions of complexes with CN =

TAB. 5.1 – Hydration properties of La^{3+} in aqueous solution as a function of the temperature.

^a First ($r_{\text{La-O}}^{(1)}$) and second ($r_{\text{La-O}}^{(2)}$) peak maximum of La-O radial distribution functions (in Å).

^b Coordination number of the first ($\text{CN}^{(1)}$) and the second ($\text{CN}^{(2)}$) hydration shells.

^c Peaks of the O-La-O angular distribution functions (in degrees).

^d Mean Residence Times of water molecule in the first ($\text{MRT}^{(1)}$) and the second ($\text{MRT}^{(2)}$) hydration shells (in ps).

^e Water self-diffusion coefficient ($\text{m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$)

| T (K) | $r_{\text{La-O}}^{(1)a}$ | $\text{CN}^{(1)b}$ | $\theta_{\text{O-La-O}}^c$ | $\text{MRT}^{(1)d}$ | $r_{\text{La-O}}^{(2)a}$ | $\text{CN}^{(2)b}$ | $\text{MRT}^{(2)d}$ | D^e |
|-------|--------------------------|--------------------|----------------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|------------------------|
| 274 | 2.52 | 9.00 | 70;137 | 2250 | 4.65 | 19.01 | 9 | - |
| 277 | 2.52 | 9.01 | 70;137 | 1997 | 4.65 | 18.99 | 9 | 1.74×10^{-9} |
| 290 | 2.52 | 9.01 | 70;137 | 1422 | 4.66 | 18.91 | 8 | 1.73×10^{-9} |
| 299 | 2.52 | 9.02 | 70;137 | 1082 | 4.65 | 18.80 | 8 | 1.80×10^{-9} |
| 319 | 2.52 | 9.02 | 70;137 | 713 | 4.65 | 18.73 | 7 | 2.61×10^{-9} |
| 344 | 2.52 | 9.03 | 70;137 | 712 | 4.65 | 18.55 | 6 | 3.10×10^{-9} |
| 370 | 2.52 | 9.04 | 70;136 | 423 | 4.65 | 18.44 | 5 | 4.71×10^{-9} |
| 410 | 2.51 | 9.06 | 70;136 | 244 | 4.66 | 17.95 | 5 | 3.34×10^{-9} |
| 475 | 2.51 | 9.08 | 69;136 | 138 | 4.66 | 17.54 | 4 | 6.27×10^{-9} |
| 508 | 2.51 | 9.10 | 69;136 | 105 | 4.68 | 17.10 | 4 | 7.91×10^{-9} |
| 571 | 2.52 | 9.11 | 70;136 | 59 | 4.70 | 16.48 | 3 | 10.57×10^{-9} |
| 624 | 2.51 | 9.09 | 70;135 | 47 | 4.70 | 15.52 | 3 | 20.03×10^{-9} |

9 (99.6 %) and 10 (0.4 %), and at 624 K, the most frequent coordination number is still 9 but with other distributions, namely 3.2 % for $\text{CN} = 8$, 84.3 % for $\text{CN} = 9$ and 12.5 % for $\text{CN} = 10$ (Tab. 5.2). Note that for each temperature, the CN is an average of different distributions of complexes $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ ($i = 8$ to 11) (Fig 5.2). For the main stoichiometry $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ we calculated a mean La-O distance in the first hydration shell of 2.52 Å (3 tricapped water molecules at 2.58 Å and 6 prismatic water molecules at 2.50 Å) [47]. The $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ and $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ stoichiometries are essentially observed at high temperature, and we calculated a mean La-O distance in the first hydration shell of 2.49 and 2.55 Å for $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ and $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ respectively. As expected, temperature has almost no effect on ADF. This regularity shows that the geometrical distribution for the first hydration shell mainly corresponds to a CN of 9 with the tricapped trigonal prism TTP geometry. While temperature has no effect on the first hydration shell in our temperature range, the radius

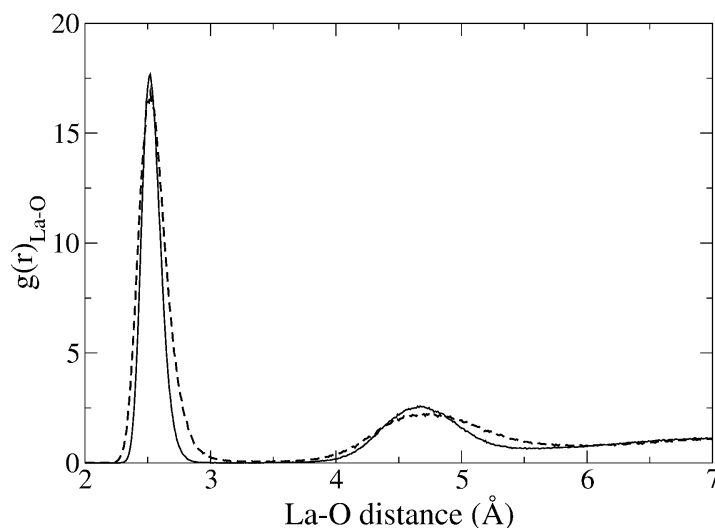


FIG. 5.1 – La-O radial distribution functions at 274 K (solid line) and 571 K (dashed line).

of the second hydration shell slightly increases above 370 K from 4.65 Å to 4.70 Å at 624 K, whereas the coordination number decreases from 19 at 274 K to 15 at 624 K.

Although temperature has virtually no effect on the first hydration shell structural properties, dynamical properties of the first hydration shell are temperature dependent. Increasing temperature decreases the mean residence time (MRT) of water molecules in the first hydration shell from 2250 ps at 274 K to 47 ps at 624 K (Tab. 5.1). Note that there are two populations in the tricapped trigonal prism D_{3h} geometry and they have two different residence times consistently with the concerted exchange mechanism as described in Ref. [47]. The number of water exchanges also increases with temperature : we observed 3 events at 274 K, while at 624 K we observed too many exchanges to count them one by one as we did at 274 K. At 624 K we counted 569 passes of water molecules in the first hydration shell during the 3 ns simulation (note that this number of passes is greater than the total number of water molecule, since during 3 ns a water molecule can be more than once in the first hydration shell), while at 274 K we counted 12 passes.

The water self diffusion coefficients increase with temperature (Tab. 5.1) from 1.74×10^{-9}

TAB. 5.2 – Population ratio of the coordination number of the first hydration shell. The total number of configurations for each simulation is 30,000.

| T (K) | CN=8 | CN=9 | CN=10 | CN=11 |
|-------|-------------|---------------|-------------|------------|
| 274 | 1 (< 1 %) | 29865 (100 %) | 134 (< 1 %) | 0 (0 %) |
| 277 | 1 (< 1 %) | 29638 (99 %) | 361 (1 %) | 0 (0 %) |
| 290 | 10 (< 1 %) | 29586 (99 %) | 404 (1 %) | 0 (0 %) |
| 299 | 0 (0 %) | 29435 (98 %) | 565 (2 %) | 0 (0 %) |
| 319 | 17 (< 1 %) | 29291 (98 %) | 692 (2 %) | 0 (0 %) |
| 344 | 3 (< 1 %) | 28953 (97 %) | 1044 (3 %) | 0 (0 %) |
| 370 | 26 (< 1 %) | 28643 (96 %) | 1331 (4 %) | 0 (0 %) |
| 410 | 93 (< 1 %) | 27822 (93 %) | 2085 (7 %) | 0 (0 %) |
| 475 | 155 (< 1 %) | 27148 (91 %) | 2695 (9 %) | 2 (< 1 %) |
| 508 | 195 (1 %) | 26753 (89 %) | 3049 (10 %) | 3 (< 1 %) |
| 571 | 587 (2 %) | 25613 (85 %) | 3796 (13 %) | 4 (< 1 %) |
| 624 | 965 (3 %) | 25282 (84 %) | 3738 (13 %) | 15 (< 1 %) |

(277 K) to $20.03 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ (624 K), slightly smaller than experimental values for pure liquid water [200], as expected from the slowing effect of La^{3+} on the water molecules of its hydrating shells.

5.1.4.2 Thermodynamic analysis

We interpreted CNs in terms of the corresponding chemical equilibria of Reaction 5.4. The linearity of the van't Hoff plots (Fig. 5.3) indicates that the van't Hoff law is a reasonable approximation in our temperature range : this confirms that the heat capacities and the molar volume changes can be neglected, which allows to determine $\Delta_r H_{i,T}^0$ from the van't Hoff plot (Tab. 5.3). The uncertainty on $\text{Rln}(K_{i,T})$ is more important at low temperature where fewer water molecule exchanges were observed. For all the studied reactions ($i = 9$ to 11) the enthalpic contribution ($\Delta_r H_{i,298}^0$) is quite predominant as compared to the entropic contribution ($T \Delta_r S_{i,298}^0$), which is almost within the error bars. Only $\Delta_r H_{9,298}^0$ is negative. $\Delta_r H_{i,298}^0$ increases with i , certainly reflecting the over crowding of the first hydration shell. $\Delta_r G_{i,298}^0$ is of the same sign as $\Delta_r H_{i,298}^0$: $\Delta_r G_{9,298}^0 < 0$ while $\Delta_r G_{i,298}^0 > 0$ for $i > 9$ in the 274 - 624 K temperature range, reflecting the main CN of 9. Finally, CN is essentially originated in $\Delta_r H_{i,298}^0$ value. This is consistent with the importance of the ionic

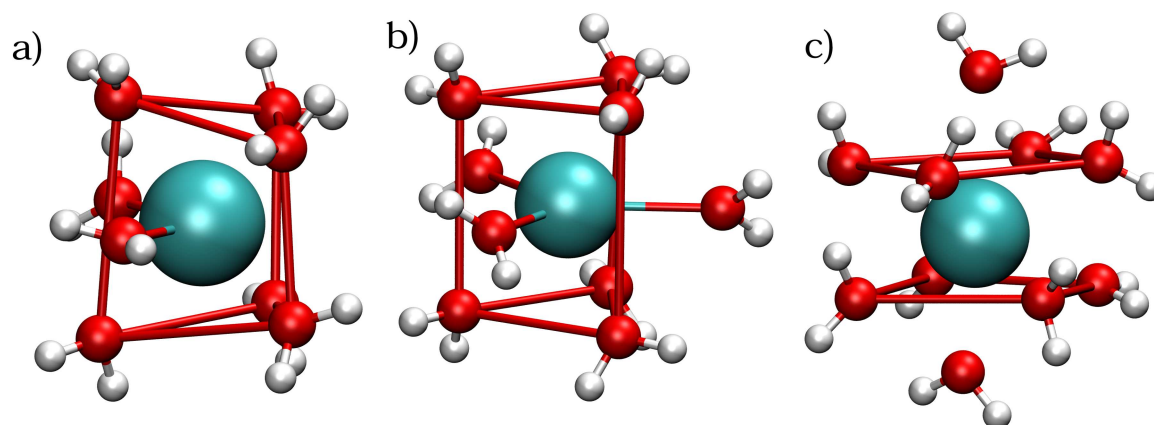


FIG. 5.2 – Some snapshots geometries of the La^{3+} first hydration shell extracted from MD simulations in bulk water : a) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ in a (6+2) geometry, b) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ in the 6+3 geometry and c) $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ in the $2 \times (4+1)$ geometry.

radii to extrapolate data to others lanthanides [47].

Linear regression through the data points yields $\Delta_r H_{9,298}^0 = -26.2 \pm 2.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ and $\Delta_r S_{9,298}^0 = -13.1 \pm 7.7 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ for Reaction 5.4. These thermodynamic parameters are of the same order of magnitude as published values (Tab. 5.3), but they are different of about 4 to 6 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ for the entropic contributions. However, questionable assumptions were used to obtain the experimental values [5]. In particular no spectral changes with temperature were assumed for each $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ species. Indeed TRLFs observations were interpreted assuming that the TRLFs spectral changes were only originated in the changes of the $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ ratio, *i.e.* no spectral changes with temperature were assumed for each $\text{Cm}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ species [5]. Note that Miyakawa's [198] electrostatic model is based on static calculations of a limited number of geometries for the $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ energy changes.

The temperature dependency of the bulk water term in our system ($\Delta_T \mu$) is more important than the temperature dependency of the concentration ratio between species ($i-1$) and i (Fig. 5.3). This certainly illustrates that each species can be modelled by quite rigid clusters only composed of the first hydration shell, whose energy difference does not vary much with temperature, while the second hydration shell and the bulk water terms

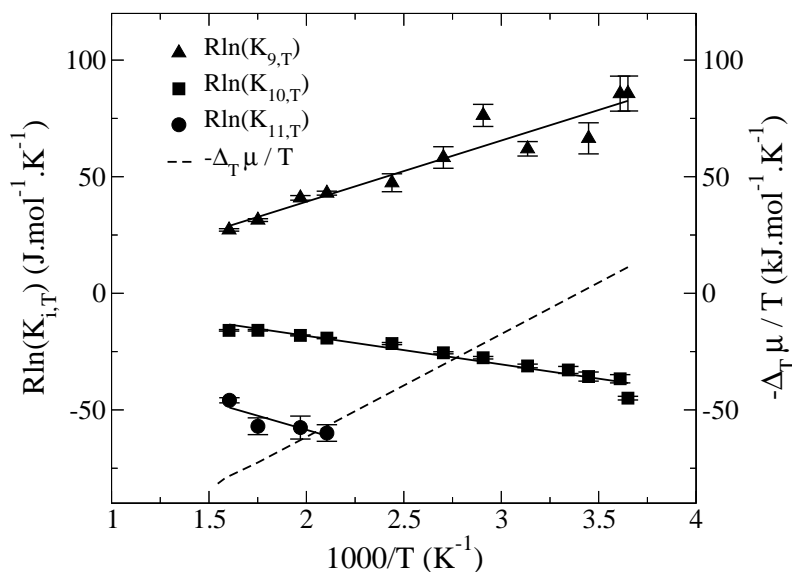


FIG. 5.3 – Van't Hoff plots for Equilibrium $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{(i-1)}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$. $-\frac{\Delta_T \mu}{T}$ curve (dashed line) is also shown for comparison.

depend more on temperature. However, this last contribution cancels out to a large extent in energies of reactions.

5.1.5 Conclusion

A detailed temperature study of the La^{3+} hydration has been performed by means of Molecular Dynamics simulations using explicit polarization in the 274 - 623 K temperature range for the first time to our best knowledge. The present work clearly shows a temperature dependency of the La^{3+} hydration, in particular on the second hydration shell structure and first hydration shell dynamics.

From the $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{i-1}^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ equilibrium, thermodynamic parameters ($\Delta_r H_{i,298}^0$, $\Delta_r S_{i,298}^0$) have been extracted for successive hydration reactions. The $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{(i-1)}^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ equilibrium is found to be enthalpy driven. Note that temperature influence is less important on the $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{i-1}^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ concentration ratio than on the chemical potential of bulk water.

Finally, as far as our calculations have shown that the water exchange reactions are enthalpy driven, this is in agreement with the picture of a predominant role of ionic radii in

TAB. 5.3 – Energies changes for Reactions $M(H_2O)_{i-1}^{3+} + H_2O \rightleftharpoons M(H_2O)_i^{3+}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).^a TRLFS - 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄. [5]^b ¹⁷O NMR - 0.033 mol·L⁻¹ Ce(ClO₄)₃ and 0.1 mol·L⁻¹ HClO₄. [26]^c Electrostatic model. [198]^d Present study^e The CN of Ce³⁺ and Cm³⁺ in aqueous solution are 8.8 and 8.9 respectively.

| M | <i>i</i> | $\Delta_r H_{i,298}^0$ | $-298 \cdot \Delta_r S_{i,298}^0$ | $\Delta_r G_{i,298}^0$ | $\log(K_{i,298})$ |
|-----------------|----------|------------------------|-----------------------------------|------------------------|--------------------|
| Cm ^a | 9 | -13.1 ± 0.4 | +7.6 ± 0.4 | -5.5 ± 0.6 | +0.96 ^e |
| Ce ^b | 9 | -13.00 | +9.83 | -3.17 | +0.68 ^e |
| Ce ^c | 9 | -15 | +10 | -5 | +0.88 |
| La ^d | 9 | -26.2 ± 2.8 | +3.9 ± 2.3 | -22.3 ± 3.6 | +3.9 ± 0.6 |
| La ^d | 10 | +12.2 ± 1.0 | -1.9 ± 0.8 | +10.4 ± 1.4 | -1.8 ± 0.2 |
| La ^d | 11 | +24.1 ± 10.1 | +3.1 ± 5.6 | +27.2 ± 11.6 | -4.7 ± 11.6 |

determining Ln³⁺ hydration properties. This encourages us in extending our simple pair potential to the whole lanthanide series –and this is easily feasible with our potential form. Our research is currently going in that direction.

Acknowledgements

We are grateful to Dr. Dominique You for providing us the water densities calculated from Ref. [199], and to Dr. Marie-Pierre Gageot and Dr. M. Souaille for helpful discussions and suggestions.

Chapitre 6

Etude comparative de l'hydratation de Lu^{3+} et La^{3+}

Introduction

Les lanthanides au degré d'oxydation +3 (Ln(III)) ont des comportements chimiques similaires en phase aqueuse. Cependant il est bien admis, maintenant, que le nombre de coordination en première sphère d'hydratation passe de 9 pour le premier de la série des lanthanides (La^{3+}), à 8 pour le dernier (Lu^{3+}) [24, 31, 32, 174, 185].

Comme les Ln^{3+} sont des cations durs, il est *a priori* vraisemblable que leur hydratation soit gouvernée essentiellement par des phénomènes électrostatiques et d'encombrements stériques : les Ln^{3+} pourraient être considérés comme des sphères chargées possédant un rayon ionique diminuant progressivement dans la série [174]. Les études de Shannon [171] ont, en effet, montré que les rayons ioniques, correspondant à des nombres de coordination soit de 8 soit de 9, varient pratiquement linéairement en fonction du numéro atomique. La^{3+} a un rayon de 1,216 Å (pour un nombre de coordination 9) et Lu^{3+} un rayon de 0,977 Å (pour un nombre de coordination 8). L'étude de Miyakawa *et al.* sur l'hydratation des Ln^{3+} basée sur un modèle électrostatique, a montré que la distance entre Ln^{3+} et OH_2 en première sphère de coordination ($r_{\text{Ln-O}}^{(1)}$) varie linéairement dans la série ($r_{\text{Ln-O}}^{(1)}$ (Å) = $-1,366 \times 10^{-4} Z_{\text{Ln}} + 3,366$) pour les stœchiométries à 9 molécules d'eau [198]. Ainsi, selon cette étude, $r_{\text{La-O}}^{(1)} = 2,587$ Å et $r_{\text{Lu-O}}^{(1)} = 2,396$ Å. La différence entre ces deux distances (0,19 Å) est du même ordre de grandeur que la différence des rayons ioniques

de Shannon pour ces deux mêmes ions (0,24 Å). Le nombre de coordination dépend de la distance $r_{\text{Ln-O}}^{(1)}$ [174]. Kowall *et al.* ont mis en évidence, par calculs *ab initio* sur des agrégats $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ (Ln = Nd et Yb), que les courbes d'énergie en fonction de la distance $\text{Ln}^{3+}-\text{(OH}_2)_n$, ont la même forme et, pour une même stœchiométrie (8 molécules d'eau), la différence d'énergie aux distances d'équilibre est faible : de l'ordre de $6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [15]. Il apparaît donc que les énergies d'interaction Ln-O soient du même ordre de grandeur puisque Nd^{3+} ($Z = 60$) et Yb^{3+} ($Z = 70$) se trouvent respectivement en début et à la fin de la série. A partir des paramètres du potentiel d'interaction $\text{Ln}^{3+}-\text{OH}_2$ qu'ils ont déterminés, nous pouvons voir que les courbes d'énergie sont décalées les unes des autres de la différence des rayons ioniques des deux ions considérés [15]. Il est alors tentant de vouloir déduire la courbe d'interaction Ln-O de celle d'un autre lanthanide et de la différence de rayons ioniques [198].

Le passage de 9 à 8 molécules d'eau de La^{3+} à Lu^{3+} s'accompagne d'un changement de géométrie de la première sphère de coordination. Alors qu'une seule géométrie peut décrire la première sphère d'hydratation $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ [4] : la géométrie Prisme Trigonal Tricoiffe¹ (TTP), les complexes $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ peuvent avoir plusieurs géométries (Fig. 6.1) : Dodécaèdre Triangulaire (DD²), Antiprisme à base carrée³ (SAP), Cube, Prisme Trigonal Bicoiffe⁴ (BTP) [201]. Ceci est d'autant plus le cas au milieu de la série des lanthanides où coexistent des espèces à 8 et 9 molécules d'eau [15, 17, 19, 20, 21, 24, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45]. Du fait de la similitude entre ces géométries, il s'avère difficile de déterminer la géométrie d'un complexe donné. Il apparaît cependant que la géométrie des $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ en fin de série ($\text{Ln}^{3+} = \text{Yb}^{3+}$ et Lu^{3+}) soit préférentiellement de type SAP ou DD distordu [202, 203].

Nous avons choisi d'étudier l'hydratation de Lu^{3+} dans l'eau liquide par dynamique moléculaire classique (CLMD) avec des paramètres d'interaction extrapolés de ceux déterminés précédemment pour modéliser l'hydratation de La^{3+} (Chap. 4). Comme La^{3+} , Lu^{3+} a

¹en anglais : *Tricapped Trigonal Prism* (TTP)

²abréviation de DoDécaèdre

³en anglais : *Square Antiprism* (SAP)

⁴en anglais : *Bicapped Trigonal Prism* (BTP)

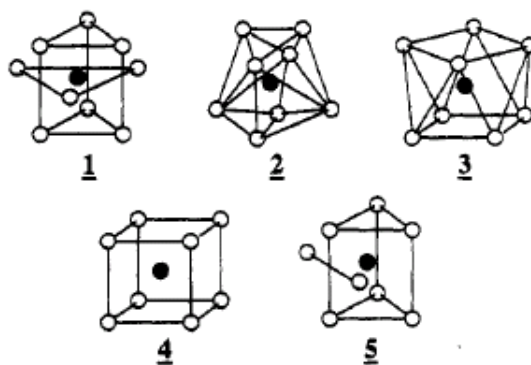


FIG. 6.1 – Structures des lanthanide hydratés : géométrie Prisme Trigonal Tricoiffe TTP de symétrie D_{3h} (1), Dodécaèdre Triangulaire DD de symétrie D_{2d} (2), Antiprisme à base carrée SAP de symétrie D_{4d} (3), cube de symétrie O_h (4) et Prisme Trigonal Bicoiffe BTP (5). Cette figure est tirée de l'article de Kotzan *et al.* [201].

une configuration électronique à couche fermée ($4f^{14}$). Aux vues de toutes ces considérations et des études menées dans le passé sur les énergies d'interaction entre les Lu^{3+} et les molécules d'eau [198, 15], nous allons tenter d'extrapoler les paramètres du potentiel de Buckingham-6 (Buck6) déterminés pour l'interaction La-O (Chap. 4), à l'interaction Lu-O.

Contrairement au cas de La^{3+} , relativement peu d'études sur l'hydratation de Lu^{3+} ont été publiées. Par une méthode de mécanique moléculaire, Hay a calculé différentes géométries d'agrégats de lutécium, à partir de géométries issues de la littérature [203]. Il obtient ainsi plusieurs distances Lu-O en première sphère d'hydratation, correspondant à différentes géométries : 2,396 Å pour le complexe $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ dans la géométrie TTP, 2,372 Å pour $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ dans la géométrie SAP et enfin 2,321 Å pour le même complexe dans la géométrie DD. Ces valeurs sont en accord avec des mesures de spectroscopie EXAFS (Extended X-Ray Absorption Fine Structure) (2,34 [204], 2,31 [34] et 2,32 [43] Å) et de Diffraction des Rayons X (DRX) (2,34 [32] et 2,347 [202] Å). Ainsi, d'après ces études, la distance Lu-O expérimentale en première sphère de coordination se situe dans l'intervalle 2,31-2,35 Å pour un nombre de coordination de 8. Cependant, comme expliqué précédemment, la géométrie de ce complexe n'est pas complètement connue.

Le but de ce chapitre est de mettre au point une méthode simple pour déterminer les

paramètres du potentiel d'interaction (Section 6.1), nous discuterons ensuite des résultats obtenus (Section 6.2) : dans un premier temps la validité de notre modèle (Section 6.2.1), puis nous décrirons les propriétés structurales (Section 6.2.2) et dynamiques (Section 6.2.3). Pour finir nous verrons l'influence de la température sur l'hydratation de Lu^{3+} (Section 6.2.4). A chaque fois que possible, nous emploierons ici, pour Lu^{3+} , les mêmes méthodes que pour La^{3+} (Chaps. 4 et 5) afin de faciliter la comparaison entre La^{3+} et Lu^{3+} .

6.1 Méthode

6.1.1 Potentiels modèle

Le modèle d'interaction $\text{Lu}^{3+}\text{-OH}_2$ utilisé pour modéliser l'hydratation de Lu^{3+} , est le même que celui utilisé pour La^{3+} (Chap. 4) : un potentiel électrostatique, composé d'un terme d'énergie coulombienne et d'un terme d'énergie de polarisation, un potentiel 12-6 de type Lennard-Jones décrivant les interactions O-O et un potentiel de type Buckingham pour les interactions Lu-O :

$$V_{LuO}^{Buck6} = A_{LuO}^{Buck6} \exp(-B_{LuO}^{Buck6} r_{LuO}) - \frac{C_{6,LuO}^{Buck6}}{r_{LuO}^6} \quad (6.1)$$

Les paramètres du potentiel d'interaction Lu-O ont été déterminés en extrapolant ceux du potentiel déjà paramétré pour La-O. En effet, nous avons considéré que les potentiels d'interaction Ln-O (Ln = La et Lu) étaient analogues, dans la mesure où les propriétés d'hydratation et de complexation de tous les lanthanides au degré d'oxydation +3 sont semblables. Ainsi, les études menées par Kowall *et al.* (voir Introduction) ont montré que les énergies d'interaction $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ dans la série des lanthanides, étaient du même ordre de grandeur et que les courbes d'énergie étaient décalées les unes des autres de la différence des rayons ioniques entre les deux lanthanides considérés [15, 40]. Miyakawa *et al.* ont également montré que, bien que les stœchiométries de La^{3+} et Lu^{3+} soient différentes ($\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$), la courbe d'énergie Lu-O est translatée de la différence entre les distances d'équilibre, soit 0,26 Å vers les distances les plus petites. Ces deux études nous laissent ainsi penser que les énergies d'interaction Ln-O devraient être du même ordre

TAB. 6.1 – Paramètres du potentiel Buck6 pour les potentiels d’interaction La-O et Lu-O. A^{Buck6} est exprimé en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, B^{Buck6} en Å^{-1} et $C_{6,ij}^{Buck6}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{Å}^6$. Les polarisabilités atomiques [188] sont données en Å^3 .

| Atome | Z | A^{Buck6} | B^{Buck6} | $C_{6,ij}^{Buck6}$ | α |
|-------|----|------------------------|-------------|------------------------|----------|
| La | 57 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,480 | $3,766 \times 10^{+4}$ | 1,41 |
| Lu | 71 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,719 | $2,527 \times 10^{+4}$ | 0,77 |

de grandeur et que les courbes d’énergie se déduisent les unes des autres par translation vers les distances plus petites (de La^{3+} à Lu^{3+}). Les interactions Ln-O pourraient ainsi être extrapolées facilement d’un lanthanide à l’autre.

Partant de l’idée que l’interaction Ln-O dépend essentiellement de la distance interatomique Ln-O (elle varie de 2,56 Å [3, 33] pour $\text{La}_{(aq)}^{3+}$ à 2,32-2,34 Å [31, 43, 201, 205] pour $\text{Lu}_{(aq)}^{3+}$), nous avons recalculé les paramètres du potentiel Buck6. Pour cela, nous avons gardé constant le paramètre correspondant à la hauteur du mur de répulsion (A_{ij}^{Buck6}) et nous avons supposé que le potentiel d’interaction Lu-O se déduisait de celui de La-O par une translation suivant l’axe des r , en nous appuyant sur les rayons ioniques déterminés par Shannon [171]. Nous avons ainsi déterminé de nouvelles valeurs (spécifiques à Lu^{3+}) pour les paramètres dépendants de la distance interatomique Ln-O, *i.e.* B_{LuO}^{Buck6} et $C_{6,LuO}^{Buck6}$ (Tab. 6.1). Pour cela, nous avons pris en compte la diminution du rayon ionique de Lu^{3+} par rapport à La^{3+} dans la valeur de B_{LuO}^{Buck6} . Ainsi, nous calculons

$$B_{LuO}^{Buck6} = B_{LaO}^{Buck6} + k\Delta r \quad (6.2)$$

où Δr est la différence entre les rayons ioniques de La^{3+} et Lu^{3+} ($\Delta r = r_{\text{La}^{3+}} - r_{\text{Lu}^{3+}}$). Comme première approximation, nous avons pris $k = 1 \text{ Å}^{-2}$. Le but de cette étude sera alors de vérifier que cette valeur est correcte pour modéliser l’hydratation de Lu^{3+} . Comme le rayon ionique diminue et que nous avons une exponentielle négative dans l’expression du potentiel (Eq. 6.1), la valeur de B_{LuO}^{Buck6} est supérieure à celle de B_{LaO}^{Buck6} . La valeur de $C_{6,LuO}^{Buck6}$ est déterminée de telle sorte que les hauteurs des murs de répulsion des courbes d’énergie du potentiel de Buck6 pour les interactions $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ et $\text{Lu}^{3+}\text{-OH}_2$, soient les

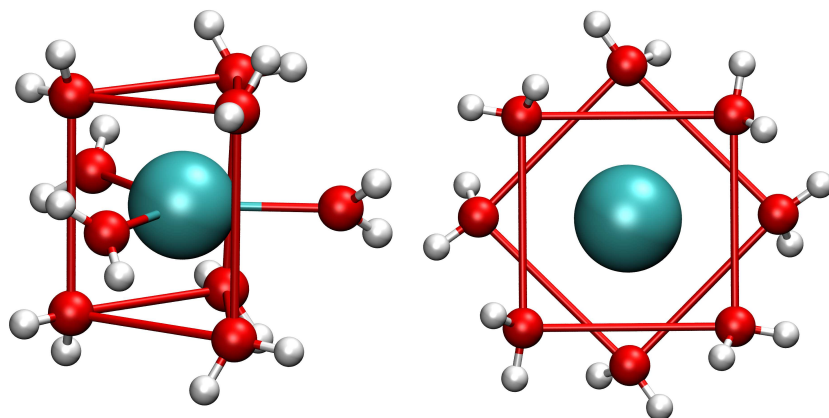


FIG. 6.2 – Clusters $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ dans la géométrie Prisme Trigonal Tricoiffe TTP et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ dans la géométrie Antiprisme à base carrée SAP.

mêmes. En effet, le potentiel de Buck6 a une expression analytique telle que, pour une certaine valeur de r ($r_0 \simeq 1,2 \text{ \AA}$), le terme en $1/r^6$ l'emporte sur l'exponentielle. Ceci est sans importance puisque r_0 est suffisamment petit pour que, dans toutes nos simulations, nous ayons toujours $r > r_0$. La hauteur du mur de répulsion est alors maximale pour $r = r_0$. Nous avons donc fait en sorte que la hauteur soit la même pour ces deux interactions.

6.1.2 Calculs *ab initio*

L'estimation des valeurs numériques des paramètres du potentiel Buck6 pour l'interaction Lu-O, a été vérifiée en comparant les énergies calculées *ab initio* et par notre modèle, pour les agrégats $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ dans la géométrie TTP et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ dans la géométrie SAP (Fig. 6.2), correspondant aux stœchiométries des premières sphères d'hydratation complètes de $\text{La}_{(aq)}^{3+}$ et $\text{Lu}_{(aq)}^{3+}$. Les calculs *ab initio* ont été effectués au niveau de calcul MP2. Nous avons utilisé la base et le pseudopotentiel associé SDD (telle que fournie dans GAUSSIAN 98 [50]) pour La et Lu et la base 6-31G* pour O et H [65].

6.1.3 Simulations de dynamique moléculaire

Nous avons utilisé les mêmes conditions que pour les simulations de La^{3+} . Nous avons ainsi effectué des simulations de $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$ pendant 3 ns à différentes températures, *i.e.* de

TAB. 6.2 – Energies totales calculées *ab initio* et à partir des potentiels modèles pour les agrégats $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$. Les énergies sont données en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. (Les agrégats sont ceux montrés sur la figure 6.2).

$^a\Delta E$ représente la différence d'énergie entre les complexes $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ ($\Delta E_{\text{La-Lu}}^a = E_{\text{La}^{3+}(\text{aq})} - E_{\text{Lu}^{3+}(\text{aq})}$).

| | E_{tot}^{MP2} | E_{tot}^{model} | ΔE_{tot} (%) |
|--|-----------------|-------------------|----------------------|
| $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ | -2086,97 | -2215,15 | 5,8 |
| $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ | -2304,59 | -2385,63 | 3,4 |
| $\Delta E_{\text{La-Lu}}^a$ | 217,62 | 170,48 | |

277 à 623 K. L'étude de l'influence de la température sur l'hydratation de La^{3+} (Chap. 5) a montré que la loi de van't Hoff était une bonne approximation dans cette gamme de température et que nous obtenions ainsi une variation de $R \ln(K)$ ($= -\Delta_r G_i/T$) en $1/T$. Nous avons ainsi choisi quatre températures dans cette gamme : 277, 298, 423 et 623 K. Les boîtes de simulations utilisées sont les mêmes que celles utilisées pour le lanthane, à savoir des boîtes cubiques ajustées pour reproduire la densité de l'eau liquide à la température de simulation (Chap. 5). Les températures moyennes de simulation se trouvent dans l'intervalle 276-619 K avec des déviations standard respectives de 9-17 K.

6.2 Résultats et Discussions

6.2.1 Validation du potentiel d'interaction Lu-O

Les calculs *ab initio* nous montrent que la différence d'énergie totale entre $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ et $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ est de l'ordre de $220 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Tab. 6.2). Les écarts relatifs d'énergie entre l'énergie *ab initio* et du modèle sont d'environ 6 % et de 3 % pour $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, respectivement. Ainsi, le modèle reproduit mieux les résultats *ab initio* pour $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ que pour $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$. Dans ce dernier cas (La), nous avons vu précédemment (Chap. 4) que la corrélation entre les deux énergies était d'autant meilleure que le nombre de molécules d'eau autour de La^{3+} , était grand. Or, dans le cas de Lu^{3+} , la corrélation entre les deux énergies est meilleure que dans le cas de La^{3+} , en ne considérant qu'une seule sphère de coordination (8 molécules d'eau). Ceci incite à penser que cette corrélation soit encore

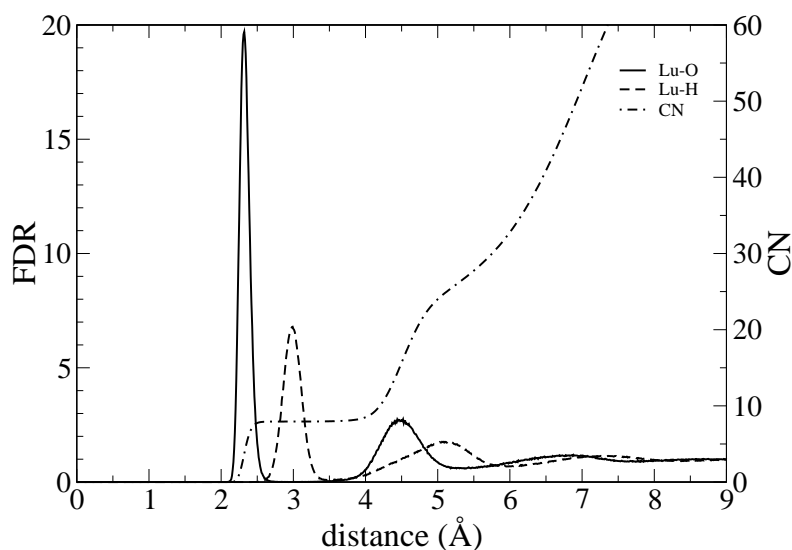


FIG. 6.3 – Fonctions de distribution radiale et nombre de coordination de $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$ à température ambiante.

améliorée pour de plus gros systèmes. Le fait que nous obtenons de meilleurs résultats avec ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ (par rapport à ${}_{57}\text{La}^{3+}$) peut simplement venir du fait que la géométrie utilisée pour paramétrer le potentiel d'interaction $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ est plus proche de la stœchiométrie majoritaire de $\text{Lu}_{(aq)}^{3+}$ que de $\text{La}_{(aq)}^{3+}$. En effet, le potentiel de Buck6 a été paramétré à l'aide d'agrégats à 8 molécules d'eau (Chap. 4).

6.2.2 Propriétés structurales à température ambiante

La Fonction de Distribution Radiale (FDR) Lu-O présente deux pics bien définis correspondant aux deux premières sphères de coordination (Fig. 6.3) : un premier pic centré à 2,32 Å et un deuxième à 4,50 Å. Comme dans le cas de La^{3+} , nous pouvons conclure que Lu^{3+} n'a pratiquement pas d'effet sur la troisième sphère de coordination dans la mesure où cette dernière n'est pas clairement définie (localisée vers 7 Å). La distance calculée Lu-O de la première sphère de coordination (2,32 Å) est en accord avec les valeurs expérimentales obtenue par spectroscopie EXAFS (2,34 [204], 2,31 [34] et 2,32 [43] Å) et par Diffraction de Rayons X (DRX) (2,34 [31], 2,347 [202] Å). Notre valeur est également

en bon accord avec la distance obtenue par mécanique moléculaire sur l'agrégat $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ dans la géométrie DD, *i.e.* 2,32 Å [203]. Nous pouvons remarquer que la différence entre les distances La-O (2,56 Å [33,3]) et Lu-O (2,32 Å [43]) en première sphère de coordination obtenues expérimentalement (0,24 Å), correspond à la différence entre les rayons ioniques (0,239 Å). Ceci nous conforte donc bien dans l'idée que la taille de la première sphère de coordination (pour les lanthanides), et par conséquent le nombre de coordination, est fonction du rayon ionique du lanthanide. Ce qui justifie *a posteriori* notre méthode d'extrapolation du potentiel d'interaction.

Nous avons vu, dans le cas de La^{3+} , que la distance obtenue par CLMD (2,52 Å) correspond, en fait, à deux distances La-O pour la géométrie à 9 molécules d'eau TTP (Fig. 6.2) : 2,50 Å pour les six molécules d'eau du prisme et 2,58 Å pour les trois molécules d'eau du triangle médian. La géométrie attendue pour $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ est, *a priori*, différente de celle de $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ puisque les stœchiométries sont différentes. Plusieurs géométries peuvent correspondre à la stœchiométrie à 8 molécules d'eau pour l'hydratation des lanthanides [201]. Hay [203] propose, en effet, une géométrie de type SAP pour le complexe $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, géométrie pour laquelle toutes les distances sont égales à 2,33 Å, mais aussi une géométrie de type DD avec deux distances Lu-O : 2,384 et 2,258 Å. Les mesures de DRX sur $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8\text{Cl}_3 \cdot 15\text{-crown-5}$ menées par Rogers *et al.* [202] ont été interprétées avec une géométrie du complexe à huit molécules d'eau de type DD distordu avec deux distances Lu-O : 2,376 Å et 2,318 Å. La géométrie de type BTP (Fig. 6.1) peut également correspondre à une stœchiométrie de 8. Cette géométrie est proche de la géométrie TTP, puisque six molécules d'eau forment un prisme et seulement deux molécules se trouvent dans le plan médian du prisme. Cependant, cette géométrie n'a pas été retenue, à notre connaissance, dans la littérature pour décrire la géométrie de la première sphère d'hydratation de Lu^{3+} , et d'aucun autres lanthanides d'ailleurs. Nous avons ainsi cherché à déterminer la géométrie en première sphère de coordination de $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ à partir du premier pic de la FDR Lu-O, *i.e.* en essayant de voir si nous pouvions mettre en évidence deux distances Lu-O. En décomposant ce pic en deux gaussiennes, nous avons ainsi obtenu : i) soit quatre

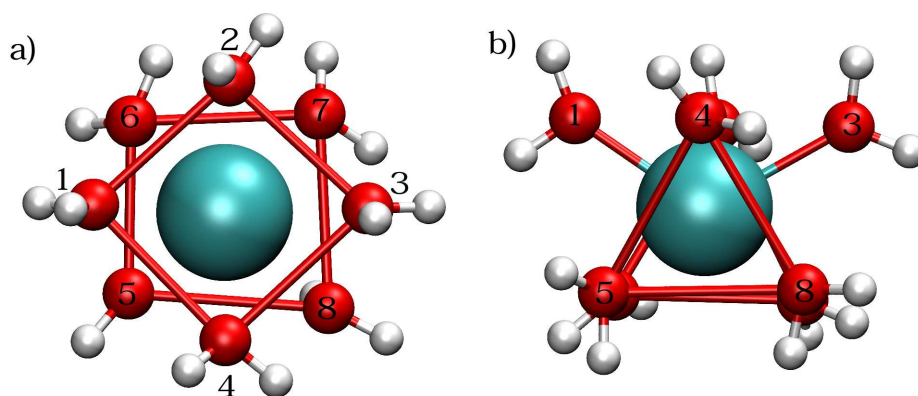


FIG. 6.4 – Snapshots de la première sphère d'hydratation de Lu^{3+} a) dans la géométrie Dodécaèdre Trigonal (DD) distordu et b) Prisme Trigonal Bicoiffe (BTP).

molécules d'eau à 2,30 Å de Lu^{3+} ($r_{\text{Lu}-\text{O}_2}^{(1)}$) et quatre autres à 2,36 Å ($r_{\text{Lu}-\text{O}_1}^{(1)}$), pouvant correspondre à une géométrie de type (4+4) DD (Fig 6.4.a.), ii) soit six molécules d'eau à une distance de 2,30 Å de Lu^{3+} formant un prisme et 2 molécules d'eau à 2,40 Å dans le plan médian du prisme, nous aurions donc une géométrie de type (6+2) BTP (Fig 6.4.b.). Dans le cas de la géométrie DD, le rapport $r_{\text{Lu}-\text{O}_1}^{(1)}/r_{\text{Lu}-\text{O}_2}^{(1)}$ vaut 1,026. Ce rapport est en bon accord avec celui calculé pour la géométrie DD observée par DRX (1,025) [202]. Pour la géométrie BTP, le rapport $r_{\text{Lu}-\text{O}_{\text{prisme}}}^{(1)}/r_{\text{Lu}-\text{O}_{\text{médian}}}^{(1)}$ vaut 1,043 ce qui est du même ordre de grandeur que la valeur calculée par Kowall *et al.* (1,036) pour $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ [40] bien que les stœchiométries soient différentes. Cependant, le complexe $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ a une géométrie TTP, proche de la géométrie BTP. Il est ainsi assez délicat de déterminer la géométrie exacte de la première sphère d'hydratation de Lu^{3+} . Ainsi, de même que le premier pic de FDR pouvait être décomposé de deux façons différentes, les géométries à 8 molécules d'eau en première sphère de coordination peuvent être vues comme un mélange de ces deux géométries. En effet, le passage de la géométrie 6+2 (Fig 6.4.b.) à la géométrie 4+4 (Fig 6.4.a.) consiste en un réarrangement de 2 molécules d'eau, numérotées 1 et 3 (Fig. 6.4) vers les molécules numérotées 2 et 4, formant ainsi un plan (1234) pratiquement parallèle au plan inférieur (5678)⁵. Notons tout de même que la géométrie de $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ change

⁵Notons que dans le cas où ces deux plans sont parallèles, nous obtenons la géométrie SAP.

lors d'échanges de molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination, ce qui explique que la stœchiométrie à 8 molécules d'eau n'ait pas de géométrie bien définie (comme nous pourrions avoir dans un solide).

Le nombre de coordination obtenu (8,01) correspond à une moyenne de différentes configurations avec $CN = 8$ (98,9 %) et $CN = 9$ (1,1 %). La deuxième sphère de coordination est située à environ 4,50 Å de Lu^{3+} et possède en moyenne 18 molécules d'eau. Aucune information n'est disponible dans la littérature sur la deuxième sphère d'hydratation (en termes de position et de taille). Cependant, ces valeurs sont cohérentes avec celles trouvées pour le lanthane. En effet, pour La^{3+} , nous avons calculé une première sphère de coordination à 2,52 Å. Dans la cas de Lu^{3+} , nous avons une distance en première sphère de coordination plus petite de 0,2 Å (ce qui correspond à peu près à la différence de rayons ioniques, *i.e.* 0,239 Å). Dans la mesure où nous avons supposé que l'extrapolation du modèle se faisait par une translation de l'énergie d'interaction Ln-O vers les distances plus petites, les distances calculées (en première comme en deuxième sphère) doivent être décalées de cette même translation. Cependant, pour la deuxième sphère de coordination, nous observons un décalage légèrement plus grand que pour la première sphère (0,25 Å au lieu de 0,20 Å). Ce décalage est certes légèrement plus grand que pour la première sphère de coordination parce que La^{3+} et Lu^{3+} ne sont pas en tout point identiques. En effet, il ne faut pas oublier que dans notre modèle, la polarisation est calculée et que les polarisabilités des deux lanthanides sont différentes. Lu^{3+} a donc plus d'influence sur la deuxième sphère d'hydratation qu'en a La^{3+} . Cela peut également être attribué au fait que Lu^{3+} soit plus petit que La^{3+} .

La Fonction de Distribution Angulaire (FDA) O-Lu-O en première sphère de coordination montre trois pics localisés à 74° , 118° et 143° (Fig. 6.5). Cette FDA est cohérente avec celle obtenue pour $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ dans la géométrie SAP. Ces valeurs d'angles sont également en accord avec celles calculées par Chaussedent *et al.* (76° , 118° et 141°) pour $\text{Eu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ en géométrie SAP [42]. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, plusieurs géométries peuvent correspondre à la stœchiométrie $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$. Bien que les distri-

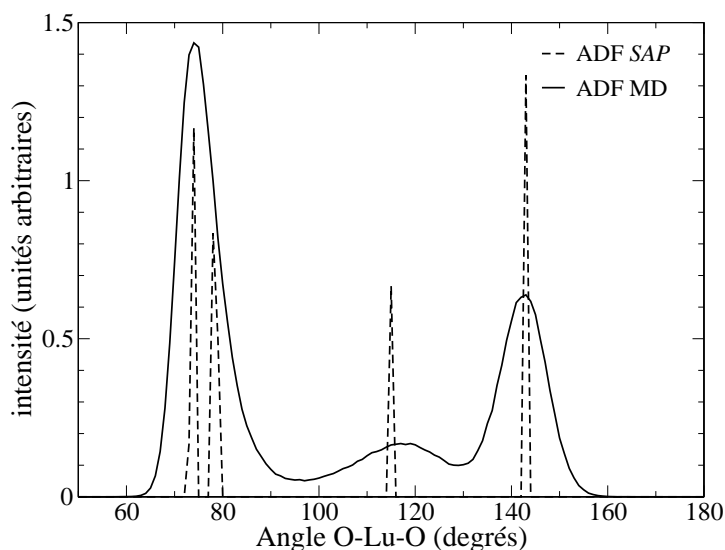


FIG. 6.5 – Comparaison des fonctions de distribution angulaire O-Lu-O de la première sphère de coordination obtenue à partir des simulations de $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$ à température ambiante et de la géométrie Antiprisme à base carrée (SAP).

butions des angles soient très proches, les géométries ne sont pas les mêmes. Il semblerait, en effet, que sur l'ensemble de la simulation la FDA soit cohérente avec une géométrie moyenne SAP, mais si nous regardons plusieurs configurations nous n'arrivons pas à observer cette géométrie. Nous observons plutôt les géométries DD ou BTP.

6.2.3 Propriétés dynamiques

Nous avons vu précédemment que le nombre de coordination de 8,01 en première sphère d'hydratation, correspond à une valeur moyenne de configurations à 8 et 9 molécules d'eau. L'étude sur l'hydratation de La^{3+} (Chap. 4) a montré que la géométrie TTP était la géométrie principale de $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$. Comme le montre la figure 6.2, la géométrie TTP est formée d'un prisme composé de six molécules d'eau et d'un triangle équilatéral dans le plan médian du prisme. Cette étude a également montré que les liaisons de La^{3+} avec les molécules d'eau du triangle médian étaient plus faibles (distance de 2,58 Å) que celles avec les molécules d'eau du prisme (distance de 2,50 Å). Les échanges entre les molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination se font ainsi préférentiellement avec les molécules d'eau du triangle médian. Comme le montre la figure 6.2, la géométrie

$\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ peut être considérée comme la géométrie à 9 avec une molécule d'eau en moins dans le triangle médian, soit une géométrie de type BTP.

Ceci suggère que la diminution du rayon ionique, et par conséquent la diminution de la distance Ln-O, a tendance à affaiblir de plus en plus les liaisons Ln-O du triangle médian jusqu'à obtenir, à partir d'une certaine distance Ln-O, le passage d'une molécule d'eau de la première sphère de coordination vers la deuxième sphère. Cette hypothèse sera examinée plus en détails lors de l'étude de l'hydratation pour la série des lanthanides (Chap. 7).

Nous avons observé des échanges de molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination. Comme dans le cas du lanthane, ces échanges sont concertés passant par la formation, ici, d'un complexe intermédiaire $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$, de même géométrie que $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$: TTP (Fig. 6.2), ayant une durée de vie de l'ordre de 1 à 2 ps. Ainsi, nous observons le même type de mécanisme pour l'échange $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ que celui proposé par Helm *et al.* [24] pour l'échange $\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ bien que le néodyme soit un lanthanide du début de la série et pour lequel le nombre de coordination moyen en première sphère soit plus proche de 9 que de 8. Nous pouvons également remarquer que, aussi bien pour Lu^{3+} que pour La^{3+} , les complexes intermédiaires formés lors de l'échange de molécules d'eau ($\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$) ont des durées de vie très courtes, de l'ordre de la picoseconde. Ces stœchiométries ne sont, d'ailleurs, observées que lors de ces échanges, indiquant que les barrières d'activation sont très faibles.

A température ambiante, nous avons calculé un temps moyen de résidence TMR des molécules d'eau en première sphère de coordination de l'ordre de la nanoseconde (1330 ps), mais certes un peu supérieur à celui calculé pour La^{3+} (1080 ps). Ces deux valeurs nous laissent penser, dans un premier temps, que les TMR des molécules d'eau en première sphère de coordination augmentent dans la série des lanthanides. Cependant, Helm *et al.* [24] proposent une variation « en cloche » du TMR au sein de la série avec un minimum au niveau de Eu^{3+} . L'observation des seules extrémités de la série des lanthanides ne nous permet donc pas d'observer cette variation. La variation des TMR des molécules d'eau en première sphère d'hydratation sera discutée plus en détails dans le prochain chapitre

TAB. 6.3 – Influence de la température sur les propriétés structurales et dynamiques de l'hydratation de Lu^{3+} .

^a Premier ($r_{\text{Lu-O}}^{(1)}$) et deuxième ($r_{\text{Lu-O}}^{(2)}$) pics de la fonction de distribution radiale Lu-O (Å).

^b Nombre de coordination en première ($\text{CN}^{(1)}$) et deuxième ($\text{CN}^{(2)}$) sphère d'hydratation.

^c Temps moyen de résidence (ps).

^d Nombre d'échanges de molécules d'eau.

| T (K) | $r_{\text{Lu-O}}^{(1)a}$ | $\text{CN}^{(1)b}$ | $\text{TMR}^{(1)c}$ | $\text{ex}^{(1)d}$ | $r_{\text{Lu-O}}^{(2)a}$ | $\text{CN}^{(2)b}$ | $\text{TMR}^{(2)c}$ | $\text{ex}^{(2)d}$ |
|-------|--------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|--------------------|
| 276 | 2,32 | 8,01 | 1715 | 14 | 4,50 | 18,30 | 11,2 | 4278 |
| 293 | 2,32 | 8,01 | 1327 | 20 | 4,50 | 18,30 | 9,7 | 4805 |
| 415 | 2,32 | 8,05 | 149 | 162 | 4,50 | 18,07 | 5,0 | 8273 |
| 619 | 2,32 | 8,07 | 33 | 730 | 4,50 | 16,60 | 3,1 | 8951 |

(Chap. 7). Cependant, les valeurs des TMR calculés sont du bon ordre de grandeur si nous nous référons avec les valeurs obtenues par RMN ^{17}O , *i.e.* 2 ns ($\text{Pr}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$) et 2,5 ns ($\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$) [24] et 2,02 ns ($\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$) [26,27,98]). Notons que le fait que les durées de vie des complexes intermédiaires soient courtes et que corrélativement les barrières d'activation correspondantes soient faibles, rend assez délicate l'identification des échanges ou du moins pourrait nous avoir fait considérer comme échange, ce qu'il faudrait plutôt appeler « aller-retours » si la RMN ne les détecte pas. Ceci peut, en effet, être une explication au fait que nos temps de résidence, comme tous ceux publiés et déterminés par dynamique moléculaire, soient plus petits que ceux mesurés par RMN de ^{17}O .

6.2.4 Influence de la température

6.2.4.1 Propriétés structurales et dynamiques

Comme pour La^{3+} , nous avons étudié l'effet de la température sur les propriétés structurales (nombre de coordination et distances interatomiques) et sur les propriétés dynamiques, échanges de molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination de Lu^{3+} en solution aqueuse. L'augmentation de la température (de 276 à 619 K) n'a pratiquement pas d'influence sur les positions des deux premières sphères d'hydratation, centrées à 2,32 Å pour la première et à 4,50 Å pour la deuxième (Tab. 6.3). Ainsi, la température a encore moins d'influence sur les propriétés structurales de Lu^{3+} que de

TAB. 6.4 – Influence de la température sur les proportions des complexes $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ en première sphère de coordination. Le nombre total de configurations est 30 000.

| T (K) | $i = 7$ | $i = 8$ | $i = 9$ |
|-------|------------|--------------|------------|
| 276 | 1 (< 1 %) | 29815 (99 %) | 184 (1 %) |
| 293 | 0 (0 %) | 29670 (99 %) | 330 (1 %) |
| 415 | 21 (< 1 %) | 28326 (94 %) | 1653 (6 %) |
| 619 | 587 (2 %) | 26808 (89 %) | 2605 (9 %) |

La^{3+} . En effet, pour La^{3+} , l'effet de la température se faisait ressentir sur la position et le nombre de coordination de la deuxième sphère de coordination : une légère augmentation de la distance La-O (de 4,65 à 4,70 Å) et diminution du nombre de coordination (de 19 à 15) étaient observées. Dans le cas de Lu^{3+} seul le nombre de coordination de la deuxième sphère de coordination diminue (de 18 à 16).

Comme dans le cas de La^{3+} (Chap. 5), nous observons une légère augmentation du nombre de coordination de Lu^{3+} en première sphère de coordination et une plus importante diminution en deuxième sphère (Tab. 6.3) quand la température augmente. Comme nous l'avons vu à 293 K, le nombre de coordination en première sphère est une valeur moyenne de configurations à 8 et 9 molécules d'eau. La légère augmentation du nombre de coordination observée en première sphère d'hydratation traduit la variation des proportions de $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ pour $i = 7$ à 9 (Tab. 6.4). Bien que la température n'ait quasiment pas d'effet sur les propriétés structurales de la première sphère de coordination, nous pouvons noter que les propriétés dynamiques de Lu^{3+} dépendent de la température, comme dans le cas de l'hydratation de La^{3+} (Chap. 5). En effet, nous observons une diminution des TMR de 1715 ps (277 K) à 33 ps (624 K). Nous pouvons également noter que les molécules d'eau sont plus mobiles en présence de Lu^{3+} que de La^{3+} . En effet, à température ambiante, nous avons vu que le TMR calculé pour l'hydratation de Lu^{3+} (1327 ps), était supérieur à celui calculé pour La^{3+} (1082 ps). Cependant nous observons que le nombre d'échanges de molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination est légèrement plus grand pour Lu^{3+} (20) que pour La^{3+} (16) à température ambiante (Tab. 6.3), par

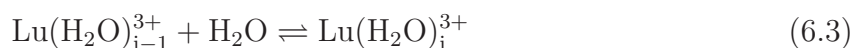
TAB. 6.5 – Paramètres thermodynamiques obtenus pour la réaction $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{i-1}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$) ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

| Ln | i | $\Delta_r H_{i,298}^0$ | $-298 \cdot \Delta_r S_{i,298}^0$ | $\Delta_r G_{i,298}^0$ | $\log(K_{i,298})$ |
|----|-----|------------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------|
| Lu | 8 | $-26,3 \pm 4,4$ | $+2,2 \pm 3,5$ | $-24,1 \pm 5,6$ | $+4,2 \pm 1,0$ |
| Lu | 9 | $+11,6 \pm 1,6$ | $-0,3 \pm 1,4$ | $+11,3 \pm 2,1$ | $-2,0 \pm 0,4$ |
| La | 9 | $-26,2 \pm 2,8$ | $+3,9 \pm 2,3$ | $-22,3 \pm 3,6$ | $+3,9 \pm 0,6$ |
| La | 10 | $+12,2 \pm 1,0$ | $-1,9 \pm 0,8$ | $+10,4 \pm 1,4$ | $-1,8 \pm 0,2$ |

exemple. En effet, les temps de résidence, précédemment cités, ne représentent qu'une moyenne et ne reflètent pas directement le nombre d'échanges de molécule d'eau : à 298 K, quatre molécules d'eau sont restées en première sphère de coordination pour Lu^{3+} pendant toute la simulation, contre deux pour La^{3+} . Notons que, comme pour l'hydratation de La^{3+} (Chap. 4), l'échange entre deux molécules d'eau entraîne un réarrangement complet de la première sphère de coordination. Les quatre molécules d'eau restées 3 ns dans la première sphère de coordination de Lu^{3+} ne se trouvent donc pas dans une géométrie particulière. En effet, toutes les molécules d'eau ne sont pas équivalentes, ce sont celles qui sont les moins liées (distance Lu-O plus grande) qui s'échangent préférentiellement et, à l'occasion d'un échange, les molécules d'eau passent d'un type de site à l'autre.

6.2.4.2 Interprétation thermodynamique

Comme nous l'avons fait pour l'hydratation de La^{3+} (Chap. 5), nous avons interprété les nombres de coordination en terme d'équilibres chimiques



avec $i = 8$ et 9 . Après avoir calculé les constantes, $K_{i,T}$, de ces équilibres à partir du nombre de configurations de chaque stoechiométrie, nous avons déterminé des paramètres thermodynamiques ($\Delta_r H_{i,298}$ et $\Delta_r S_{i,298}$) à partir des tracés de van't Hoff (Fig. 6.6). Nous avons également représenté les tracés de van't Hoff de l'équilibre $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$. Les régressions linéaires nous permettent d'obtenir les valeurs de paramètres reportées dans le tableau 6.5. Comme pour les réactions d'hydratation

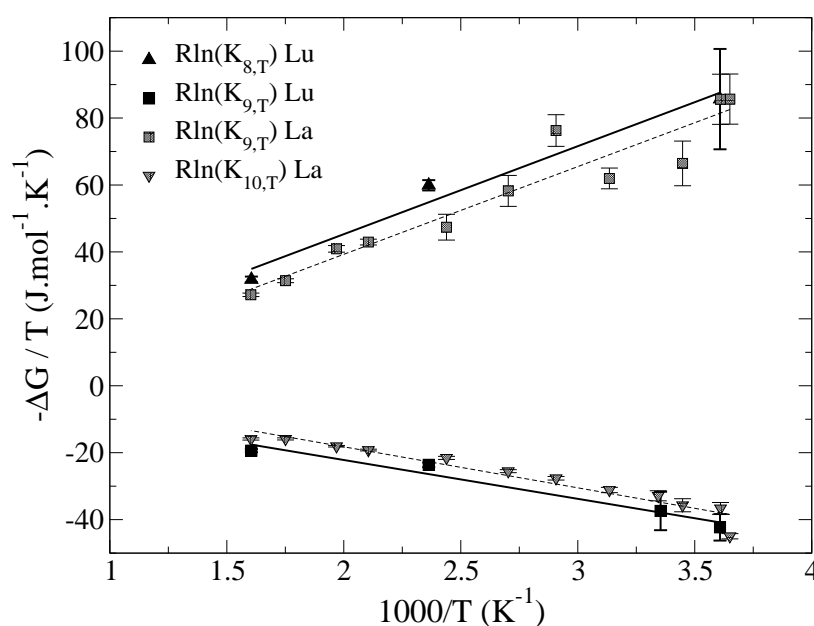


FIG. 6.6 – Tracés de van't Hoff pour les équilibres $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{i-1}^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$).

successives de La^{3+} , nous observons une contribution plus importante du terme enthalpique ($\Delta_r H_{i,298}^0$) par rapport à la contribution entropique ($-298 \Delta_r S_{i,298}^0$) pour Lu^{3+} . L'interprétation des valeurs des paramètres thermodynamiques calculés, nous permet d'aboutir aux mêmes conclusions que pour La^{3+} , *i.e.* la valeur du nombre de coordination est principalement déterminée par $\Delta_r H_{i,298}^0$. Nous pouvons également remarquer que les valeurs de $\Delta_r H_{i,298}^0$ pour les équilibres $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_7^{3+}/\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ et $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$, d'une part, et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$, d'autre part, sont très proches (Tab. 6.5). Il semblerait donc qu'il faille autant d'énergie pour ajouter –ou enlever– une molécule d'eau dans les premières sphères de coordination des espèces majoritaires $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$. Notons que, comme la contribution entropique ($-298 \Delta_r S_{i,298}^0$) est faible, les valeurs de $\Delta_r G_{i,298}^0$ pour les équilibres cités ci-dessus sont proches.

Dans la mesure où le nombre de coordination en première sphère passe de 9 pour La^{3+} à 8 pour Lu^{3+} , nous nous sommes intéressés plus particulièrement à l'équilibre $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$. Aux vues des valeurs de $\Delta_r G_{9,298}^0$ (négatif au début de la série et positif à la fin), nous pouvons penser que pour un des lanthanides, la valeur de $\Delta_r G_{9,298}^0$

devrait être nulle, ce qui correspond à une constante d'équilibre $K_{9,298} = 1$ et donc un nombre de coordination de 8,5. Si nous supposons la diminution de $\Delta_r G_{9,298}$ en fonction du numéro atomique, linéaire, le nombre de coordination de 8,5 correspondrait à $Z = 66$: le dysprosium. Cette approximation est confortée par l'étude de Miyakawa *et al.*, basée sur un modèle électrostatique, faisant apparaître une variation linéaire de $\Delta_r G_{9,298}$ (en fonction du numéro atomique Z) dans la série des lanthanides [198]. Le dysprosium n'étant pas le lanthanide strictement au milieu de la série, il s'agit en fait du gadolinium (Gd , $Z = 64$), nous ne pouvons pas parler du *gadolinium break*. Reste à savoir si le passage de 9 à 8 se fait par une cassure (passage brutal de 9 à 8), ou par une diminution progressive. Cette question sera approfondie dans le chapitre suivant traitant de l'hydratation de tous les lanthanides (Chap. 7). D'ores et déjà, nous pouvons remarquer que la variation linéaire de $\Delta_r G_{9,298}$ en fonction du numéro atomique, Z , dans la série des lanthanides, entraîne une variation non rectiligne (en \mathcal{S}) pour le nombre de coordination :

$$CN(\text{Ln}^{3+}) = 9 - \frac{1}{K_{9,298}(\text{Ln}^{3+}) + 1} \quad (6.4)$$

avec $K_{9,298}(\text{Ln}^{3+}) = \exp(-\Delta_r G_{9,298}^0(\text{Ln}^{3+})/RT) = n_9/n_8$, où n_i représente la probabilité d'avoir la stœchiométrie $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$. La variation linéaire de $\Delta_r G_{9,298}^0(\text{Ln}^{3+})$ au sein de la série des lanthanides semble donc être une explication possible de la forme sigmoïde (en \mathcal{S}) de la courbe caractéristique de la variation du nombre de coordination dans la série [24]. Ainsi, la courbe de variation du nombre de coordination présentera une cassure d'autant plus importante que $\Delta\Delta_r G_{9,298}^0(\text{Ln}^{3+}) (= \Delta_r G_{9,298}^0(\text{La}^{3+}) - \Delta_r G_{9,298}^0(\text{Lu}^{3+}))$ sera grand.

Conclusion et perspectives

L'étude de l'hydratation de Lu^{3+} a permis de mettre en évidence plusieurs similitudes avec celle de La^{3+} , mais également quelques différences. Cette étude nous a surtout permis de valider l'hypothèse sur laquelle est basée l'extrapolation du potentiel de Buckingham La-O à Lu-O et donc aux autres lanthanides, ce qui sera étudié plus en détails au chapitre suivant. Il apparaît clairement que les propriétés structurales et dynamiques des lanthanides

dépendent essentiellement du rayon ionique. En effet, du fait de la simplicité du potentiel d'interaction choisi, le potentiel de Buckingham, nous avons pu aisément extrapoler le potentiel d'interaction La-O à l'interaction Lu-O, en ne prenant en compte que l'effet du rayon ionique.

Les résultats obtenus à température ambiante sur l'hydratation de Lu^{3+} sont en accord avec les résultats de la littérature : une distance Lu-O de 2,32 Å et un nombre de coordination de 8 en première sphère de coordination. Plusieurs géométries de la première sphère de coordination ont été observées. Bien que la géométrie moyenne de $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ soit de type Antiprisme à base carrée (SAP), nous avons constaté que la géométrie à 8 molécules d'eau correspondait à un mélange de géométries, certaines de type Dodécaèdre Triangulaire (DD) distordu et d'autres de type Prisme Trigonal Bicoiffe (BTP). Nous observons aussi, à partir des simulations de dynamique moléculaire, le passage de 9 à 8 molécules d'eau en première sphère d'hydratation, de La^{3+} à Lu^{3+} . Nous avons également pu mettre en évidence la corrélation directe entre la distance Ln-O et le nombre de coordination en première sphère d'hydratation et le rayon ionique de l'ion.

A température ambiante, des échanges de molécules d'eau entre la première sphère et la deuxième sphère de coordination ont été observés. Comme pour l'hydratation de La^{3+} , nous avons observé des échanges concertés permettant la formation d'un complexe intermédiaire à 9 molécules d'eau, $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$, d'une durée de vie très courte (1-2 ps) et de géométrie Prisme Trigonal Tricoiffe (TTP). L'étude de l'influence de la température sur l'hydratation de Lu^{3+} , nous a permis de déterminer les paramètres thermodynamiques ($\Delta_r H_{i,298}$ et $\Delta_r S_{i,298}$) pour les équilibres $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_{i-1}^{3+}/\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ ($i = 8$ à 9). La comparaison des tracés de van't Hoff montre que les valeurs des $\Delta_r H_{i,298}^0$ pour les équilibres $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_7^{3+}/\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ et $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ d'une part, et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ d'autre part, sont semblables. La détermination des valeurs de $\Delta_r G_{9,298}$ pour les hydratations de La^{3+} et de Lu^{3+} , en faisant l'hypothèse d'une variation linéaire en fonction du numéro atomique de ce paramètre au sein de la série des lanthanides, nous a permis de prévoir que le dysprosium devrait être le lanthanide pour lequel

le nombre de coordination serait de 8,5, soit autant de configurations à 8 qu'à 9 molécules d'eau en première sphère de coordination. Nous verrons, dans la chapitre suivant, que cette approximation n'est pas loin de donner le bon résultat.

A travers ces résultats, il apparaît que l'extrapolation du potentiel du Buckingham puisse être appliquée à tous les lanthanides. Ceci nous encourage donc à étudier l'hydratation des Ln^{3+} avec cette même méthode pour vérifier certains points comme le passage du nombre de coordination de 9 à 8, et par conséquent le changement de géométrie associé.

Chapitre 7

Etude comparative de l'hydratation des lanthanides au sein de la série

Introduction

Nous avons vu que les lanthanides sont stables au degré d'oxydation +3 (Ln(III)) et qu'ils ont des comportements chimiques analogues en solution aqueuse (Chap. 6). Comme nous l'avons vérifié précédemment, le nombre de coordination en première sphère d'hydratation passe de 9 molécules d'eau pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$, à 8 pour ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ [24, 31, 32, 174]. Par le passé, plusieurs références au *gadolinium break* ont été faites pour décrire ce passage de 9 à 8 molécules d'eau autour des lanthanides. Il apparaissait alors que cette cassure brutale, au niveau du gadolinium, reflétait la variation discontinue des propriétés thermodynamiques des ions lanthanide en solution [38]. Depuis lors, cette notion de *gadolinium break* semble avoir été abandonnée sans pour autant avoir été remplacée par une autre explication.

Le gadolinium ($Z = 64$) est situé au milieu de la série des lanthanides, il peut ainsi avoir la multiplicité de spin la plus importante de la série (couche électronique totalement ouverte). Pour cette raison, il est effectivement utilisé comme agent de contraste en imagerie RMN [206]. L'expression *gadolinium break* se réfère à la variation de la structure électronique des trications lanthanide (Ln^{3+}) au sein de la série. En fait, cette variation n'a pratiquement pas d'influence sur les propriétés chimiques des trications lanthanide (et actinide An^{3+} , d'ailleurs). Ceci est compréhensible dans la mesure où les Ln^{3+} sont des cations durs ; pour cette raison leur hydratation est plutôt gouvernée par des phénomènes

électrostatiques et d'encombrement stériques [174]. Ceci explique bien que tous les lanthanides (sous des formes chimiques stables) ont un comportement chimique analogue, ne dépendant pratiquement que de la taille du rayon ionique. C'est encore le cas pour leurs analogues, les An^{3+} , situés sous les Ln^{3+} dans la classification périodique : Ln^{3+} et An^{3+} sont des analogues chimiques en solution aqueuse.

Les études de Shannon ont montré que, pour une stœchiométrie donnée (8 ou 9 molécules d'eau), le rayon ionique varie linéairement dans la série [171]. Un autre paramètre, la polarisabilité atomique, semble avoir une variation linéaire dans la série [188]. Comme nous l'avons vu précédemment, les énergies d'interaction $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ sont proches les unes des autres [15], bien que des phénomènes de transfert de charge entre Ln^{3+} et OH_2 aient été mis en évidence pour certains lanthanides, notamment ceux se situant au milieu de la série [21]. L'étude de Miyakawa *et al.* sur l'hydratation des Ln^{3+} , basée sur un modèle électrostatique, a montré que la distance $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ en première sphère de coordination ($r_{\text{Ln-O}}^{(1)}$) varie linéairement dans la série, pour la stœchiométrie $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ [198]. Il apparaît alors que les différences entre les distances $r_{\text{Ln-O}}^{(1)}$ sont égales aux différences des rayons ioniques de Shannon (Chap. 6). Cependant, la variation linéaire de la distance $r_{\text{Ln-O}}^{(1)}$ n'implique pas forcément une variation linéaire du nombre de coordination dans la série. Ainsi, la première tentative d'explication du passage de 9 à 8 molécules d'eau en première sphère de coordination était le *gadolinium break* [38]. Plus tard, l'équipe de Helm *et col.* [24, 27, 28] a calculé les volumes molaires des premières sphères de coordination des lanthanides, à l'aide du modèle semi-empirique de Swaddle. Ils mettent alors en évidence trois gammes de volumes molaires : les volumes molaires correspondant à un nombre de coordination de 9 (${}_{57}\text{La}^{3+}$ à ${}_{60}\text{Nd}^{3+}$), ceux correspondant à un nombre de coordination de 8 (${}_{66}\text{Dy}^{3+}$ à ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$), et ceux correspondant à un nombre de coordination intermédiaire entre 8 et 9 (${}_{62}\text{Sm}^{3+}$ à ${}_{65}\text{Tb}^{3+}$). Cependant, ils n'ont pas calculé, à partir de leurs données, le nombre de coordination correspondant. Ce calcul présente une variation en \mathcal{S} dans la série, centrée entre ${}_{62}\text{Sm}$ et ${}_{63}\text{Eu}$ et non au niveau de ${}_{64}\text{Gd}$. L'équipe de Choppin, avait également fait remarquer que le changement du nombre de coordination ne devrait pas

avoir lieu strictement au milieu de la série, se situant entre ${}_{60}\text{Nd}^{3+}$ et ${}_{67}\text{Ho}^{3+}$ [36, 37, 38].

Comme nous l'avons vu précédemment, l'hydratation des lanthanides a relativement bien été étudiée dans les 20 dernières années. En effet, ces hydratations ont été étudiées par dynamique moléculaire classique (CLMD) [15, 17, 18, 19, 21, 40, 42, 174, 207, 208], par simulation Monte Carlo (MC) [16, 45, 209], par dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD) [20] et par mécanique moléculaire [203]. Ces études montrent que la distance $r_{Ln-O}^{(1)}$ varie de 2,55-2,70 Å pour La^{3+} à 2,32-2,39 Å pour Lu^{3+} et le nombre de coordination varie d'environ 9 à 8 avec une grande incertitude sur cette valeur pour les lanthanides se trouvant au milieu de la série. Les résultats de distances interatomiques cités précédemment sont, pour la plupart, en bon accord avec les valeurs obtenues expérimentalement par Diffraction de neutrons [39], RMN de l' ${}^{17}\text{O}$ [25, 27, 28], Diffraction des Rayons X (DRX) [30, 201, 202] et par spectroscopie EXAFS [3, 33, 34, 35, 43]. Par contre, la détermination expérimentale du nombre de coordination reste délicate et donne des valeurs trop incertaines et trop dispersées pour que nous puissions les utiliser.

Le but de ce chapitre est d'appliquer notre méthode d'extrapolation de potentiel à tous les lanthanides (même Pm^{3+} alors qu'il n'existe pas à l'état naturel) pour simuler leur comportement en solution. Dans un premier temps, nous verrons la méthodologie utilisée pour déterminer les paramètres du potentiel d'interaction $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ (Section 7.1), puis nous discuterons des résultats obtenus (Section 7.2) : les propriétés structurales (Section 7.2.1) et dynamiques (Section 7.2.2) à température ambiante. Pour finir nous examinerons l'effet de la température sur les propriétés d'hydratation des trications lanthanide (Section 7.2.3).

7.1 Méthode

7.1.1 Potentiels modèle

Comme expliqué dans le chapitre précédent (Chap. 6), nous avons extrapolé le potentiel d'interaction Ln-O à tous les lanthanides. La même expression mathématique a donc été utilisée pour le potentiel d'interaction $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$. Nous avons alors extrapolé les paramètres du potentiel de Buckingham (Buck6) selon la même méthode que celle utilisée pour Lu^{3+}

(Chap. 6) avec

$$B_{LnO}^{Buck6} = B_{LaO}^{Buck6} + k\Delta r. \quad (7.1)$$

En effet, nous avons montré que la valeur $k = 1 \text{ \AA}^{-2}$ permettait de modéliser correctement le comportement de Lu³⁺ dans l'eau liquide. La même procédure que dans le cas de ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ a été utilisée pour déterminer la valeur de $C_{6,LnO}^{Buck}$, *i.e.* en considérant les hauteurs des murs de répulsion du même ordre de grandeur. Il s'agit donc là d'une première approximation. Il n'y a pas, à notre connaissance, de résultats expérimentaux suffisamment fiables pour la vérifier, comme nous le verrons dans la suite de l'étude. Il serait toutefois possible de se baser sur des calculs *ab initio* pour paramétrer directement chaque lanthanide, voire estimer le transfert de charge. Dans la mesure où les lanthanides sont au nombre de 15 (et à couches ouvertes de ${}_{58}\text{Ce}^{3+}$ à ${}_{70}\text{Yb}^{3+}$), ce travail serait vraiment long. Pour cette raison, nous avons fait le choix de garder l'approximation faite ci-dessus et de vérifier, *a posteriori*, sa validité en comparant nos résultats (essentiellement les distances interatomiques Ln-O) avec les valeurs expérimentales publiées.

Nous avons ainsi considéré que les différentes propriétés d'hydratation des lanthanides dépendaient essentiellement des rayons ioniques et des polarisabilités atomiques (Fig. 7.1). Les nombres de coordination pour La³⁺ et Lu³⁺ sont bien connus, à savoir 9 et 8 respectivement, le rayon ionique utilisé pour Lu³⁺ est donc celui correspondant à un nombre de coordination de 8, *i.e.* 0,977 Å. Par contre, en ce qui concerne le nombre de coordination des 13 autres lanthanides (Ln = ${}_{58}\text{Ce}$ - ${}_{70}\text{Yb}$), nous savons qu'une diminution de 9 à 8 est observée. Nous avons donc choisi de paramétrer notre modèle en utilisant l'équation 7.1, basée sur les rayons ioniques correspondant à un nombre de coordination de 9 pour les lanthanides du début de la série (Ln³⁺ = ${}_{58}\text{Ce}^{3+}$ - ${}_{60}\text{Nd}^{3+}$) et les rayons ioniques correspondant à un CN de 8 pour les lanthanides de la fin de la série (Ln³⁺ = ${}_{68}\text{Er}^{3+}$ - ${}_{70}\text{Lu}^{3+}$). Pour les lanthanides du milieu de la série (Ln³⁺ = ${}_{61}\text{Pm}^{3+}$ - ${}_{67}\text{Ho}^{3+}$), nous avons choisi arbitrairement les rayons ioniques correspondant à un nombre de coordination de 8. Il est à noter que l'utilisation d'un rayon ionique correspondant à un nombre de coordination de 8 ne donne pas forcément un nombre de coordination de 8 à l'issue des simulations

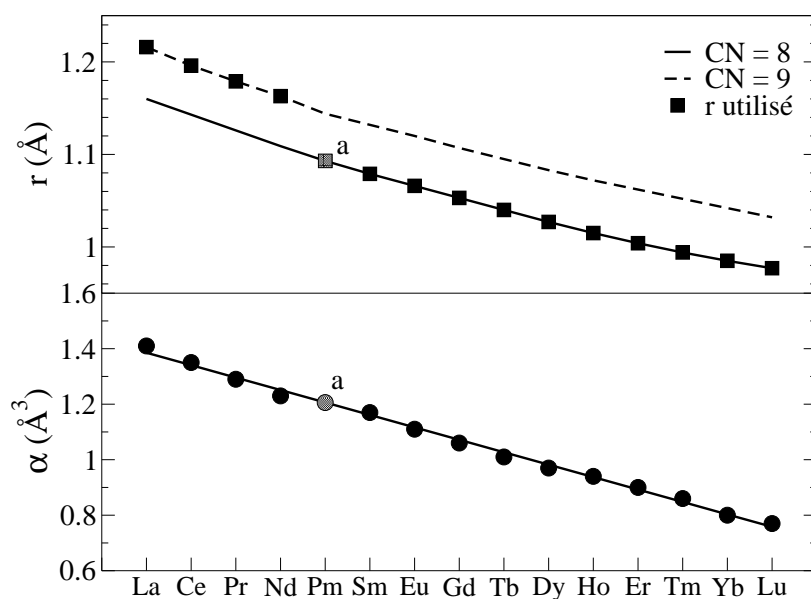


FIG. 7.1 – Variation du rayon ionique [171] (haut) et variation de la polarisabilité atomique [188] (bas) au sein de la série des lanthanides.

^a Les valeurs du rayon ionique (CN = 8) et de la polarisabilité atomique de ${}_{61}\text{Pm}^{3+}$ ont été calculées par interpolation linéaire de la grandeur entre ${}_{60}\text{Nd}^{3+}$ et ${}_{62}\text{Sm}^{3+}$.

de CLMD, comme nous le verrons dans la suite. A partir des valeurs des rayons ioniques des lanthanides, nous avons ainsi recalculé les paramètres du potentiel de Buckingham (Tab. 7.1).

7.1.2 Simulations de dynamique moléculaire

Comme pour La^{3+} et Lu^{3+} , nous avons étudié l'hydratation de tous les lanthanides à température ambiante pendant 3 ns dans une boîte cubique de 216 molécules d'eau. L'hydratation du prométhéum ($Z = 61$) a également été effectuée bien que celui-ci n'existe pas à l'état naturel.

Une étude de l'influence de la température a également été effectuée pour plusieurs lanthanides de la série aux températures cibles citées précédemment (Chap. 6) : 277, 298, 423 et 623 K. Ces études ont été réalisées sur ${}_{60}\text{Nd}^{3+}$, ${}_{63}\text{Eu}^{3+}$ et ${}_{67}\text{Ho}^{3+}$, répartis régulièrement entre les deux lanthanides extrêmes de la série, *i.e.* ${}_{57}\text{La}^{3+}$ (Chap. 5) et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ (Chap. 6).

TAB. 7.1 – Paramètres du potentiel Buck6 pour les lanthanides. A^{Buck6} est exprimé en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, B^{Buck6} en \AA^{-1} et $C_{6,ij}^{Buck6}$ en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{\AA}^6$. Les polarisabilités atomiques sont données en \AA^3 .

| Atome | Z | A^{Buck6} | B^{Buck6} | $C_{6,ij}^{Buck6}$ | α |
|-------|----|------------------------|-------------|------------------------|----------|
| La | 57 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,480 | $3,766 \times 10^{+4}$ | 1,41 |
| Ce | 58 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,500 | $3,628 \times 10^{+4}$ | 1,35 |
| Pr | 59 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,517 | $3,535 \times 10^{+4}$ | 1,29 |
| Nd | 60 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,533 | $3,435 \times 10^{+4}$ | 1,23 |
| Pm | 61 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,603 | $3,054 \times 10^{+4}$ | 1,21 |
| Sm | 62 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,617 | $2,975 \times 10^{+4}$ | 1,17 |
| Eu | 63 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,630 | $2,912 \times 10^{+4}$ | 1,11 |
| Gd | 64 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,643 | $2,851 \times 10^{+4}$ | 1,06 |
| Tb | 65 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,656 | $2,791 \times 10^{+4}$ | 1,01 |
| Dy | 66 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,667 | $2,732 \times 10^{+4}$ | 0,97 |
| Ho | 67 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,681 | $2,686 \times 10^{+4}$ | 0,94 |
| Er | 68 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,692 | $2,640 \times 10^{+4}$ | 0,90 |
| Tm | 69 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,702 | $2,598 \times 10^{+4}$ | 0,86 |
| Yb | 70 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,711 | $2,565 \times 10^{+4}$ | 0,80 |
| Lu | 71 | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,719 | $2,527 \times 10^{+4}$ | 0,77 |

7.2 Résultats et discussions

7.2.1 Propriétés structurales à température ambiante

Les fonctions de distribution radiale Ln-O (Fig. A.1 en annexe) présentent chacune deux pics clairement définis comme dans les cas de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, correspondant aux deux premières sphères d'hydratation. Comme attendu, la distance Ln-O diminue de 2,52 Å pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$ à 2,32 Å pour ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, au sein de la série de lanthanides (Tab. 7.2). De plus, nous pouvons constater que la distance Ln-O varie linéairement avec le numéro atomique (sauf à la fin de la série où nous voyons un pallier), comme le montre la figure 7.2, ce qui est en accord avec les résultats EXAFS obtenus par Ishiguro *et al.* [34]. Nous obtenons ainsi, respectivement pour Nd^{3+} , Eu^{3+} et Ho^{3+} des distances de 2,48, 2,41 et 2,34 Å en bon accord avec les valeurs obtenues expérimentalement par spectroscopie EXAFS par Solera *et al.* pour Nd^{3+} et Eu^{3+} [35] (2,48 et 2,41 Å), par Ishiguro *et al.* pour Nd^{3+} , Eu^{3+} et Ho^{3+} [34] (2,488, 2,424 et 2,359 Å) et par Allen *et al.* pour Nd^{3+} et Eu^{3+} [3] (2,49 et 2,43

TAB. 7.2 – Paramètres d’hydratation des lanthanides pour la première et la deuxième sphères de coordination

| atome | $r_{Ln-O}^{(1)}$ | CN ⁽¹⁾ | TMR ⁽¹⁾ | $r_{Ln-O}^{(2)}$ | CN ⁽²⁾ | TMR ⁽²⁾ |
|------------------|------------------|-------------------|--------------------|------------------|-------------------|--------------------|
| ⁵⁷ La | 2,52 | 9,02 | 1082 | 4,65 | 18,8 | 7,6 |
| ⁵⁸ Ce | 2,50 | 9,00 | 1769 | 4,65 | 19,3 | 6,6 |
| ⁵⁹ Pr | 2,49 | 9,00 | 1912 | 4,64 | 19,3 | 6,2 |
| ⁶⁰ Nd | 2,48 | 9,00 | 1482 | 4,63 | 19,2 | 6,4 |
| ⁶¹ Pm | 2,44 | 8,97 | 642 | 4,60 | 19,2 | 7,5 |
| ⁶² Sm | 2,42 | 8,94 | 425 | 4,60 | 19,1 | 7,0 |
| ⁶³ Eu | 2,41 | 8,90 | 245 | 4,58 | 19,0 | 7,6 |
| ⁶⁴ Gd | 2,39 | 8,72 | 254 | 4,55 | 18,9 | 7,8 |
| ⁶⁵ Tb | 2,37 | 8,59 | 171 | 4,55 | 18,9 | 7,2 |
| ⁶⁶ Dy | 2,36 | 8,36 | 226 | 4,52 | 18,7 | 8,0 |
| ⁶⁷ Ho | 2,34 | 8,24 | 246 | 4,52 | 18,6 | 8,0 |
| ⁶⁸ Er | 2,33 | 8,14 | 351 | 4,51 | 18,7 | 8,8 |
| ⁶⁹ Tm | 2,33 | 8,06 | 527 | 4,50 | 18,3 | 8,9 |
| ⁷⁰ Yb | 2,32 | 8,02 | 665 | 4,49 | 18,3 | 9,2 |
| ⁷¹ Lu | 2,32 | 8,01 | 1327 | 4,50 | 18,3 | 9,7 |

Å). Bien que la distance La-O calculée précédemment (2,52 Å) (Chap. 4) soit légèrement plus petite que les résultats obtenus par Allen *et al.* (2,56 Å [3]), et que les paramètres du potentiel Buck6 aient été déterminés à partir de ceux de l’interaction La-O, nous voyons que les distances Ln-O calculées par notre modèle ne sont pas plus petites que les distances calculées expérimentalement, comme nous aurions pu le penser.

Bien que la variation de la distance Ln-O au sein de la série soit linéaire, nous observons une variation en \mathcal{S} du nombre de coordination de 9 à 8 molécules d’eau, centrée entre ⁶⁵Tb³⁺ et ⁶⁶Dy³⁺ (Fig. 7.2). Une variation en \mathcal{S} du volume molaire de Ln(H₂O)_n³⁺, a été observée par Helm *et al.* [24]. Ce volume molaire étant proportionnel au nombre de coordination, nous pouvons comparé la variation des nombres de coordination que nous avons calculé à la leur, notamment en ce qui concerne la forme de la courbe ainsi que la position de son point d’inflexion (Fig. 7.2). Pour cela, nous avons estimé leurs nombres de coordination à partir des volumes molaires qu’ils ont calculés (Fig. 7.2). Nous trouvons alors une variation en \mathcal{S} du nombre de coordination centrée entre ⁶²Sm³⁺ et ⁶³Eu³⁺. D’après cette interprétation, le

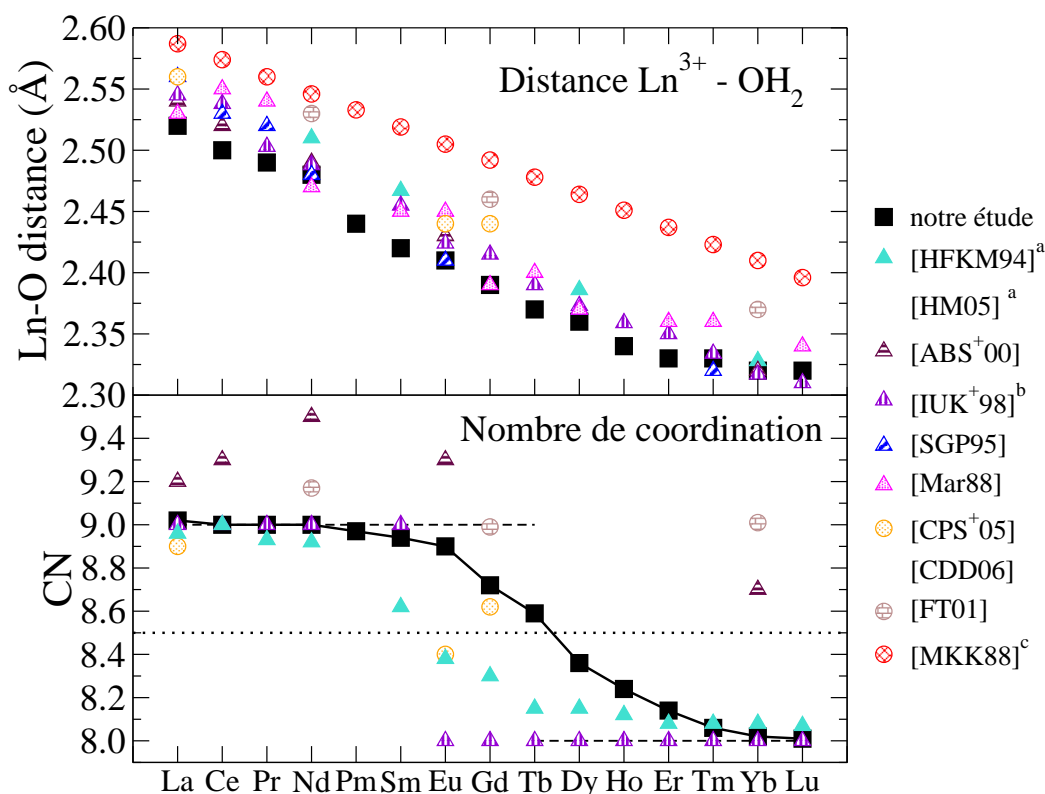


FIG. 7.2 – Variations de la distance Ln-O (haut) et du nombre de coordination (bas) en première sphère de coordination au sein de la série des lanthanides. Les triangles représentent des données expérimentales tirées de la littérature, les cercles des données de simulations de dynamique moléculaire (théoriques) tirées de la littérature.

^a Les distances sont tirées de la Ref. [39] et les nombres de coordination de la Ref. [24], calculés à partir des volumes molaires.

^b Les auteurs ont supposé la formation de $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ pour $\text{Ln} = \text{La} - \text{Sm}$ et $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ pour $\text{Ln} = \text{Eu} - \text{Lu}$.

La correspondance des références notées à droite sur la figure sont : [HFKM94] Ref. [39], [HM05] Ref. [24], [ABS⁺00] Ref. [3], [IUK⁺] Ref. [34], [SGP95] Ref. [35], [Mar88] Ref. [99], [CPS⁺05] Ref. [19], [CDD06] Ref. [21] et [FT01] Ref. [17].

passage de 9 à 8 molécules d'eau en première sphère de coordination ne se ferait pas de façon brutale, contrairement à l'hypothèse du *gadolinium break*. Comme signalé précédemment (introduction du chapitre 4), les déterminations expérimentales du nombre de coordination sont peu fiables : les valeurs publiées sont assez dispersées (Fig. 7.2). Les notres, pour la première sphère de coordination, sont en bon accord avec celles de Helm *et al.* [24] pour $\text{Ln} = {}_{57}\text{La} - {}_{60}\text{Nd}$ et $\text{Ln} = {}_{68}\text{Er} - {}_{71}\text{Lu}$ (Fig. 7.2). Nos résultats (pour $\text{Ln}^{3+} = {}_{57}\text{La}^{3+} - {}_{62}\text{Sm}^{3+}$ et $\text{Ln}^{3+} = {}_{69}\text{Tm}^{3+} - {}_{71}\text{Lu}^{3+}$) sont également en accord avec les valeurs utilisées par Ishiguro

et al. pour interpréter leurs mesures EXAFS; cependant, ils ont supposé la formation de $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ pour $\text{Ln} = {}_{57}\text{La} - {}_{62}\text{Sm}$ et $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ pour $\text{Ln} = {}_{63}\text{Eu} - {}_{71}\text{Lu}$ [34]. Aux vues des résultats expérimentaux et calculés, il apparaît que le nombre de coordination des lanthanides du milieu de la série ($\text{Ln} = {}_{63}\text{Eu} - {}_{68}\text{Er}$) soit difficile à estimer. Nous appelons lanthanides du milieu de la série, les lanthanides pour lesquels le nombre de coordination est inférieur à 8,90 ou supérieur à 8,10 (soit une variation de $\pm 0,10$ unité du nombre de coordination). En effet, bien que nous observions une variation en \mathcal{S} du nombre de coordination, comme Helm *et al.* [24], nous remarquons que leur courbe est décalée vers les lanthanides plus légers par rapport à la notre. Ils observent ainsi le passage de 9 à 8 molécules d'eau en première sphère d'hydratation au niveau de ${}_{62}\text{Sm}^{3+}$ ou ${}_{63}\text{Eu}^{3+}$ alors que nous l'observons plutôt au niveau de ${}_{65}\text{Tb}^{3+}$ ou ${}_{66}\text{Dy}^{3+}$ (Fig. 7.2). L'équipe de Dognon *et col.* [19,21] ont calculé un nombre de coordination de 8,4 pour l'hydratation de ${}_{63}\text{Eu}^{3+}$ [19] en accord avec la valeur obtenue par Helm *et al.* (8,38). Cette équipe a également calculé un nombre de coordination de 8,62 pour l'hydratation de ${}_{64}\text{Gd}^{3+}$ [21] (valeur supérieure à celle obtenue pour Eu^{3+} bien que $Z_{\text{Gd}} > Z_{\text{Eu}}$) en accord avec notre valeur (8,72). A notre connaissance, il n'existe donc pas de valeurs fiables pour le nombre de coordination en première sphère d'hydratation des lanthanides, notamment pour les lanthanides du milieu de la série, sur lesquelles nous pourrions nous baser.

Bien que la distance Ln-O de la première sphère de coordination diminue de 0,2 Å de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ à ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, la distance $r_{\text{Ln-O}}^{(2)}$ diminue de 0,15 Å, *i.e.* de 4,65 Å à 4,50 Å pour Lu^{3+} (Tab. 7.2). Les valeurs obtenues sont en accord avec les valeurs de distances Ln-O de la deuxième sphère de coordination citées dans la littérature, *i.e.* 4,63 Å pour ${}_{62}\text{Sm}^{3+}$ (nous trouvons 4,60 Å), 4,60 Å pour ${}_{65}\text{Tb}^{3+}$ (nous trouvons 4,55 Å) et 4,52 Å pour ${}_{68}\text{Er}^{3+}$ (nous trouvons 4,51 Å), obtenues par spectroscopie EXAFS par Johansson *et al.* [30]. Nous remarquons, comme pour la première sphère de coordination, que le nombre de molécules d'eau dans la deuxième sphère d'hydratation diminue de un, passant ainsi d'environ 19 pour La^{3+} à environ 18 pour Lu^{3+} .

Les Ln^{3+} sont, en général, séparés en deux classes : les Ln^{3+} à couches fermées (La^{3+}

et Lu³⁺) et les Ln³⁺ à couches ouvertes (Ce³⁺-Yb³⁺) [210]. Des études de chimie quantique, menées sur des agrégats de Ln(H₂O)_n³⁺, ont montré que les ions lanthanide au degré d'oxydation +3 à couche ouverte donnent lieu à un transfert de charge entre l'ion Ln³⁺ et les atomes d'oxygène des molécules d'eau [45]. Cependant, comme signalé dans l'introduction, il n'y a pas d'indication expérimentale permettant de soupçonner un tel effet en solution aqueuse. Nous avons donc choisi de négliger l'énergie de transfert de charge correspondante. Ceci justifie d'utiliser la même forme de potentiel d'interaction Ln-O. En effet, si le phénomène de transfert de charge devait être pris en compte nous devrions, en principe, ajouter à l'expression du potentiel Buck6, d'autres termes dont la forme analytique reste à définir. Il apparaît donc que les phénomènes de transfert de charge ou de couplage spin-orbite soient négligeables pour l'hydratation des lanthanides, dans la mesure où nous observons des propriétés structurales d'hydratation similaires à ce qui a été proposé expérimentalement dans la littérature.

7.2.2 Propriétés dynamiques

Le calcul des Temps Moyens de Résidence (TMR) des molécules d'eau en première sphère de coordination, montre un variation de celui-ci en forme de cloche avec un minimum au niveau du ⁶⁵Tb³⁺ (Fig. 7.3). Une variation similaire pour la constante cinétique d'échange de molécule d'eau en première sphère d'hydratation (constante étant, par définition, inversement proportionnelle au TMR), a été proposée par Helm *et al.* avec un minimum (du TMR) pour ⁶³Eu³⁺ [24]. Cependant, comme nous l'avons vu pour l'hydratation de La³⁺ (Chap. 4), la variation en cloche proposée dans la littérature, ne repose pas sur des mesures puisque les TMR des lanthanides légers (Ln³⁺ = ⁵⁷La³⁺ - ⁶²Sm³⁺) ne peuvent pas être mesurés par RMN de l'¹⁷O, contrairement au cas des Ln³⁺ lourds [24]. D'un autre côté, nos valeurs sont proches des résultats publiés obtenus par des simulations de dynamique moléculaire. En effet, l'équipe de Dognon *et col.* calcule un TMR de 300 ps pour les molécules d'eau de la première sphère de coordination de Eu³⁺ [19] et 372 ps pour Gd³⁺ [21]. Nous avons vu précédemment que nous avons obtenu une valeur (1080 ps) simi-

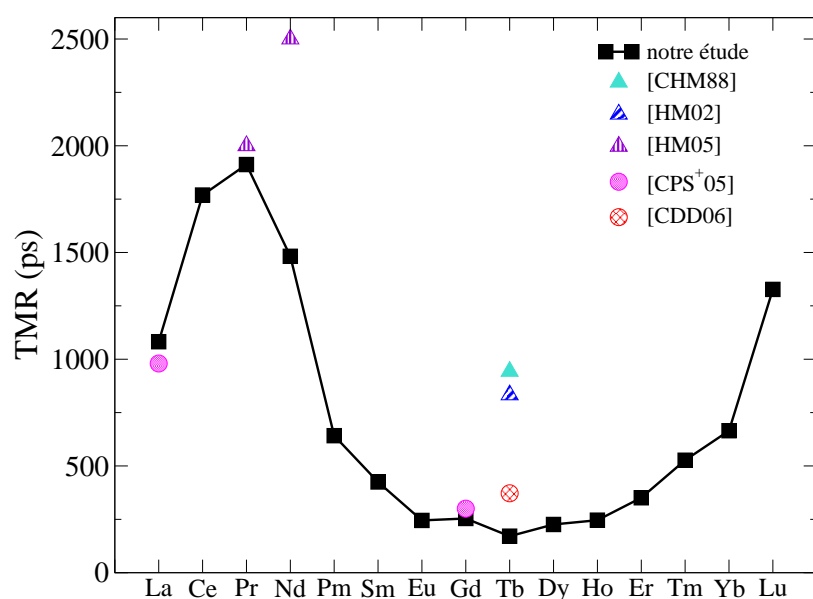


FIG. 7.3 – Variation du temps de résidence des molécules d'eau en première sphère de coordination au sein de la série des lanthanides. Les triangles représentent quelques données expérimentales tirées de la littérature, les cercles quelques données de simulations de dynamique moléculaire tirées de la littérature.

laire à la leur (980 ps) pour l'hydratation de La^{3+} . Nous observons donc, comme proposé par Helm *et al.* [24], une variation en forme de cloche du TMR dans la série des lanthanides mais avec des valeurs de TMR proches de ceux obtenus par simulation de dynamique moléculaire [19, 21], qui sont plus petits que ceux déterminés par RMN. Nous constatons, toutefois, une irrégularité dans la variation en forme de cloche des TMR pour les premiers lanthanides de la série (Fig. 7.3). Ceci vient du fait que pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$, ${}_{58}\text{Ce}^{3+}$ et ${}_{59}\text{Pr}^{3+}$, le nombre de configurations à 10 molécules d'eau est supérieur au nombre de configurations à 8 molécules d'eau (Fig. 7.4). Il apparaît ainsi que, pour ces trois ions, les échanges $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ soient plus favorables que les échanges $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, ce qui n'est pas le cas pour les lanthanides possédant un rayon ionique plus petit que celui du praséodime ($Z = 59$). Sur la figure 7.3 nous pouvons remarquer que, sauf pour le lanthane pour lequel nous n'observons pas l'équilibre $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ à température ambiante, le temps de résidence des molécules d'eau est légèrement plus grand pour les lanthanides légers que pour les lanthanides lourds.

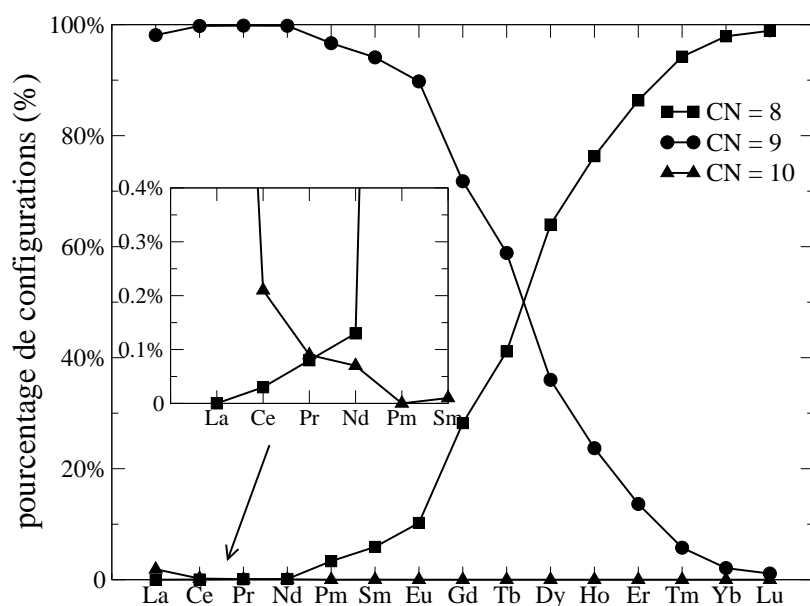


FIG. 7.4 – Variations des nombres de configurations à 8, 9 et 10 molécules d'eau autour de Ln^{3+} dans la première sphère de coordination. Le nombre total de configurations pour chaque lanthanide est de 30 000.

Nous avons vu précédemment que, aussi bien pour ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ que pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$, la barrière d'activation pour les échanges de molécules d'eau est faible, entre la première et la deuxième sphère de coordination (Chaps. 4 et 6). Cela se traduit par le fait que les espèces minoritaires ($\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$), de courtes durée de vie, ne se forment qu'à l'occasion de ces échanges, généralement concertés. Pour cette raison, cinétique (TMR) et thermodynamique (CN moyen) des échanges, sont liées. Ceci n'est plus forcément le cas pour les lanthanides pour lesquels il n'y a pas d'espèces majoritaires (ou minoritaires) : les lanthanides du milieu de la série. Ainsi, pour ces lanthanides, nous avons pu observer la position géométrique de la *neuvième* molécule d'eau. Le nombre de coordination reste à peu près constant à 9 jusqu'au samarium ($Z = 62$) et à 8 à partir du thulium ($Z = 69$). Nous allons donc essentiellement nous concentrer sur les lanthanides du milieu de la série. Nous avons vu précédemment (Chap. 6) que le complexe $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ pouvait avoir plusieurs géométries : Prisme Trigonal Bicoiffe (BTP), Dodécaèdre Triangulaire (DD) ou Antiprisme à base carrée (SAP), qu'il n'est, d'ailleurs, pas toujours simple de distinguer. Nous pouvons expliquer le passage de

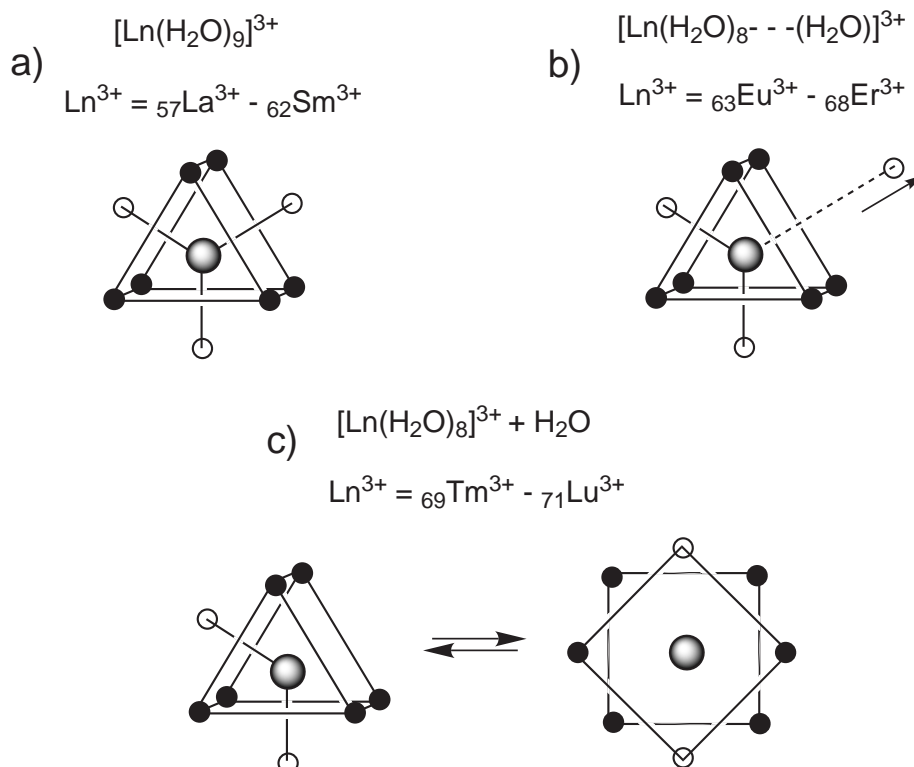


FIG. 7.5 – Schéma simplifié expliquant le passage de ${}_{57}\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ (géométrie Prisme Trigonal Tricoiffe) à ${}_{71}\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ (géométries Prisme Trigonal Bicoiffe et Antiprisme à base carrée).

a) De ${}_{57}\text{La}^{3+}$ à ${}_{62}\text{Sm}^{3+}$, la stœchiométrie principale est $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ dans la géométrie TTP, b) de ${}_{63}\text{Eu}^{3+}$ à ${}_{68}\text{Er}^{3+}$, les stœchiométries principales sont $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$, et c) de ${}_{69}\text{Tm}^{3+}$ à ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, la stœchiométrie principale est $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ dans les géométries TTB et SAP (ou DD).

9 à 8 molécules d'eau en première sphère de coordination dans la série des lanthanides en considérant $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ dans une géométrie de type BTP. Celle-ci est, en effet, proche de la géométrie Prisme Trigonal Tricoiffe TTP (des complexes $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$) à laquelle une molécule d'eau du triangle médian aurait été enlevée (Fig. 7.5).

Pour les lanthanides du milieu de la série, les TMR des molécules d'eau sont courts, *i.e.* de cinq à dix fois plus petit qu'aux extrémités de la série. Cela traduit le fait que la durée de vie des espèces intermédiaires formées lors des échanges, reste très courte. Cependant, contrairement aux extrémités de la série, ces espèces intermédiaires ne sont plus minoritaires puisque le nombre de coordination est proche de 8,5 (et non 8 ou 9). Prenons l'exemple de ${}_{65}\text{Tb}^{3+}$ pour lequel les molécules d'eau ont le plus petit TMR (171 ps). Son nombre de

coordination, 8,6 (valeur la plus proche de 8,5 dans notre série), est une valeur moyenne de nombre de coordination avec 58,9 % de $\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et 41,1 % de $\text{Tb}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$. Cependant, ces pourcentages ne représentent pas une alternance entre les deux stœchiométries, à savoir la géométrie à 8 pendant un certain temps et la géométrie à 9 pendant le reste du temps. En effet, une des molécules d'eau du triangle médian est constamment remplacée par une autre molécule d'eau avec une fréquence plus ou moins élevée (la plus élevée étant pour ${}_{65}\text{Tb}^{3+}$), impliquant un réarrangement complet de la première sphère de coordination. Il apparaît ainsi que les deux stœchiométries sont de stabilité voisines, pour les lanthanides du milieu de la série : la *neuvième* molécule d'eau se partage entre la première et la deuxième sphère de coordination, alors qu'au début de la série elle se trouve en première sphère et à la fin de la série en deuxième sphère. Nous avons donc, dans la série des lanthanides, deux phénomènes en compétition : i) l'attraction de la molécule d'eau due à la forte charge +3 de l'ion et ii) l'encombrement stérique due à la diminution du rayon ionique de l'ion. Tout au long de la série, les deux phénomènes sont en compétition mais le premier l'emporte pour les Ln^{3+} légers (du début de la série), alors que le deuxième l'emporte à la fin de la série. Au milieu de la série, nous pensons que ces deux phénomènes sont de même importance.

7.2.3 Influence de la température

7.2.3.1 Propriétés structurales et dynamiques

L'augmentation de la température n'a pas la même influence sur les propriétés structurales et dynamiques des lanthanides qu'ils soient au début, au milieu ou à la fin de la série (Tab. 7.3). Comme nous l'avons vu précédemment, la température a peu d'influence sur les propriétés structurales d'hydratation de ${}_{51}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ (Chaps. 5 et 6). En effet, pour ces deux ions l'effet de la température est quasiment négligeable en ce qui concerne la position des sphères de coordination et leur taille. Nous observons ainsi une augmentation d'environ 0,1 unité du nombre de coordination, variation se trouvant dans l'incertitude du nombre de coordination. Par contre, nous pouvons remarquer que l'effet de la température est d'autant plus visible que nous nous rapprochons du milieu de la série des lanthanides.

TAB. 7.3 – Influence de la température sur les propriétés structurales et dynamiques de l'hydratation de quelques Ln^{3+} .

^a Premier ($r_{\text{Ln-O}}^{(1)}$) et deuxième ($r_{\text{Ln-O}}^{(2)}$) pics de la fonction de distribution radiale Ln-O (Å).

^b Nombre de coordination en première ($\text{CN}^{(1)}$) et deuxième ($\text{CN}^{(2)}$) sphère d'hydratation.

^c Temps moyen de résidence (ps) en première ($\text{TMR}^{(1)}$) et deuxième ($\text{TMR}^{(2)}$) sphère d'hydratation.

| Ln | T (K) | $r_{\text{Ln-O}}^{(1)a}$ | $\text{CN}^{(1)b}$ | $\text{TMR}^{(1)c}$ | $r_{\text{Ln-O}}^{(2)a}$ | $\text{CN}^{(2)b}$ | $\text{TMR}^{(2)c}$ |
|----|-------|--------------------------|--------------------|---------------------|--------------------------|--------------------|---------------------|
| La | 274 | 2,52 | 9,00 | 2250 | 4,65 | 19,0 | 9 |
| | 299 | 2,52 | 9,02 | 1082 | 4,65 | 18,8 | 8 |
| | 410 | 2,51 | 9,06 | 244 | 4,66 | 18,0 | 5 |
| | 624 | 2,51 | 9,09 | 47 | 4,70 | 15,5 | 3 |
| Nd | 275 | 2,48 | 9,00 | 1631 | 4,63 | 19,5 | 9 |
| | 302 | 2,48 | 9,00 | 1482 | 4,63 | 19,2 | 6 |
| | 416 | 2,48 | 8,99 | 261 | 4,63 | 18,0 | 4 |
| | 624 | 2,48 | 8,93 | 39 | 4,67 | 14,7 | 3 |
| Eu | 277 | 2,41 | 8,90 | 400 | 4,58 | 19,3 | 9 |
| | 290 | 2,41 | 8,90 | 245 | 4,58 | 19,0 | 8 |
| | 422 | 2,41 | 8,77 | 73 | 4,58 | 17,9 | 4 |
| | 614 | 2,39 | 8,57 | 31 | 4,60 | 15,1 | 3 |
| Ho | 283 | 2,34 | 8,17 | 349 | 4,52 | 18,8 | 10 |
| | 302 | 2,34 | 8,24 | 246 | 4,52 | 18,6 | 8 |
| | 419 | 2,35 | 8,36 | 78 | 4,53 | 17,6 | 4 |
| | 626 | 2,35 | 8,26 | 34 | 4,55 | 14,8 | 3 |
| Lu | 276 | 2,32 | 8,01 | 1715 | 4,50 | 18,3 | 11 |
| | 293 | 2,32 | 8,01 | 1327 | 4,50 | 18,3 | 10 |
| | 415 | 2,32 | 8,05 | 149 | 4,50 | 18,1 | 5 |
| | 619 | 2,32 | 8,07 | 33 | 4,50 | 16,6 | 3 |

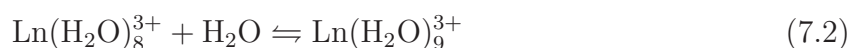
En effet, nous observons une diminution relativement importante du nombre de coordination pour l'hydratation de ${}_{63}\text{Eu}^{3+}$ en fonction de la température passant de 8,9 (277 K) à 8,6 (614 K), alors que la distance $\text{Eu}^{3+}\text{-OH}_2$ ne varie quasiment pas (de 2,41 à 2,39 Å). En ce qui concerne ${}_{67}\text{Ho}^{3+}$, nous observons une variation non monotone du nombre de coordination, *i.e.* une augmentation de 8,17 (283 K) à 8,36 (419 K) puis une diminution à 8,26 (626 K).

Comme attendu, l'augmentation de la température a tendance à diminuer le TMR des molécules d'eau en première et en deuxième sphère de coordination (et par conséquent

à augmenter le nombre d'échanges entre les sphères de coordination). Nous pouvons, d'ailleurs, remarquer que les valeurs, en première sphère de coordination, des TMR vers 624 K (température proche du point critique de l'eau), sont du même ordre de grandeur (31 à 47 ps) pour tous les lanthanides étudiés, alors qu'à basse température, loin du point critique, les TMR sont nettement plus courts au milieu de la série. En deuxième sphère d'hydratation, les TMR sont très proches, quelque soit la température. Ceci montre que les lanthanides ont surtout un effet à courte distance, dépassant légèrement la première sphère de coordination. Cependant, notons que la valeur calculée pour ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ (TMR⁽²⁾) est légèrement supérieure à celle calculée pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$ aussi bien vers 275 K qu'à température ambiante (vers 300 K), ce qui peut être attribué, soit à l'incertitude du calcul, soit au fait que ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ a un peu plus d'influence sur la deuxième sphère de coordination que ${}_{57}\text{La}^{3+}$. Par contre, à partir de 410 K environ, les TMR sont similaires et proches de la valeur du temps de résidence d'une molécule d'eau dans l'eau liquide.

7.2.3.2 Interprétation thermodynamique

Dans la mesure où nous étudions le passage de 9 à 8 molécules d'eau en première sphère de coordination au sein de la série, nous nous sommes intéressé à la réaction



avec $\text{Ln}^{3+} = {}_{57}\text{La}^{3+}, {}_{60}\text{Nd}^{3+}, {}_{63}\text{Eu}^{3+}, {}_{67}\text{Ho}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$. A partir des constantes $K_{9,T}$ (et des tracés de van't Hoff pour cette réaction montrés sur la figure A.2 en annexe), nous avons déterminé les paramètres thermodynamiques : $\Delta_r H_{9,298}^0$ et $\Delta_r S_{9,298}^0$ (Tab. 7.4). Comme pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, la contribution entropique ($-298 \Delta_r S_{9,298}^0$) est relativement faible, légèrement défavorable pour les lanthanides légers, et nulle (à l'incertitude près) pour ${}_{67}\text{Ho}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$. La variation de $-298 \Delta_r S_{9,298}^0$ dans la série peut être considérée linéaire en fonction du numéro atomique, légèrement décroissante. Compte tenu des incertitudes calculées, nous pouvons tout aussi bien considérer deux valeurs d'entropie dans la série, l'une à $4 \pm 2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les lanthanides légers et $0,5 \pm 2 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ pour les

TAB. 7.4 – Paramètres thermodynamiques obtenus pour la réaction $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ ($\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$).

| Ln | $\Delta_r H_{9,298}^0$ | $-298 \cdot \Delta_r S_{9,298}^0$ | $\Delta_r G_{9,298}^0$ | $\log(K_{9,298})$ |
|----|------------------------|-----------------------------------|------------------------|-------------------|
| La | $-26,2 \pm 2,8$ | $+3,9 \pm 2,3$ | $-22,3 \pm 3,6$ | $+3,9 \pm 0,6$ |
| Nd | $-19,5 \pm 1,5$ | $+3,5 \pm 1,3$ | $-16,1 \pm 1,9$ | $+2,8 \pm 0,3$ |
| Eu | $-8,3 \pm 0,8$ | $+3,1 \pm 0,7$ | $-5,2 \pm 1,0$ | $+0,9 \pm 0,2$ |
| Ho | $+2,4 \pm 2,0$ | $+0,7 \pm 1,7$ | $+3,1 \pm 2,6$ | $-0,6 \pm 0,5$ |
| Lu | $+11,6 \pm 1,6$ | $-0,3 \pm 1,4$ | $+11,3 \pm 2,1$ | $-2,0 \pm 0,4$ |

lourds. Cette légère différence pourrait venir du fait que les stœchiométries majoritaires au début (9 molécules d'eau) et à la fin de la série (8 molécules d'eau) diffèrent. Or nous devrions obtenir des valeurs allant dans le sens opposé dans la mesure où diminuer le nombre de molécules d'eau devrait diminuer le désordre. Cependant, comme nous l'avons vu précédemment, la stœchiométrie à 9 molécules d'eau peut être décrite par une seule géométrie (TTP), alors que la stœchiométrie à 8 possède plusieurs conformères. Contrairement à cela, il n'y a qu'un seul comportement à la variation de $\Delta_r H_{9,298}^0$. En effet, $\Delta_r H_{9,298}^0$ augmente avec Z_{Ln} (Tab. 7.4), ce que nous avons déjà observé pour les extrémités de la série (Chap. 6). De plus, cette variation est linéaire dans la série (Fig. A.3 en annexe). Ceci peut être attribué au rayon ionique qui, en diminuant assez, rend l'ajout d'une neuvième molécule en première sphère de coordination de plus en plus difficile. Ainsi $\Delta_r G_{9,298}^0$ et $\Delta_r H_{9,298}^0$ sont de même signe à 298 K. Dans la mesure où le nombre de coordination passe de 9 (${}_{57}\text{La}^{3+}$) à 8 (${}_{71}\text{Lu}^{3+}$), $\Delta_r G_{9,298}^0$ (et par conséquent $\Delta_r H_{9,298}^0$) change(nt) de signe. Au milieu de la série, $\Delta_r G_{9,T}^0$ passe par 0, alors que $\Delta_r H_{9,T}^0$ est faible et est compensé par $-T\Delta_r S_{9,T}^0$. Ainsi, à 298 K les contributions entropique ($-298 \Delta_r S_{9,298}^0$) et enthalpique ($\Delta_r H_{9,298}^0$) sont assez proches (en valeur absolues) pour ${}_{63}\text{Eu}^{3+}$, par exemple, alors que l'écart entre ces deux contributions est d'autant plus grand que le lanthanide se trouve à l'une des extrémités de la série. Au milieu de la série, nous avons donc une contribution entropique relativement importante (par rapport à $\Delta_r H_{9,298}^0$), liée à la valeur intermédiaire de nombre de coordination (entre 8 et 9). Ceci peut ainsi expliquer les valeurs de nombre de coordination à haute température pour les lanthanides du milieu de la série, *i.e.* la contribu-

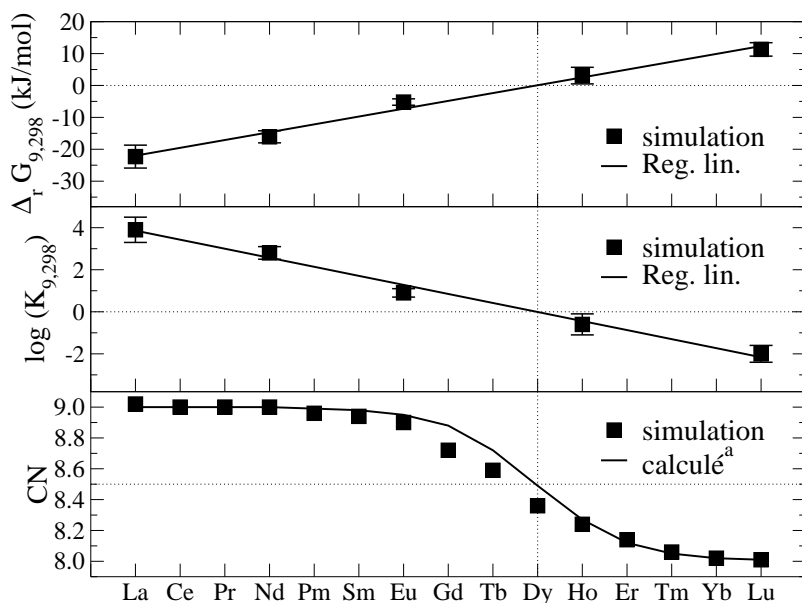


FIG. 7.6 – Variations des paramètres thermodynamiques au sein de la série des lanthanides : $\Delta_r G_{9,298}^0$ (haut), $\log(K_{9,298})$ (milieu) et nombre de coordination (bas).

^a La valeur calculée du nombre de coordination (bas) a été obtenue avec l'équation 7.3 en prenant pour $K_{9,298}$ les valeurs de la régression linéaire (milieu).

tion entropique l'emporte sur la contribution enthalpique. En effet, dans l'approximation de van't Hoff (bien vérifiée par la Fig. A.2 en annexe), $\Delta_r H_{9,T}^0$ et $\Delta_r S_{9,T}^0$ sont indépendants de T. Par conséquent, la contribution enthalpique reste la même quelque soit la température, alors que la contribution entropique ($-T\Delta_r S_{9,T}^0$) augmente avec la température. Ainsi, au milieu de la série, à partir d'une température donnée, la contribution entropique l'emporte sur la contribution enthalpique, ce qui se traduit par une diminution du nombre de coordination, comme nous l'observons pour ${}_{63}\text{Eu}^{3+}$. Par contre, pour ${}_{67}\text{Ho}^{3+}$, nous remarquons qu'à 298 K, les contributions enthalpique et entropique sont de même signe, ce qui pourrait expliquer la variation non monotone du nombre de coordination en fonction de la température.

Nous observons que $\Delta_r G_{9,298}^0$ varie linéairement dans la série (Fig. 7.6), tout comme $\Delta_r H_{9,298}^0$. Cette linéarité est en accord avec les résultats obtenus à l'aide d'un modèle électrostatique [198]. Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent, la variation

linéaire de $\Delta_r G_{9,298}^0$ (et par conséquent de $\log(K_{9,298})$) explique (mathématiquement) la variation en \mathcal{S} du nombre de coordination :

$$CN(Ln^{3+}) = 9 - \frac{1}{K_{9,298}(Ln^{3+}) + 1} \quad (7.3)$$

avec $K_{9,298}(Ln^{3+}) = \exp(-\Delta_r G_{9,298}^0(Ln^{3+})/RT) = n_9/n_8$. A partir des régressions linéaires (Fig. 7.6), nous obtenons un $\Delta_r G_{9,298}^0$ nul (donc un nombre de coordination de 8,5) pour le dysprosium ($Z = 66$). C'est, d'ailleurs, ce que nous avons suggéré précédemment, en nous basant sur une interpolation de $\Delta_r G_{9,298}^0$ entre ${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$. Plus exactement, si nous n'utilisons pas d'approximation linéaire, les simulations montrent que c'est plutôt pour le terbium ($Z = 65$) que le nombre de coordination est le plus proche de 8,5. Dans la mesure où ces deux lanthanides sont voisins, nous voyons que l'interpolation linéaire donne des résultats tout à fait acceptables.

Conclusions et perspectives

L'étude de l'hydratation des lanthanides nous permet d'aboutir à la même conclusion que celle émise lors de l'étude comparative de l'hydratation de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$: les propriétés structurales et dynamiques des lanthanides dépendent essentiellement de la taille de l'ion. L'étude de la série complète nous a permis d'observer les variations des propriétés d'hydratation des lanthanides.

Nous avons ainsi observé que, bien que la distance interatomique Ln-O variait linéairement dans la série, le nombre de coordination montre une variation en \mathcal{S} . Les valeurs des distances $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ obtenues par CLMD sont en bon accord avec les valeurs publiées dans la littérature : de 2,52 Å pour La^{3+} à 2,32 Å pour Lu^{3+} . Notre modèle nous a permis également d'observer le passage de 9 à 8 molécules d'eau en première sphère d'hydratation. Les valeurs des temps de résidence en première sphère de coordination varient en forme de cloche avec un minimum pour le temps de résidence des molécules d'eau hydratant le terbium ($Z = 65$), le terbium étant aussi le lanthanide ayant le nombre de coordination le plus proche de 8,5 (8,6). Cette concomitance reflète la faible barrière d'activation

entre les stœchiométries à 8 et 9 molécules d'eau. En effet, l'espèce intermédiaire (à 10 ou 8 molécules d'eau pour les lanthanides légers et à 9 pour les lanthanides lourds) ne se forme que lors des échanges de molécules d'eau entre la première sphère et la deuxième sphère de coordination, comme déjà signalé par Helm *et al.* [25]. Les complexes Ln(H₂O)₉³⁺ adoptent la géométrie Prisme Trigonal Tricoiffe (TTP). En raison des similitudes entre les géométries TTP et Prisme Trigonal Bicoiffe (BTP), cette dernière géométrie est, en général, celle adoptée lors des échanges de molécules d'eau. Les complexes Ln(H₂O)₈³⁺ se réarrangent sans doute ensuite et plusieurs géométries restent alors possibles, géométries qu'il est assez délicat de distinguer les unes des autres.

Nous expliquons donc le passage de 9 à 8 molécules d'eau par l'affaiblissement d'une des liaisons du triangle médian de la géométrie TTP jusqu'à l'expulsion d'une des molécules d'eau en deuxième sphère de coordination. La notion de *gadolinium break* ne semble donc pas spécialement refléter le passage de 9 à 8 molécules d'eau dans la série, d'une part parce que le nombre de coordination de 8,5 ne correspond pas au gadolinium, et d'autre part parce qu'il ne s'agit pas véritablement d'une cassure brutale, mais plus vraisemblablement d'une variation linéaire de $\Delta_r G_{9,298}^0$, l'enthalpie libre de réaction de la neuvième hydratation.

L'étude de l'influence de la température sur l'hydratation des lanthanides a, en effet, permis de mettre en évidence une variation linéaire de $\Delta_r G_{9,298}^0$, en fonction du numéro atomique, dans la série des lanthanides. Cette linéarité explique la forme en \mathcal{S} du nombre de coordination puisque ces deux paramètres sont corrélés : $\Delta_r G_{9,298}^0$ détermine le nombre de coordination

$$CN = 9 - \frac{1}{K_{9,298} + 1} ,$$

qui lui (CN), ne varie pas linéairement en fonction du numéro atomique. Nous avons également vu que, aux extrémités de la série, la contribution enthalpique ($\Delta_r H_{9,298}^0$) l'emporte largement sur la contributions entropique ($-298 \Delta_r S_{9,298}^0$). Par contre, au milieu de la série, ces deux contributions sont du même ordre de grandeur et se compensent (donc $\Delta_r G_{9,298}^0$ presque nul), ce qui explique donc que les stœchiométries Ln(H₂O)₈³⁺ et Ln(H₂O)₉³⁺ sont aussi stables l'une que l'autre.

A travers ces résultats, il nous a été possible d'extrapoler les paramètres du potentiel d'interaction $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ à tous les autres lanthanides, en nous basant sur la variation des rayons ioniques au sein de la série. Il apparaît ainsi possible d'extrapoler n'importe quelle interaction $\text{Ln}^{3+}\text{-Ligand}$ à tous les lanthanides, à partir d'une connue pour un seul lanthanide, qu'il faut, tout de même, paramétrer. Ainsi les études comparatives au sein de la série des lanthanides semblent plus simples à réaliser, et ne se résument, en fait, à ne déterminer qu'une seule interaction.

Conclusions et perspectives

L'étude de l'hydratation des lanthanides dans l'eau liquide, a permis de mettre en évidence une relation directe entre leurs propriétés d'hydratation et leurs rayons ioniques. En effet, le potentiel d'interaction $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$, dépendant essentiellement du rayon ionique de La^{3+} , est facilement extrapolable aux autres lanthanides, grâce à la connaissance de la variation du rayon ionique dans la série. L'étude sur les potentiels d'interaction $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ nous a permis, en effet, de montrer que les interactions $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ peuvent être décrites par un potentiel relativement simple, le potentiel de Buckingham, composé uniquement d'une partie répulsive (exponentielle) et d'une partie attractive (en $1/r^6$). Cette étude nous a permis d'obtenir des résultats en accord avec la littérature pour la première sphère d'hydratation ($r_{\text{La-O}}^{(1)} = 2,52 \text{ \AA}$ et $\text{CN}^{(1)} = 9,02$). Cette étude montre également que les échanges de molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ se fait selon le schéma :



avec $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$ ayant une durée de vie très courte. L'étude de l'influence de la température sur l'hydratation de La^{3+} nous a permis de calculer les paramètres thermodynamiques ($\Delta_r H_{i,298}^0$ et $\Delta_r S_{i,298}^0$) associés aux hydratations successives (de la neuvième à la onzième).

A partir de ces résultats relativement concluants sur l'hydratation de La^{3+} , nous avons extrapolé le potentiel d'interaction ${}_{57}\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ aux autres ${}_{58-71}\text{Ln}^{3+}$. Cette étude nous a permis, dans un premier temps, de valider l'hypothèse selon laquelle les propriétés d'hydratation des Ln^{3+} , dépendent essentiellement du rayon ionique. En effet, nous avons réussi à extrapoler le potentiel d'interaction initialement déterminé pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$ à ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, dernier

lanthanide de la série, en se basant uniquement sur la différence de rayon ionique entre ces deux ions. A partir de ce fait, nous avons étendu notre étude à tous les autres lanthanides de la série. Cette étude comparative de l'hydratation de tous les lanthanides montre une variation linéaire de la distance Ln-O en première sphère de coordination alors que le nombre de coordination varie de façon sigmoïdale (en \mathcal{S}). De plus, l'étude de l'influence de la température sur l'hydratation de quelques Ln³⁺ (${}_{57}\text{La}^{3+}$, ${}_{60}\text{Nd}^{3+}$, ${}_{63}\text{Eu}^{3+}$, ${}_{67}\text{Ho}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$) a permis de montrer une variation linéaire de $\Delta_r G_{9,298}^0$ (correspondant à la neuvième hydratation) dans la série. Cette linéarité explique, d'ailleurs, la variation de type sigmoïde du nombre de coordination. En effet, la forme de la courbe est directement corrélée à la valeur du $\Delta\Delta_r G_{9,298}^0$ ($= \Delta_r G_{9,La}^0 - \Delta_r G_{9,Lu}^0$), que nous avons trouvée égale à 34 kJ·mol⁻¹, en valeur absolue. Pour la première fois, à notre connaissance, nous avons pu expliquer la variation du nombre de coordination dans la série des lanthanides, en contradiction avec la notion du *gadolinium break* correspondant à une cassure brutale au niveau du ${}_{64}\text{Gd}^{3+}$.

D'un point de vue théorique, ces études nous encouragent à continuer d'étudier les comportements des lanthanides en solution. En effet, du fait de la transférabilité, assez simple, des potentiels d'interaction entre les Ln³⁺ et les molécules d'un solvant, les études systématiques de la solvatation de tous les lanthanides deviennent plus aisées, dans la mesure où un seul potentiel d'interaction, La³⁺-Ligand, est à déterminer.

Conclusion générale et perspectives

Conclusion générale

Ce travail présente plusieurs études de l'hydratation d'ions en solution, l'ion cobalt Co^{2+} , l'ion La^{3+} et les ions lanthanides Ln^{3+} , par dynamique moléculaire classique (CLMD).

L'étude de l'hydratation de Co^{2+} dans l'eau a permis, dans un premier temps, de valider le code de CLMD développé au sein du laboratoire, MDVRY, initialement prévu pour simuler des systèmes biologiques en phase gazeuse. Cette étude a montré que l'hydratation de Co^{2+} peut être simulée sans polarisation explicite des molécules d'eau, ce qui n'est pas le cas des lanthanides. En effet, l'étude de l'hydratation de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ a permis de montrer que la polarisation explicite, implémentée dans notre code de calcul, est essentielle pour décrire les propriétés d'hydratation de cet ion. D'ailleurs, il est à noter que la méthode de dynamique de type Car-Parrinello sur les dipôles induits implémentée dans le code MDVRY pour le calcul de la polarisation, permet de diviser le temps de calcul par 13 par rapport à un calcul de polarisation de type auto-cohérent. Il apparaît, de plus, qu'avec cette méthode, le calcul de la polarisation ne coûte pratiquement pas plus cher en temps de calcul que de ne pas la calculer (facteur 1,4 entre les deux méthodes).

Ainsi, l'étude de l'hydratation de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ nous a permis d'obtenir des résultats en accord avec la littérature, que ces résultats soient obtenus par d'autres méthodes de simulations numériques (CLMD, dynamique moléculaire Car-Parrinello CPMD) ou qu'ils soient obtenus expérimentalement (EXAFS, diffraction des rayons X DRX). Notre potentiel d'interaction a également été validé par la reconstruction du spectre EXAFS théorique de La^{3+} dans l'eau, à partir de nos simulations de CLMD et en les comparant au spectre obtenu expérimentalement. Nous reproduisons donc bien, par ce modèle, les propriétés structurales de l'hydratation de La^{3+} , mais également ses propriétés dynamiques. Nous montrons ainsi que le complexe majoritaire à 9 molécules d'eau autour de La^{3+} ($\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$) possède une géométrie de type Prisme Trigonal Tricoiffe (TTP), formée d'un prisme (6 molécules d'eau à une distance de 2,50 Å de ${}_{57}\text{La}^{3+}$) et d'un triangle équilatéral dans le plan médian du prisme (3 molécules d'eau à une distance de 2,58 Å de La^{3+}). Nous avons également

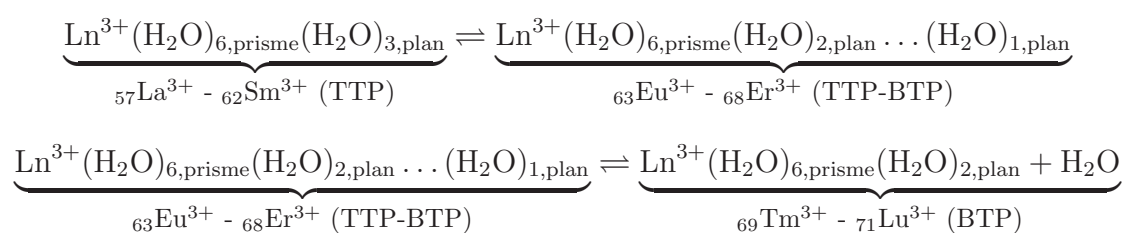
observé que les espèces minoritaires ($\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{10}^{3+}$) ne se forment que lors des échanges de molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination et ont une durée de vie très courte.

L'étude de l'hydratation de ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, dernier trication de la série des lanthanides, nous a permis de mettre en évidence une corrélation directe entre le rayon ionique du lanthanide et ses propriétés structurales et dynamiques. En effet, lors de cette étude, nous avons observé que la différence de rayons ioniques entre ${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ correspond à la différence des distances Ln-O en première sphère d'hydratation. Ceci nous a permis, par la suite, d'étudier la série des lanthanides complète, par seule extrapolation de notre potentiel d'interaction ${}_{57}\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ en prenant en compte la contraction lanthanidique, *i.e.* la diminution du rayon ionique. Les résultats obtenus pour l'étude de l'hydratation des Ln^{3+} par CLMD, montre que la distance Ln-O en première sphère de coordination varie linéairement dans la série, comme nous avons pu l'observer dans la littérature. Cependant, bien que la variation de la distance Ln-O, en première sphère de coordination soit linéaire, la variation du nombre de coordination ne l'est pas. En effet, nous observons une variation de type sigmoïde (en forme de \mathcal{S}) du nombre de coordination en première sphère d'hydratation dans la série, passant ainsi de 9 pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$ à 8 pour ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$. Ce type de variation résulte, en effet, d'une variation linéaire décroissante du $\Delta_r G_{9,298}^0(\text{Ln}^{3+})$ en fonction du numéro atomique de Ln^{3+} , correspondant à l'équilibre $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$. Nous avons alors déterminé

$$CN(\text{Ln}^{3+}) = 9 - \frac{1}{1 + K_{9,298}(\text{Ln}^{3+})} \quad \text{avec} \quad K_{9,298}(\text{Ln}^{3+}) = \exp\left(-\frac{\Delta_r G_{9,298}^0(\text{Ln}^{3+})}{RT}\right)$$

Ainsi, il apparaît que la variation du nombre de coordination dépende de la valeur de $\Delta\Delta_r G_{9,298}^0$ ($= \Delta_r G_{9,298}^0(\text{La}^{3+}) - \Delta_r G_{9,298}^0(\text{Lu}^{3+})$). Nous n'observons pas de cassure brutale (ce qui correspondrait à une valeur très importante de $\Delta\Delta_r G_{9,298}^0$), comme dans le cas du *gadolinium break*. D'ailleurs, nous n'observons pas, non plus, le point d'inflexion de notre courbe au niveau du ${}_{64}\text{Gd}^{3+}$ mais plutôt entre ${}_{65}\text{Tb}^{3+}$ et ${}_{66}\text{Dy}^{3+}$, ses voisins. De plus, les temps moyens de résidence (TMR) de molécules d'eau en première sphère, varient en forme de cloche dans la série, avec un minimum au niveau de ${}_{65}\text{Tb}^{3+}$, correspondant

ainsi à un équilibre entre les stœchiométries à 8 et 9 molécules d'eau. Cette étude montre que les stœchiométries 9 et 8 sont, respectivement, dans des géométries TTP et Prisme Trigonal Bicoiffe (BTP). Cette dernière géométrie est semblable à la géométrie TTP, hormis le fait qu'il ne reste plus que deux molécules d'eau dans le plan du prisme. L'étude des échanges de molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination, dans la série des lanthanides, nous a permis d'observer que pour les lanthanides se trouvant aux extrémités de la série (${}_{57}\text{La}^{3+}$ - ${}_{62}\text{Sm}^{3+}$ et ${}_{69}\text{Tm}^{3+}$ - ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$), les espèces minoritaires (à 8 et 10 molécules d'eau au début de la série et 9 à la fin), ne se forment que lors des échanges entre les molécules d'eau et ont des durées de vie très courte (de l'ordre de quelques picosecondes). Ceci reflète donc que la barrière d'activation entre les deux stœchiométries les plus rencontrées (8 et 9) est relativement faible, et ceci explique alors que le nombre de coordination diminue de façon progressive au fur et à mesure que le rayon ionique diminue, selon le schéma :



Perspectives

Ces études comparatives montrent que, pour une même famille d'éléments (ici les lanthanides), connaître un potentiel d'interaction pour un des éléments de la famille revient à connaître ceux des autres éléments de la famille, à condition de connaître la variation de la grandeur fondamentale de la famille, *i.e.* le rayon ionique, la polarisabilité atomique, ... L'étude de l'hydratation des Ln^{3+} est la première étape pour la compréhension des phénomènes de solvation des lanthanides. Ainsi, bien que les ions hydroxyde OH^- ne peuvent pas être traités de façon rigide et classique, nous avons tout de même étudié la complexation de La^{3+} et Lu^{3+} avec des ions hydroxyde par dynamique moléculaire classique (Annexe B). En effet, il est bien connu que dans le cas d'une solution aqueuse contenant

des ions OH^- , des transferts de protons peuvent avoir lieu entre les OH^- et les molécules d'eau. Cette étude nous a permis d'obtenir des propriétés structurales cohérentes avec des études expérimentales. Ainsi, comme premiers résultats, nous observons un équilibre entre des stœchiométries à 3 et 4 OH^- pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$, mais aussi pour ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ (seul le nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination change et diminue dans le cas de ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$). En ce qui concerne les propriétés dynamiques, celles-ci sont fausses dans la mesure où nous ne pouvons pas reproduire les transferts de protons entre les molécules d'eau et les ions hydroxyde. Seule une méthode de dynamique moléculaire *ab initio*, comme la dynamique Car-Parrinello par exemple, pourra dans un premier temps confirmer ou infirmer les propriétés structurales que nous avons obtenues par simulations CLMD, et donner une image plus réelle de la dynamique des molécules d'eau en présence d'ions OH^- et La^{3+} , ce qui n'a jamais été publié jusqu'alors. Ces simulations sont actuellement en cours (Annexe C). Les premiers résultats sur l'hydratation de La^{3+} dans l'eau liquide sont cohérents avec nos résultats de CLMD et en bon accord avec les résultats expérimentaux, surtout en ce qui concerne la distance La-O en première sphère de coordination.

Annexes

Annexe A

Figures annexes du chapitre 7

Les figures que nous présentons dans cette annexe sont les figures relatives à l'étude comparative de l'hydratation des Ln^{3+} par simulations de dynamique moléculaire classique.

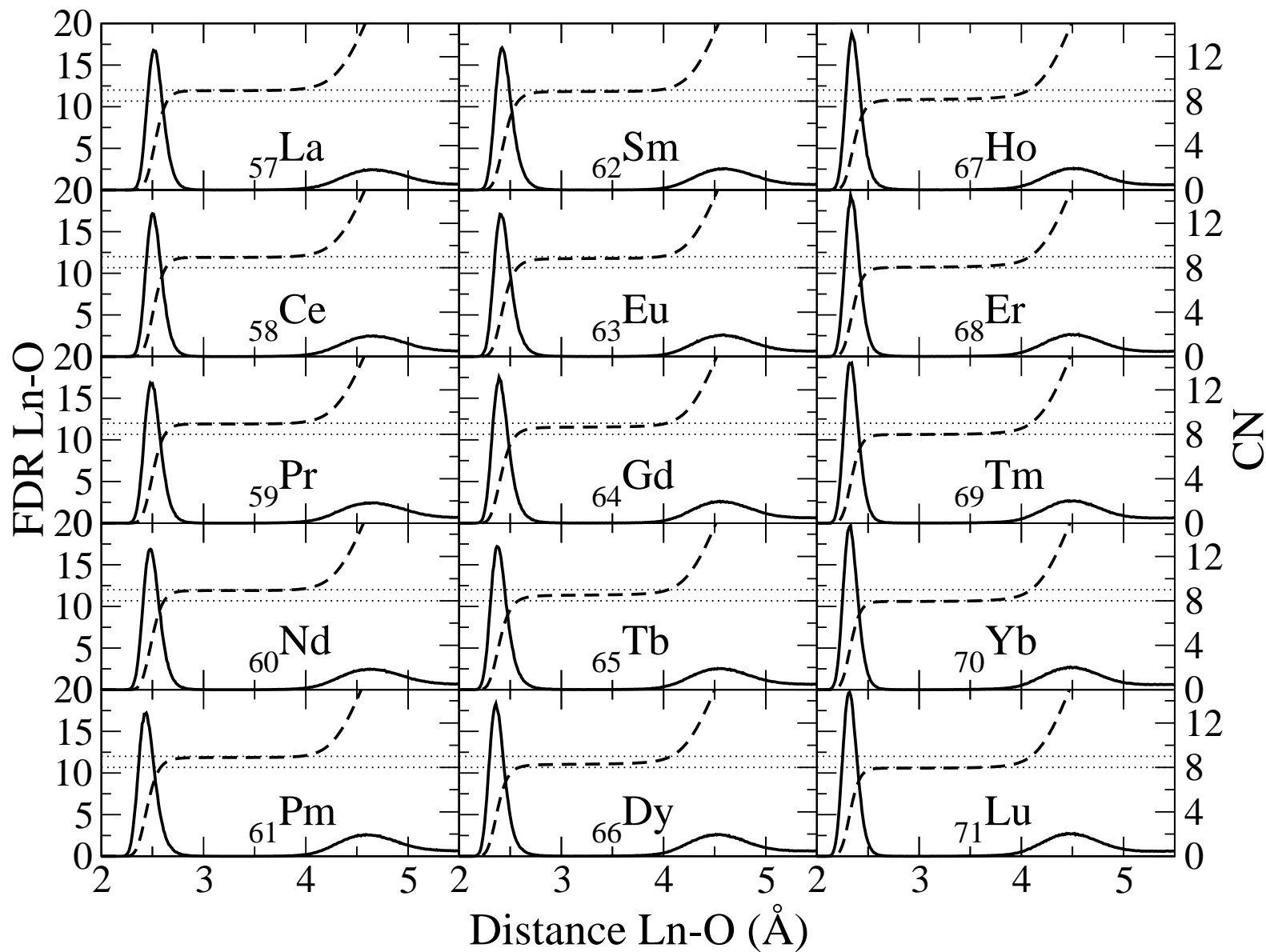


FIG. A.1 – Fonctions de distribution radiale Ln-O et nombres de coordination correspondants pour tous les lanthanides.

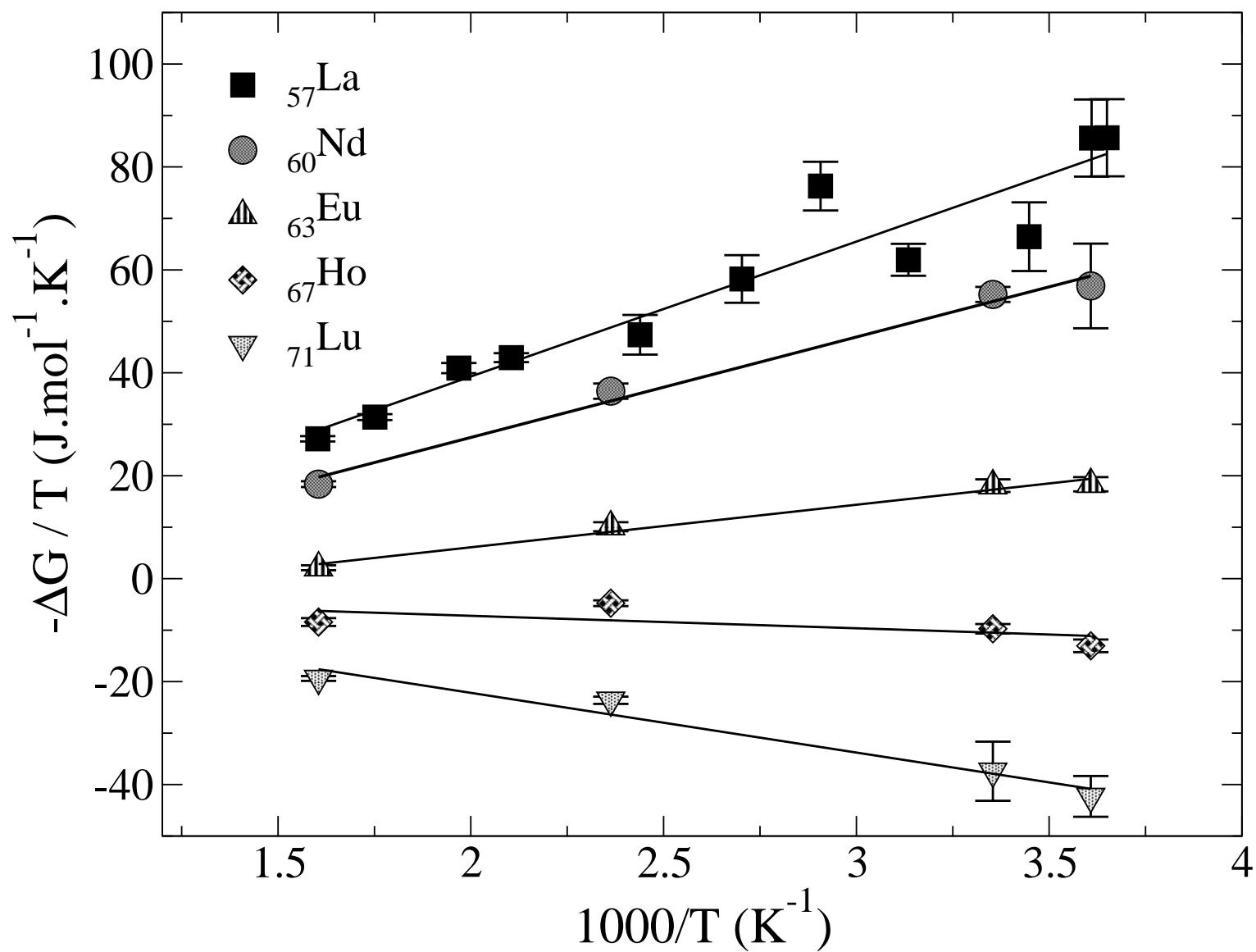


FIG. A.2 – Tracés de van't Hoff des équilibres $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ des lanthanides étudiés en fonction de la température.

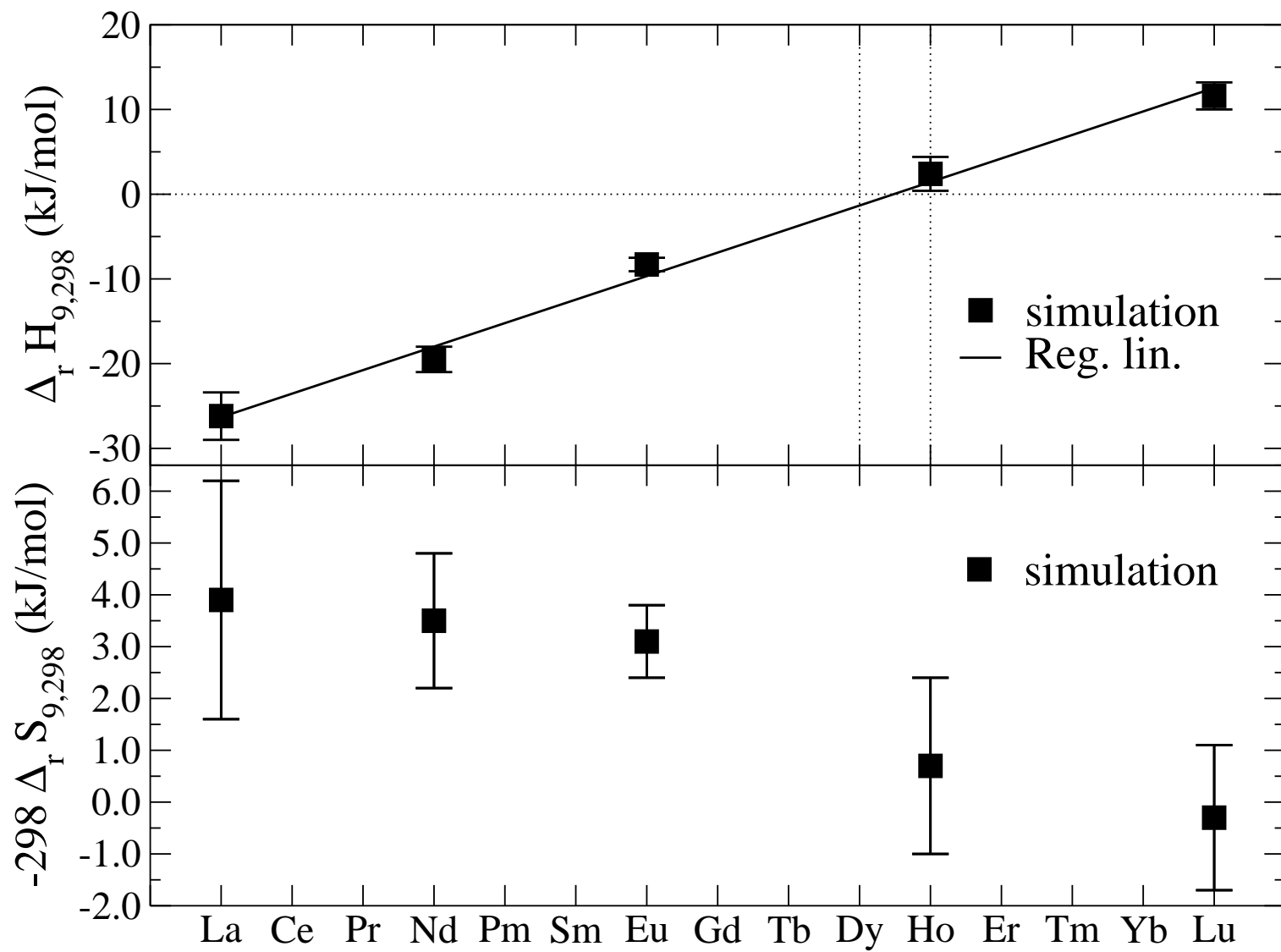


FIG. A.3 – Variation de $\Delta_r H_{9,298}$ (haut) et $-298 \Delta_r S_{9,298}$ (bas) dans la série des lanthanides.

Annexe B

Etude de la complexation de La^{3+} par des ions OH^- en phase aqueuse par dynamique moléculaire classique

Introduction

En milieu naturel, les eaux sont souvent faiblement acides ou basiques. Dans ces conditions de pH, Ln^{3+} est une espèce minoritaire de lanthanide au degré d'oxydation trois (Ln(III)) en solution aqueuse : Ln(III) y est alors sous, forme d'hydroxyde $\text{Ln(OH)}_i^{(3-i)+}$. La stoechiométrie de ces hydroxydes solubles dépend de la concentration en OH^- . D'autres anions peuvent entrer en compétition avec OH^- pour complexer les Ln^{3+} , tel l'anion carbonate (CO_3^{2-}) ; dans ce cas la chimie en solution et la solubilité de Ln(III) à l'équilibre dépendent notamment de la pression partielle de CO_2 [211]. Nous pouvons dire, à l'inverse, que tout anion inorganique naturel est en compétition avec l'anion de l'eau, OH^- . Ainsi, après l'hydratation, la complexation par OH^- est la première réaction à aborder pour étudier la chimie des lanthanides dans des eaux naturelles. La complexation des Ln^{3+} par les ions carbonate a ainsi notamment été abordée très récemment [212]. Il ressort de ce travail expérimental et de la bibliographie faite à cette occasion, que, comme pour l'hydratation, les Ln^{3+} les plus lourds forment des complexes un peu plus stables avec les anions en question (CO_3^{2-} et OH^-). Dans cette thèse, nous n'aborderons que OH^- comme ligand anionique. A première vue, il semblerait que les lanthanides sont complexés par, au maximum, 3 OH^- pour former Ln(OH)_3 pour les lanthanides légers jusque vers $\text{pH} = 12$.

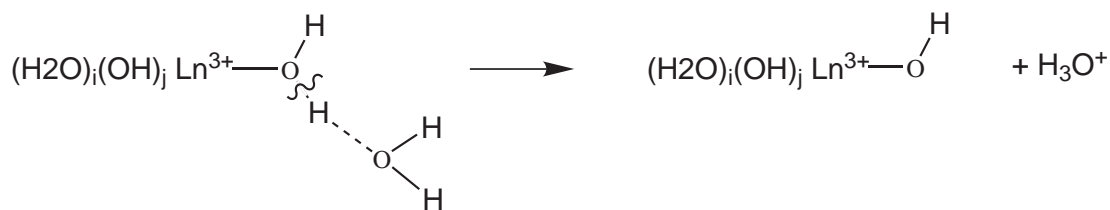


FIG. B.1 – Schéma simplifié de l'hydrolyse des lanthanides (III) en phase aqueuse.

Peut-être les lanthanides lourds peuvent-ils former jusqu'à $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$. Cette stœchiométrie semble avoir été mise en évidence pour l'actinide ${}_{95}\text{Am}^{3+}$ en solution aqueuse de K^+ , OH^- très concentrée ($1 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ et plus, pour que la stœchiométrie $\text{Am}(\text{OH})_4^-$ domine) [213]. En milieu fortement basique, nous pouvons ainsi nous attendre à une stœchiométrie de 4 au maximum et donc à la formation de $\text{Ln}(\text{OH})_4^-$ pour des pH supérieurs à 13. Les espèces hydroxyde, $\text{Ln}(\text{OH})_i^{3-i}$, se forment certainement par hydrolyse des molécules d'eau en première sphère de coordination des $\text{Ln}_{(aq)}^{3+}$, *i.e.* coupure d'une liaison O-H d'une molécule d'eau de la première sphère d'hydratation (Fig. B.1).

Cette rupture d'une liaison O-H d'une molécule d'eau, ne peut être simulée par CLMD. La simulation de la formation ou la rupture de liaisons covalentes, nécessite, en principe, une description quantique du système ; nous en discutons dans le chapitre suivant (Annexe C). Nous commençons, néanmoins par utiliser notre technique de CLMD dans cette partie, mais uniquement pour simuler l'hydratation de complexes d'hydroxyde, et non leur formation par réaction d'hydrolyse.

Après avoir décrit la méthode utilisée (Sec. B.1), nous présenterons les résultats que nous avons obtenus (Sec. B.2). Nous terminerons par une conclusion (Sec. B.2.2).

B.1 Méthode

B.1.1 Potentiels modèles

Du fait de la plus grande complexité des systèmes étudiés, nous avons du paramétrer plusieurs nouveaux potentiels d'interaction. En effet, les systèmes étudiés étaient composés d'un ion central ${}_{57}\text{La}^{3+}$, de molécules d'eau, d'ions hydroxyde et d'ions Na^+ uniquement

présents pour rendre la solution aqueuse électriquement neutre. L'énergie totale de notre système s'écrit alors :

$$V_{tot} = V_{elec} + V_O^{LJ} + V_{La}^{Buck6} + V_{Na}^{LJ} \quad (\text{B.1})$$

avec

$$V_O^{LJ} = V_{O_w-O_w}^{LJ} + V_{O_w-O_h}^{LJ} + V_{O_h-O_h}^{LJ} \quad (\text{B.2})$$

$$V_{La}^{Buck6} = V_{La-O_w}^{Buck6} + V_{La-O_h}^{Buck6} \quad (\text{B.3})$$

$$V_{Na}^{LJ} = V_{Na-O_w}^{LJ} + V_{Na-O_h}^{LJ} \quad (\text{B.4})$$

où O_w représente les atomes d'oxygène des molécules d'eau et O_h les atomes d'oxygène de ions hydroxyde (la même notation sera adoptée dans le reste de l'étude pour les atomes d'hydrogène : H_w et H_h). Nous avons choisi la même forme de potentiel d'interaction pour décrire les interactions $La-O_h$ que pour décrire les interactions $La-O_w$, *i.e.* le potentiel de Buckingham, et des potentiels 12-6 Lennard-Jones pour toutes les interactions entre les atomes d'oxygène.

En ce qui concerne les interactions O-O, nous avons utilisé les mêmes paramètres que ceux déterminés précédemment pour les interactions O_w-O_w . Les paramètres pour les interactions O_w-O_h sont différents. En ce qui concerne les interactions avec O_h , nous devions dans premier temps déterminer les charges partielles des atomes O et H des OH^- . En effet, dans un premier temps nous avons utilisé les charges partielles du modèle d'eau TIP3P sur H, *i.e.* $0,417e$ sur H et $-1,417e$ sur O. Puis nous avons fait la même chose mais en utilisant cette fois-ci les charges TIP3P/P sur H. Enfin, nous avons effectué des calculs *ab initio* sur OH^- et sur des agrégats $(H_2O)(OH)^-$. Pour les simulations, nous avons fait un compromis entre ces jeux de charges et nous avons utilisé les charges suivantes, à savoir $0,212e$ sur H et $-1,212e$ sur O (Tab. B.1). Bien que les charges sur O et H de OH^- ne soient pas exactement les mêmes que celles déterminées par Pliego *et al.* ($-1,307e$ pour O et $+0,307e$ pour H) [214], nous avons utilisé les paramètres Lennard-Jones qu'ils ont déterminés pour les interactions O_h-O_h .

Les paramètres (Tab. B.1) du potentiel d'interaction pour O_h-O_w sont déduits des

TAB. B.1 – Paramètres utilisés pour les simulations de CLMD. Les énergies sont en $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, les distances en Å et la polarisabilités atomiques en Å³.

| interaction | ε_{O-O} | σ_{O-O} | A_{ij} | B_{ij} | $C_{6,ij}$ | q_i | α |
|-----------------------------|---------------------|----------------|------------------------|----------|------------------------|--------|----------|
| $\text{La}^{3+}-\text{O}_w$ | | | $1,004 \times 10^{+6}$ | 3,48 | $3,766 \times 10^{+4}$ | +3,000 | 1,41 |
| $\text{La}^{3+}-\text{O}_h$ | | | $5,021 \times 10^{+5}$ | 3,50 | $2,092 \times 10^{+3}$ | +3,000 | 1,41 |
| Na^+-Na^+ | 0,062 | 2,570 | | | | +1,000 | 0,25 |
| Na^+-O_w | 3,677 | 2,464 | | | | +1,000 | 0,25 |
| Na^+-O_h | 3,165 | 2,650 | | | | +1,000 | 0,25 |
| O_w-O_w | 0,510 | 3,165 | | | | -0,658 | 0,85 |
| O_h-O_h | 0,378 | 3,535 | | | | -1,212 | 0,85 |
| O_w-O_h | 0,439 | 3,350 | | | | | |

paramètres O_w-O_w et O_h-O_h à partir de la loi de Berthelot-Lorentz :

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \cdot \varepsilon_{jj}} \quad (\text{B.5})$$

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_i + \sigma_j) \quad (\text{B.6})$$

Le potentiel d'interaction $\text{La}-\text{O}_h$ est un potentiel Buck6, une forme de potentiel déjà utilisée pour la description des interactions $\text{La}^{3+}-\text{O}_w$. Nous avons déterminé les paramètres du potentiel à partir de calculs *ab initio* sur l'agrégat $\text{La}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7^{2+}$. Comme pour le paramétrage des potentiels $\text{La}-\text{O}_w$ (Chap. 4), les effets à n-corps ont été pris en compte en utilisant des agrégats $\text{La}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7^{2+}$.

Les interactions $\text{La}^{3+}-\text{Na}^+$ sont considérées comme des interactions purement électrostatiques entre deux charges ponctuelles +3 et +1. Pour cette raison, aucun potentiel empirique d'interaction n'a été utilisé.

Les interactions Na^+-O_w sont décrites par un potentiel 12-6 Lennard-Jones (LJ). Les paramètres utilisés sont ceux déterminés par Lee *et al.* [215] (Tab B.1). Comme dans le cas de l'interaction O_h-O_h , les paramètres de l'interaction $\text{Na}-\text{O}_h$ ont été calculés à partir de la loi de Berthelot-Lorentz (Eqs. B.5, B.6).

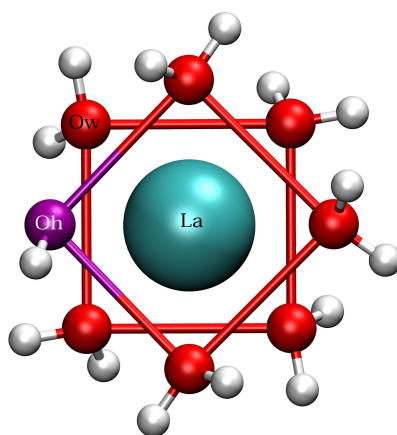


FIG. B.2 – Agrégat $\text{La}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7^{2+}$ utilisé pour le paramétrage du potentiel $\text{La}-\text{O}_h$.

B.1.2 Calculs *ab initio*

Une étude préliminaire sur la solvation de La^{3+} en présence d'ions hydroxyde et de molécules d'eau a été effectuée. De petits agrégats de La^{3+} avec un nombre de coordination total de 9, *i.e.* $\text{La}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_m^{(3-n)+}$ avec $(n+m) = 9$ et $n = 1 - 6$, ont été calculés avec GAUSSIAN 98-03 [50, 51] et les mêmes bases et pseudopotentiels que précédemment, *i.e.* LanL2MB pour La, et 6-31G* pour O et H, ont été utilisés. Contrairement au paramétrage du système $\text{La}^{3+}-\text{OH}_2$ (effectuée au niveau de calcul MP2), nous avons effectué ces calculs par DFT en utilisant la fonctionnelle B3LYP [63, 64], dans la mesure où la DFT nous permet d'obtenir des résultats comparables à ceux obtenus avec le niveau de calcul MP2 mais avec des temps de calculs nettement diminués.

Le seul nouveau potentiel paramétré est le potentiel d'interaction $\text{La}-\text{O}_h$. La paramétrisation de ce potentiel a été effectuée à partir de calculs *ab initio* sur l'agrégat $\text{La}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7^{2+}$. Cet agrégat a été construit à partir de celui composé de huit molécules d'eau ($\text{La}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$) utilisé pour le paramétrage du potentiel d'interaction $\text{La}-\text{O}_w$, auquel un atome d'hydrogène a été enlevé à une molécule d'eau (Fig. B.2).

Nous avons ainsi effectué un scan de la distance $\text{La}-\text{O}_h$ en gardant fixes les distances $\text{La}-\text{O}_w$.

B.1.3 Simulations de dynamique moléculaire

Plusieurs systèmes ont été étudiés par dynamique moléculaire classique. Toutes les simulations de CLMD ont été effectuées à une température moyenne de 298 K dans des boîtes cubiques constitués d'un ion central et de 216 entités pouvant être des molécules d'eau, et/ou des OH^- et/ou des Na^+ . Ces simulations ont été effectuées durant 1 ns dans l'ensemble microcanonique NVE . Dans un premier temps, nous avons testé les paramètres du potentiel d'interaction Na-O_w définis par Lee *et al.* [215]. Dans un deuxième temps, les systèmes concernant l'hydratation de Ln^{3+} (${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$)¹ ont été simulés, *i.e.* $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{201}(\text{OH})_9^{6-}$, 6Na^+ , les 6 ions sodium étant présents dans la solution uniquement pour la rendre électriquement neutre. Ces systèmes ont été, au préalable, chauffés à très haute température (1000 K) à une densité de 0,997, correspondant à la densité de l'eau liquide à 298 K.

B.2 Résultats et discussions

B.2.1 Calculs *ab initio*

Cette étude préliminaire d'optimisation de géométrie d'agrégats $\text{La}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{9-n}^{(3-n)+}$, montre que le nombre de molécules d'eau en première sphère de coordination, dépend du nombre d'ions OH^- dans cette même sphère (Tab. B.2). Ainsi, nous voyons que, dans le cas du système composé d'un seul ion OH^- et de huit molécules d'eau, sept d'entre elles restent en première sphère de coordination et une est expulsée vers la deuxième sphère. Dans le cas du système composé de cinq ions hydroxyde et de quatre molécules d'eau, celles-ci sont toutes expulsées de la première sphère de coordination, alors qu'aucun des ions hydroxyde n'en est exclu. Cette étude montre alors que les ions hydroxyde se trouvent de préférence dans la première sphère de coordination. Ce n'est qu'à partir du sixième ion OH^- que celui-ci est expulsé de la première sphère de coordination. Les ions OH^- sont donc plus

¹Nous n'avons pas effectué de paramétrage du potentiel d'interaction $\text{Lu}^{3+}\text{-O}_h$: nous l'avons déterminé à partir du potentiel d'interaction $\text{La}^{3+}\text{-O}_h$. La même méthode d'extrapolation que pour $\text{Ln}^{3+}\text{-O}_w$ a été utilisée (Chap. 6).

TAB. B.2 – Energies et caractéristiques de différents agrégats $\text{La}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{9-n}^{(3-n)+}$.

| agrégat initial | $r_{\text{La}-\text{O}_h}^{(1)}$ | $\text{CN}_{\text{OH}^-}^{(1)}$ | $A_{\text{O}_h-\text{La}-\text{O}_h}^{(1)}$ | $r_{\text{La}-\text{O}_w}^{(1)}$ | $\text{CN}_{\text{H}_2\text{O}}^{(1)}$ | $\text{CN}_{\text{OH}^-}^{(2)}$ | $\text{CN}_{\text{H}_2\text{O}}^{(2)}$ |
|---|----------------------------------|---------------------------------|---|----------------------------------|--|---------------------------------|--|
| $\text{La}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_8^{2+}$ | 2.3212 | 1 | - | 2.6140 | 7 | 0 | 1 |
| $\text{La}(\text{OH})_2(\text{H}_2\text{O})_7^+$ | 2.3717 | 2 | 159.1733 | 2.6454 | 6 | 0 | 1 |
| $\text{La}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_6$ | 2.3814 | 3 | 117.7413 | 2.6569 | 4 | 0 | 2 |
| $\text{La}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_5^-$ | 2.3758 | 4 | 107.9117 | 2.7706 | 2 | 0 | 3 |
| $\text{La}(\text{OH})_5(\text{H}_2\text{O})_4^{2-}$ | 2.4041 | 5 | 100.5148 | - | 0 | 0 | 4 |
| $\text{La}(\text{OH})_6(\text{H}_2\text{O})_3^{3-}$ | 2.4238 | 5 | - | - | 0 | 1 | 3 |

 TAB. B.3 – Propriétés structurales d'hydratation des complexes $\text{Ln}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ obtenues par CLMD à température ambiante.

| Système | $d_{\text{La}-\text{O}_w}$ | $\text{CN}_{\text{H}_2\text{O}}$ | $d_{\text{La}-\text{O}_h}$ | CN_{OH^-} |
|--|----------------------------|----------------------------------|----------------------------|---------------------------|
| $\text{La}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_{201}, 6\text{Na}^+$ | 2,56 | 4,46 | 2,30 | 3 |
| $\text{La}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_{201}, 6\text{Na}^+$ | 2,58 | 2,69 | 2,31 | 4 |
| $\text{Lu}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_{201}, 6\text{Na}^+$ | 2,31 | 3,00 | 2,09 | 3 |
| $\text{Lu}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_{201}, 6\text{Na}^+$ | 2,39 | 2,00 | 2,12 | 4 |

fortement liés à La^{3+} que les molécules d'eau ($r_{\text{La}-\text{O}_h}^{(1)}$ étant plus courtes que $r_{\text{La}-\text{O}_w}^{(1)}$), ce qui paraît logique dans la mesure où la charge partielle sur O_h est plus négative que celle sur O_w . Cette différence de charge est aussi à l'origine d'une plus forte répulsion entre les ions OH^- qu'entre les molécules d'eau, ce qui explique que le nombre de coordination total en première sphère de coordination ait tendance à diminuer lorsque le nombre de ligands OH^- augmente.

B.2.2 Résultats structuraux obtenus par CLMD

Par chauffage à haute température (1000 K), plusieurs stœchiométries relativement stables ont été obtenues en première sphère de coordination. Deux types de stœchiométries principales sont ainsi observées : une avec 3 OH^- et une autre avec 4 OH^- en première sphère de coordination (Tab. B.3). Ce nombre de coordination des OH^- ne dépend pas du nombre de Na^+ présents. Ces deux stœchiométries (3 et 4 OH^- en première sphère de coordination) ne sont pas observées dans une même simulation à 298 K, *i.e.* des échanges

d'ions OH^- ont uniquement été observés à 1000 K. En effet, le nombre initial de OH^- en première sphère de coordination ne varie pas durant une simulation à 298 K. Ces stœchiométries de 3 ou 4 OH^- en première sphère de coordination correspondent aux résultats expérimentaux obtenus en milieu K^+, OH^- 1 mol·L⁻¹, puisque le nombre d'ions OH^- libres en solution permet d'estimer que la concentration de notre solution en OH^- est de l'ordre de 1,2 à 1,5 mol·L⁻¹ [213].

Les FDR obtenues dans le cas des complexations de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ montrent des structures relativement bien ordonnées, dans la mesure où, pour les deux stœchiométries (3 et 4 OH^-) de chaque lanthanides (${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$), nous observons deux premières sphères de coordination des molécules d'eau bien définies (Figs. B.3 et B.4). Notons que, dans la mesure où la hauteur du premier pic des FDR Ln- O_h est importante par rapport à celles des autres pics, nous ne voyons pas ou très peu les autres pics de ces FDR.

Commençons par les résultats obtenus pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$. Nous observons deux stœchiométries en première sphère de coordination :

- $\text{La}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_{4,46}$, où la valeur 4,46 représente une valeur moyenne de configurations avec 4 molécules (53,7 %) et 5 molécules d'eau (46,3 %),
- $\text{La}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{2,69}^-$, où la valeur 2,69 représente une valeur moyenne de configurations avec 2 molécules (38,8 %), 3 molécules d'eau (53,2 %) et 4 molécules d'eau (8 %).

Il apparaît ainsi que, dans le cas où 3 OH^- sont première sphère de coordination, deux stœchiométries soient presque aussi stables l'une que l'autre avec, tout de même, une légère préférence pour celle à 4 molécules d'eau. Dans le cas où 4 OH^- sont présents dans la première sphère de coordination de ${}_{57}\text{La}^{3+}$, une seule stœchiométrie semble être privilégiée, la stœchiométrie avec 3 molécules d'eau. Notons que ces deux stœchiométries ($\text{La}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_4$ et $\text{La}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_3^-$) possèdent le même nombre de ligands (7) et qu'elle semblent être inversées l'une par rapport à l'autre (Fig. B.5). Aucun échange d'ions OH^- n'a été observé entre la première et le deuxième sphère de coordination. Par contre, nous avons observé beaucoup d'échanges de molécules d'eau entre ces deux sphères. En effet, nous calculons un TMR de molécules d'eau de 80 ps dans le cas de la stœchiométrie à 3

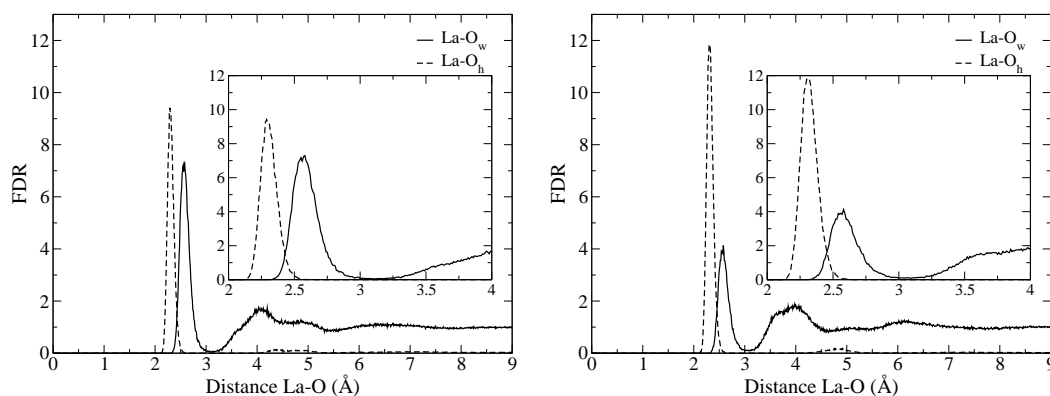


FIG. B.3 – Fonctions de distribution radiale La-O_h et La-O_w obtenues par CLMD pour le système $\text{La(OH)}_9^{6-}(\text{H}_2\text{O})_{201,6}\text{Na}^+$, avec 3 OH^- (gauche) et 4 OH^- (droite) en première sphère de coordination.

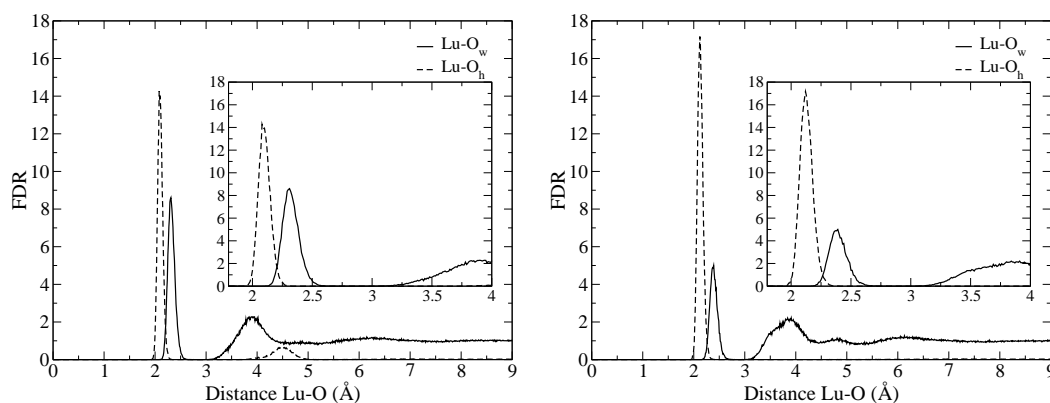


FIG. B.4 – Fonctions de distribution radiale Lu-O_h et Lu-O_w obtenues par CLMD pour le système $\text{Lu(OH)}_9^{6-}(\text{H}_2\text{O})_{201,6}\text{Na}^+$, avec 3 OH^- (gauche) et 4 OH^- (droite) en première sphère de coordination.

OH^- , et 49 ps dans l'autre cas. Ces valeurs ne sont pas à prendre au sens strict puisque, comme nous l'avons précisé précédemment, la dynamique des molécules d'eau en présence d'ions OH^- ne peut être traitée de façon classique en raison des échanges de protons.

En ce qui concerne la complexation de ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ par ions OH^- , nous observons également deux stœchiométries en première sphère de coordination (Fig. B.6) :

- $\text{Lu(OH)}_3(\text{H}_2\text{O})_3$,
- $\text{Lu(OH)}_4(\text{H}_2\text{O})_2$.

Dans ces deux configurations, contrairement au cas de ${}_{57}\text{La}^{3+}$, nous n'observons aucun

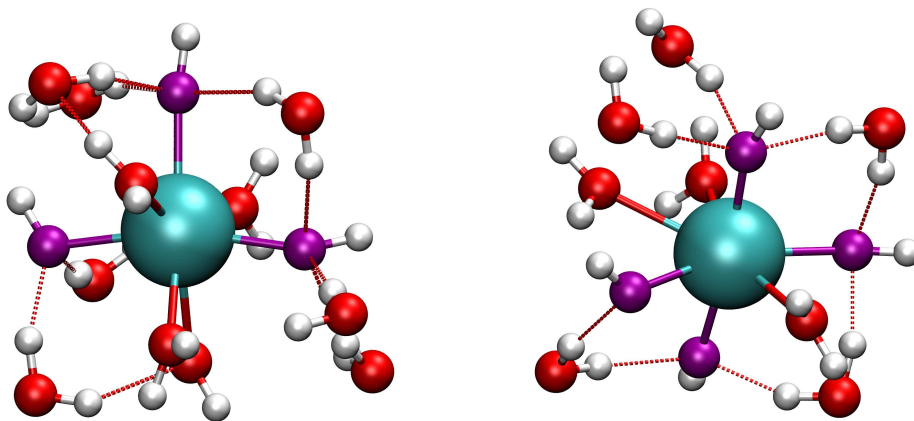


FIG. B.5 – Snapshots des premières sphères de coordination de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ issus des simulations de CLMD, avec 3 OH^- (gauche) et 4 OH^- (droite) en première sphère de coordination.

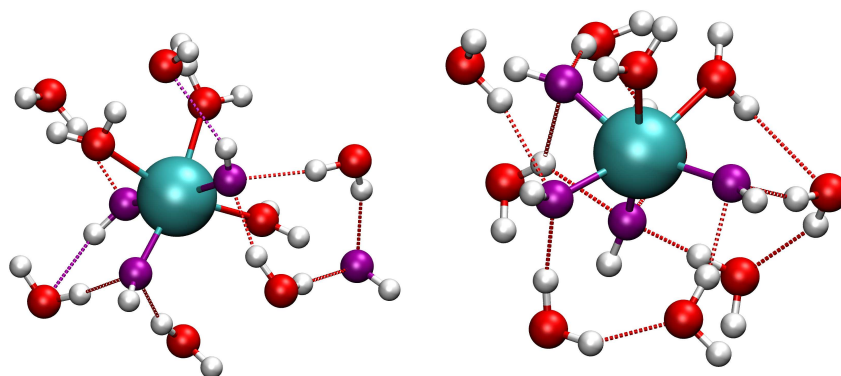


FIG. B.6 – Snapshots des premières sphères de coordination de ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ issus des simulations de CLMD, avec 3 OH^- (gauche) et 4 OH^- (droite) en première sphère de coordination.

échange de molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination. Les valeurs 2 et 3 ne représentent donc pas des valeurs moyennes de différentes configurations. Comme dans le cas de ${}_{57}\text{La}^{3+}$, nous observons un nombre total de ligands de 6, dans une géométrie de type octaédrique. Notons, tout de même, que, comme nous nous y attendions, le nombre de coordination en première sphère diminue de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ (7) à ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ (6), bien que pour ces deux ions, les nombres d'ions OH^- soient les mêmes (3 ou 4).

En ce qui concerne la deuxième sphère de coordination, nous pouvons remarquer, pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, que le pic de la FDR Ln-O_w présente deux pics plus ou moins bien définis.

Cette décomposition du deuxième pic de la FDR montre que deux populations d'eau sont présentes dans cette sphère de coordination : les molécules hydratant les ions OH^- de la première sphère de coordination, et les molécules d'eau hydratant les molécules d'eau de la première sphère de coordination (ces molécules d'eau étant plus loin du lanthanide que les précédentes).

D'un point de vue purement dynamique, comme nous l'avons mentionné précédemment, la dynamique des molécules d'eau et des ions OH^- ne peut être correcte dans la mesure où les simulations de CLMD ne permettent pas d'observer la création ou la rupture des liaisons O-H. Cependant, nous pouvons tout de même remarquer que les molécules d'eau en première sphère de coordination de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ sont plus mobiles que celles en première sphère de ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$. En effet, nous observons un grand nombre d'échanges de molécules d'eau entre la première et la deuxième sphère de coordination pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$ (TMR de la première sphère de coordination de l'ordre de plusieurs dizaines de picosecondes), alors que pour ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, aucun échange n'a été observé. Il semblerait alors que la présence d'ions OH^- dans la solution favorise la stabilisation des complexes $\text{Lu}(\text{OH})_3(\text{H}_2\text{O})_3$ et $\text{Lu}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_2$. Notons, d'ailleurs, que ceci s'observe sur les FDR Ln- O_w (Figs. B.3 et B.4) entre les premières et les deuxièmes sphères de coordination : la fin de la première sphère de coordination est mieux définie pour ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ que pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$. Cette étude nous laisse alors penser que le TMR des molécules d'eau en première sphère de coordination, en présence d'ions OH^- , est plus grand pour ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ que pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$.

Conclusion

Cette étude nous a permis d'observer les propriétés structurales de lanthanides (${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$) en présence d'ions OH^- et de molécules d'eau. Cette étude a ainsi montré que la dynamique moléculaire classique permet d'explorer les différentes stœchiométries des complexes d'hydroxyde de lanthanide en solution aqueuse. Nous trouvons ainsi, pour ces deux ions, en première sphère de coordination, deux stœchiométries voisines avec 3 et 4

OH^- et un nombre de molécules d'eau qui diffère en fonction du nombre d'ions OH^- , ce nombre étant tout de même supérieur pour ${}_{57}\text{La}^{3+}$ que pour ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$. Nous avons également observé deux types de molécules d'eau : les molécules d'eau hydratant les ions OH^- et celles hydratant les autres molécules d'eau. Bien que la dynamique des molécules d'eau et des ions OH^- ne soit pas correctement décrite, du fait de la rigidité de notre modèle, nous observons tout de même des différences de mobilité des molécules d'eau entre ${}_{57}\text{La}^{3+}$ et ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$, sûrement due à la présence d'anions dans la solution : les molécules d'eau en présence de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ étant plus mobiles que celles en présence de ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$.

Annexe C

Etude de l'hydratation de La^{3+} par dynamique moléculaire Car-Parrinello

Introduction

L'hydratation de lanthanides Ln^{3+} a relativement peu été étudiée par dynamique moléculaire Car-Parrinello (CPMD) [20,216]. La dynamique CPMD a cet avantage, par rapport à la dynamique CLMD, de pouvoir, en principe, observer des ruptures/créations de liaisons. Un autre de ses avantages est qu'il n'est pas nécessaire de paramétrer une partie des interactions comme nous avons du le faire auparavant (Chaps. 4, 6 et Annexe B). L'inconvénient majeur de cette méthode est des pas de temps de simulation et des tailles de systèmes beaucoup plus petits que dans le cas de simulations de CLMD. Pour tester la méthode, nous nous limiterons à une étude d'hydratation.

C.1 Méthode

Les simulations de dynamique moléculaire Car-Parrinello ont été effectuées sur La^{3+} immergé dans une boîte de 64 molécules d'eau. Comme dans le cas des simulations de CLMD, la taille de la boîte a été choisie de telle sorte que nous reproduisons la densité de l'eau liquide. La structure électronique des électrons de valence a été décrite par la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) en utilisant la fonctionnelle BLYP [60,63]. L'énergie du *cutoff* est de 90 Ry, correspondant au meilleur compromis entre la conver-

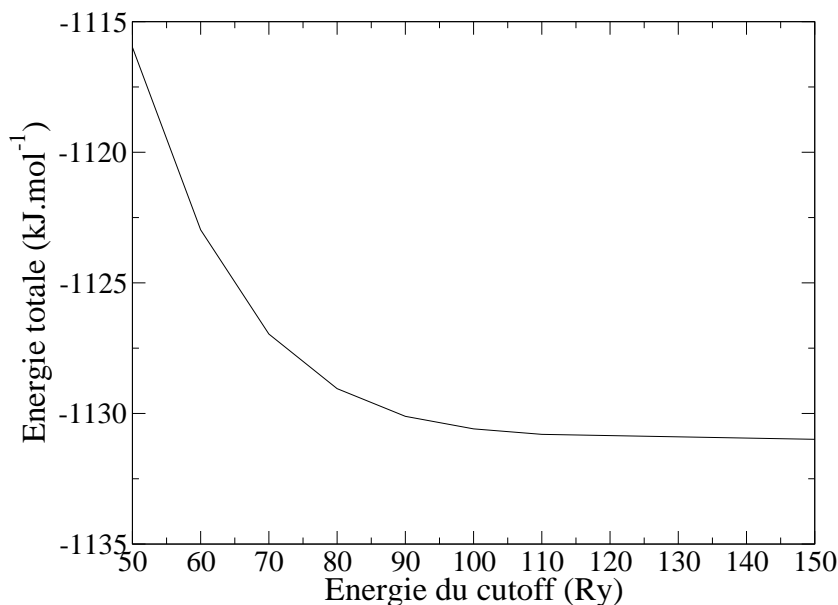


FIG. C.1 – Energie totale du système $\text{La}(\text{OH})_4(\text{H}_2\text{O})_{60}^-$ en fonction de l'énergie de *cutoff*. Notons que bien que le système soit différent de celui que nous avons étudié ($\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{64}^{3+}$), la même variation de l'énergie totale en fonction de l'énergie du *cutoff* est observée.

gence de l'énergie totale du système et le temps de simulation (Fig. C.1). Pour cette étude, des pseudopotentiels *medium soft norm-conserving* de type Trouillier-Martins ont été utilisés [150]. Les pseudopotentiels standards Trouillier-Martins de O et H ont été utilisés. Pour La, nous avons également utilisé un pseudopotentiel de type Trouillier-Martins. La configuration électronique de La^{3+} ($[\text{}_{36}\text{Kr}] 4d^{10} 5s^2 5p^6 4f^0 5d^0$) est traitée via un pseudopotentiel qui ne décrit que les électrons de valence. Ce pseudopotentiel considère les 8 électrons contenus dans les orbitales atomiques $5s^2 5p^6$ comme électrons de valence. Notons que nous considérons aussi les orbitales atomiques vides, $4f 5d$, comme orbitales de valence. Les autres électrons sont les électrons de cœur. Les rayons de coupure (en u.a.) sont 1,36, 1,54, 2,03 et 1,50 pour les orbitales s, p, d et f, respectivement.

Les simulations CPMD ont été effectuées dans l'ensemble *NVT*, contrairement aux simulations CLMD ¹. Notons que, bien que les ensembles thermodynamiques de simulation

¹Comme nous l'avons cité précédemment, une première étude dans l'ensemble *NVE* a été effectuée. En raison de problèmes d'équilibration en température, nous avons choisi d'effectuer les simulations dans l'ensemble *NVT*.

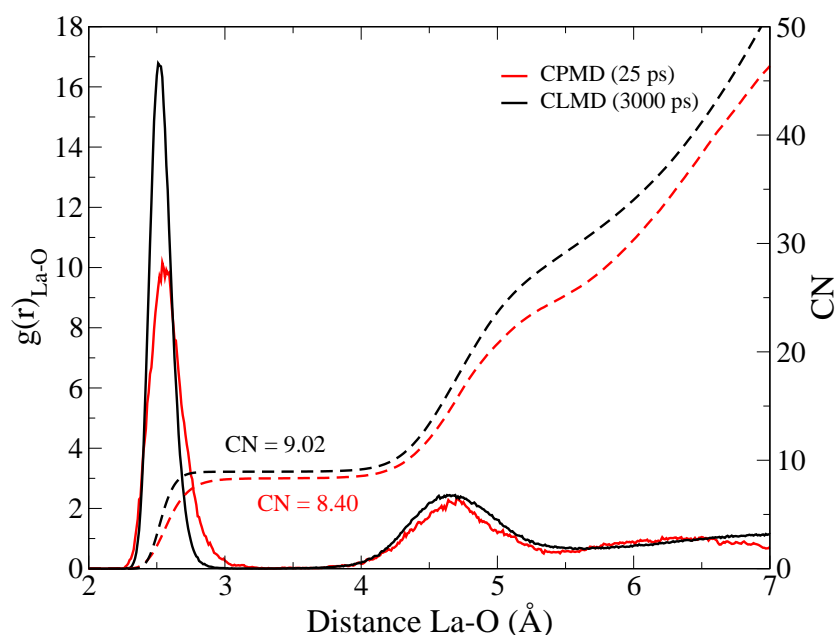


FIG. C.2 – Fonctions de distribution radiale La-O obtenues par simulations de dynamique moléculaire classique et par dynamique moléculaire Car-Parrinello (ligne) et nombres de coordination correspondants (pointillés).

soient différents, les grandeurs observées et calculées sont les mêmes [71, 72]. Nous avons effectué des simulations de 25 ps à 300 K avec une période d'équilibration de 2.1 ps. Un thermostat de type Nosé-Hoover [78, 79, 80, 81] a été utilisé pour contrôler la température. Un pas de temps de 5 u.a. ($\sim 0,121$ fs) et une masse fictive des électrons de 600 u.m.a. ont été utilisés.

C.2 Résultats

Les premières simulations permettent d'obtenir des résultats en accord avec ceux obtenus à partir des simulations de CLMD. En effet, la FDR La-O obtenues par CPMD présente deux pics clairement définis, correspondant chacun à une sphère de coordination et centrée à 2,56 Å et 4,70 Å (Fig. C.2). Bien que nous soyons partis d'une configuration initiale à 9 molécules d'eau en première sphère de coordination, nous calculons un nombre de coordination de 8,40, correspondant à une valeur moyenne comprise entre 9 (dans la géométrie TTP : 6+3) et 8 (dans la géométrie BTP : 6+2). En effet, nous observons le

TAB. C.1 – Propriétés structurales de l’hydratation de La^{3+} obtenues par CPMD.

^a Premier ($r_{\text{La-O}}^{(1)}$) et deuxième ($r_{\text{La-O}}^{(2)}$) pics de la FDR La-O (en Å).

^b Nombre de coordination de la première ($\text{CN}^{(1)}$) et de la deuxième ($\text{CN}^{(2)}$) sphère de coordination.

^c nos études.

| | $r_{\text{La-O}}^{(1)a}$ | $\text{CN}^{(1)b}$ | $r_{\text{La-O}}^{(2)a}$ | $\text{CN}^{(2)b}$ |
|-------------------|--------------------------|--------------------|--------------------------|--------------------|
| CLMD ^c | 2,52 | 9,02 | 4,65 | 18,8 |
| CPMD ^c | 2,56 | 8,40 | 4,70 | 16,2 |
| QM/MM [23] | - | 9-10 | - | 18-28 |
| CLMD [19] | 2,56 | 8,90 | 4,68 | 15,9 |
| CPMD [20] | 2,52 | 8,5 | - | - |
| EXAFS [3] | 2,54 | 9,20 | - | - |
| EXAFS [33] | 2,56 | 9(6+3) | 4,63 | 18 |
| EXAFS [34] | 2,545 | 9 | - | - |
| EXAFS [35] | 2,56 | 12 | - | - |
| DRX [30] | 2,57 | 8 | 4,7 | 13 |
| DRX [32] | 2,58 | 9,13 | 5 | - |
| DRX [182] | 2,48 | 8 | 4,7 | - |

départ d’une molécule d’eau de la première sphère de coordination après 9,9 ps de simulation. Notons d’ailleurs que, comme nous l’avons vu pour les simulations de CLMD (Chap. 4), cette molécule qui sort de la première sphère de coordination est une molécule d’eau du plan médian du prisme (de la géométrie TTP). La comparaison des FDR montre, comme nous l’avons remarqué précédemment (Chap. 4), que la distance La-O obtenue par CLMD en première sphère de coordination, est légèrement plus petite que celle obtenue par simulations CPMD et expérimentalement (Tab. C.1). Notons que nous observons, pour la première sphère de coordination, que le pic de la FDR obtenu par CPMD est asymétrique, alors que celui obtenu par CLMD est plutôt symétrique. En effet, pour les configurations à 9 molécules en première sphère de coordination obtenues par CPMD, nous calculons, en décomposant le premier pic de la FDR en deux gaussiennes, une distance de 2,55 Å correspondant aux 6 molécules d’eau du prisme, et 2,67 correspondant aux 3 molécules d’eau du triangle médian. Comme pour les simulations de CLMD, nous observons donc deux distances La-O pour la stoechiométrie à 9, mais du fait de la différence plus importante entre

ces deux valeurs (0,12 Å), le pic de la FDR apparaît plus asymétrique ². Nous observons également une différence de nombre de coordination en deuxième sphère d'hydratation (Fig. C.2) pouvant provenir de la différence de taille de boîte ou de la fonctionnelle de densité (BLYP) utilisée pour les simulations CPMD.

Conclusion

Les résultats de distances interatomiques obtenus par dynamique moléculaire Car-Parrinello, sur l'hydratation de La^{3+} dans l'eau liquide, sont en accord avec ceux obtenus par dynamique moléculaire classique. Ces résultats ($r_{\text{La-O}}^{(1)} = 2,56 \text{ \AA}$) sont également en très bon accord avec ceux publiés, obtenus théoriquement ou expérimentalement.

Cette étude est une étude préliminaire. En effet, elle a pour objectif final, de simuler le comportement de La^{3+} dans l'eau liquide en présence d'ions hydroxyde. Des simulations de CPMD de tels systèmes sont, d'ailleurs, en cours.

²Pour les simulations CLMD, nous avons calculé une distance de 2,50 Å (6 molécules d'eau du prisme) et une de 2,58 (3 molécules d'eau du triangle médian).

Liste des publications

Publications

1. M. Duvail, R. Spezia, P. Vitorge. « From $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ to $\text{Lu}^{3+}\text{-OH}_2$ Pair Interaction Potentials for Molecular Dynamics Simulations of Lanthanide(III) ions in Bulk Water. » **En préparation** (2007).
2. M. Duvail, R. Spezia, P. Vitorge. « A Dynamical Model to explain Hydration Behaviour trough Lanthanide Series. » **En préparation** (2007).
3. M. Duvail, R. Spezia, T. Cartailleur, P. Vitorge. « Temperature Dependency of Hydrated La^{3+} in Liquid Water by Molecular Dynamics Simulations. » *Chem. Phys. Lett.* **448**, 41 (2007).
4. M. Duvail, M. Souaille, R. Spezia, T. Cartailleur, P. Vitorge. « Pair Interaction Potentials with Explicit Polarization for Molecular Dynamics Simulations of La^{3+} in Bulk Water. » *J. Chem. Phys.* **127**, 034503 (2007).
5. R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge, T. Cartailleur, J. Tortajada, G. Chillemi, P. D'Angelo, M.-P. Gageot « A Coupled Car-Parrinello Molecular Dynamics and EXAFS Data Analysis Investigation of Aqueous Co^{2+} . » *J. Phys. Chem. A* **110**, 13081 (2006).

Communications

Communications orales

- 7^{ème} Journée Scientifique de la DANS – Ecole Normale Supérieure de Paris (France), 6 juin 2007.
- Atelier *Champs de Force pour la Biologie* – Evry (France), 14-16 Mai 2007.

Communications sous forme de posters

- *Conference on Computational Physics* – Bruxelles (Belgique), 5-8 Septembre 2007.
- *CCP5 Summer School : Methods in Molecular Simulation* – Cardiff (Royaume-Uni), 17-25 Juillet 2006.
- *6^{ème} Journée Scientifique de la DEN* – Chatenay-Malabry (France), 7 juin 2006.
- *5^{ème} Journée Scientifique de la DEN* – Ecole Polytechnique, Palaiseau (France), 23 juin 2005.

Bibliographie

- [1] L. Helm and A. E. Merbach. « Water exchange on metal ions : experiments and simulations ». *Coord. Chem. Rev* **187**, 151 (1999).
- [2] B. Johansson. « Structural and electronic relationships between the lanthanide and actinide elements ». *Hyperfine Interactions* **128**, 41 (2000).
- [3] P. Allen, J. J. Bucher, D. K. Shuh, N. M. Edelstein, and I. Craig. « Coordination Chemistry of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions in Dilute and Concentrated Chloride Solutions ». *Inorg. Chem.* **39**, 595 (2000).
- [4] T. Yang, S. Tsushima, and A. Susuki. « Quantum Mechanical and Molecular Dynamical Simulations on Thorium(IV) Hydrates in Aqueous Solution ». *J. Phys. Chem. A* **105**, 10439 (2001).
- [5] P. Lindqvist-Reis, R. Klenze, G. Schubert, and T. Fanghänel. « Hydration of Cm³⁺ in Aqueous Solution from 20 to 200°C. A Time-Resolved Laser Fluorescence Spectroscopy Study ». *J. Phys. Chem. B* **109**, 3077 (2005).
- [6] P. Lindqvist-Reis, C. Walther, R. Klenze, A. Eichhofer, and T. Fanghanel. « Large Ground-State and Excited-State Crystal Field Splitting of 8-fold-Coordinate Cm³⁺ in [Y(H₂O)₈]Cl₃·15-crown-5 ». *J. Phys. Chem. B* **110**, 5279 (2006).
- [7] P. Vitorge, V. Phrommavanh, B. Siboulet, D. You, T. Vercoouter, M. Descostes, C. J. Marsden, C. Beaucaire, and J.-P. Gaudet. « Estimating the Stabilities of Actinide Aqueous Species. Influence of Sulfoxy-Anions on Uranium(IV) Geochemistry and Discussion of Pa(V) First Hydrolysis ». *Comptes Rendus Chimie* **submitted** (2007).

- [8] J. Hutter, A. Alavi, T. Deutsch, M. Bernasconi, S. Goedecker, D. Marx, M. Tuckerman, and M. Parrinello, *CPMD version 3.7.2* (IBM Research Division, IBM Corp and Max Planck Institute Stuttgart).
- [9] M. Born and R. Oppenheimer. « Zur quantentheorie der Molekeln ». *Annalen der Physik* **84**, 457 (1927).
- [10] D. A. Pearlman, D. A. Case, J. W. Caldwell, W. S. Ross, T. E. Cheatham III, D. M. Ferguson, G. L. Seibel, U. C. Singh, P. K. Weiner, and P. A. Kollman, AMBER 4.1. University of California, San Francisco (1995).
- [11] B. R. Brooks, R. E. Bruccoleri, B. D. Olafson, S. S. D. J. States, and M. Karplus. « CHARMM : A program for macromolecular energy, minimization, and dynamics calculations ». *J. Comput. Chem.* **4**, 187 (1983).
- [12] E. Lindahl, B. Hess, and D. van der Spoel. « GROMACS 3.0 : a package for molecular simulation and trajectory analysis ». *J. Mol. Mod.* **7**, 306 (2001).
- [13] W. Smith and T. R. Forester. « DL-POLY 2.0 : A general-purpose parallel molecular dynamics simulation package ». *J. Mol. Graphics* **14**, 136 (1996).
- [14] M. Souaille, D. Borgis, and M.-P. Gaigeot, MDVRY : Molecular Dynamics Program Developed at the University of Evry (2006).
- [15] T. Kowall, F. Foglia, L. Helm, and A. E. Merbach. « Molecular Dynamics Simulations Study of Lanthanides Ions Ln^{3+} in Aqueous Solutions Including Water Polarization. Change in Coordination Number from 9 to 8 along the Series. ». *J. Am. Chem. Soc.* **117**, 3790 (1995).
- [16] H.-S. Kim. « Solvent effect on La^{3+} to Nd^{3+} ion mutation : a Monte Carlo simulation study ». *Chem. Phys. Lett.* **330**, 570 (2000).
- [17] F. M. Floris and A. Tani. « A study of aqueous solutions of lanthanide ions by molecular dynamics simulation with ab initio effective pair potentials ». *J. Chem. Phys.* **115**, 4750 (2001).

- [18] A. Chaumont and G. Wipff. « Solvation of Uranyl(II) and Europium(III) Cations and Their Chloro Complexes in a Room-Temperature Ionic Liquid. A Theoretical Study of the Effect of Solvent "Humidity" ». *Inorg. Chem.* **43**, 5891 (2004).
- [19] C. Clavaguéra, R. Pollet, J. M. Soudan, V. Brenner, and J. P. Dognon. « Molecular Dynamics Study of the Hydration of Lanthanum(III) and Europium(III) Including Many-Body Effects ». *J. Phys. Chem. B* **109**, 7614 (2005).
- [20] T. Ikeda, M. Hirata, and T. Kimura. « Hydration structure of Y^{3+} and La^{3+} compared : An application of metadynamics ». *J. Chem. Phys.* **122**, 244507 (2005).
- [21] C. Clavaguéra, F. Calvo, and J.-P. Dognon. « Theoretical study of the hydrated Gd^{3+} ion : Structure, dynamics, and charge transfer ». *J. Chem. Phys.* **124**, 074505 (2006).
- [22] A. Ruas, P. Guilbaud, C. Auwer, C. Moulin, J.-P. Simonin, P. Turq, and P. Moisy. « Experimental and Molecular Dynamics Studies of Dysprosium(III) Salt Solutions for a Better Representation of the Microscopic Features Used within the Binding Mean Spherical Approximation Theory ». *J. Phys. Chem. A* **110**, 11770 (2006).
- [23] B. M. Rode and T. S. Hofer. « How to access structure and dynamics of solutions : The capabilities of computational methods (Special Topic Article) ». *Pure & Appl. Chem.* **78**, 525 (2006).
- [24] L. Helm and A. E. Merbach. « Inorganic and Bioinorganic Solvent Exchange Mechanisms ». *Chem. Rev.* **105**, 1923 (2005).
- [25] L. Helm and A. E. Merbach. « Applications of advanced experimental techniques : high pressure NMR and computer simulations ». *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* pp. 633–641 (2002).
- [26] G. Laurency and A. E. Merbach. « The Reaction Volume for the Equilibrium between the Lanthanide(III) Ennea- and Octaqua Ions as a Diagnostic Aid for their Water-Exchange Mechanisms. ». *Helv. Chim. Acta* **71**, 1971 (1988).

- [27] C. Cossy, L. Helm, and A. E. Merbach. « Oxygen-17 nuclear magnetic resonance kinetic study of water exchange on the lanthanide(III) aqua ions ». *Inorg. Chem.* **27**, 1973 (1988).
- [28] C. Cossy and A. E. Merbach. « Recent developments in solvation and dynamics of the lanthanide(III) ions ». *Pure & Appl. Chem.* **60**, 1785 (1988).
- [29] P. Caravan and A. E. Merbach. « An extreme water exchange rate : the europium(II) aqua ion ». *Chem. Commun.* **22**, 2147 (1997).
- [30] G. Johansson and H. Wakita. « X-ray Investigation of the Coordination and Complex Formation of Lanthanoid Ions in Aqueous Perchlorate and Selenate Solutions ». *Inorg. Chem.* **24**, 3047 (1985).
- [31] A. Habenschuss and F. H. Spedding. « The coordination (hydration) of rare earth ions in aqueous chloride solutions from x-ray diffraction. I. TbCl₃, DyCl₃, ErCl₃, TmCl₃ and LuCl₃ ». *J. Chem. Phys.* **70**, 2797 (1979).
- [32] A. Habenschuss and F. H. Spedding. « The coordination (hydration) of rare earth ions in aqueous chloride solutions from x-ray diffraction. II. LaCl₃, PrCl₃, and NdCl₃ ». *J. Chem. Phys.* **70**, 3758 (1979).
- [33] J. Näslund, P. Lindqvist-Reis, I. Persson, and M. Sandström. « Steric Effects Control the Structure of the Solvated Lanthanum(III) Ion in Aqueous, Dimethyl Sulfoxide, and *N,N'*-Dimethylpropyleneurea Solution. An EXAFS and Large-Angle X-ray Scattering Study ». *Inorg. Chem.* **39**, 4006 (2000).
- [34] S.-I. Ishiguro, Y. Umebayashi, K. Kato, R. Takahashi, and K. Ozutsumi. « Strong and weak solvation steric effects on lanthanoid(III) ions in *N,N*-dimethylformamide-*N,N*-dimethylacetamide mixtures ». *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **94**, 3607 (1998).
- [35] J. A. Solera, J. Garcia, and M. G. Proietti. « Multielectron excitations at the L edges in rare-earth ionic aqueous solutions ». *Phys. Rev. B* **51**, 2678 (1995).
- [36] G. R. Choppin and W. F. Strazik. « Complexes of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. I. Outer-Sphere Ion Pairs ». *Inorg. Chem.* **4**, 1250 (1965).

- [37] G. R. Choppin and A. J. Graffeo. « Complexes of Trivalent Lanthanide and Actinide Ions. II. Inner-Sphere Complexes ». *Inorg. Chem.* **4**, 1254 (1965).
- [38] S. L. Bertha and G. R. Choppin. « Hydration thermodynamics of the lanthanide ions ». *Inorg. Chem.* **8**, 613 (1969).
- [39] L. Helm, F. Foglia, T. Kowall, and A. E. Merbach. « Structure and dynamics of lanthanide ions and lanthanide complexes in solution ». *J. Phys. : Condens. Matter* **6**, A132 (1994).
- [40] T. Kowall, F. Foglia, L. Helm, and A. E. Merbach. « Molecular Dynamics Simulations Study of Lanthanides Ions Ln^{3+} in Aqueous Solutions. Analysis of the Structure of the First Hydration Shell and of the Origin of Symmetry Fluctuations ». *J. Phys. Chem.* **99**, 13078 (1995).
- [41] U. Cosentino, G. Moro, D. Pitea, L. Calabi, and A. Maiocchi. « Ab initio effective core potential calculations on lanthanide complexes : basis sets and electron correlation effects in the study of $[\text{Gd}(\text{H}_2\text{O})_9]^{3+}$ ». *J. Mol. Struct. (Theochem)* **392**, 75 (1997).
- [42] S. Chaussedent, A. Monteil, M. Ferrari, and L. D. Longo. « Molecular dynamics study of Eu^{3+} in an aqueous solution : luminescence spectrum from simulated environments ». *Phil. Mag. B* **77**, 681 (1998).
- [43] T. Yaita, H. Narita, S. Suzuki, S. Tachimori, H. Motohashi, and H. Shiwaku. « Structural study of lanthanides(III) in aqueous nitrate and chloride solutions by EXAFS ». *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **239**, 371 (1999).
- [44] L. Tilkens, K. Randall, J. Sun, M. T. Berry, and P. S. May. « Spectroscopic Evidence for Equilibrium between Eight- and Nine-Coordinate $\text{Eu}^{3+}(\text{aq})$ Species in 0.1 M $\text{EuCl}_3(\text{aq})$ ». *J. Phys. Chem. A* **108**, 6624 (2004).
- [45] S. R. Hughes, T.-N. Nguyen, J. A. Capobianco, and G. H. Peslherbe. « A theoretical study of trivalent lanthanide ion microsolvation in water clusters from first principles ». *Int. J. Mass Spectrum* **241**, 283 (2005).

- [46] R. Spezia, M. Duvail, P. Vitorge, T. Cartailleur, J. Tortajada, G. Chillemi, P. D'Angelo, and M. P. Gaigeot. « A Coupled Car-Parrinello Molecular Dynamics and EXAFS Data Analysis Investigation of Aqueous Co^{2+} . ». *J. Phys. Chem. A* **110**, 13081 (2006).
- [47] M. Duvail, M. Souaille, R. Spezia, T. Cartailleur, and P. Vitorge. « Pair interaction potentials with explicit polarization for molecular dynamics simulations of La^{3+} in bulk water ». *J. Chem. Phys.* **127**, 034503 (2007).
- [48] M. Duvail, R. Spezia, T. Cartailleur, and P. Vitorge. « Temperature Dependence of Hydrated La^{3+} Properties in Liquid Water, a Molecular Dynamics Simulations Study ». *Chem. Phys. Lett.* **448**, 41 (2007).
- [49] M. Duvail, R. Spezia, and P. Vitorge. « A Dynamical Model to explain Hydration Behaviour through Lanthanide Series ». *Chem. Phys. Chem.* **submitted** (2007).
- [50] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, V. G. Zakrzewski, J. A. Montgomery Jr., R. E. Stratmann, J. C. Burant, S. Dapprich, J. M. Millam, A. D. Daniels, K. N. Kudin, M. C. Strain, O. Farkas, J. Tomasi, V. Barone, M. Cossi, R. Cammi, B. Mennucci, C. Pomelli, C. Adamo, S. Clifford, J. Ochterski, G. A. Petersson, P. Y. Ayala, Q. Cui, K. Morokuma, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. Cioslowski, J. V. Ortiz, A. G. Baboul, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. Gomperts, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, C. Gonzalez, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, J. L. Andres, C. Gonzalez, M. Head-Gordon, E. S. Replogle, and J. A. Pople, *Gaussian 98, Revision A.9* (Gaussian, Inc., Pittsburgh PA, 1998).
- [51] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, J. A. Montgomery Jr., T. Vreven, K. N. Kudin, J. C. Burant, J. M. Millam, S. S. Iyengar, J. Tomasi, V. Barone, B. Mennucci, M. Cossi, G. Scalmani, N. Rega, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa,

- M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, M. Klene, X. Li, J. E. Knox, H. P. Hratchian, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, P. Y. Ayala, K. Morokuma, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, V. G. Zakrzewski, S. Dapprich, A. D. Daniels, M. C. Strain, O. Farkas, D. K. Malick, A. D. Rabuck, K. Raghavachari, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, Q. Cui, A. G. Baboul, S. Clifford, J. Cioslowski, B. B. Stefanov, G. Liu, A. Liashenko, P. Piskorz, I. Komaromi, R. L. Martin, D. J. Fox, T. Keith, M. A. Al-Laham, C. Y. Peng, A. Nanayakkara, M. Challacombe, P. M. W. Gill, B. Johnson, W. Chen, M. W. Wong, C. Gonzalez, and J. A. Pople, *Gaussian 03, Revision D.01* (Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2004).
- [52] B. Roos and E. P.-O. Widmark, eds., *European Summerschool in Quantum Chemistry Book I* (Lund University, 2000).
- [53] B. Roos and E. P.-O. Widmark, eds., *European Summerschool in Quantum Chemistry Book II* (Lund University, 2000).
- [54] R. G. Parr and W. Yang, *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules* (Oxford University Press, New York, 1989).
- [55] C. Møller and M. S. Plesset. « Note on an Approximation Treatment for Many-Electron Systems ». *Phys. Rev.* **46**, 618 (1934).
- [56] F. Coester and H. Kümmel. « Short-range correlations in nuclear wave functions ». *Nucl. Phys.* **17**, 477 (1960).
- [57] P. Hohenberg and W. Kohn. « Inhomogeneous Electron Gas ». *Phys. Rev.* **136**, B864 (1964).
- [58] W. Kohn and L. J. Sham. « Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects ». *Phys. Rev.* **140**, A1133 (1965).
- [59] J. R. Smith. « Beyond the Local-Density Approximation : Surface Properties of (110) W ». *Phys. Rev. Lett.* **25**, 1023 (1970).

- [60] A. D. Becke. « Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior ». *Phys. Rev. A* **38**, 3098 (1988).
- [61] J. P. Perdew and Y. Wang. « Accurate and simple analytic representation of the electron-gas correlation energy ». *Phys. Rev. B* **45**, 13244 (1992).
- [62] J. P. Perdew. « Density-functional approximation for the correlation energy of the inhomogeneous electron gas ». *Phys. Rev. B* **33**, 8822 (1986).
- [63] C. Lee, W. Yang, and R. G. Parr. « Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density ». *Phys. Rev. B* **37**, 785 (1988).
- [64] A. D. Becke. « Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange ». *J. Chem. Phys.* **98**, 5648 (1993).
- [65] P. C. Hariharan and J. A. Pople. « The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies ». *Theoret. Chim. Acta* **28**, 213 (1973).
- [66] P. J. Hay and W. R. Wadt. « *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for the transition metal atoms Sc to Hg ». *J. Chem. Phys.* **82**, 270 (1985).
- [67] W. R. Wadt and P. J. Hay. « *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for main group elements Na to Bi ». *J. Chem. Phys.* **82**, 284 (1985).
- [68] P. J. Hay and W. R. Wadt. « *Ab initio* effective core potentials for molecular calculations. Potentials for K to Au including the outermost core orbitals ». *J. Chem. Phys.* **82**, 299 (1985).
- [69] X. Cao and M. Dolg. « Valence basis sets for relativistic energy-consistent small-core lanthanide pseudopotentials ». *J. Chem. Phys.* **115**, 7348 (2001).
- [70] C. Clavaguera, J.-P. Dognon, and P. Pyykko. « Calculated lanthanide contractions for molecular trihalides and fully hydrated ions : The contributions from relativity and 4f-shell hybridization ». *Chem. Phys. Lett.* **429**, 8 (2006).

- [71] D. Frenkel and B. Smit, *Understanding Molecular Simulation* (Academic Press, 1996).
- [72] M. P. Allen and D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids* (Oxford Science Publications : Oxford (UK), 1989).
- [73] D. Marx and J. Hutter, *Ab initio molecular dynamics : theory and implementation, in Modern methods and algorithms of quantum chemistry*, vol. 1 (Grotendorst, J. (Ed.), John von Meumann Institute for Computing, Julich, NIC Series, 2000).
- [74] L. Verlet. « Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules ». *Phys. Rev.* **159**, 98 (1967).
- [75] L. Verlet. « Computer "Experiments" on Classical Fluids. II. Equilibrium Correlation Functions ». *Phys. Rev.* **165**, 201 (1968).
- [76] H. C. Andersen. « Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature ». *J. Chem. Phys.* **72**, 2384 (1980).
- [77] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren, A. Di Nola, and J. R. Haak. « Molecular dynamics with coupling to an external bath ». *J. Chem. Phys.* **81**, 3684 (1984).
- [78] S. Nosé. « A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble ». *Mol. Phys.* **52**, 255 (1984).
- [79] S. Nosé. « A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods ». *J. Chem. Phys.* **81**, 511 (1984).
- [80] W. G. Hoover. « Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions ». *Phys. Rev. A* **31**, 1695 (1985).
- [81] W. G. Hoover. « Constant-pressure equations of motion ». *Phys. Rev. A* **34**, 2499 (1986).
- [82] J.-P. Ryckaert, G. Ciccotti, and H. J. C. Berendsen. « Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes ». *J. Comput. Phys.* **23**, 327 (1977).

- [83] B. T. Thole. « Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction ». *Chem. Phys.* **59**, 341 (1981).
- [84] P. van Duijnen and M. Swart. « Molecular and Atomic Polarizabilities : Thole's Model Revisited ». *J. Phys. Chem. A* **102**, 2399 (1998).
- [85] R. Car and M. Parrinello. « Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory ». *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985).
- [86] M. Sprik. « Computer simulation of the dynamics of induced polarization fluctuations in water ». *J. Phys. Chem.* **95**, 2283 (1991).
- [87] J. E. Lennard-Jones. « On the Determination of Molecular Fields. II. From the Equation of State of a Gas ». *Proc. Roy. Soc.* **106 A**, 463 (1924).
- [88] R. A. Buckingham. « The Classical Equation of State of Gaseous Helium, Neon and Argon ». *Proc. Roy. Soc.* **168 A**, 264 (1938).
- [89] F. G. Fumi and M. P. Tosi. « Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-Type alkali-I ». *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 31 (1964).
- [90] M. P. Tosi and F. G. Fumi. « Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-Type alkali-II ». *J. Phys. Chem. Solids* **25**, 45 (1964).
- [91] P. P. Ewald. « Calculation of Optic and Electrostatic Lattice Potential ». *Ann. Phys.* **64**, 253 (1921).
- [92] G. Hummer, L. Pratt, and A. Garcia. « Free Energy of Ionic Hydration ». *J. Phys. Chem.* **100**, 1206 (1996).
- [93] S. Bogusz, T. E. C. III, and B. R. Brooks. « Removal of pressure and free energy artifacts in charged periodic systems via net charge corrections to the Ewald potential ». *J. Chem. Phys.* **108**, 7070 (1998).
- [94] T. Matthey, Plain Ewald and PME (2005).
- [95] P. Ehrenfest. « Bemerkung über die angenäherte Gültigkeit der klassischen Mechanik innerhalb der Quantenmechanik ». *Z. Phys. A* **45**, 455 (1927).

- [96] R. W. Impey, P. A. Madden, and I. R. McDonald. « Hydration and Mobility of Ions in Solution ». *J. Chem. Phys.* **87** (1983).
- [97] T. S. Hofer, H. T. Tran, C. F. Schwenk, and B. M. Rode. « Characterization of dynamics and reactivities of solvated ions by ab initio simulations ». *J. Comput. Chem.* **25**, 211 (2004).
- [98] H. Ohtaki and T. Radnai. « Structure and Dynamics of Hydrated Ions ». *Chem. Rev.* **93**, 1157 (1993).
- [99] Y. Marcus. « Ionic radii in aqueous solutions ». *Chem. Rev.* **88**, 1475 (1988).
- [100] G. Johansson. « Structures of complexes in solution derived from X-ray diffraction measurements ». *Adv. Inorg. Chem.* **39**, 159 (1992).
- [101] F. P. Rotzinger. « Treatment of Substitution and Rearrangement Mechanisms of Transition Metal Complexes with Quantum Chemical Methods ». *Chem. Rev.* **105**, 2003 (2005).
- [102] P. D'Angelo, A. Di Nola, A. Filipponi, N. V. Pavel, and D. Roccatano. « An extended x-ray absorption fine structure study of aqueous solutions by employing molecular dynamics simulations ». *J. Chem. Phys.* **100**, 985 (1994).
- [103] D. Roccatano, H. J. C. Berendsen, and P. D'Angelo. « Assessment of the validity of intermolecular potential models used in molecular dynamics simulations by extended x-ray absorption fine structure spectroscopy : A case study of Sr^{2+} in methanol solution ». *J. Chem. Phys.* **108**, 9487 (1998).
- [104] V. Dubois, P. Archirel, and A. Boutin. « Monte Carlo Simulations of Ag^+ and Ag in Aqueous Solution. Redox Potential of the Ag^+/Ag Couple ». *J. Phys. Chem. B* **105**, 9363 (2001).
- [105] J. I. Yagüe, A. M. Mohammed, H. H. Loeffler, and B. M. Rode. « Classical and Mixed Quantum Mechanical/Molecular Mechanical Simulation of Hydrated Manganese Ion ». *J. Phys. Chem. A* **105**, 7646 (2001).

- [106] R. Rey and J. T. Hynes. « Hydration Shell Exchange Kinetics : An MD Study for $\text{Na}^+(\text{aq})$ ». *J. Phys. Chem.* **100**, 5611 (1996).
- [107] G. Ferlat, A. San Miguel, J. F. Jal, J. C. Soetsen, P. A. Bopp, I. Daniel, S. Guillot, J. L. Hazemann, and R. Argoud. « Hydration of the bromine ion in a supercritical 1 :1 aqueous electrolyte ». *Phys. Rev. B* **63**, 134202 (2001).
- [108] D. Spångberg, R. Rey, J. T. Hynes, and K. Hermansson. « Rate and Mechanisms for Water Exchange around $\text{Li}^+(\text{aq})$ from MD Simulations ». *J. Phys. Chem. B* **107**, 4470 (2003).
- [109] A. Filipponi, P. D'Angelo, N. V. Pavel, and A. Di Cicco. « Triplet correlations in the hydration shell of aquaions ». *Chem. Phys. Lett.* **225**, 150 (1994).
- [110] P. D'Angelo and N. V. Pavel. « Evidence of three-body correlation functions in Rb^+ and Sr^{2+} acetonitrile solutions ». *J. Chem. Phys.* **111**, 5107 (1999).
- [111] L. Campbell, J. J. Rehr, G. K. Schenter, M. I. McCarthy, and D. Dixon. « XAFS Debye-Waller factors in aqueous Cr^{3+} from molecular dynamics ». *J. Synchrotron. Rad.* **6**, 310 (1999).
- [112] P. D'Angelo, V. Barone, G. Chillemi, N. Sanna, W. Meyer-Klaucke, and N. Pavel. « Hydrogen and Higher Shell Contributions in Zn^{2+} , Ni^{2+} , and Co^{2+} Aqueous Solutions : An X-ray Absorption Fine Structure and Molecular Dynamics Study ». *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1958 (2002).
- [113] P. D'Angelo, G. Chillemi, V. Barone, G. Mancini, N. Sanna, and I. Persson. « Experimental Evidence for a Variable First Coordination Shell of the Cadmium(II) Ion in Aqueous, Dimethyl Sulfoxide, and *N,N*'-Dimethylpropyleneurea Solution ». *J. Phys. Chem. B* **109**, 9178 (2005).
- [114] G. Ferlat, J. Soetens, A. San Miguel, and P. A. Bopp. « Combining extended x-ray absorption fine structure with numerical simulations for disordered systems ». *J. Phys. : Condens. Matter* **17**, S145 (2005).

- [115] G. Chillemi, P. D'Angelo, N. Pavel, N. Sanna, and V. Barone. « 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^{2+} , Ni^{2+} , and Co^{2+} in Aqueous Solutions ». *J. Am. Chem. Soc.* **124**, 1968 (2002).
- [116] A. Filipponi, A. Di Cicco, and C. R. Natoli. « X-ray-absorption spectroscopy and n-body distribution functions in condensed matter. I. Theory ». *Phys. Rev. B* **52**, 15122 (1995).
- [117] F. A. Cotton and G. Wilkinson, *Advanced Inorganic Chemistry* (John Wiley and Sons, Inc. : New York, 1980).
- [118] C. Amovilli, V. Barone, R. Cammi, E. Cancès, M. Cossi, B. Mennucci, C. S. Pomelli, and J. Tomasi. « Recent advances in the description of solvent effects with the polarizable continuum model ». *Adv. Quantum Chem.* **32**, 227 (1998).
- [119] G. Chillemi, V. Barone, P. D'Angelo, G. Mancini, I. Persson, and N. Sanna. « Computational Evidence for a Variable First Shell Coordination of the Cadmium(II) Ion in Aqueous Solution ». *J. Phys. Chem. B* **109**, 9186 (2005).
- [120] P. D'Angelo, O. Roscioni, G. Chillemi, S. Della Longa, and M. Benfatto. « Detection of Second Hydration Shells in Ionic Solutions by XANES : Computed Spectra for Ni^{2+} in Water Based on Molecular Dynamics ». *J. Am. Chem. Soc.* **128**, 1853 (2006).
- [121] I. Frank, M. Parrinello, and A. Klamt. « Insight into Chemical Reactions from First-Principles Simulations : The Mechanism of the Gas-Phase Reaction of OH Radicals with Ketones ». *J. Phys. Chem. A* **102**, 3614 (1998).
- [122] R. Spezia, G. Tournois, J. Tortajada, T. Cartailleur, and M.-P. Gaigeot. « Toward a DFT-based molecular dynamics description of Co(II) binding in sulfur-rich peptides ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **8**, 2040 (2006).
- [123] D. C. Marinica, G. Gregoire, C. Desfrancois, J. P. Schermann, D. Borgis, and M. Gaigeot. « *Ab Initio* Molecular Dynamics of Protonated Dialanine and Comparison

- to Infrared Multiphoton Dissociation Experiments ». *J. Phys. Chem. A* **110**, 8802 (2006).
- [124] M. Sprik, J. Hutter, and M. Parrinello. « *Ab initio* molecular dynamics simulation of liquid water : Comparison of three gradient-corrected density functionals ». *J. Chem. Phys.* **105**, 1142 (1996).
- [125] P. L. Silvestrelli and M. Parrinello. « Structural, electronic, and bonding properties of liquid water from first principles ». *J. Chem. Phys.* **111**, 3572 (1999).
- [126] J. W. Handgraaf, E. J. Meijer, and M.-P. Gaigeot. « Density-functional theory-based molecular simulation study of liquid methanol ». *J. Chem. Phys.* **121**, 10111 (2004).
- [127] L. Rosso and M. E. Tuckerman. « Direct evidence of an anomalous charge transport mechanism in ammonium perchlorate crystal in an ammonia-rich atmosphere from first-principles molecular dynamics ». *Solid State Ionics* **161**, 219 (2003).
- [128] V. Meregalli and M. Parrinello. « An anomalous alloy : Y_xSi_{1-x} ». *Solid State Commun.* **117**, 441 (2001).
- [129] A. P. Lyubartsev, K. Laasonen, and A. Laaksonen. « Hydration of Li^+ ion. An *ab initio* molecular dynamics simulation ». *J. Chem. Phys.* **114**, 3120 (2001).
- [130] D. Marx, M. Sprik, and M. Parrinello. « *Ab initio* molecular dynamics of ion solvation. The case of Be^{2+} in water ». *Chem. Phys. Lett.* **273**, 360 (1997).
- [131] L. Ramanianah, M. Bernasconi, and M. Parrinello. « Density-functional study of hydration of sodium in water clusters ». *J. Chem. Phys.* **109**, 6839 (1998).
- [132] R. Vuilleumier and M. Sprik. « Electronic properties of hard and soft ions in solution : Aqueous Na^+ and Ag^+ compared ». *J. Chem. Phys.* **115**, 3454 (2001).
- [133] J. A. White, E. Schwegler, G. Galli, and F. Gygi. « The solvation of Na^+ in water : First-principles simulations ». *J. Chem. Phys.* **113**, 4668 (2000).
- [134] F. C. Lightstone, E. Schwegler, R. Q. Hood, F. Gygi, and G. Galli. « A first principles molecular dynamics simulation of the hydrated magnesium ion ». *Chem. Phys. Lett.* **343**, 549 (2001).

- [135] M. I. Lubin, E. J. Bylaska, and J. H. Weare. « Ab initio molecular dynamics simulations of aluminum ion solvation in water clusters ». *Chem. Phys. Lett.* **322**, 447 (2000).
- [136] L. Ramaniah, M. Bernasconi, and M. Parrinello. « *Ab initio* molecular-dynamics simulation of K^+ solvation in water ». *J. Chem. Phys.* **111**, 1587 (1999).
- [137] I. Bakó, J. Hutter, and G. Pálincás. « Car-Parrinello molecular dynamics simulation of the hydrated calcium ion ». *J. Chem. Phys.* **117**, 9838 (2002).
- [138] B. Ensing and E. J. Baerends. « Reaction Path Sampling of the Reaction between Iron(II) and Hydrogen Peroxide in Aqueous Solution ». *J. Phys. Chem. A* **106**, 7902 (2002).
- [139] B. Ensing, F. Buda, P. E. Blöch, and E. J. Baerends. « A Car-Parrinello study of the formation of oxidizing intermediates from Fenton's reagent in aqueous solution ». *Phys. Chem. Chem. Phys.* **4**, 3619 (2002).
- [140] A. Pasquarello, I. Petri, P. S. Salomon, O. Parisel, R. Car, E. Tóth, D. H. Powell, H. E. Fischer, L. Helm, and A. Merbach. « First Solvation Shell of the Cu(II) Aqua Ion : Evidence for Fivefold Coordination ». *Science* **291**, 856 (2001).
- [141] S. Amira, D. Spangberg, V. Zelin, M. Probst, and K. Hermansson. « Car-Parrinello Molecular Dynamics Simulation of $Fe^{3+}(aq)$ ». *J. Phys. Chem. B* **109**, 14235 (2005).
- [142] O. V. Yazyev and L. Helm. « Hyperfine interactions in aqueous solution of Cr^{3+} : an *ab initio* molecular dynamics study ». *Theor. Chem. Acc.* **115**, 190 (2006).
- [143] M. Buhl, S. Grigoleit, H. Kabrede, and F. T. Mauschick. « Simulation of ^{59}Co NMR Chemical Shifts in Aqueous Solution ». *Chem. Eur. J.* **12**, 477 (2006).
- [144] S. Raugei and M. L. Klein. « An *ab initio* study of water molecules in the bromide ion solvation shell ». *J. Chem. Phys.* **116**, 196 (2002).
- [145] R. Spezia, C. Nicolas, A. Boutin, and R. Vuilleumier. « Molecular Dynamics Simulations of a Silver Atom in Water : Evidence for a Dipolar Excitonic State ». *Phys. Rev. Lett.* **91**, 208304 (2003).

- [146] M. Benfatto, C. R. Natoli, A. Bianconi, J. García, A. Marcelli, M. Fanfoni, and I. Davoli. « Multiple-scattering regime and higher-order correlations in x-ray-absorption spectra of liquid solutions ». *Phys. Rev. B* **34**, 5774 (1986).
- [147] G. Ferlat, A. San Miguel, H. Xu, A. Aouizerat, X. Blase, J. Zuniga, and V. Munoz-Sanjosed. « Semiconductor-metal transitions in liquid $\text{In}_{100-x}\text{Se}_x$ alloys : A concentration-induced transition ». *Phys. Rev. B* **69**, 155202 (2004).
- [148] R. Spezia, G. Tournois, T. Cartailier, J. Tortajada, and Y. Jeanvoine. « Co^{2+} Binding Cysteine and Selenocysteine : A DFT Study ». *J. Phys. Chem. A* **110**, 9727 (2006).
- [149] R. Armunanto, C. F. Schwenk, A. H. B. Setiaji, and B. M. Rode. « Classical and QM/MM molecular dynamics simulations of Co^{2+} in water ». *Chem. Phys. Lett.* **295**, 63 (2003).
- [150] N. Trouillier and J. L. Martins. « Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations ». *Phys. Rev. B* **43**, 1993 (1991).
- [151] C. Rovira, K. Kunc, J. Hutter, and M. Parrinello. « Structural and Electronic Properties of Co-corrole, Co-corrin, and Co-porphyrin ». *Inorg. Chem.* **40**, 11 (2001).
- [152] L. Kleinman and D. M. Bylander. « Efficacious Form for Model Pseudopotentials ». *Phys. Rev. Lett.* **48**, 1425 (1982).
- [153] S. G. Louie, S. Froyen, and M. L. Cohen. « Nonlinear ionic pseudopotentials in spin-density-functional calculations ». *Phys. Rev. B* **26**, 1738 (1982).
- [154] J. C. Grossman, E. Schwegler, E. W. Draeger, F. Gygi, and G. Galli. « Towards an assessment of the accuracy of density functional theory for first principles simulations of water ». *J. Chem. Phys.* **120**, 300 (2004).
- [155] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera, and T. P. Straatsma. « The Missing Term in Effective Pair Potentials ». *J. Phys. Chem.* **91**, 6269 (1987).
- [156] M. Cossi, N. Rega, G. Scalmani, and V. Barone. « Energies, structures, and electronic properties of molecules in solution with the C-PCM solvation model ». *J. Comput. Chem.* **24**, 669 (2003).

- [157] C. Hermes, E. Gilberg, and M. H. Koch. « A double-focusing exafs beam line, data acquisition and evaluation system for biological applications ». *Nucl. Instrum. Methods Phys. Res.* **222**, 207 (1984).
- [158] R. F. Pettifer and C. Hermes. *J. Phys. (Paris) Colloq* **47 C8**, 127 (1986).
- [159] R. F. Pettifer and C. Hermes. « Absolute energy calibration of X-ray radiation from synchrotron sources ». *J. Appl. Cryst.* **18**, 404 (1985).
- [160] L. Hedin and B. I. Lundqvist. « Explicit local exchange-correlation potentials ». *J. Phys. C : Solid State Phys.* **4**, 2064 (1971).
- [161] M. O. Krause and J. H. Oliver. « Natural widths of atomic $K\alpha$ and L levels, K alpha X-ray lines and several KLL Auger lines ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* **8**, 329 (1979).
- [162] A. Miheliuc, J. P. Gomilusek, A. Kodre, and I. Arucon. *HASYLAB Annual Report* p. 209 (2000).
- [163] T. K. Sham. « Application of X-ray absorption spectroscopy to the studies of structure and bonding of metal complexes in solution ». *Acc. Chem. Res.* **19**, 99 (1986).
- [164] T. Miyanaga, H. Sakane, and I. Watanabe. « EXAFS Debye-Waller Factor and Ligand Exchange Reaction of Hydrated Metal Complexes ». *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **68**, 819 (1995).
- [165] D. Laage and J. T. Hynes. « A Molecular Jump Mechanism of Water Reorientation ». *Science* **311**, 832 (2006).
- [166] A. Musinu, G. Peschina, G. Piccaluga, and M. Magini. « X-ray diffraction study of CoCl_2 -LiCl aqueous solutions ». *J. Chem. Phys.* **80**, 2772 (1984).
- [167] M. Magini. « Hydration and complex formation study on concentrated MCl_2 solutions [M=Co(II), Ni(II), Cu(II)] by x-ray diffraction technique ». *J. Chem. Phys.* **74**, 2523 (1981).
- [168] A. Corrias, A. Musinu, and G. Pinna. « EXAFS and X-ray diffraction study of a mixed NiCl_2 - CoCl_2 solution ». *Chem. Phys. Lett.* **120**, 295 (1985).

- [169] R. Caminiti, P. Cucca, M. Monduzzi, G. Saba, and G. Crisponi. « Divalent metal-acetate complexes in concentrated aqueous solutions. An x-ray diffraction and NMR spectroscopy study ». *J. Chem. Phys.* **81**, 543 (1984).
- [170] O. M. Roscioni, P. D'Angelo, G. Chillemi, S. Della Longa, and M. Benfatto. « Quantitative analysis of XANES spectra of dis-ordered systems based on molecular dynamics ». *J. Synchrotron Rad.* **12**, 75 (2005).
- [171] R. D. Shannon. « Revised Effective Ionic Radii and Systematic Studies of Interatomic Distances in Halides and Chaleogenides ». *Acta Crist. A* **32**, 751 (1976).
- [172] S. Chaussedent and A. Monteil. « Molecular dynamics simulation of trivalent europium in aqueous solution : A study on the hydration shell structure ». *J. Chem. Phys.* **105**, 6532 (1996).
- [173] T. Kowall, F. Foglia, L. Helm, and A. E. Merbach. « Mechanisms of Water Exchange between Lanthanide(III) Aqua Ions $[\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_n]^{3+}$ and bulk water : A Molecular Dynamics Simulation Approach Including High-Pressure Effects ». *Chem. Eur. J.* **2**, 285 (1996).
- [174] W. Meier, P. Bopp, M. M. Probst, E. Spohr, and J. L. Lin. « Molecular dynamics studies of lanthanum chloride solutions ». *J. Phys. Chem.* **94**, 4672 (1990).
- [175] S. Galera, J. M. Lluch, A. Oliva, J. Bertran, F. Foglia, L. Helm, and A. E. Merbach. « Monte Carlo simulations of the tripositive lanthanide ions in aqueous solution ». *New J. Chem.* **17**, 773 (1993).
- [176] A. L. Derepas, Polarisation et transfert de charge dans les systèmes cations métalliques - molécules : Développement de potentiels modèles, Ph.D. thesis, Université Paris XI (2001).
- [177] A.-L. Derepas, J.-M. Soudan, V. Brenner, and P. Millie. « Can We Understand the Different Coordinations and Structures of Closed-Shell Metal Cation-Water Clusters? ». *J. Comput. Chem.* **23**, 1013 (2002).

- [178] J.-P. Blaudeau, S. A. Zygmunt, L. A. Curtiss, D. T. Reed, and B. E. Bursten. « Relativistic density functional investigation of $\text{Pu}(\text{H}_2\text{O})_n^{3+}$ clusters ». *Chem. Phys. Lett.* **310**, 347 (1999).
- [179] R. Silva, G. Bidoglio, M. Rand, P. Robouch, H. Wanner, and I. Puigdomenech, *Chemical Thermodynamics of Americium* (OECD, 2004).
- [180] P. Vitorge and H. Capdevila. « Thermodynamic data for modelling actinide speciation in environmental waters ». *Radiochim. Acta* **91**, 623 (2003).
- [181] P. Vitorge, *Chimie des actinides (Chemistry of actinides)*, vol. BN2 (Techniques de l'ingénieur, Paris, FRANCE, 1999).
- [182] L. S. Smith and D. L. Wertz. « Solute structuring in aqueous lanthanum(III) chloride solutions ». *J. Am. Chem. Soc.* **97**, 2365 (1975).
- [183] H. Ohtaki. « Ionic Solvation in Aqueous and Nonaqueous Solutions ». *Monatshefte für Chemie / Chemical Monthly* **132**, 1237 (2001).
- [184] C. Cossy, L. Helm, and A. E. Merbach. « Water exchange kinetics on lanthanide(III) ions : a variable temperature and pressure ^{17}O NMR study ». *Inorg. Chim. Acta* **139**, 147 (1987).
- [185] C. Cossy, L. Helm, and A. E. Merbach. « High-pressure NMR study. 38. Water-exchange mechanisms on the terbium to thulium octaaqualanthanide(III) ions : a variable-pressure oxygen-17 NMR study ». *Inorg. Chem.* **28**, 2699 (1989).
- [186] D. P. Fay, D. Litchinsky, and N. Purdie. « Ultrasonic absorption in aqueous salts of the lanthanides ». *J. Phys. Chem.* **73**, 544 (1969).
- [187] R. V. Southwood-Jones, W. L. Earl, K. E. Newman, and A. E. Merbach. « Oxygen-17 NMR and EPR studies of water exchange from the first coordination sphere of gadolinium(III) aquoion and gadolinium(III) propylenediaminetetra-acetate ». *J. Chem. Phys.* **73**, 5909 (1980).
- [188] *Handbook of Physics and Chemistry* (CRC Editor, 1996).

- [189] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein. « Comparison of simple potential functions for simulating liquid water ». *J. Chem. Phys.* **79**, 926 (1983).
- [190] J. Caldwell, L. X. Dang, and P. A. Kollman. « Implementation of Nonadditive Intermolecular Potentials by Use of Molecular Dynamics : Development of a Water-Water Potential and Water-Ion Cluster Interactions ». *J. Am. Chem. Soc.* **112**, 9144 (1990).
- [191] J. W. Caldwell and P. A. Kollman. « Structure and Properties of Neat Liquids Using Nonadditive Molecular Dynamics : Water, Methanol, and N-Methylacetamide ». *J. Phys. Chem.* **99**, 6208 (1995).
- [192] A. I. Kitaygorodsky. « The interaction curve of non-bonded carbon and hydrogen atoms and its application ». *Tetrahedron* **14**, 230 (1961).
- [193] U. Essmann, L. Perera, M. L. Berkowitz, T. Darden, H. Lee, and L. G. Pedersen. « A smooth particle mesh Ewald method ». *J. Chem. Phys.* **103**, 8577 (1995).
- [194] A. Amadei, M. Aschi, R. Spezia, and A. Di Nola. « A first principles polarizable water model for molecular simulations : application to a water dimer ». *J. Mol. Liquids.* **101**, 181 (2002).
- [195] A. K. Soper. « The radial distribution functions of water and ice from 220 to 673 K and at pressures up to 400 MPa ». *Chem. Phys.* **258**, 121 (2000).
- [196] P. Zanonato, P. DiBernardo, A. Bismondo, G. Liu, X. Chen, and L. Rao. « Hydrolysis of Uranium(VI) at Variable Temperatures (10-85°C) ». *J. Am. Chem. Soc.* **126**, 5515 (2004).
- [197] T. Vercouter, P. Vitorge, B. Amekraz, E. Giffaut, S. Hubert, and C. Moulin. « Stabilities of the Aqueous Complexes Cm(CO₃)₃³⁻ and Am(CO₃)₃³⁻ in the Temperature Range 10-70°C ». *Inorg. Chem.* **44**, 5833 (2005).
- [198] K. Miyakawa, Y. Kaizu, and H. Kobayashi. « An Electrostatic Approach to the Structure of Hydrated Lanthanoid Ions ». *J. Chem. Soc.* **84**, 1517 (1988).

- [199] W. Wagner and A. Pruss. « The IAPWS Formulation 1995 for the Thermodynamic Properties of Ordinary Water Substance for General and Scientific Use ». *J. Phys. Chem. Ref. Data* **31**, 387 (2002).
- [200] K. Krynicki, C. D. Green, and D. W. Sawyer. « Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water ». *Faraday Discussions Chem. Soc.* **66**, 199 (1978).
- [201] M. Kotzian and N. Roesch. « Electronic structure of hydrated cerium(III) : an INDO/S-CI molecular orbital study including spin-orbit interaction ». *J. Phys. Chem.* **96**, 7288 (1992).
- [202] R. D. Rogers and L. K. Kurihara. « f-element/crown ether complexes. 6. Interaction of hydrated lanthanide chlorides with 15-crown-5 : Crystallization and structures of $[M(OH_2)_8]Cl_3 \cdot (15\text{-crown-5})$ ($M = Gd, Lu$) ». *Inorg. Chim. Acta* **130**, 131 (1987).
- [203] B. P. Hay. « Extension of molecular mechanics to high-coordinate metal complexes. Calculation of the structures of aqua and nitrate complexes of lanthanide(III) metal ions ». *Inorg. Chem.* **30**, 2876 (1991).
- [204] T. Yamaguchi, M. Nomura, H. Wakita, and H. Ohtaki. « An extended x-ray absorption fine structure study of aqueous rare earth perchlorate solutions in liquid and glassy states ». *J. Chem. Phys.* **89**, 5153 (1988).
- [205] A. Munoz-Paez, M. D. Alba, M. A. Castro, R. Alvero, and J. M. Trillo. « Geometric Structures of Lanthanide Ions within Layered Clays as Determined by EXAFS : From the Lu(III) Hydrate to the Disilicate ». *J. Phys. Chem.* **98**, 9850 (1994).
- [206] R. B. Clarkson, J.-H. Hwang, and R. L. Belford. « Solvate structures in water-methanol solutions of MRI contrast agents : electron spin echo envelope modulation in gadolinium chelates ». *Magn. Reson. Med.* **29**, 521 (1993).
- [207] Y. An, M. Berry, and F. C. J. M. van Veggel. « Aqueous Solutions of Europium(III) Dipicolinate Complexes : Estimates of Water Coordination Based on Molecular Dynamics Simulations and Excited State Decay Rate Constants ». *J. Phys. Chem. A* **104**, 11243 (2000).

- [208] C. Babu and C. Lim. « Theory of Ionic Hydration : Insights from Molecular Dynamics Simulations and Experiment ». *J. Phys. Chem. B* **103**, 7958 (1999).
- [209] F. C. J. M. van Veggel and D. N. Reinhoudt. « New, Accurate Lennard-Jones Parameters for Trivalent Lanthanides Ions, Tested on [18]Crown-6 ». *Chem. Eur. J.* **5**, 90 (1999).
- [210] C. Clavaguéra and J. P. Dognon. « Accurate static electric polarizability calculations of +3 charged lanthanide ions ». *Chem. Phys.* **311**, 169 (2005).
- [211] I. Diakonov, K. Ragnarsdottir, and B. Tagirov. « Standard thermodynamic properties and heat capacity equations of rare earth hydroxides : II. Ce(III)-, Pr-, Sm-, Eu(III)-, Gd-, Tb-, Dy-, Ho-, Er-, Tm-, Yb-, and Y-hydroxides. Comparison of thermochemical and solubility data ». *Chem. Geol.* **151**, 327 (1998).
- [212] V. Philippini, Mise en évidence d'un changement de stœchiométrie du complexe carbonate limite au sein de la série des lanthanides(III), Ph.D. thesis, Université Paris XI (2007).
- [213] P. Vitorge and P. Tran The, *Solubility limits of radionuclides in interstitial water : americium in cement. Nuc. Sci. Techno. Task 3 Characterisation of radioactive waste forms.* (1991). A series of final reports (1985-89) No 34. Contract FI1W/00190. Final report 1989. EUR 13664 EN, ISSN 1018-5593, ISBN 92-826-3238-5.
- [214] J. Pliego and J. Riveros. « On the Calculation of the Absolute Solvation Free Energy of Ionic Species : Application of the Extrapolation Method to the Hydroxide Ion in Aqueous Solution ». *J. Phys. Chem. B* **104**, 5155 (2000).
- [215] S. H. Lee and J. C. Rasaiah. « Molecular dynamics simulation of ionic mobility. I. Alkali metal cations in water at 25°C ». *J. Chem. Phys.* **101**, 6964 (1994).
- [216] O. V. Yazyev and L. Helm. « Gadolinium (III) ion in liquid water : Structure, dynamics, and magnetic interactions from first principles ». *J. Chem. Phys.* **127**, 084506 (2007).

Table des figures

| | | |
|------|--|-----|
| 1.1 | Comparaison des formes analytiques décrivant les bases STO et GTO. | 29 |
| 2.1 | Schéma représentant les conditions périodiques aux limites. | 36 |
| 2.2 | Schéma représentant les énergies de liaison, de pliage et de torsion. | 37 |
| 2.3 | Distributions de charges gaussiennes utilisées pour les sommes d'Ewald. | 41 |
| 2.4 | Principe du calcul de la fonction de distribution radiale. | 46 |
| 3.1 | $\text{Co}(\text{H}_2\text{O})_6^{2+}$ octahedral structure immersed in water. | 68 |
| 3.2 | Co-O and Co-H radial distribution functions. | 69 |
| 3.3 | O-Co-O angle distribution. | 69 |
| 3.4 | Histograms of water molecules in the second hydration shell of Co^{2+} | 72 |
| 3.5 | EXAFS and Fourier transforms signals. | 74 |
| 4.1 | Geometry of the $\text{La}-(\text{OH}_2)_8^{3+}$ complex in the D_{4d} geometry. | 103 |
| 4.2 | La-O RDFs obtained with the different potentials. | 107 |
| 4.3 | O-O RDFs obtained with the Kit-TIP3P/P and the Kit potentials. | 110 |
| 4.4 | Some snapshots of reduced hydrated La^{3+} ion. | 111 |
| 4.5 | MP2 versus polarizable Buck6 model total internal energies | 112 |
| 4.6 | La-O, La-H RDFs and CN (a), O-La-O ADF (b). | 114 |
| 4.7 | La-O distance of water molecules as a function of the simulation time. | 116 |
| 4.8 | Spectre d'absorption de rayons X du seuil K du lanthane. | 121 |
| 4.9 | Schéma simplifié du fonctionnement de GNXAS | 122 |
| 4.10 | Signaux EXAFS et transformées de Fourier obtenus avec GNXAS | 125 |

| | | |
|-----|--|-----|
| 5.1 | La-O RDFs at 274 K and 571 K. | 135 |
| 5.2 | Snapshots geometries of the La^{3+} first hydration shell. | 137 |
| 5.3 | Van't Hoff plots for Equilibrium $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{(i-1)}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{La}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ | 138 |
| 6.1 | Structures des lanthanides hydratés. | 143 |
| 6.2 | Clusters $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ (géométrie TTP) et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ (géométrie SAP). | 146 |
| 6.3 | FDR et CN de $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$ à 293 K | 148 |
| 6.4 | Snapshots de $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ en géométrie DD et SAP. | 150 |
| 6.5 | FDA de O-Lu-O à 293 K | 152 |
| 6.6 | Tracés de van't Hoff pour les équilibres $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{i-1}^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ | 157 |
| 7.1 | Variations du rayon ionique et de la polarisabilité atomique des lanthanides. | 165 |
| 7.2 | Distances Ln-O et nombres de coordination des lanthanides. | 168 |
| 7.3 | Variation des TMR des lanthanides. | 171 |
| 7.4 | Ratio des configurations. | 172 |
| 7.5 | Schéma simplifié expliquant le passage de ${}_{57}\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ à ${}_{71}\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ | 173 |
| 7.6 | Variations des paramètres thermodynamiques dans la série des lanthanides. | 178 |
| A.1 | FDR Ln-O FDR et CN pour tous les lanthanides. | 194 |
| A.2 | Tracés de van't Hoff des équilibres $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ | 195 |
| A.3 | Variation de $\Delta_r H_{9,298}$ et $-298 \Delta_r S_{9,298}$ dans la série. | 196 |
| B.1 | Schéma simplifié de l'hydrolyse des $\text{Ln}_{(aq)}^{3+}$ | 198 |
| B.2 | Agrégat $\text{La}(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})_7^{2+}$ utilisé pour le paramétrage du potentiel. | 201 |
| B.3 | Fonctions de distribution radiale La- O_h et La- O_w obtenues par CLMD. | 205 |
| B.4 | Fonctions de distribution radiale Lu- O_h et Lu- O_w obtenues par CLMD. | 205 |
| B.5 | Snapshots des premières sphères de coordination de ${}_{57}\text{La}^{3+}$ | 206 |
| B.6 | Snapshots des premières sphères de coordination de ${}_{71}\text{Lu}^{3+}$ | 206 |
| C.1 | Energie totale du système $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{64}^{3+}$ en fonction de l'énergie de <i>cutoff</i> | 210 |
| C.2 | FDR La-O et CNs obtenues par simulations CLMD et CPMD. | 211 |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|--|-----|
| 3.1 | Hydration parameters for Co^{2+} in aqueous solution. | 70 |
| 3.2 | Parameters of the first peak $g(r)$ | 71 |
| 4.1 | Parameters used for the CLMD simulations. | 99 |
| 4.2 | Hydration properties of La^{3+} in aqueous solution. | 106 |
| 4.3 | Paramètres des premiers pics des FDR La-O et La-H. | 123 |
| 5.1 | Hydration properties of La^{3+} as a function of the temperature. | 134 |
| 5.2 | Population ratio of the CN of the first hydration shell. | 136 |
| 5.3 | Energies changes for Reactions $\text{M}(\text{H}_2\text{O})_{i-1}^{3+} + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{M}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ | 139 |
| 6.1 | Paramètres du potentiel Buck6 pour La-O et Lu-O | 145 |
| 6.2 | Energies totales de $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ et $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$ | 147 |
| 6.3 | Influence de la température sur les propriétés de Lu^{3+} | 154 |
| 6.4 | Influence de la température sur les configurations de $\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ | 155 |
| 6.5 | Paramètres des équilibres $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_{i-1}^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_i^{3+}$ ($\text{Ln} = \text{La}, \text{Lu}$). | 156 |
| 7.1 | Paramètres du potentiel Buck6 pour les lanthanides. | 166 |
| 7.2 | Paramètres d'hydratation des lanthanides. | 167 |
| 7.3 | Influence de la température sur les propriétés des Ln^{3+} | 175 |
| 7.4 | Paramètres des équilibres $\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}/\text{Ln}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ | 177 |
| B.1 | Paramètres utilisés pour le simulations de CLMD. | 200 |
| B.2 | Energies et caractéristiques de différents agrégats $\text{La}(\text{OH})_n(\text{H}_2\text{O})_{9-n}^{(3-n)+}$ | 203 |

| | | |
|-----|---|-----|
| B.3 | Propriétés structurales de $\text{Ln}(\text{OH})_n^{(3-n)+}$ obtenues par CLMD. | 203 |
| C.1 | Propriétés structurales de l'hydratation de La^{3+} obtenues par CPMD. . . . | 212 |

Résumé

L'hydratation des trications lanthanide (Ln^{3+}) est simulée par dynamique moléculaire classique traitant explicitement de la polarisation suivant une méthode qui diminue de manière considérable le temps de calculs par rapport à la résolution auto-cohérente habituelle. Différents potentiels d'interaction $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ sont testés, conduisant au choix d'un potentiel de type Buckingham paramétré à partir de calculs *ab initio* (MP2). Ce potentiel est, ensuite, extrapolé aux autres lanthanides en se basant sur la variation des rayons ioniques au sein de la série. Les résultats de simulations permettent de reproduire les résultats expérimentaux fiables (distances EXAFS) et la variation, de type sigmoïde (en \mathcal{S}), du nombre de coordination, passant de 9 pour La^{3+} à 8 pour Lu^{3+} . Cette variation s'explique par la variation linéaire du $\Delta_r G_{9,298}^0$ en fonction du numéro atomique. Quelques résultats sont abordés sur Co^{2+} , des simulations de dynamique moléculaire Car-Parrinello, la reconstruction de spectres EXAFS à partir de résultats de simulations de dynamique moléculaire, et la complexation de La^{3+} par OH^- en solution aqueuse.

Abstract

This is essentially a lanthanide trication hydration study by means of classical molecular dynamics (CLMD) simulations using explicit polarization. Explicit polarization is calculated with a Car-Parrinello type of dynamics on induced dipoles, which decreases the CPU time as compared to the self-consistent resolution. Several pair interaction potentials are parametrized from *ab initio* calculations (MP2) and tested for the $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ interaction. The best results are obtained with an exponential-6 Buckingham potential. Next, the $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$ interaction potential parameters are extrapolated to the other $\text{Ln}^{3+}\text{-OH}_2$ interactions, only by using the ionic radii. The CLMD results reproduce the reliable experimental data (EXAFS distances), and the sigmoidal variation of the coordination number (with \mathcal{S} shape), from 9 for La^{3+} to 8 for Lu^{3+} . This variation is explained by the linear variation of $\Delta_r G_{9,298}^0$ vs. atomic number. Insights are also given on the Co^{2+} hydration, CPMD simulations, reconstruction of EXAFS signal from MD simulations, and OH^- complexation of La^{3+} in aqueous solution.