

# Potentiels d'Interaction $\text{La}^{3+}$ - $\text{OH}_2$ pour la Dynamique Moléculaire de $\text{La}^{3+}$ en Solution Aqueuse avec Polarisation Explicite

Magali DUVAIL

Laboratoire d'Analyses et de Modélisation  
pour la Biologie et l'Environnement

UMR 8587 (CEA - CNRS)

Université d'Evry Val d'Essone

# Présentation

## Contexte :

- Gestion des déchets radioactifs (actinides au degré d'oxydation +III et +IV) et toxicologie
- Analogie entre  $\text{Ln}^{3+}$  ( $\text{La}^{3+}$ ) et  $\text{An}^{3+}$  ( $\text{Pu}^{3+}$ ,  $\text{Am}^{3+}$  et  $\text{Cm}^{3+}$ )

## Objectifs :

- Définir les potentiels d'interaction La-O
- Modéliser le comportement de  $\text{La}^{3+}$  en solution aqueuse

# Plan

- 1 Méthode
  - Potentiels modèles
  - Paramétrisation
  - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
  - Modèles
  - Effet de la polarisation
  - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
  - Propriétés structurales
  - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

# Plan

- 1 Méthode
  - Potentiels modèles
  - Paramétrisation
  - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
  - Modèles
  - Effet de la polarisation
  - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
  - Propriétés structurales
  - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

# Plan

- 1 Méthode
  - Potentiels modèles
  - Paramétrisation
  - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
  - Modèles
  - Effet de la polarisation
  - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
  - Propriétés structurales
  - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

# Plan

- 1 Méthode
  - Potentiels modèles
  - Paramétrisation
  - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
  - Modèles
  - Effet de la polarisation
  - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
  - Propriétés structurales
  - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

- 1 Méthode
  - Potentiels modèles
  - Paramétrisation
  - Dynamique moléculaire
  
- 2 Résultats
  - Modèles
  - Effet de la polarisation
  - Validation du potentiel choisi
  
- 3 Propriétés d'hydratation
  - Propriétés structurales
  - Propriétés dynamiques
  
- 4 Conclusions et Perspectives

## Potentiels modèles

- Energie totale

$$E_{total} = V_{elec} + V_{LJ} + V_{La-O}$$

- Potentiel électrostatique

- Potentiel coulombien
- Energie de polarisation

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

$$+ \frac{1}{2} \sum_i \mathbf{p}_i \cdot (\bar{\bar{\alpha}}_i)^{-1} \cdot \mathbf{p}_i$$

- Potentiel 12-6 Lennard-Jones

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



# Potentiels modèles

- Potentiels d'interaction La-O

- Potentiel Exponentiel

$$V_{ij}^{Exp}(r_{ij}) = A_{ij}^{Exp} \exp\left(-B_{ij}^{Exp} r_{ij}\right) \quad (1)$$

- Potentiel de Buckingham

$$V_{ij}^{Buck}(r_{ij}) = A_{ij}^{Buck} \exp\left(-B_{ij}^{Buck} r_{ij}\right) - \frac{C_{6,ij}^{Buck}}{r_{ij}^6} \quad (2)$$

- Potentiel de Tosi-Fumi

$$V_{ij}^{TF}(r_{ij}) = A_{ij}^{TF} \exp\left(-B_{ij}^{TF} r_{ij}\right) - \frac{C_{6,ij}^{TF}}{r_{ij}^6} - \frac{C_{8,ij}^{TF}}{r_{ij}^8} - \frac{C_{10,ij}^{TF}}{r_{ij}^{10}} \quad (3)$$

- Potentiel de Kitaygorodsky

$$V_{int}^{Kit} = \sum_i \sum_j k_i \cdot k_j \left( G_{ij} C \exp(-\gamma z) - \left( \frac{C_6}{z^6} + \frac{C_8}{z^8} + \frac{C_{10}}{z^{10}} \right) + G_{ij} C^{de} \exp(-\gamma^{de} z) \right) \quad (4)$$

## Potentiels modèles

- Potentiels paramétrés à partir de calculs *ab initio* :
  - Exponentiel, Buckingham-6 et Tosi-Fumi

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

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

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

- Potentiel de Kitaygorodsky utilisé par Anne-Laure Thomas Derepas

## Systemes étudiés

Détermination des paramètres à partir de calculs *ab initio*  
(Gaussian98) au niveau MP2 :

- bases : LanL2MB sur  $\text{La}^{3+}$  et 6-31G\* sur O et H

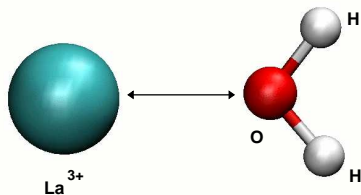


FIG.:  $\text{La}^{3+}\text{-OH}_2$  (dans le vide)

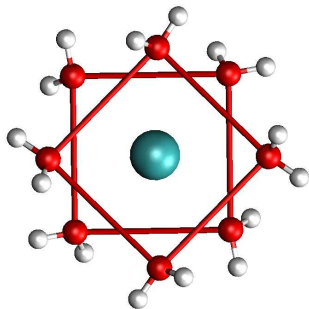


FIG.:  $\text{La}^{3+}\text{-(OH}_2)_8$  (dans le vide)

# Paramètres

- Potentiels paramétrés à partir de calculs *ab initio* :

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

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

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

– Termes répulsifs

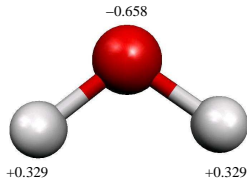
– Termes attractifs

# Dynamique moléculaire

## Programme de Dynamique Moléculaire Classique<sup>a</sup>

Système modélisé :

- $\text{La}^{3+}$  + 216 molécules  $\text{H}_2\text{O}$ 
  - $\text{La}^{3+}$  : cation dur
  - $\text{H}_2\text{O}$  : modèle TIP3P/P (modèle d'eau polarisable)



---

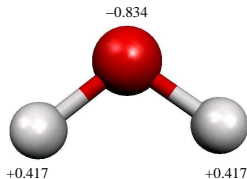
<sup>a</sup>M. Souaille *et al.* MDVRY; *Molecular Dynamics Program Developed at the University of Evry* (2006)

# Dynamique moléculaire

## Programme de Dynamique Moléculaire Classique<sup>a</sup>

Système modélisé :

- $\text{La}^{3+}$  + 216 molécules  $\text{H}_2\text{O}$ 
  - $\text{La}^{3+}$  : cation dur
  - $\text{H}_2\text{O}$  : modèle TIP3P (modèle d'eau non polarisable)



---

<sup>a</sup>M. Souaille *et al.* MDVRY; *Molecular Dynamics Program Developed at the University of Evry* (2006)

# Dynamique moléculaire

## Programme de Dynamique Moléculaire Classique<sup>a</sup>

### Système modélisé :

- $\text{La}^{3+}$  + 216 molécules  $\text{H}_2\text{O}$ 
  - $\text{La}^{3+}$  : cation dur
  - $\text{H}_2\text{O}$  : modèle TIP3P/P et TIP3P
- ensemble microcanonique  $NVE$
- temps de simulation = 3 ns
- $T_{\text{simulation}} = 298 \text{ K}$
- boîte cubique + pbc

---

<sup>a</sup>M. Souaille *et al.* MDVRY; *Molecular Dynamics Program Developed at the University of Evry* (2006)

# Potentiels testés

TAB.: Résumé des potentiels testés

Potentiel	Polarisation	Modèle d'eau	Abbréviation
Exponentiel	oui	TIP3P/P	Exp
Exponentiel	non	TIP3P	Exp <sub>np</sub>
Buckingham-6	oui	TIP3P/P	Buck-6
Buckingham-6	non	TIP3P	Buck-6 <sub>np</sub>
Tosi-Fumi	oui	TIP3P/P	TF
Tosi-Fumi	non	TIP3P	TF <sub>np</sub>
Kitaygorodsky	oui	Kitaygorodsky	Kit
Kitaygorodsky	oui	TIP3P/P	Kit-TIP3P/P



- 1 Méthode
  - Potentiels modèles
  - Paramétrisation
  - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
  - Modèles
  - Effet de la polarisation
  - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
  - Propriétés structurales
  - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

# Comparaison potentiels

TAB.: Comparaison des résultats à 298 K

	$r^{(1)}$	CN1	$r^{(2)}$	CN2
Exp	2.59	8.77	4.85	22.40
Buck-6	2.52	9.02	4.65	18.80
TF	2.65	10.2	4.75	24.10
Kit	2.55	8.76	4.83	21.40
Kit-TIP3P/P	2.56	8.92	4.78	19.60
Allen <i>et al.</i> <sup>a</sup>	2.54	9.20	-	-
Näslund <i>et al.</i> <sup>b</sup>	2.56	6+3	4.63	18.00
Clavaguéra <i>et al.</i> <sup>c</sup>	2.56	8.90	4.68	15.90
Ikeda <i>et al.</i> <sup>d</sup>	2.52	8.50	-	-

<sup>a</sup>EXAFS (milieu : 0.25 M HCl), *Inorg. Chem.* **39**, 595 (2000)

<sup>b</sup>EXAFS, LAXS, (milieu :  $\text{La}(\text{ClO}_4)_3$ ,  $\text{H}_2\text{O}$ ) *Inorg. Chem.* **39**, 4006 (2000)

<sup>c</sup>MD on  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ , *J. Phys. Chem. B* **109**, 7614 (2005)

<sup>d</sup>CPMD on  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$ ,  $3\text{Cl}^-$ , *J. Chem. Phys.* **122**, 244507 (2005)

# Effet de la polarisation

TAB.: Comparaison des résultats à 298 K

	$r^{(1)}$	CN1	$r^{(2)}$	CN2
Exp	2.59	8.77	4.85	22.4
Buck-6	2.52	9.02	4.65	18.8
TF	2.65	10.2	4.75	24.1
Exp <sub>np</sub>	2.46	9.02	4.60	18.1
Buck-6 <sub>np</sub>	2.56	10.0	4.70	20.4
TF <sub>np</sub>	2.62	12.0	4.75	26.3
littérature	2.52 - 2.56	8.5 - 9.2	4.63 - 4.68	16 - 18

## Effet de la polarisation

- Potentiels paramétrés à partir de calculs *ab initio* :

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

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

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

– Termes répulsifs

– Termes attractifs

# Effet de la polarisation

TAB.: Comparaison des résultats à 298 K

	$r^{(1)}$	CN1	$r^{(2)}$	CN2
Exp	2.59	8.77	4.85	22.4
Buck-6	2.52	9.02	4.65	18.8
TF	<del>2.65</del>	<del>10.2</del>	<del>4.75</del>	<del>24.1</del>
Exp <sub>np</sub>	2.46	9.02	4.60	18.1
Buck-6 <sub>np</sub>	2.56	10.0	4.70	20.4
TF <sub>np</sub>	<del>2.62</del>	<del>12.0</del>	<del>4.75</del>	<del>26.3</del>
littérature	2.52 - 2.56	8.5 - 9.2	4.63 - 4.68	16 - 18

⇒ Potentiel Buck-6 choisi pour décrire les interactions La-O pour les simulations de dynamique moléculaire.

⇒ Polarisation essentielle pour une bonne description de l'hydratation de La<sup>3+</sup>.

# Effet de la polarisation

## Polarisation

- Dynamique de type Car-Parinello pour les dipôles

⇒ Approche Velocity-Verlet-Based Multiple Time Scale (MTS)

TAB.: Comparaison des temps CPU (processeur : 2.4 GHz AMD Opteron)

Méthode	$t_{simulation}$	$t_{CPU}$
VERLET	500 ps	6h 30'
MTS	500 ps	0h 30'

⇒ Division du temps CPU par 13.

# Validation du potentiel

$$E_{ab\ initio} = E_{coul} + E_{pol} + E_{LJ} + E_{La-O}$$

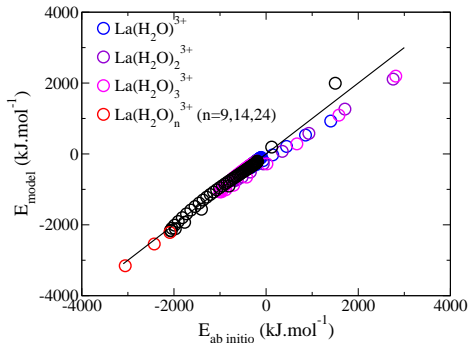


FIG.: Comparaison entre les énergies *ab initio* et celles du modèle.

- 1 Méthode
  - Potentiels modèles
  - Paramétrisation
  - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
  - Modèles
  - Effet de la polarisation
  - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation**
  - Propriétés structurales**
  - Propriétés dynamiques**
- 4 Conclusions et Perspectives



# Résultats structuraux

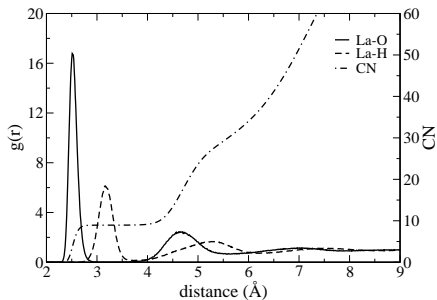


FIG.: Fonctions de distribution radiale La-O et La-H pour le système  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ .

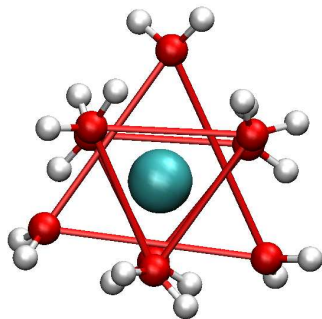


FIG.: Snapshot de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination :  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$  en symétrie  $D_{3h}$  (6+3)

## EXAFS

Reconstruction des spectres EXAFS de  $\text{La}^{3+}$  dans l'eau<sup>a</sup> avec GNXAS<sup>b</sup>.

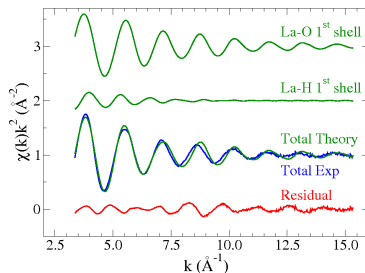


FIG.: Signaux EXAFS obtenus à partir des simulations de  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$ .

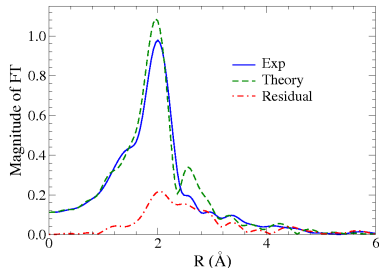


FIG.: Transformées de Fourier obtenues à partir des signaux EXAFS (ci-contre).

<sup>a</sup> Paola D'Angelo (Dipartimento di Chimica, Università di Roma "La Sapienza")

<sup>b</sup> Filippini *et al.* *Phys. Rev. B* **52**, 15122 (1995)

# Echange de molécules d'eau

Observation d'échanges de molécules d'eau entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> sphère de coordination

TAB.: Temps moyen de résidence d'une molécule d'eau en 1<sup>ère</sup> sphère de coordination

	MRT (ps)
Notre étude	1080
Clavaguéra <i>et al.</i>	980
$\text{Ln}^{3+}$ <i>légers</i>	2000 - 2500 <sup>a</sup>
$\text{Ln}^{3+}$ <i>lourds</i>	830 - 2000 <sup>a</sup>

<sup>a</sup>Valeurs de la littérature (<sup>17</sup>O RMN)

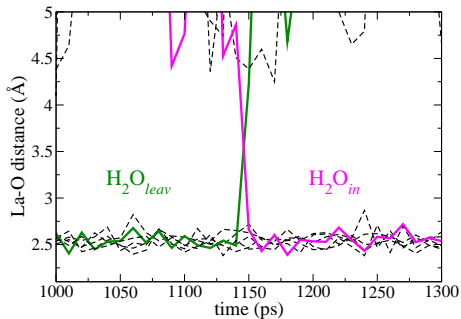
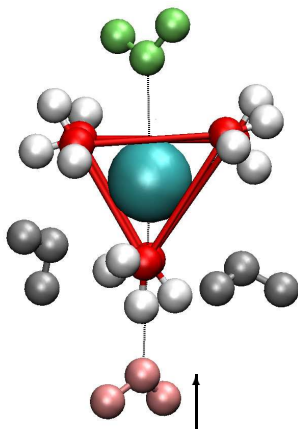
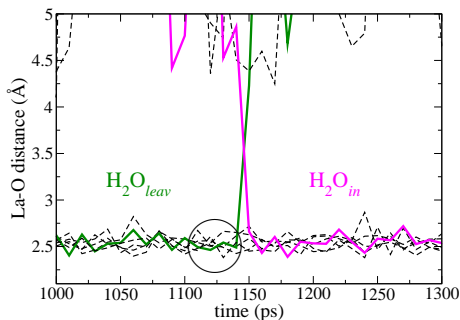


FIG.: Evolution de la distance La-O.

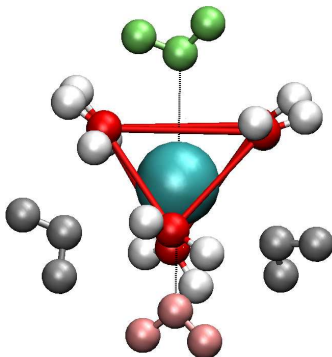
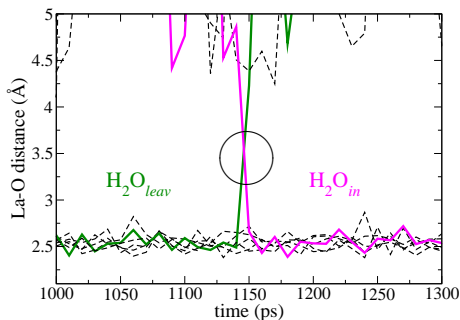
## Echange de molécules d'eau

Observation d'échanges de molécules d'eau entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> sphère de coordination



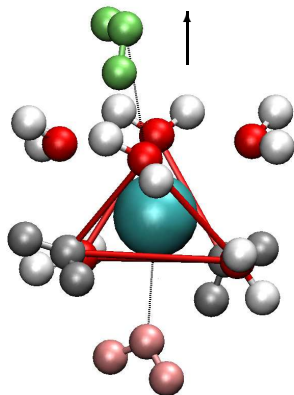
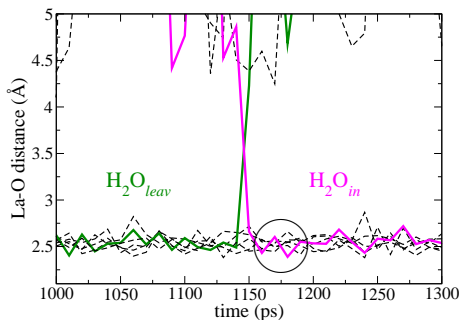
## Echange de molécules d'eau

Observation d'échanges de molécules d'eau entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> sphère de coordination



## Echange de molécules d'eau

Observation d'échanges de molécules d'eau entre la 1<sup>ère</sup> et la 2<sup>ème</sup> sphère de coordination



- 1 Méthode
  - Potentiels modèles
  - Paramétrisation
  - Dynamique moléculaire
- 2 Résultats
  - Modèles
  - Effet de la polarisation
  - Validation du potentiel choisi
- 3 Propriétés d'hydratation
  - Propriétés structurales
  - Propriétés dynamiques
- 4 Conclusions et Perspectives

# Conclusions

- Définition de plusieurs potentiels d'interaction La-O
- Interaction La-O décrite par un potentiel simple, le potentiel de Buckingham-6 :

$$V_{ij}^{Buck}(r_{ij}) = A_{ij}^{Buck} \exp(-B_{ij}^{Buck} r_{ij}) - \frac{C_{6,ij}^{Buck}}{r_{ij}^6} \quad (5)$$

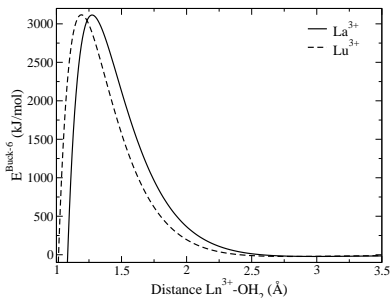
- Polarisation essentielle pour une bonne description des interaction  $\text{La}^{3+} - \text{OH}_2$
- Accès aux propriétés structurales et dynamiques cohérentes avec la littérature



## Etude en cours : Etude de la série des lanthanides

- Extrapolation du potentiel pour  $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$
- Potentiel de Buckingham-6 :

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



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

	$E_{tot}^{MP2}$	$E_{tot}^{model}$	$\Delta E_{tot}$ (%)
$\text{La}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$	-2086.97	-2215.15	5.8
$\text{Lu}(\text{H}_2\text{O})_8^{3+}$	-2304.59	-2393.79	3.7

FIG.: Potentiels d'interaction Ln-O

# Etude en cours : Etude de la série des lanthanides

- Extrapolation du potentiel pour  $\text{Ln}^{3+} = \text{La}^{3+} - \text{Lu}^{3+}$

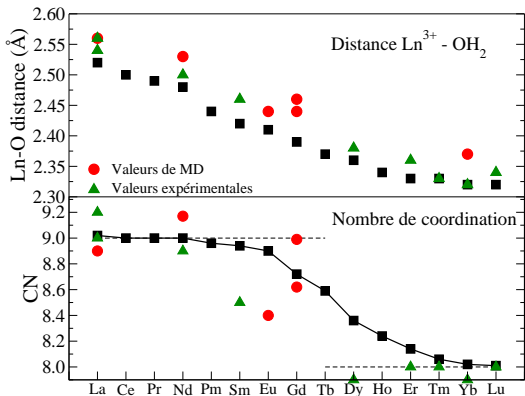


FIG.: Evolution de la distance Ln-O (haut) et du nombre de coordination en 1<sup>ère</sup> sphère (bas).

# Perspectives : $\text{La}^{3+}$ en milieu basique

## 3 $\text{OH}^-$ en 1<sup>ère</sup> sphère

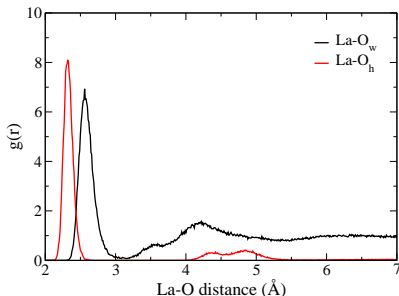


FIG.: Fonctions de distribution radiale de  $\text{La-O}_{\text{water}}$  et  $\text{La-O}_{\text{hydroxide}}$  pour le système  $\text{La}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_{207}^{6-}, 6\text{Na}^+$

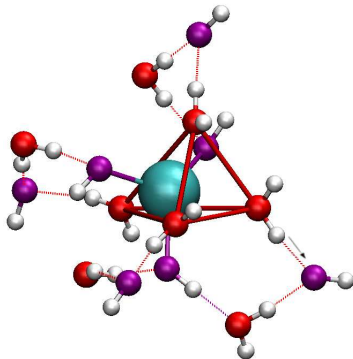


FIG.: Snapshot de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination

# Perspectives : $\text{La}^{3+}$ en milieu basique

## 4 $\text{OH}^-$ en 1<sup>ère</sup> sphère

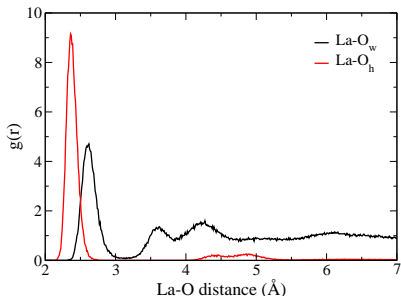


FIG.: Fonctions de distribution radiale de  $\text{La-O}_{\text{water}}$  et  $\text{La-O}_{\text{hydroxide}}$  pour le système  $\text{La}(\text{OH})_9(\text{H}_2\text{O})_{207}^{6-}, 6\text{Na}^+$

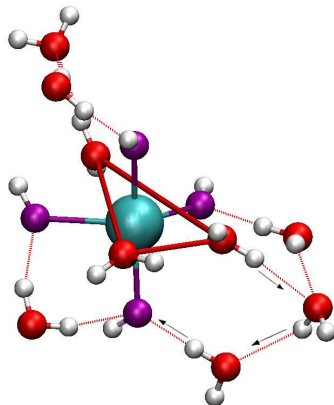


FIG.: Snapshot de la 1<sup>ère</sup> sphère de coordination

## Perspectives : CPMD de $\text{La}^{3+}$ dans l'eau

Car-Parinello Molecular Dynamics (CPMD)<sup>a</sup> : Dynamique moléculaire *ab initio*

DFT :

- Fonctionnelle BLYP
- Pseudopotentiel de  $\text{La}^{3+}$  obtenu par R. Vuilleumier (Université Paris 6)

Systèmes étudiés :

- $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{64}^{3+}$  à 300 K

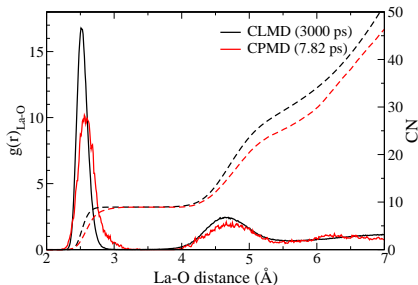


FIG.: Fonctions de distribution radiale La-O pour  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{216}^{3+}$  (CLMD) et  $\text{La}(\text{H}_2\text{O})_{64}^{3+}$  (CPMD).

<sup>a</sup>Car R., Parrinello, M. *Phys. Rev. Lett.* **55**, 2471 (1985)

# Remerciements

- Direction de la thèse
  - Thierry Cartailier
- Co-direction
  - Pierre Vitorge
  - Riccardo Spezia
- Financement de la thèse
  - Ecole doctorale Rayonnement et Environnement (Université Paris Sud)
- Ecriture du code de CLMD
  - Marc Souaille

Merci à Marie-Pierre Gaigeot d'avoir initié l'écriture du code et pour ses conseils.

# Merci de votre attention !

Vous pouvez poser vos questions...

et faire connaître vos remarques...