

lundi 18 juin 2007

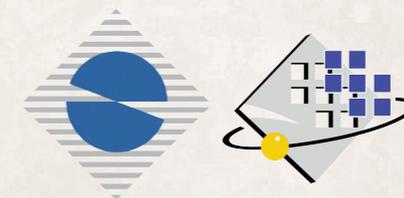
L'eau et l'électron hydraté en milieu confiné : des propriétés physico-chimiques à la réactivité

thèse de doctorat de
François-Xavier Coudert

sous la direction scientifique de
Anne Boutin



Laboratoire de
Chimie Physique



UNIVERSITÉ
PARIS-SUD 11
UFR des Sciences

Diaporama en ligne

Ce diaporama est celui que j'ai utilisé comme support de ma soutenance de thèse (le 18 juin 2007). Il reprend une partie des travaux effectués au cours de ma thèse au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay (Université Paris-Sud 11). Le détail de ces travaux est disponible dans mon manuscrit, disponible sur le site Thèses-en-ligne ainsi que sur ma page web. De plus amples informations sont également disponibles dans les publications suivantes :

- F.-X. Coudert, P. Archirel and A. Boutin, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110 (page 607) ; DOI : [10.1021/jp0542975](https://doi.org/10.1021/jp0542975)
- F.-X. Coudert and A. Boutin, *Chemical Physics Letters*, 2006, 428 (pages 68-72) ; DOI : [10.1016/j.cplett.2006.07.023](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.07.023)
- F.-X. Coudert, R. Vuilleumier and A. Boutin, *ChemPhysChem*, 2006, 7 (pages 2464-2467) ; DOI : [10.1002/cphc.200600561](https://doi.org/10.1002/cphc.200600561)
- M. Lin, Y. Kumagai, I. Lampre, F.-X. Coudert, Y. Muroya, A. Boutin, M. Mostafavi and Y. Katsumura, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111 (pages 3548-3553) ; DOI : [10.1021/jp070615j](https://doi.org/10.1021/jp070615j)
- *L'eau et l'électron hydraté en milieu confiné : des propriétés physico-chimiques à la réactivité*, F.-X. Coudert, thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud 11.

Copyright 2007, François-Xavier Coudert

Ce travail est couvert par les lois régissant la propriété intellectuelle. Vous êtes autorisés à en utiliser des passages (notamment des figures) à des fins d'illustration ou de citation, ainsi qu'à des fins d'enseignement, à condition de nommer leur auteur.

Plan de mon exposé

- **Physico-chimie du confinement**
 - Effets d'interface et de confinement
 - Radiolyse en milieu confiné
 - Aperçu des méthodes de simulation moléculaire
- **L'eau confinée dans des nanopores**
 - Structure et dynamique
 - Propriétés électroniques
 - Spectre infrarouge et modes de vibration
- **Effet du confinement sur l'électron hydraté**
 - Structure et dynamique
 - Spectre optique d'absorption
 - Interaction avec les cations extra-charpente
- **Perspectives**

Confinement

Matériau poreux

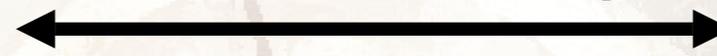


Composition chimique
de la surface interne

+

Structure,
topologie des pores

Échelle nanométrique



Ø 1 à 10 nm

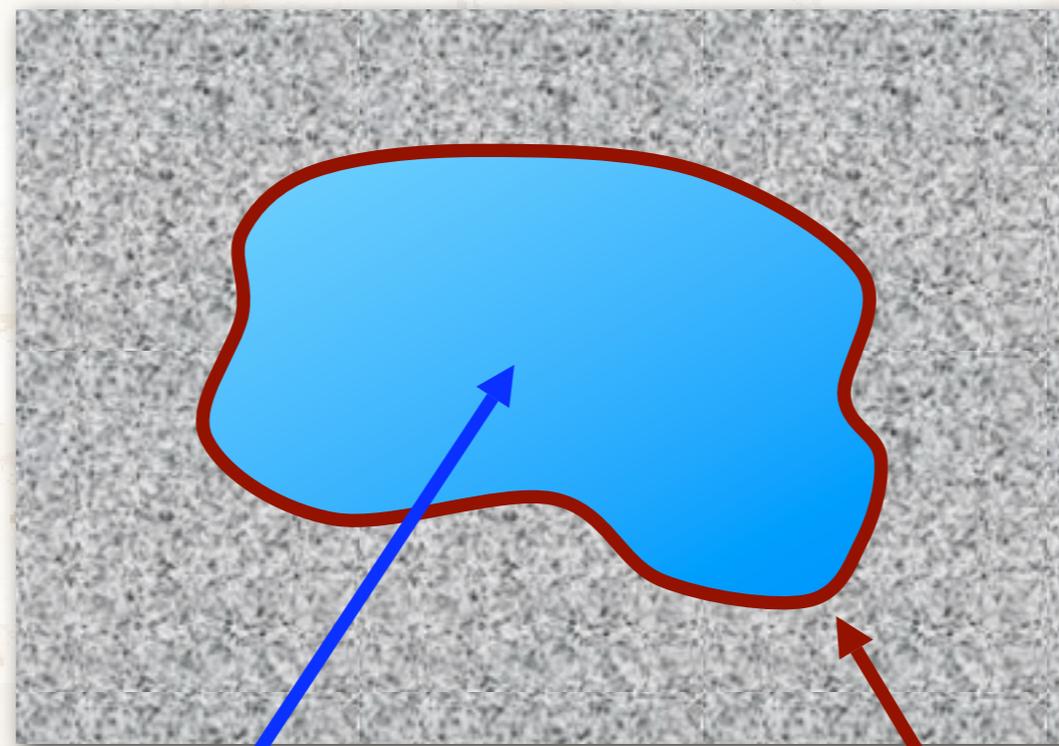
Fluide moléculaire



Nature chimique

+

Taille de la molécule



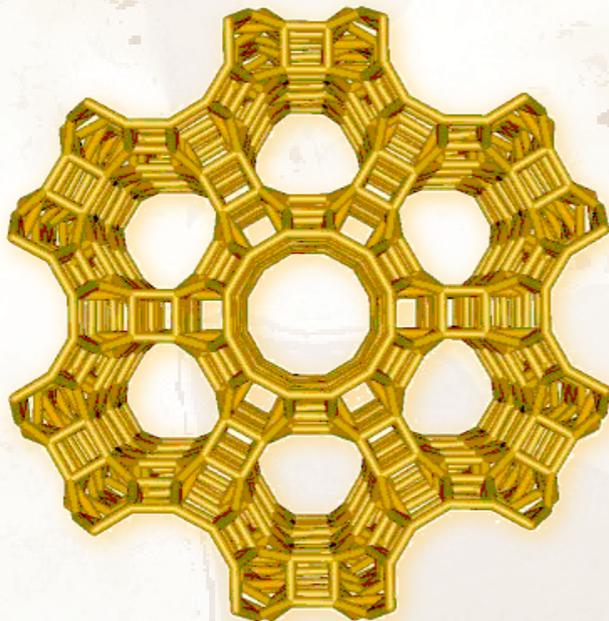
Effet de
confinement

Effet
d'interface

Les matériaux poreux

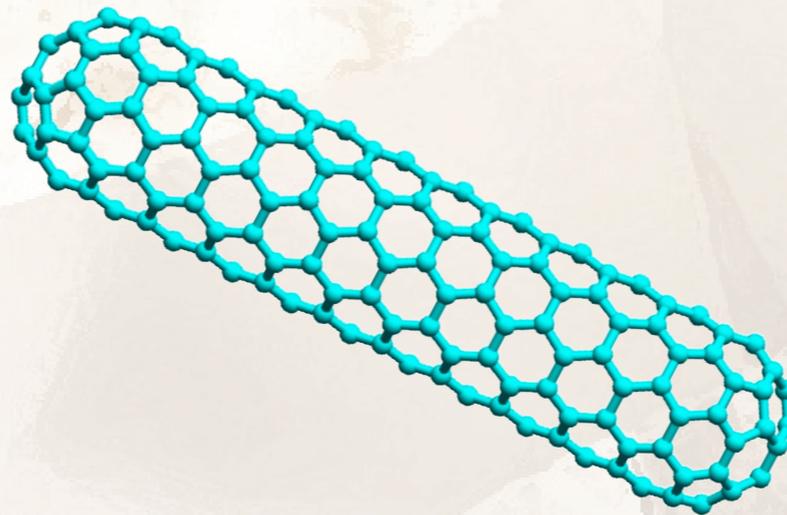
- **Matériaux de grande surface spécifique**
- **Caractéristiques principales :**
 - diamètre des pores
 - régularité et distribution de la taille des pores
 - connectivité et topologie

Matériaux cristallins



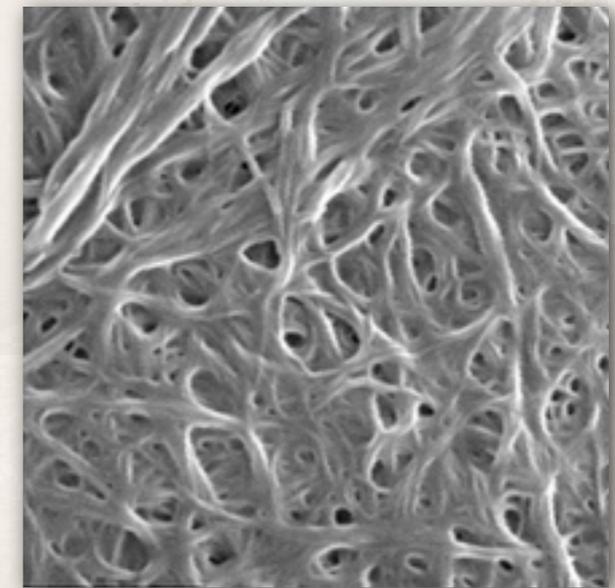
Zéolithes

Matériaux ordonnés



Argiles,
nanotubes de carbone

Matériaux désordonnés



Charbons actifs,
verres de silice, xerogels, aérogels,
Vycor...

Confinement

Matériau poreux



Composition chimique
de la surface interne

+

Structure,
topologie des pores

Échelle nanométrique



Ø 1 à 10 nm

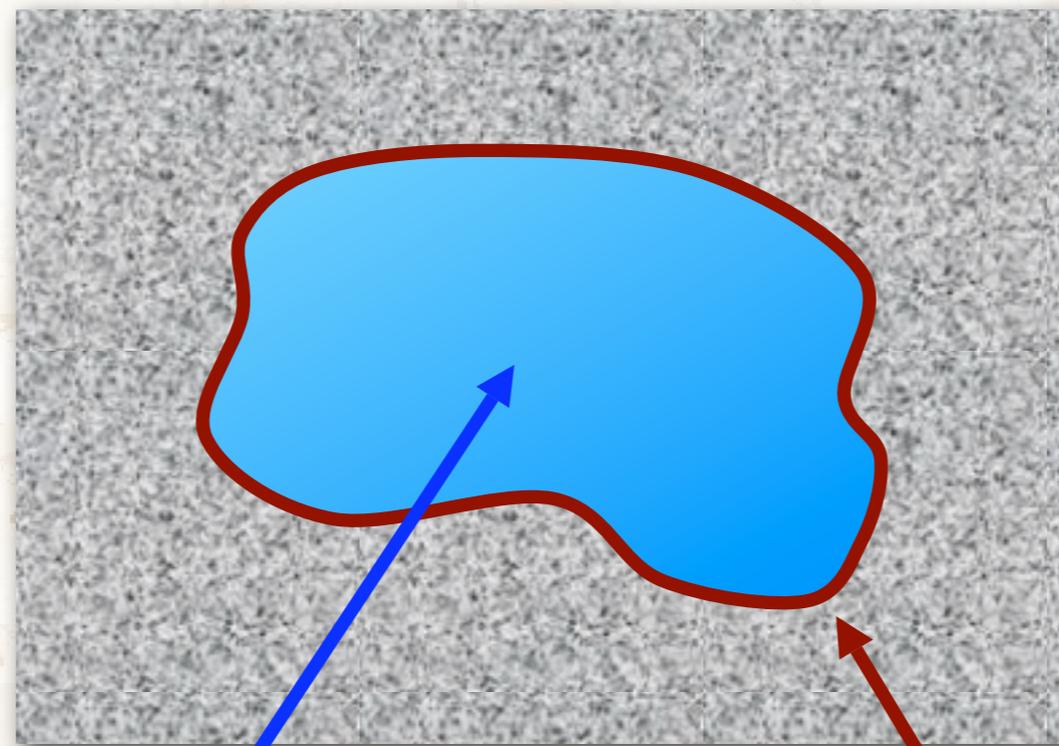
Fluide moléculaire



Nature chimique

+

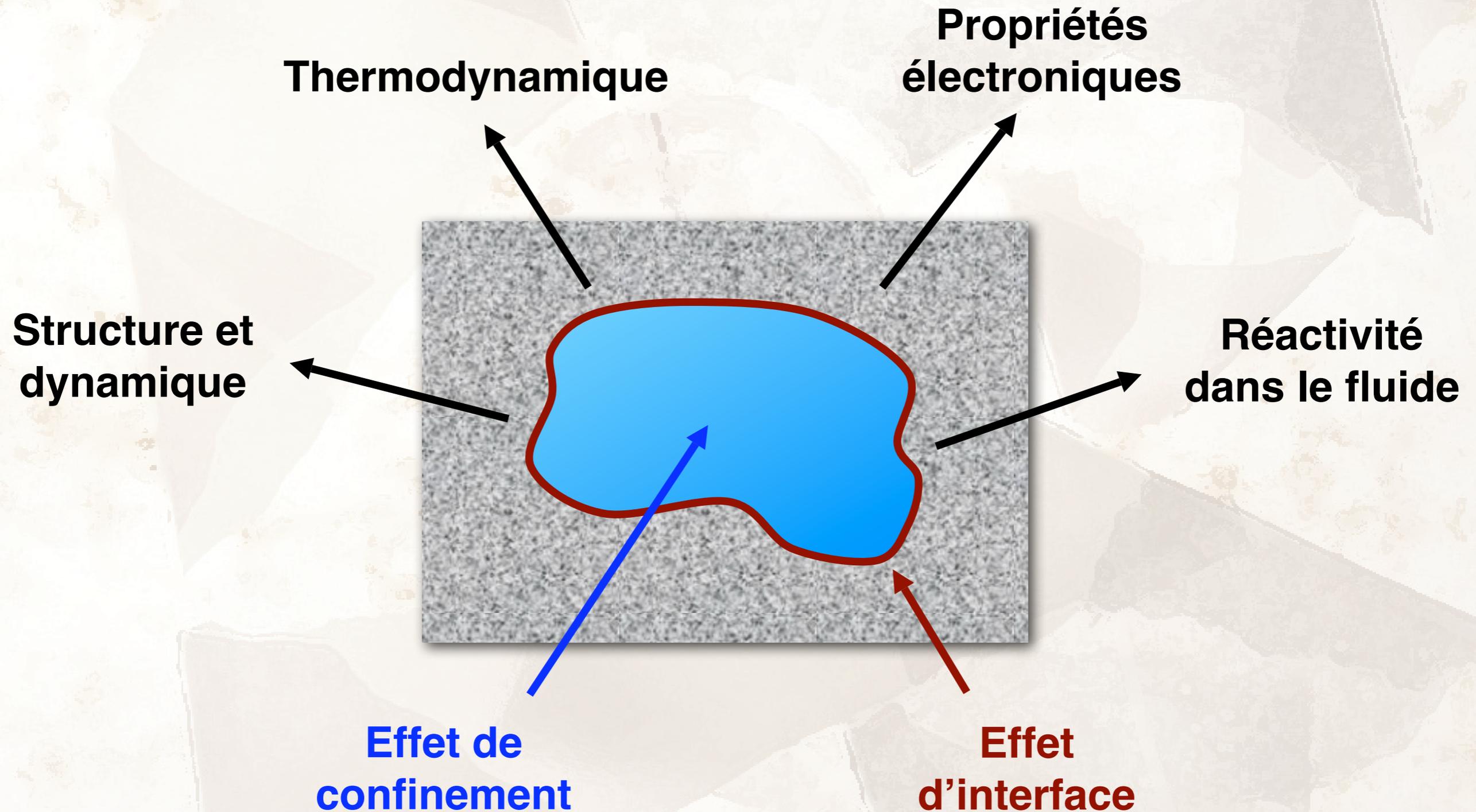
Taille de la molécule



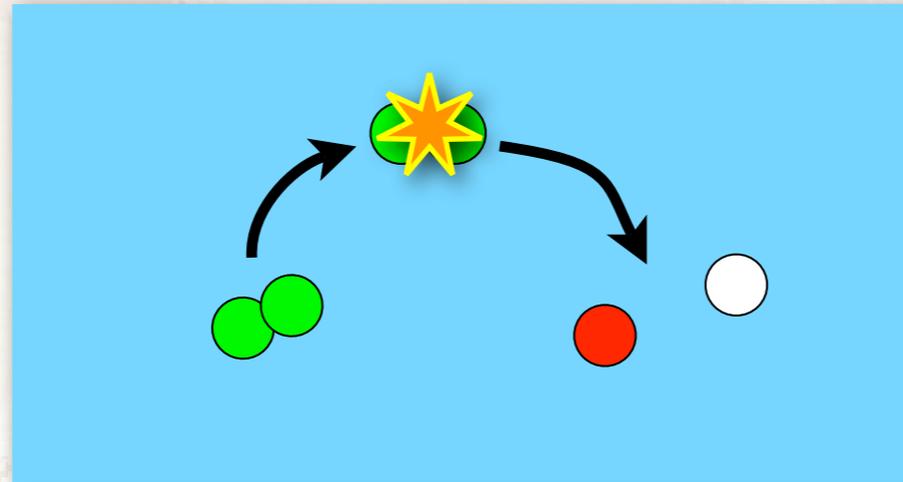
Effet de
confinement

Effet
d'interface

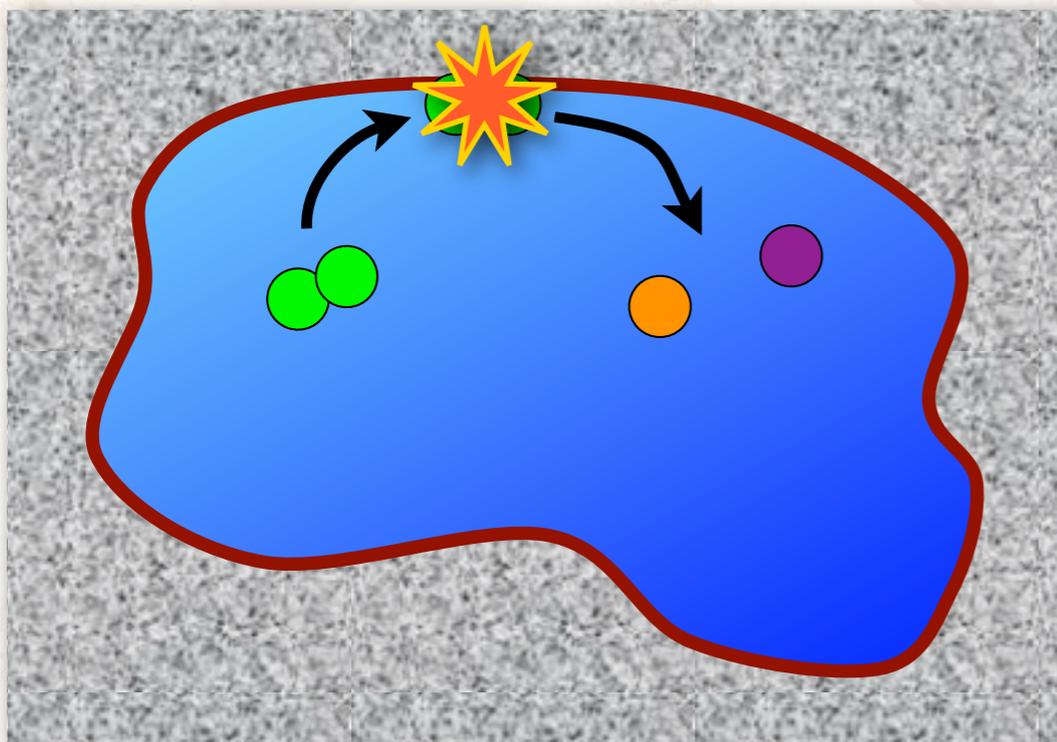
Physico-chimie en milieu confiné



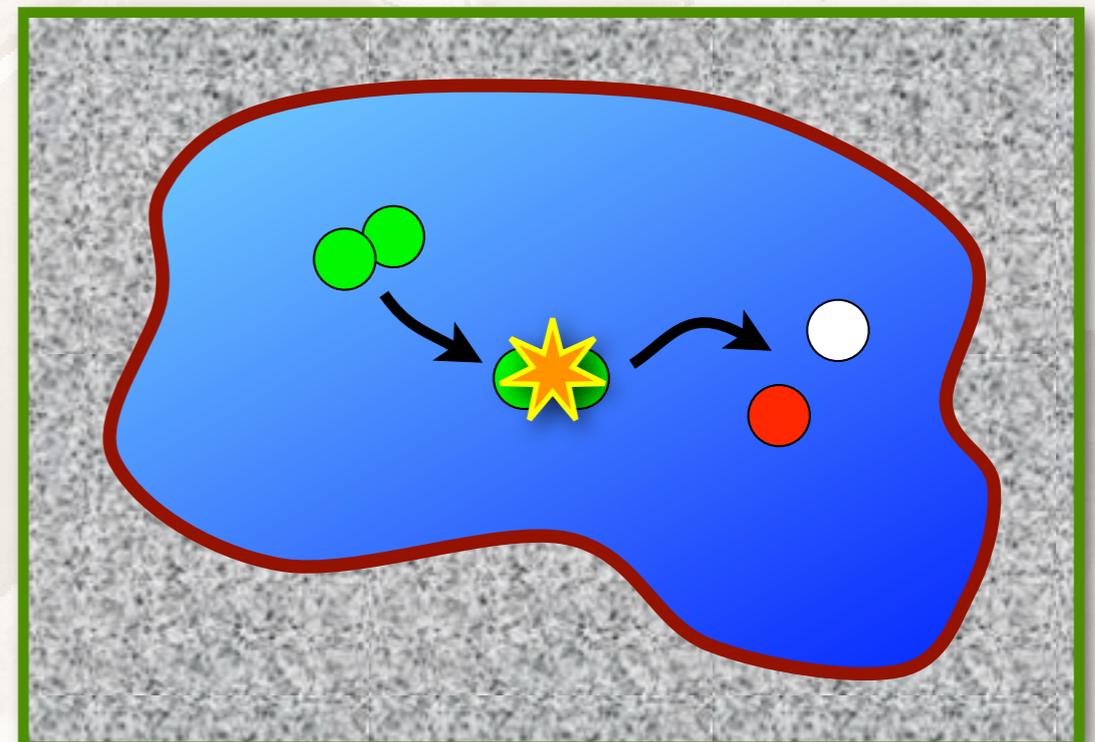
Influence du confinement



Réaction dans le fluide *bulk*



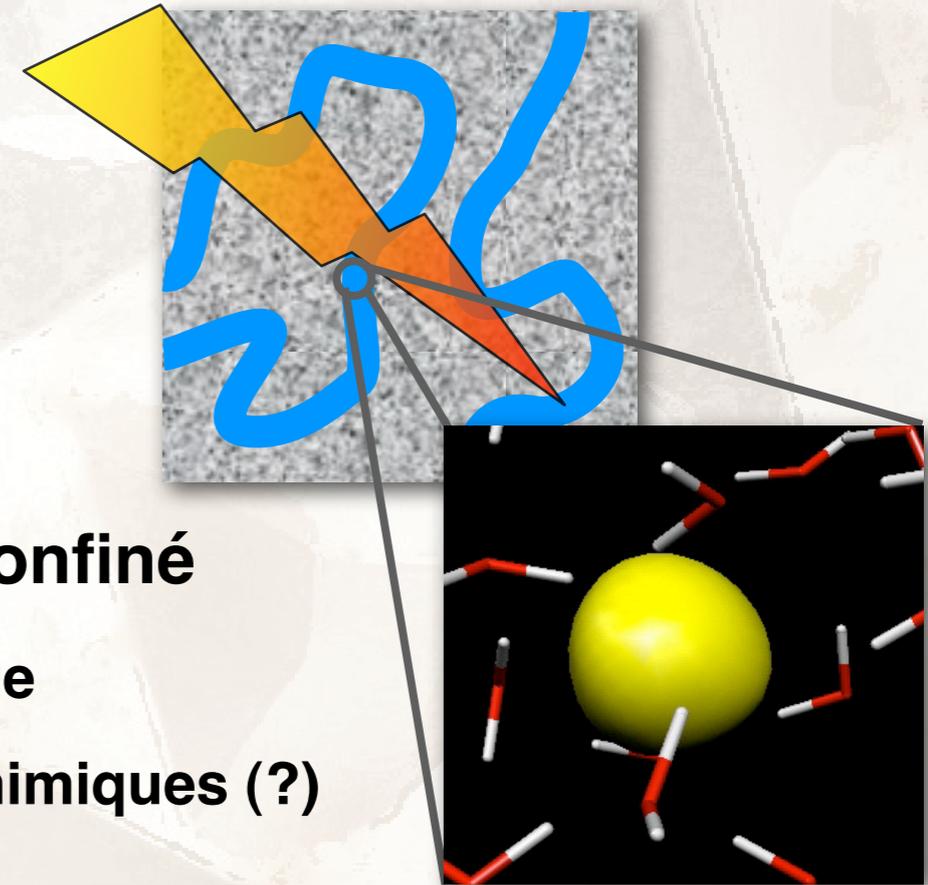
... sur la surface interne



... dans le fluide confiné

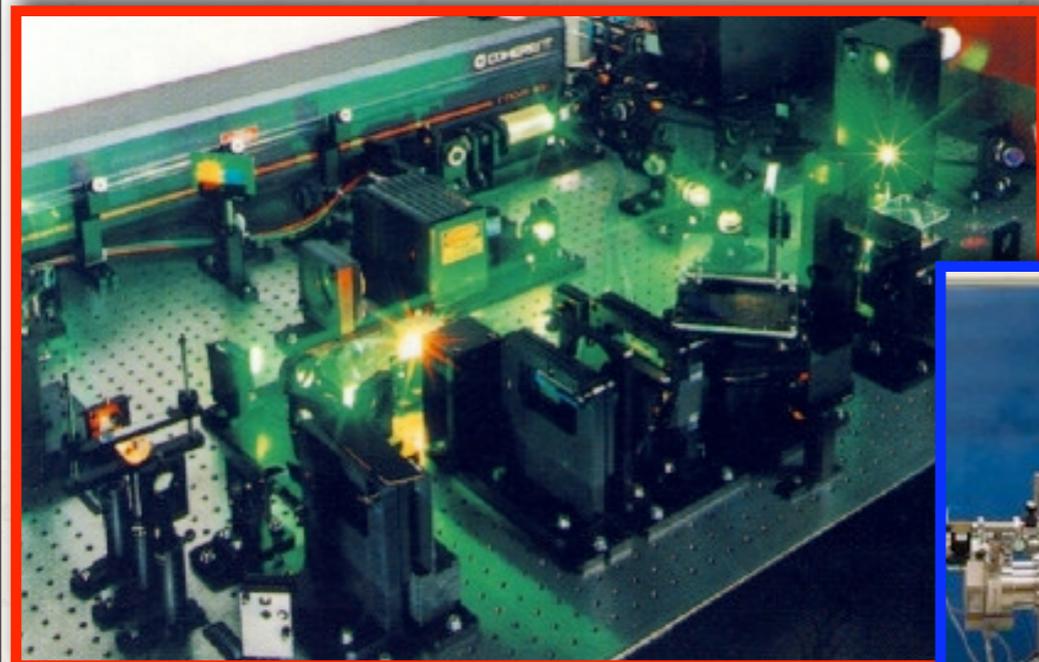
Radiolyse de l'eau confinée

- **Processus expérimentalement mal connu**
 - Complexité des mesures en milieu hétérogène
 - Grand nombre d'espèces en jeu
- **Comportement de l'électron solvaté en milieu confiné**
 - Un soluté aux propriétés entre classique et quantique
 - Transfert d'électron : la plus simple des réactions chimiques (?)



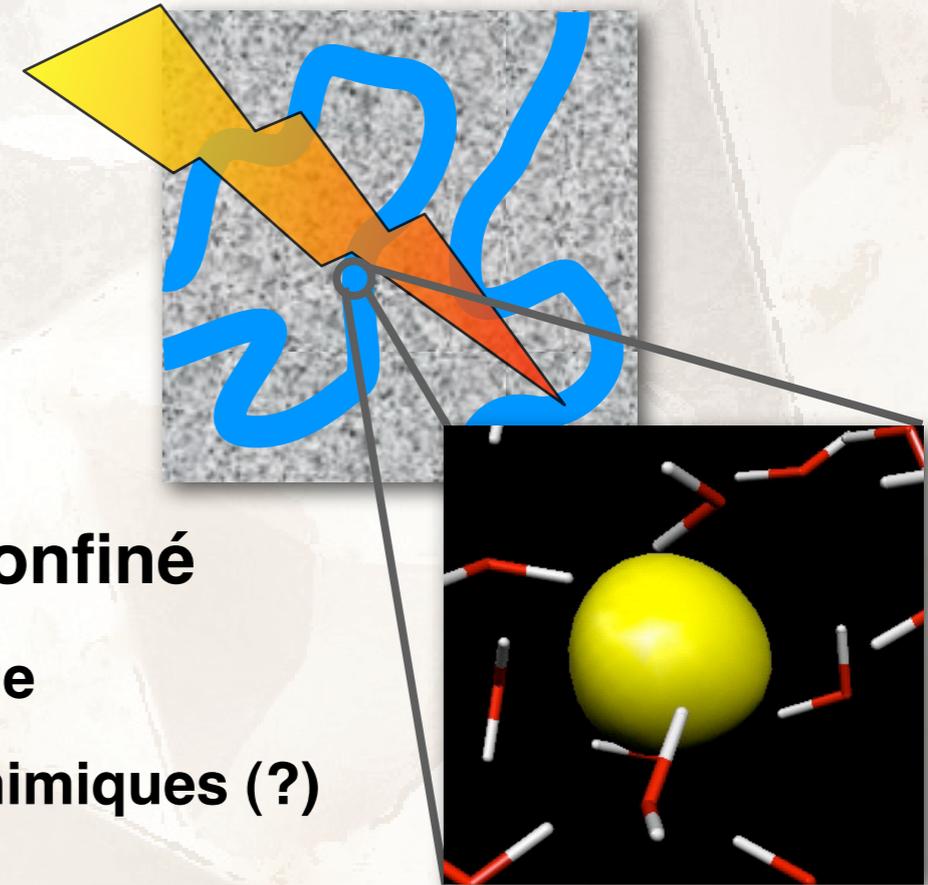
coll. : ÉLYSE, centre de cinétique rapide d'Orsay

Laser femtoseconde synchronisé à un **faisceau d'électrons picoseconde**



Radiolyse de l'eau confinée

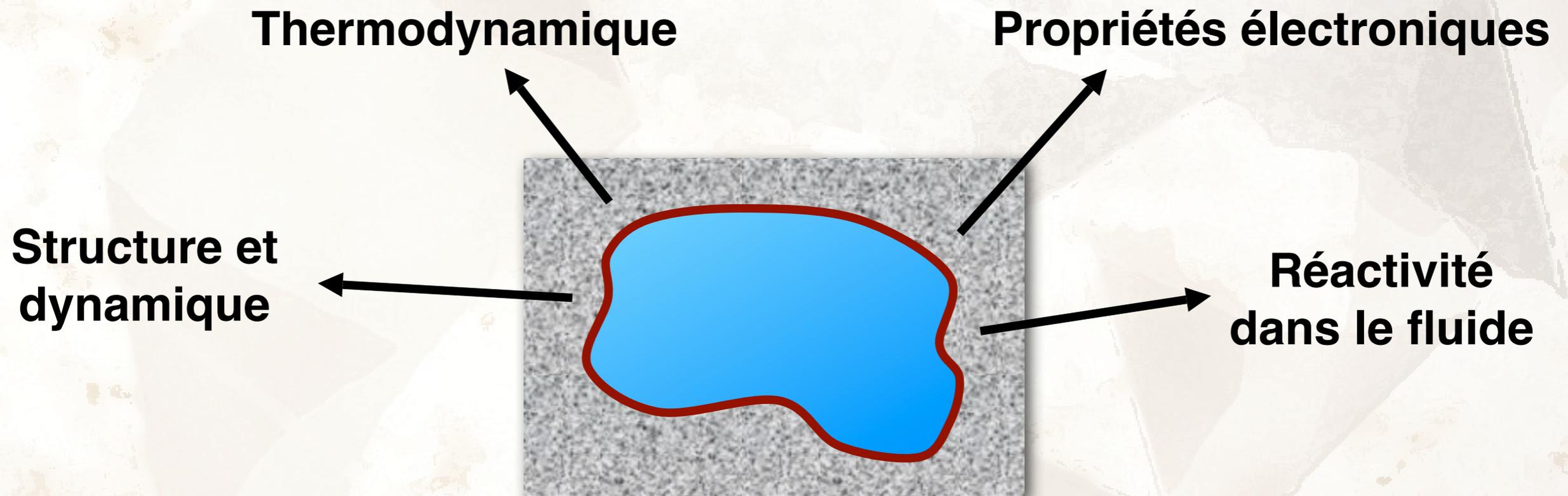
- **Processus expérimentalement mal connu**
 - Complexité des mesures en milieu hétérogène
 - Grand nombre d'espèces en jeu
- **Comportement de l'électron solvaté en milieu confiné**
 - Un soluté aux propriétés entre classique et quantique
 - Transfert d'électron : la plus simple des réactions chimiques (?)



- **... et des intérêts industriels**
 - Enfouissement géologique des déchets radioactifs (bétons et argiles hydratés et soumis aux rayonnements)
 - Capacités d'échange ionique des zéolithes (retraitement des produits de l'armement nucléaire)



Propriétés et méthodes



Simulation moléculaire

● Niveaux de description du système

- Selon les phénomènes attendus et les propriétés que l'on souhaite calculer
- Allant de l'*ab initio* aux potentiels d'interaction classiques

● Basée sur la thermodynamique statistique

- Observables macroscopiques reliées à une moyenne de grandeurs microscopiques
- Quelles sont les configurations représentatives du système ?

Description du système

Niveau de description



● Compromis nécessaire entre...

- Description de la densité électronique du système
- Qualité de l'échantillonnage de l'espace des phases

● Cela dépend de...

- Comportement du système (réaction chimique ?)
- Propriétés désirées

Explorer l'espace des phases...

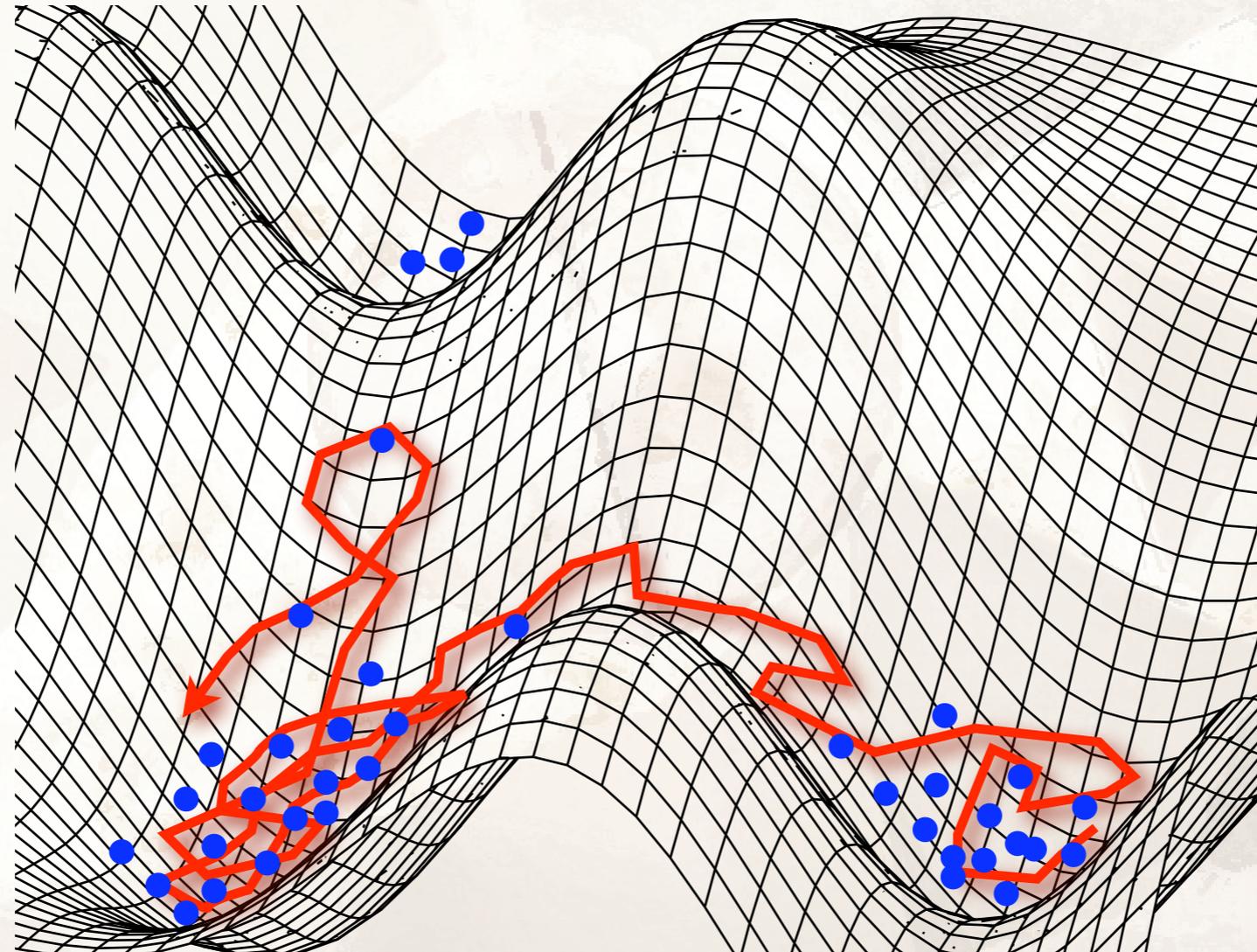
... et faire des moyennes sur un grand nombre de configurations

Monte-Carlo

Mouvements
aléatoires

Ensembles
statistiques variés

Exploration non
locale



Dynamique
moléculaire

Trajectoire

Étude des
processus
dynamiques

Mouvements
collectifs

$$\mathcal{P} \propto e^{-\beta E}$$

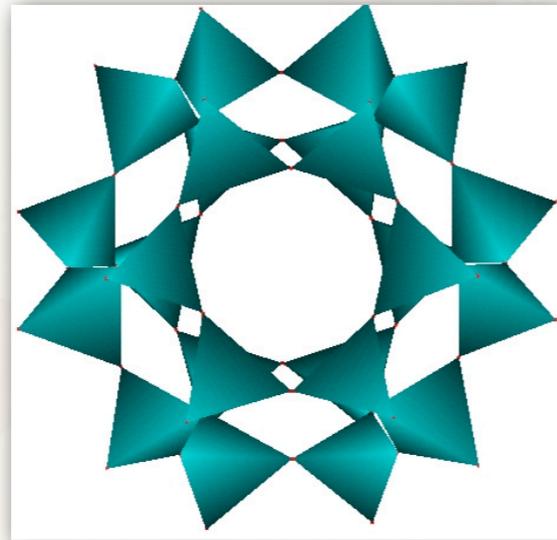
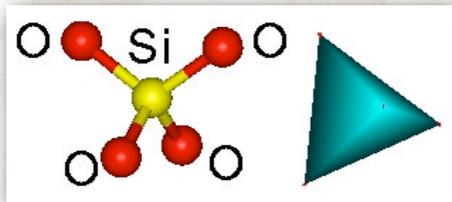
$$A = \langle a \rangle = \frac{\sum a_i}{N} = \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\int a(\tau) d\tau}{t}$$

$$m \ddot{\mathbf{r}} = - \frac{\partial V}{\partial \mathbf{r}}$$

Plan de mon exposé

- **Physico-chimie du confinement**
 - Effets d'interface et de confinement
 - Radiolyse en milieu confiné
 - Aperçu des méthodes de simulation moléculaire
- **L'eau confinée dans des nanopores**
 - Structure et dynamique
 - Propriétés électroniques
 - Spectre infrarouge et modes de vibration
- **Effet du confinement sur l'électron hydraté**
 - Structure et dynamique
 - Spectre optique d'absorption
 - Interaction avec les cations extra-charpente
- **Perspectives**

Les zéolithes



● Matériaux nanoporeux

- Diamètre des pores : 4 Å à 15 Å

● Famille aux propriétés variées

- Composition chimique : SiO_2 , AlPO_4 , GaPO_4 , ...
- **Structure : taille des pores et connectivité**
- **Cations extra-charpente : nombre (rapport Si/Al) et nature (Na^+ , ...)**

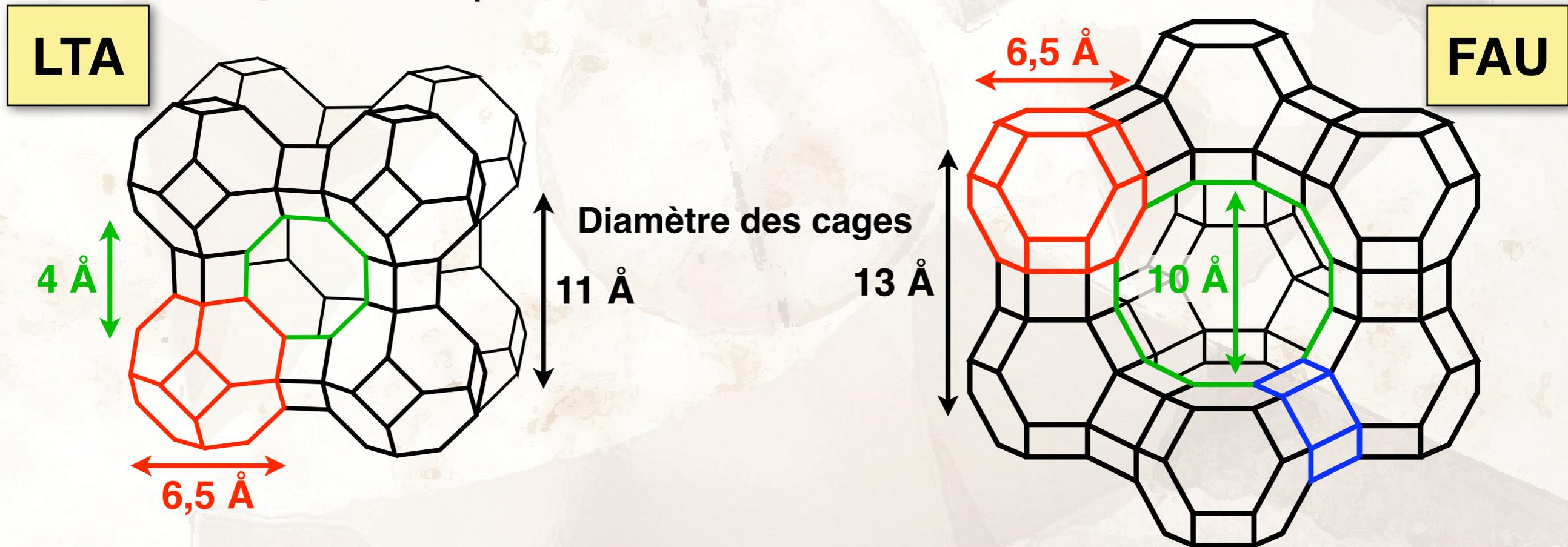
● Importance industrielle

- Échange ionique
- Tamis moléculaires
- Catalyse et craquage

Choix des systèmes étudiés

Deux structures différentes : LTA et FAU

- Deux zéolithes à sodalites
- Taille des pores et connectivité différentes



Variation du rapport Si/Al : de $+\infty$ à 1,67

- Cation étudié : Na^+
- LTA silicée : synthèses récentes (2004) de Corma et Patarin (ENSCM)

Thermodynamique

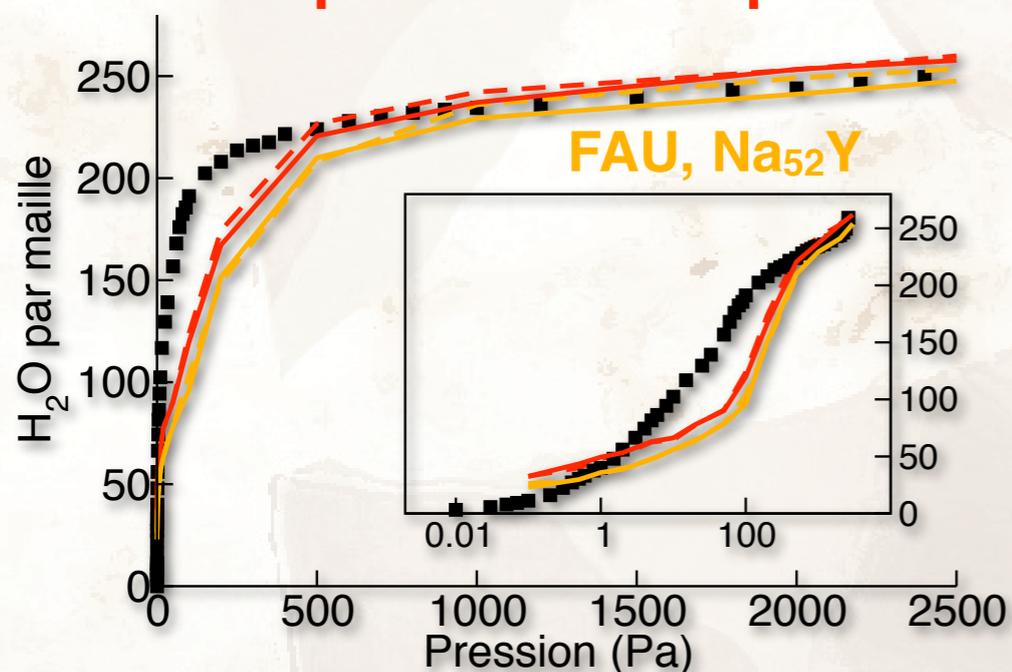
● Isothermes d'adsorption/intrusion d'eau

- Simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique (μ, V, T)
- Validation des potentiels développés dans le groupe

zéolithe cationique

$$P_{\text{ads}} < P_{\text{sat}}$$

adsorption d'eau vapeur

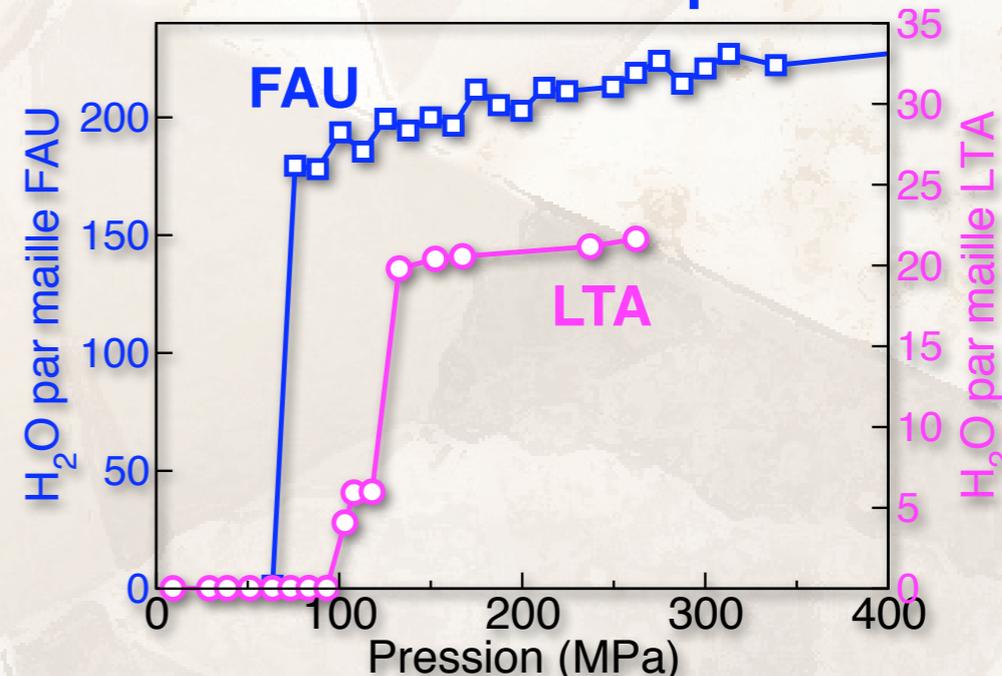


matériau hydrophile

zéolithe purement silicée

$$P_{\text{ads}} > P_{\text{sat}}$$

intrusion d'eau liquide



matériau hydrophobe

$$P_{\text{sat}} \approx 3500 \text{ Pa}$$

Desbiens, Boutin et Demachy, *J Phys Chem B* 2005

Desbiens, Demachy, Fuchs, Kirsch-Rodeschini, Soulard et Patarin, *Angewandte* 2005

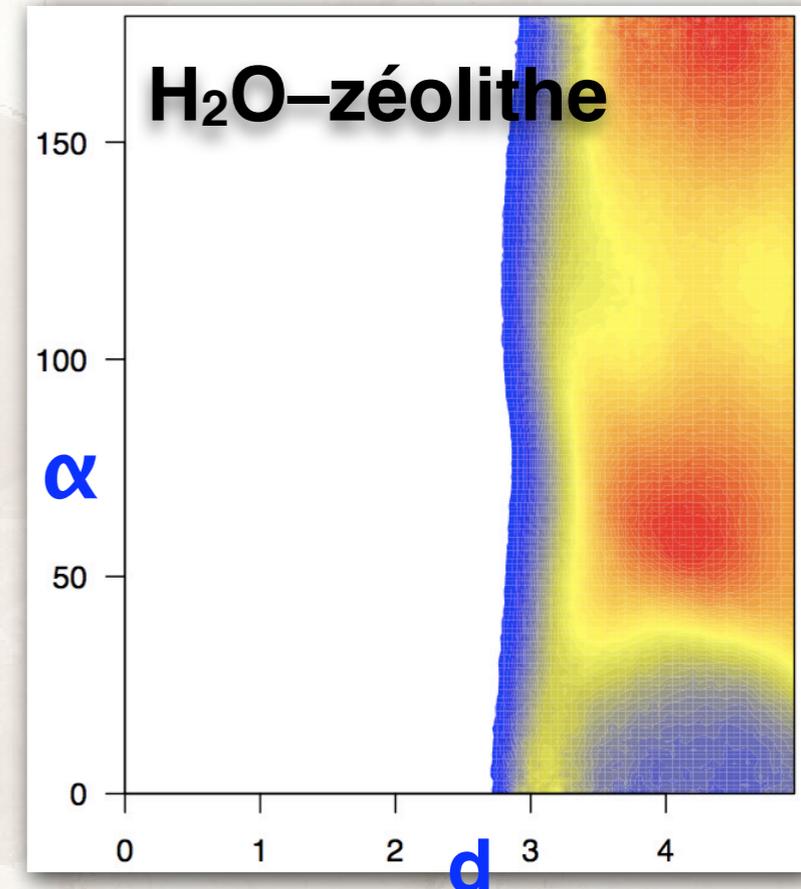
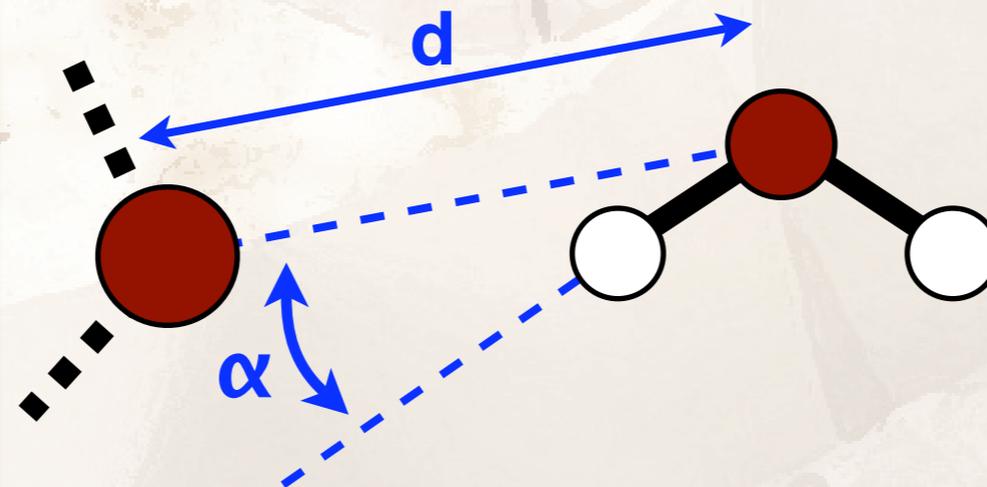
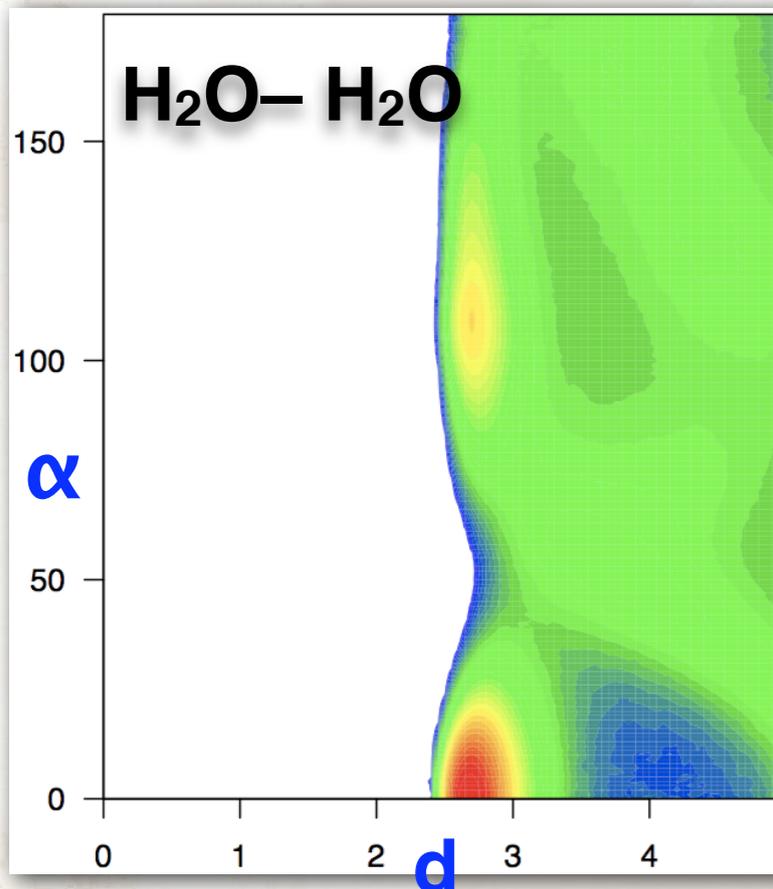
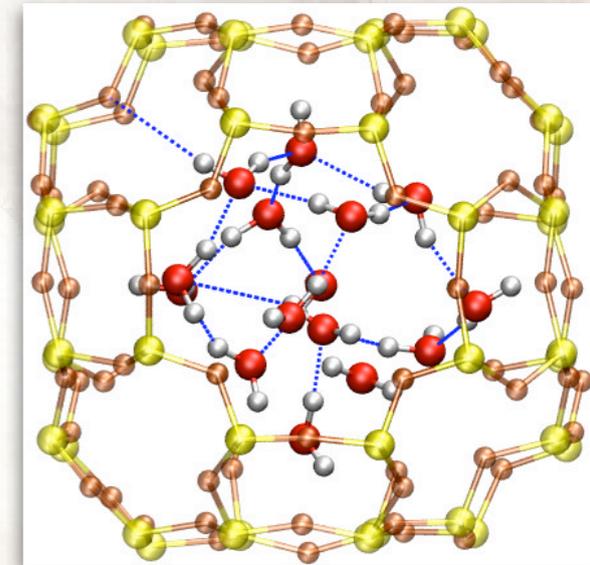
Di Lella, Desbiens, Boutin, Demachy, Ungerer, Bellat et Fuchs, *PCCP* 2006

Structure et dynamique

Structure de l'eau dans le pore hydrophobe

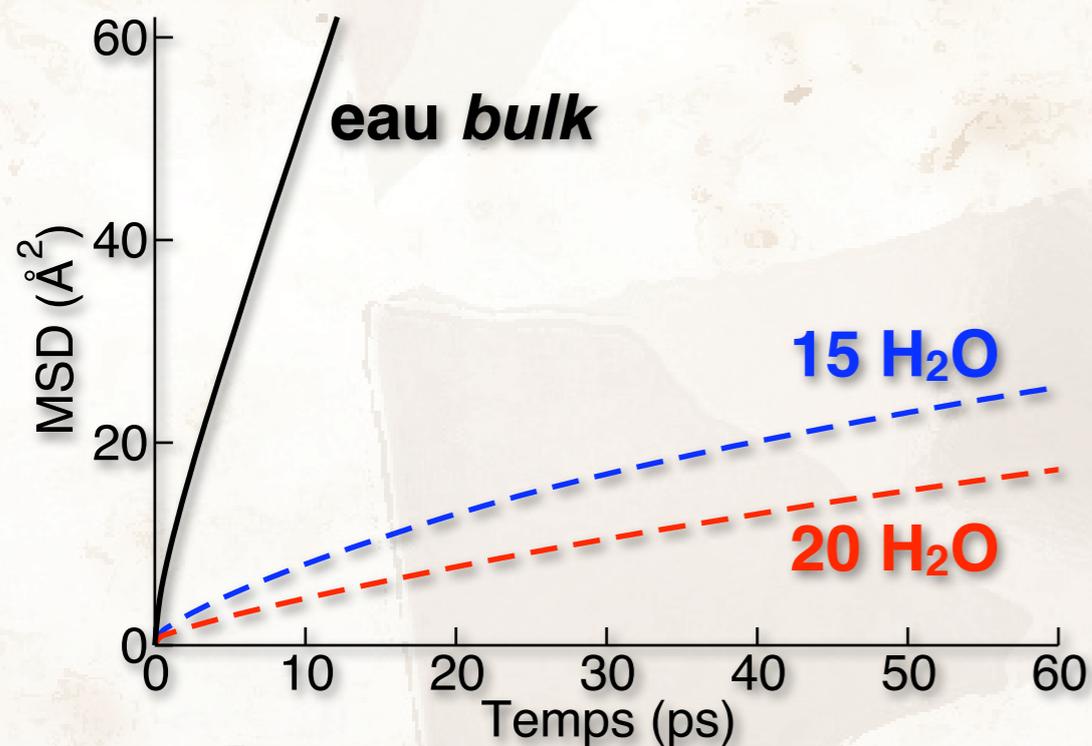
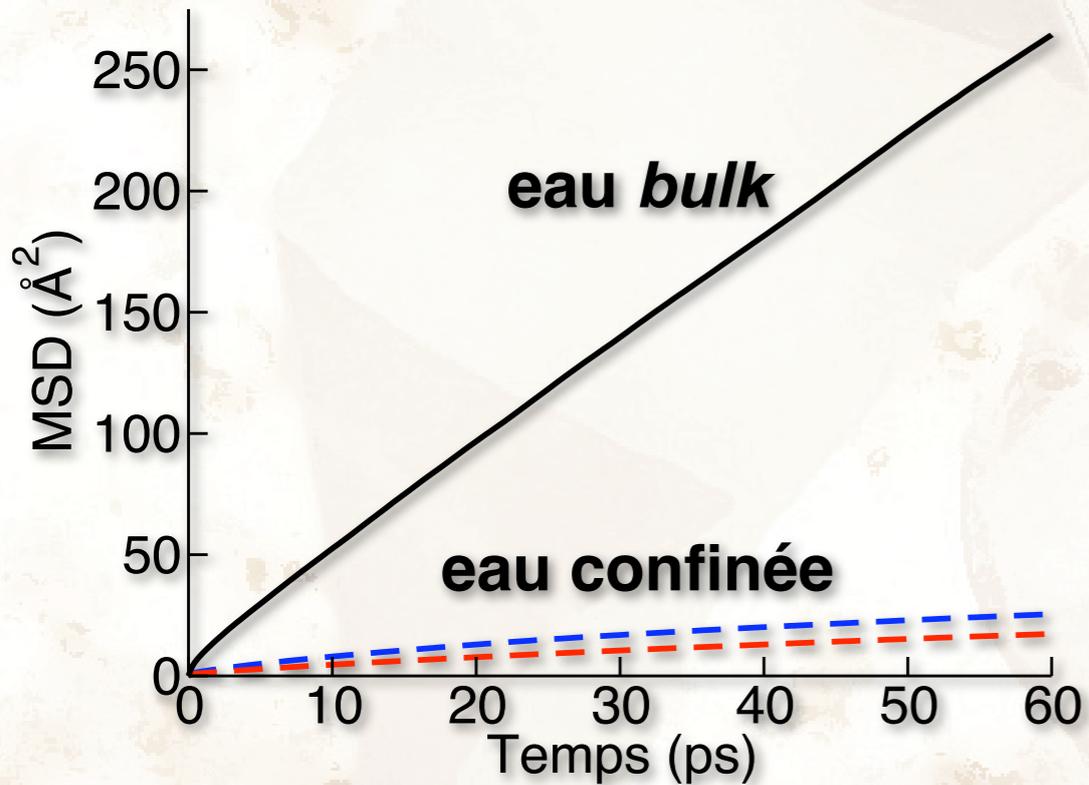
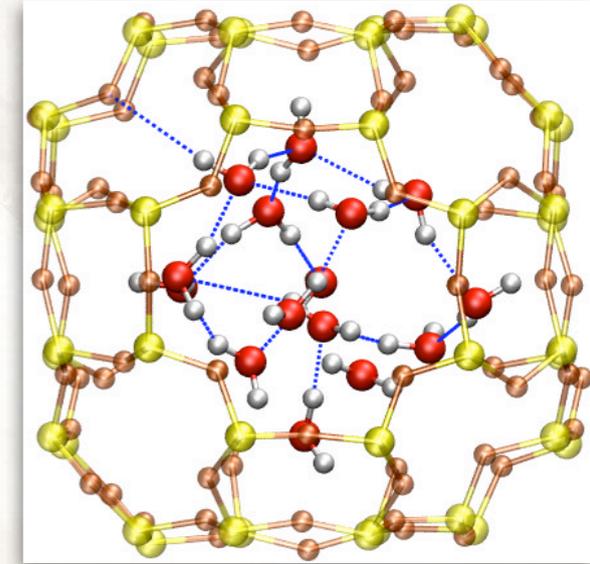
- Géométrie eau-eau peu modifiée par rapport au *bulk* (léger effet de densité)
- Faible orientation des H de l'eau vers la zéolithe, peu directionnelle

LTA silicée



Structure et dynamique

LTA silicée



Diffusion translationnelle

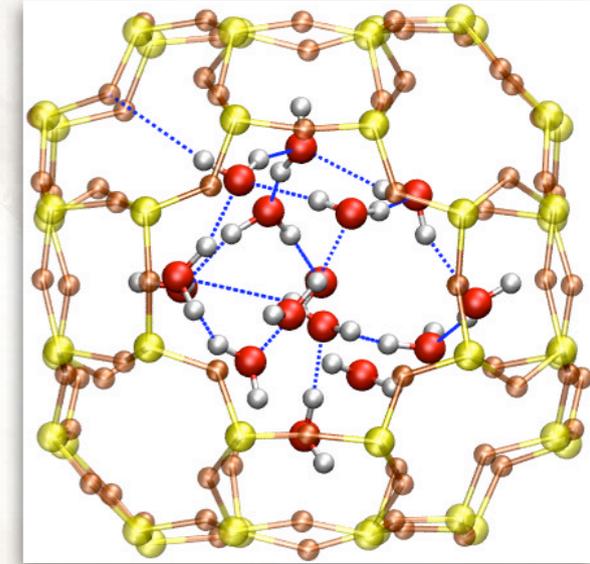
- Très fortement ralentie (\sim facteur 10)
- Diffusion diminue avec nombre H₂O, comme dans l'eau *bulk*
- Diffusion anormale
- Dans la gamme de temps observée (< 150 ps), comportement intermédiaire entre la diffusion brownienne ($\text{MSD} \sim t$) et single file ($\text{MSD} \sim \sqrt{t}$)

Structure et dynamique

Dynamique orientationnelle

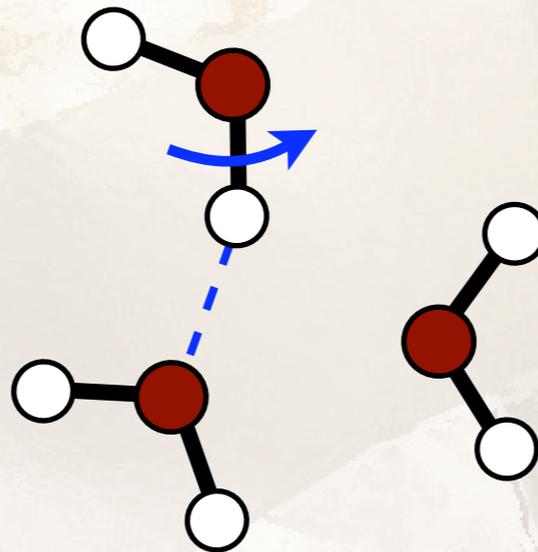
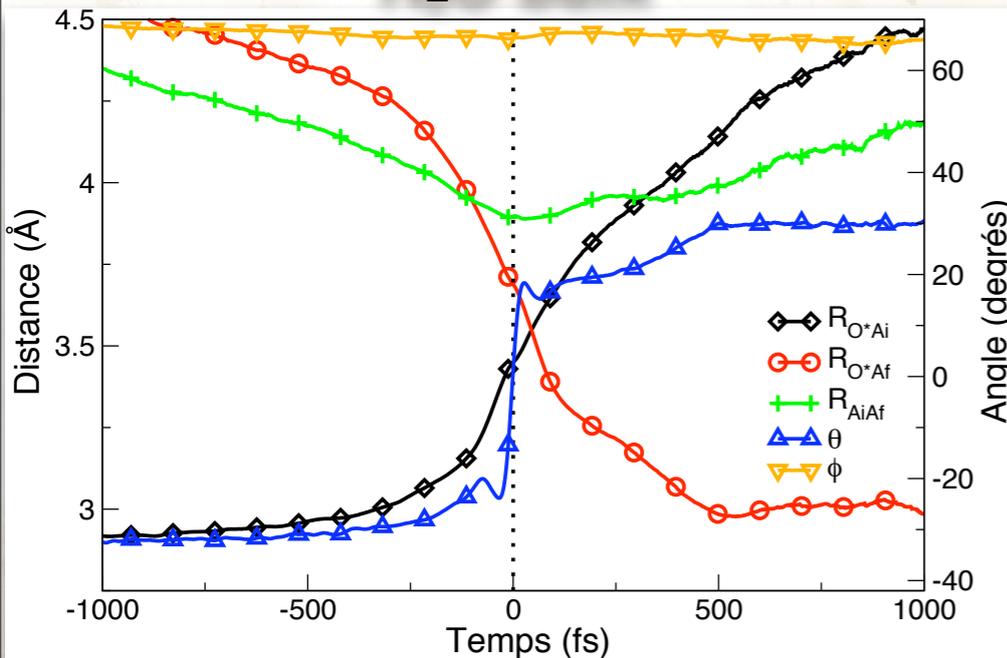
- Analyse globale de la réorientation : $C_2(t)$, τ_2
- Dynamique orientationnelle 5 fois plus lente que dans le *bulk*
- Ralentie par augmentation du nombre de molécules d'eau
- Analyse du mécanisme de réorientation :
mécanisme similaire à celui de l'eau *bulk*

LTA silicée

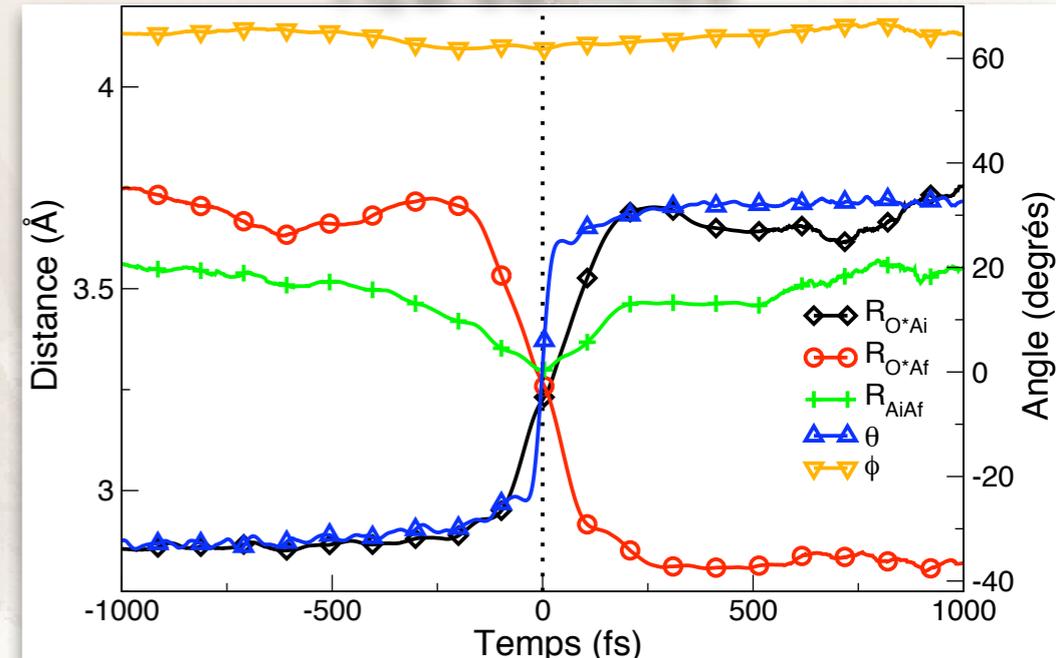


Suivi des changements de partenaire de liaison hydrogène H₂O–H₂O

H₂O *bulk*



H₂O confinée



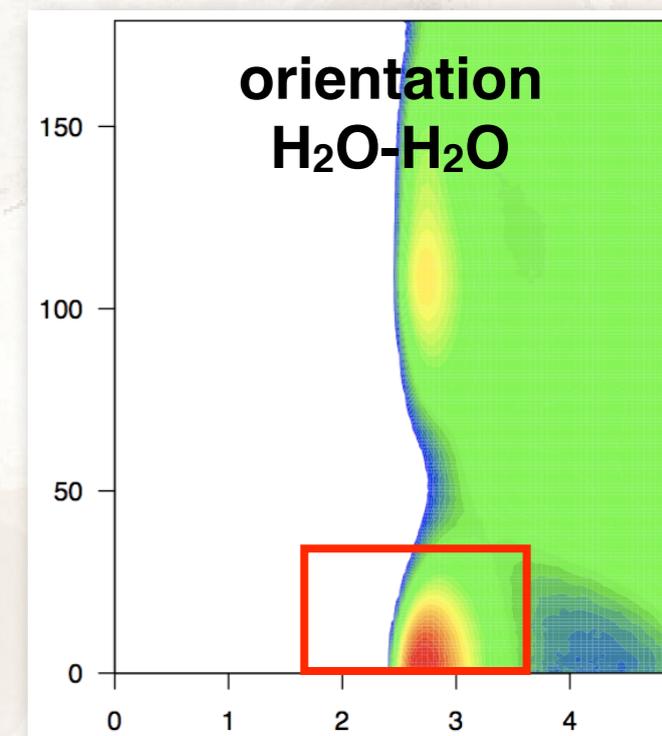
Liaisons hydrogène de l'eau confinée

Utilisation d'un critère géométrique

- Critère classique : distance OO' et l'angle HOO'
- Adapté de la distribution des orientations eau-eau

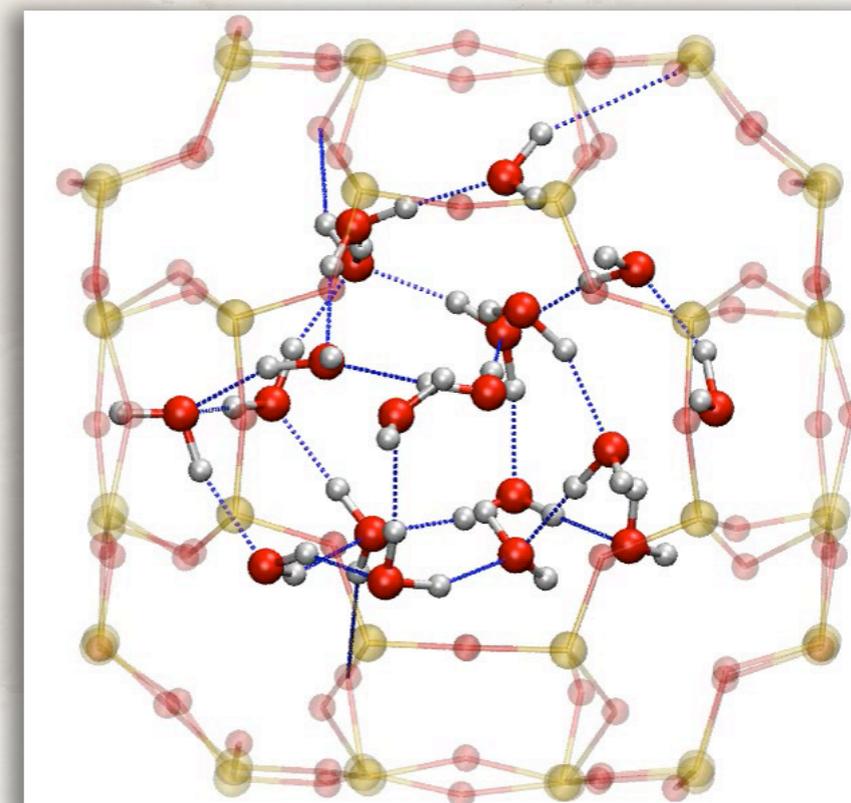
Liaisons hydrogène par molécule d'eau

	eau-eau	eau-zéolithe
LTA + 20 H ₂ O	1,54	0,21
LTA + 15 H ₂ O	1,41	0,27
H ₂ O <i>bulk</i>	1,86	



Organisation du réseau de liaisons H

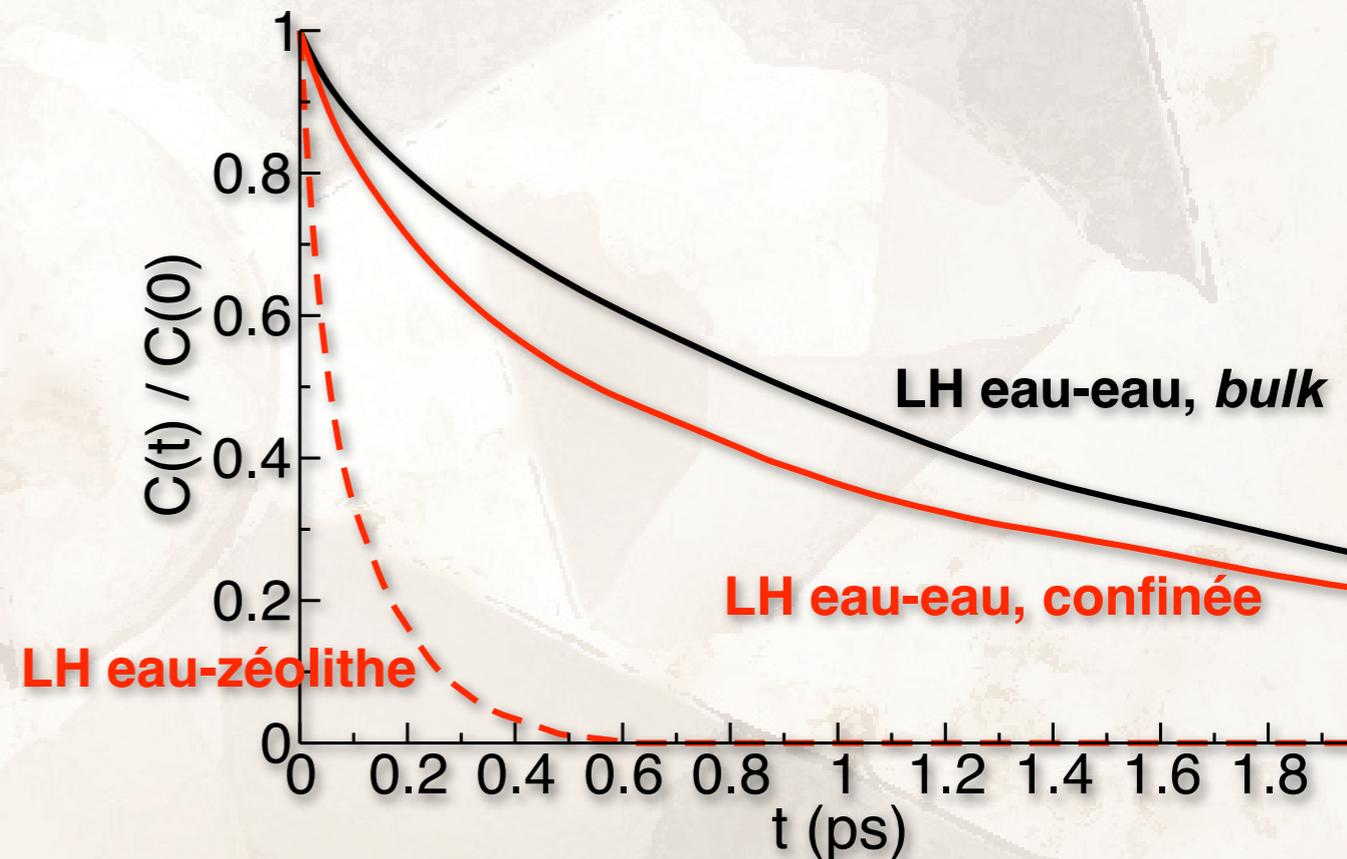
- Très peu de liaisons hydrogène eau-zéolithe
- Réseau de liaisons eau-eau largement maintenu
- Agrégats de même taille observés par simulation d'eau dans des nanopores de carbone hydrophobes



Liaison hydrogène eau-zéolithe hydrophobe

Caractérisation statique et dynamique

- Groupes OH orientés vers la zéolithe
⇒ distance OH plus courte
- Faible durée de vie : ~ 125 fs,
contre 1,5 ps pour la liaison eau-eau
- Vibrations OH à plus haute fréquence

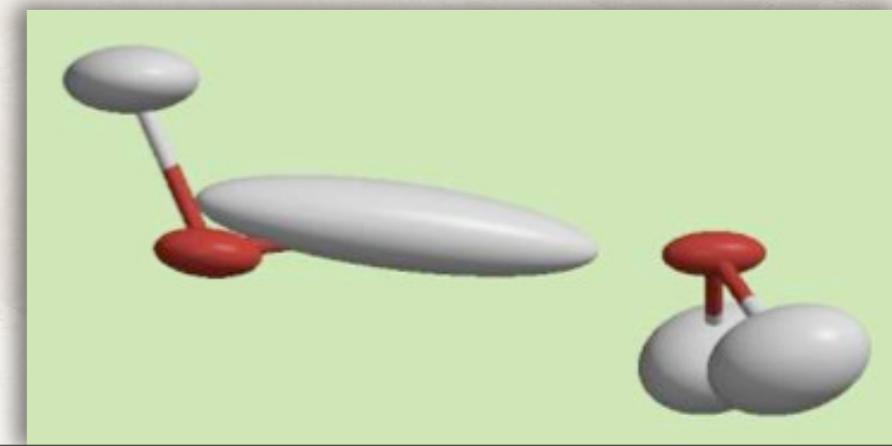


Caractérisation électronique

- Anisotropie du tenseur de polarisabilité atomique

Eau bulk	Eau confinée, liaison eau-eau	Eau confinée, liaison eau-zéo
3,71	3,29	1,86

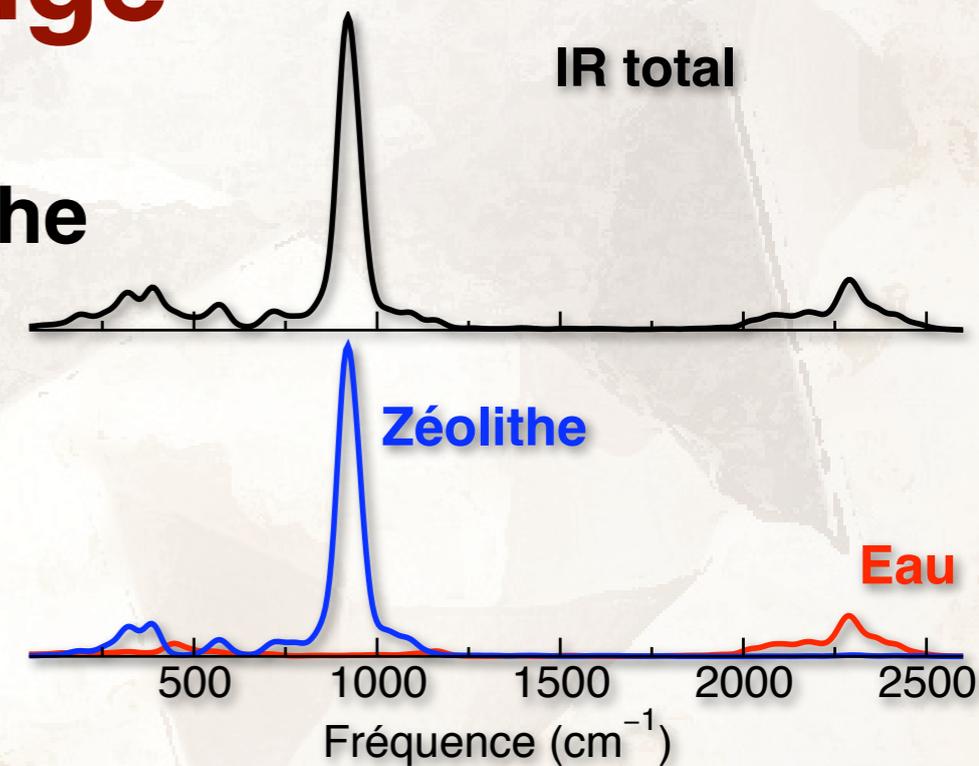
Collaboration avec Rodolphe Vuilleumier



Spectre infrarouge

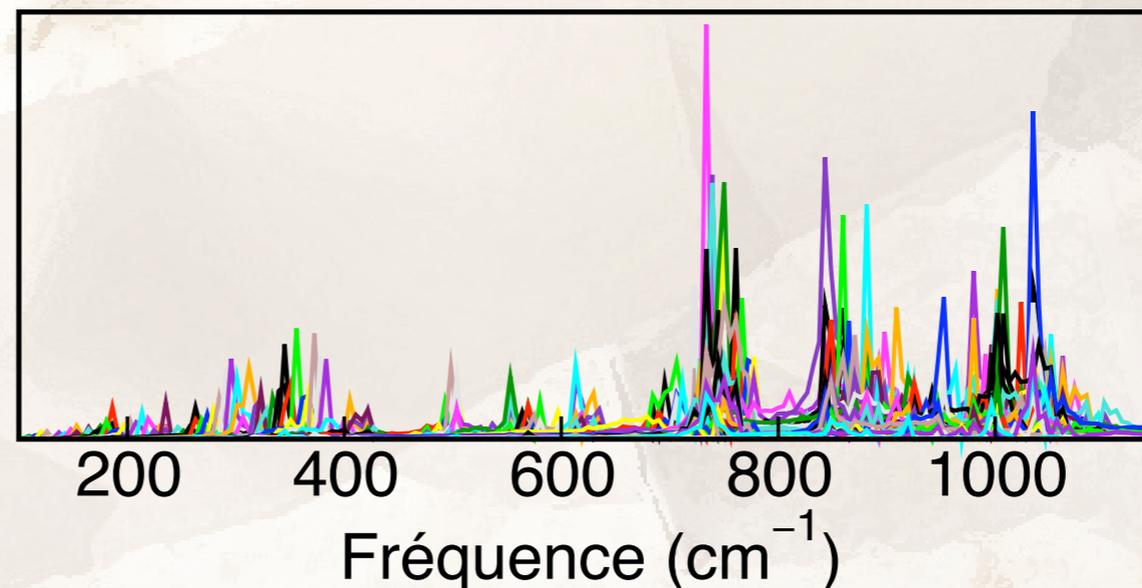
● Spectre total et décomposition eau / zéolithe

- À partir de la dynamique CPMD :
phase de Berry et centres des orbitales de Wannier
- Découplage eau / zéolithe pour $\nu > 400 \text{ cm}^{-1}$



● Spectre de la zéolithe

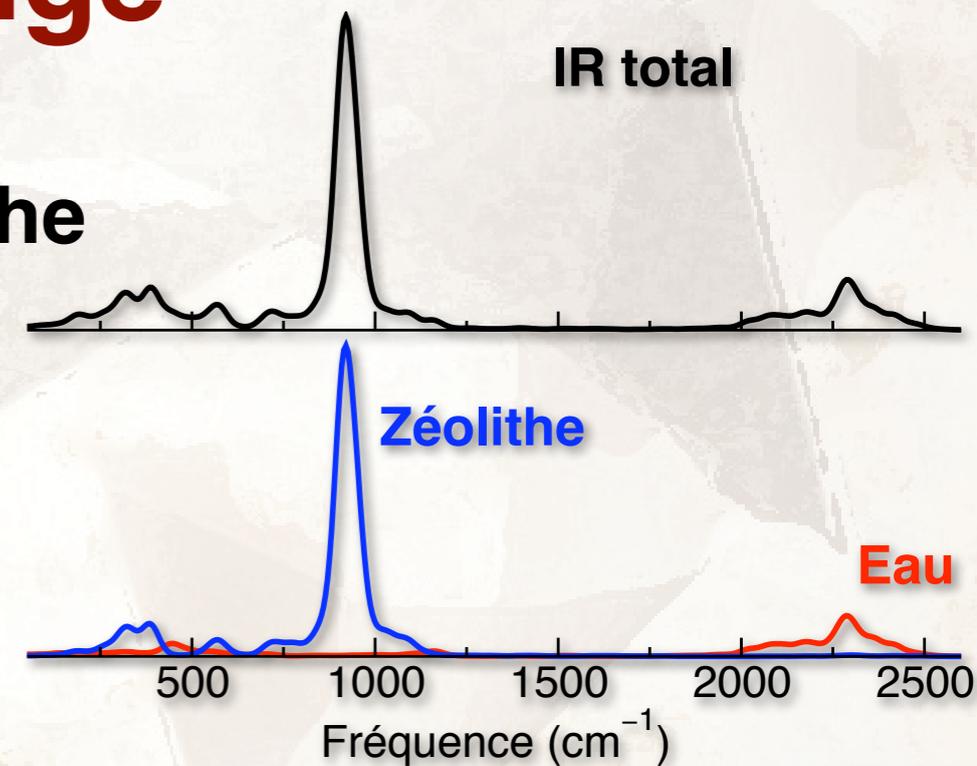
- Étude des modes normaux effectifs



Spectre infrarouge

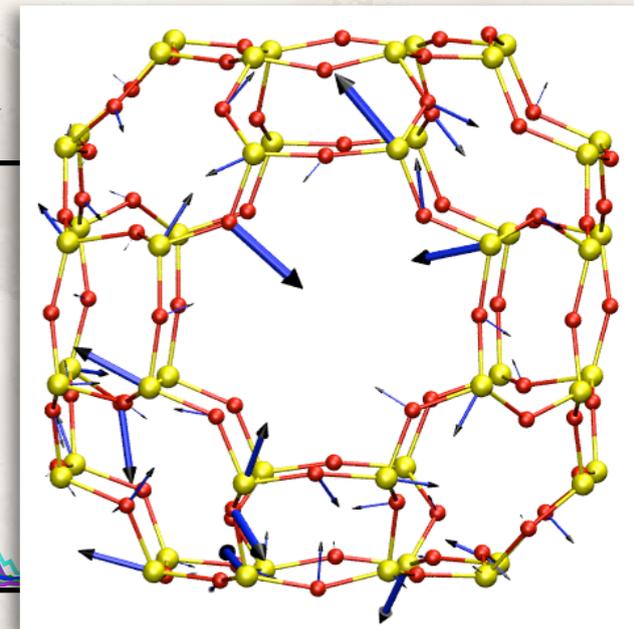
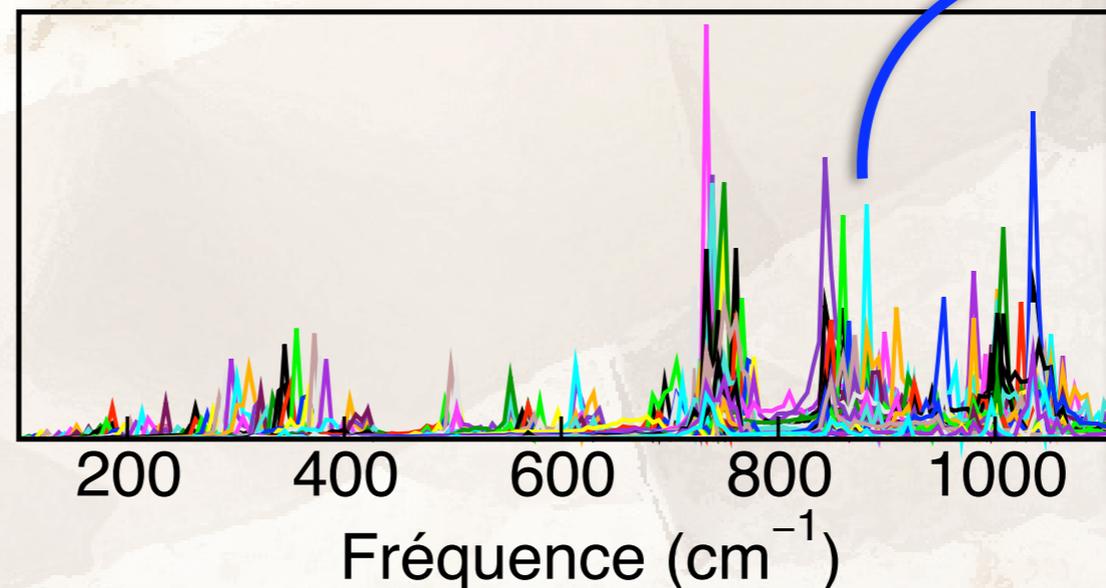
● Spectre total et décomposition eau / zéolithe

- À partir de la dynamique CPMD :
phase de Berry et centres des orbitales de Wannier
- Découplage eau / zéolithe pour $\nu > 400 \text{ cm}^{-1}$



● Spectre de la zéolithe

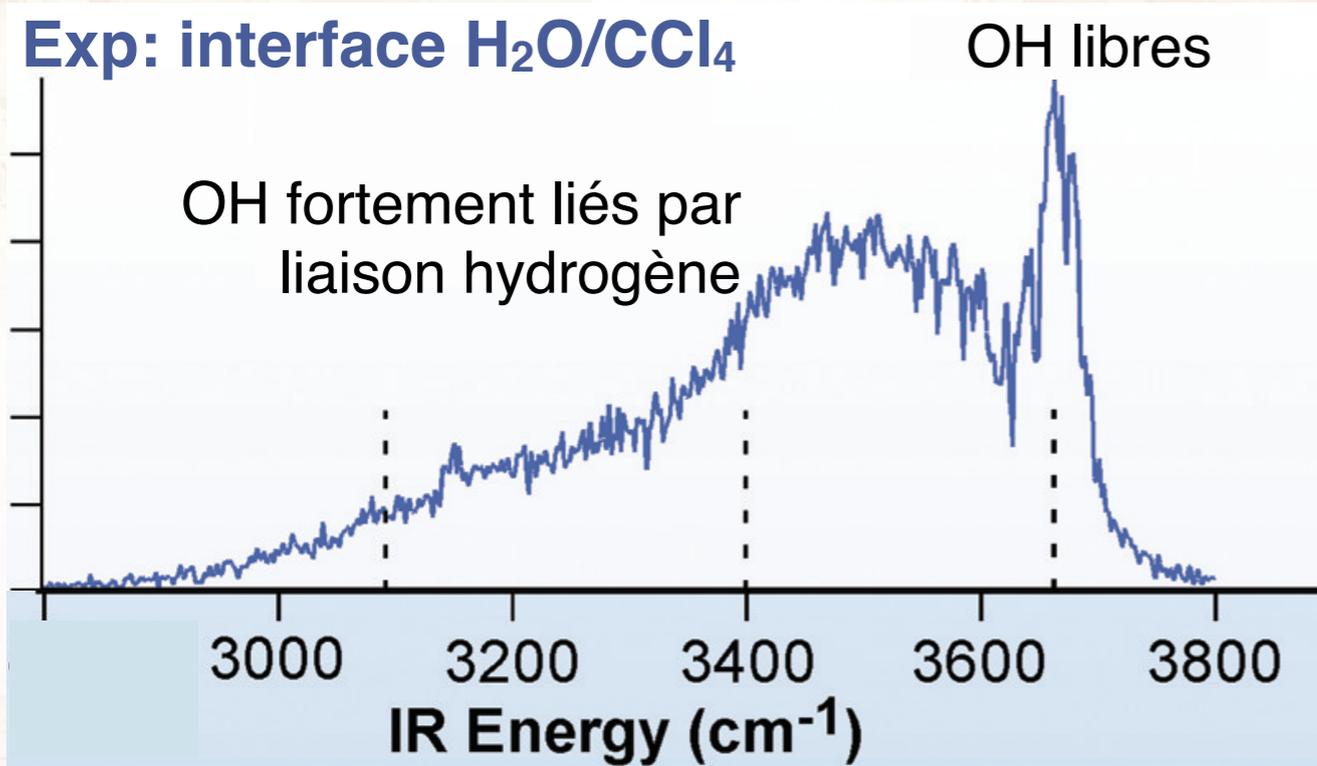
- Étude des modes normaux effectifs



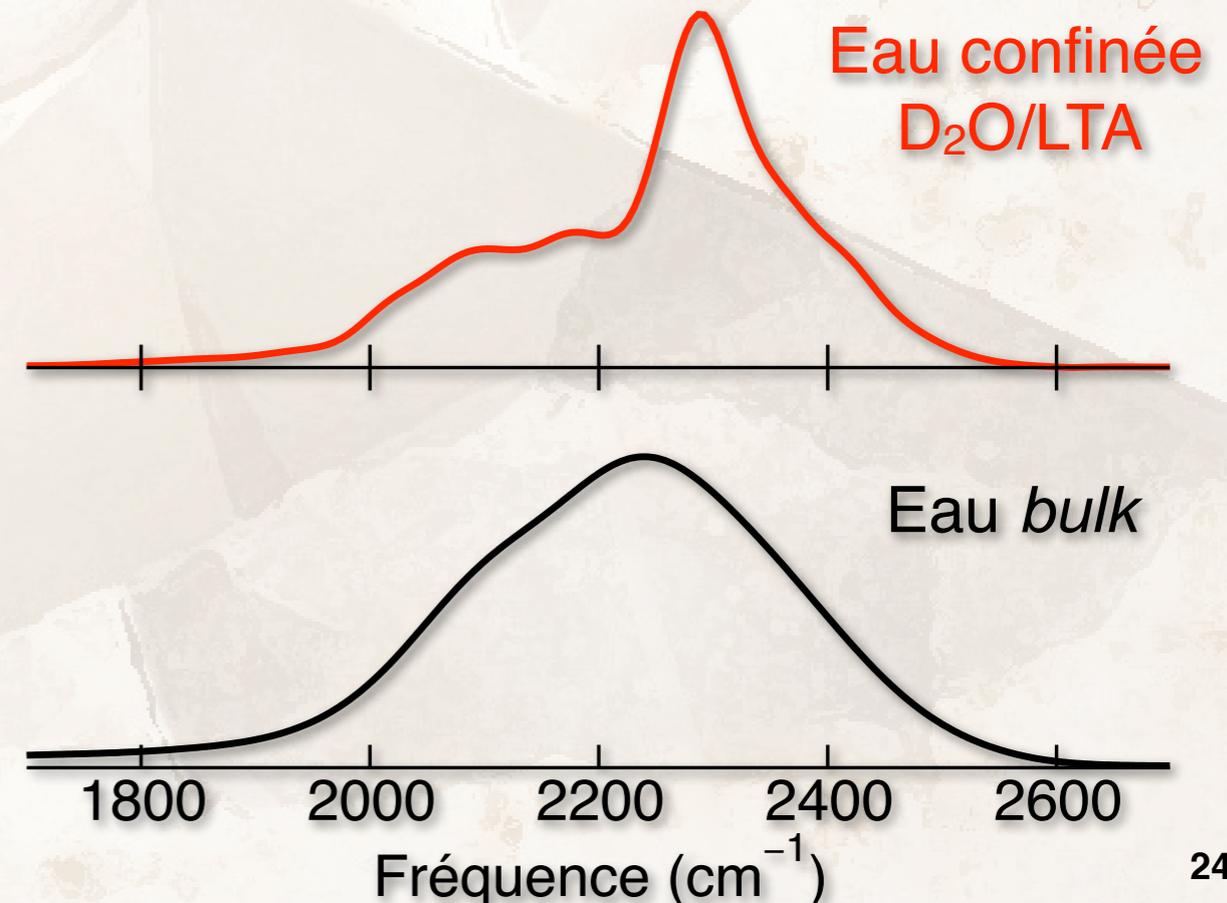
$$\nu_{151} = 897 \text{ cm}^{-1}$$

Spectre IR de l'eau confinée

- La bande ν_{OH} , signature de l'hydrophobicité
 - Bande de vibration bimodale
 - Hautes fréquences = groupes OH libres
 - Excellent accord avec résultats expérimentaux (techniques de type *Sum Frequency Generation*)
 - **Première observation directe en simulation !**



Scatena *et al*, *Science* **292**, 908 (2001)



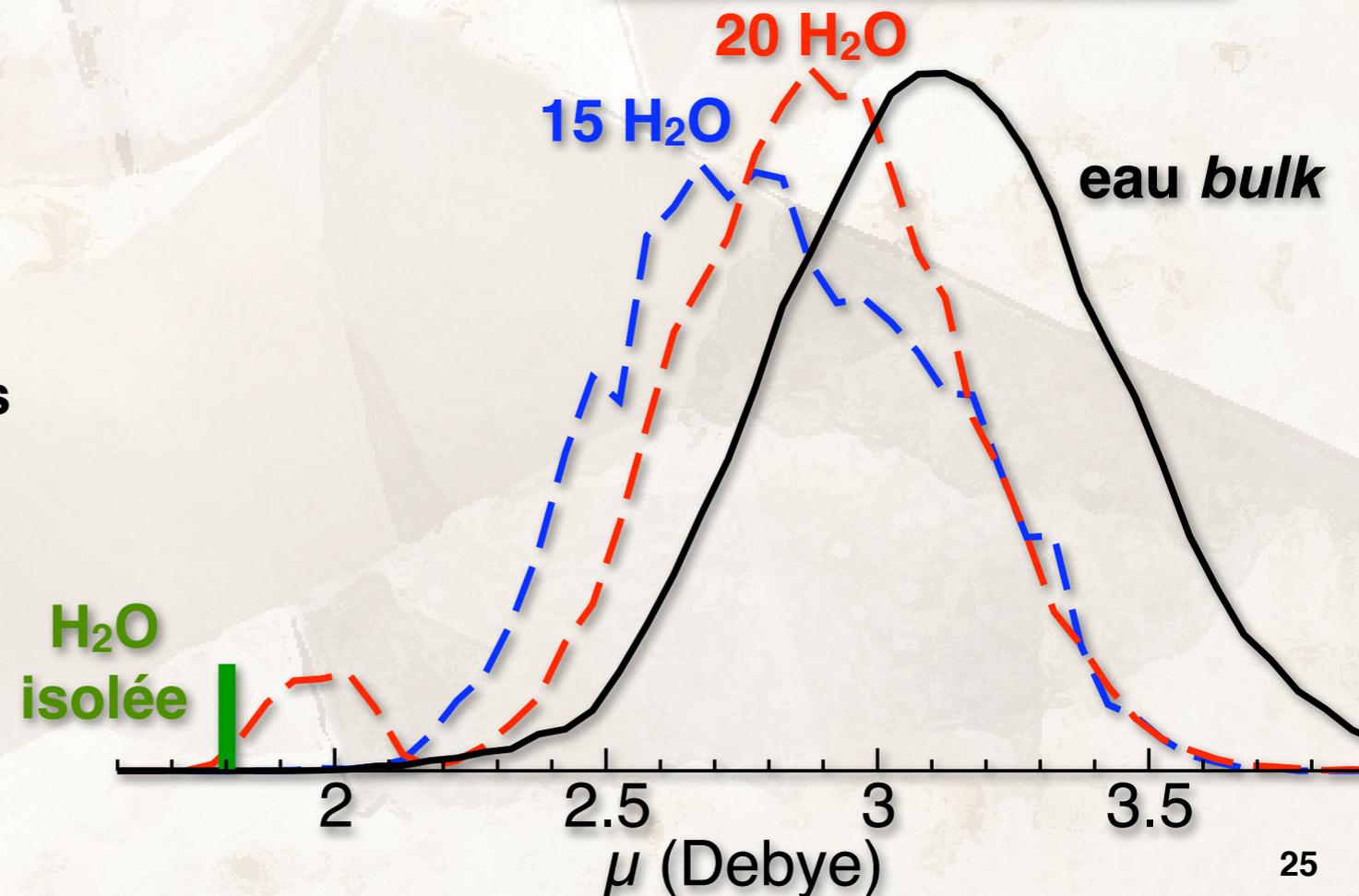
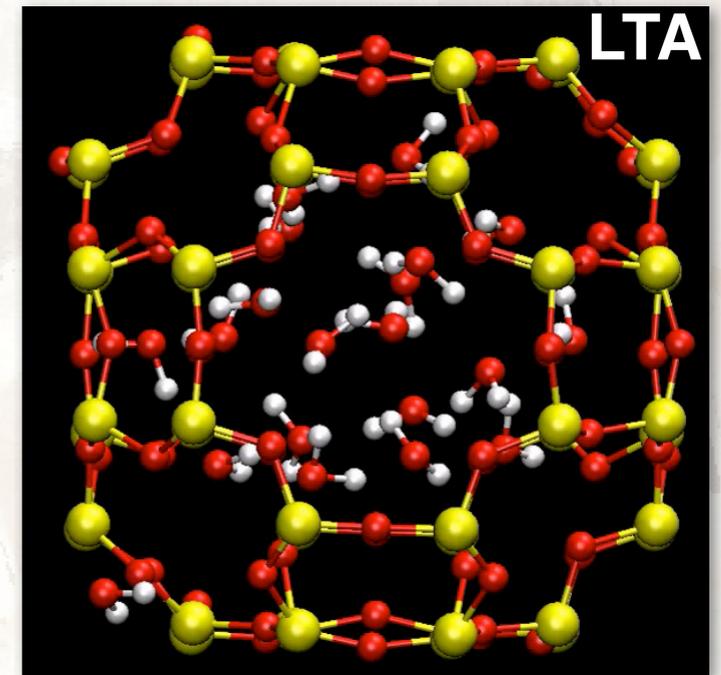
Dipôle de l'eau confinée

Moment dipolaire

- Réduit par rapport au *bulk* (~ 2,8 D au lieu de 3,1 D)
- Effet très faible du champ électrostatique de la zéolithe

Distribution monomodale

- Nanogoutte d'eau, continue
- Milieu homogène, pas de sites d'adsorption distincts



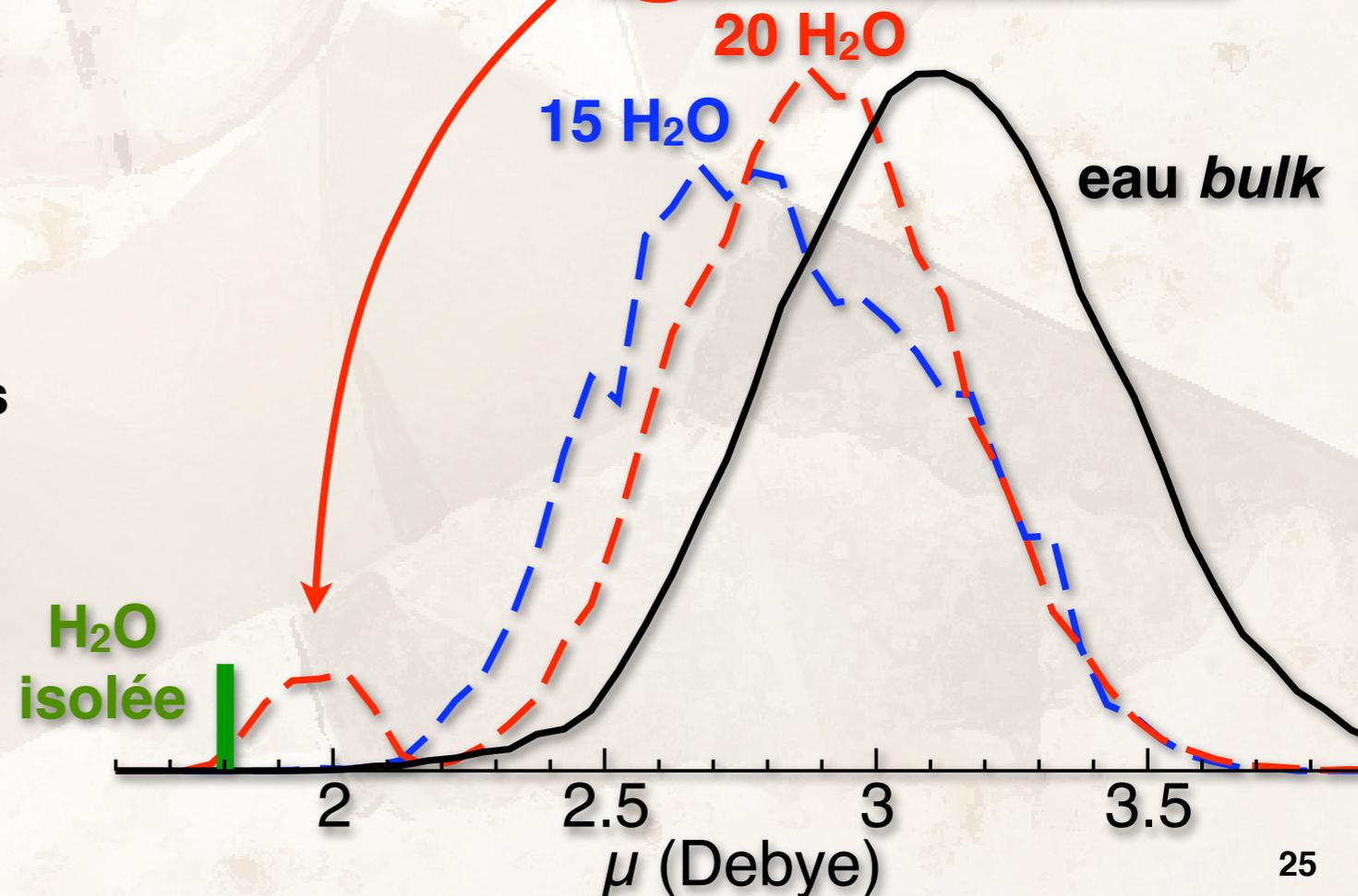
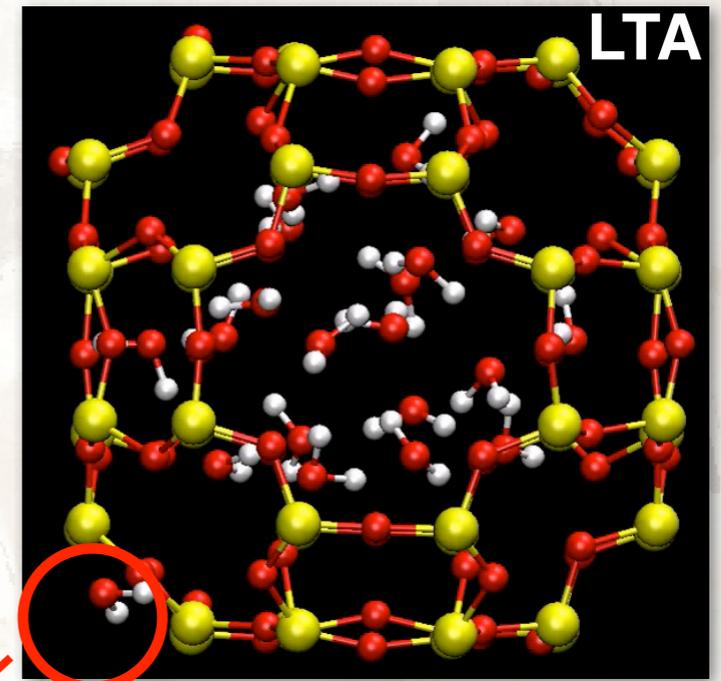
Dipôle de l'eau confinée

Moment dipolaire

- Réduit par rapport au *bulk* (~ 2,8 D au lieu de 3,1 D)
- Effet très faible du champ électrostatique de la zéolithe

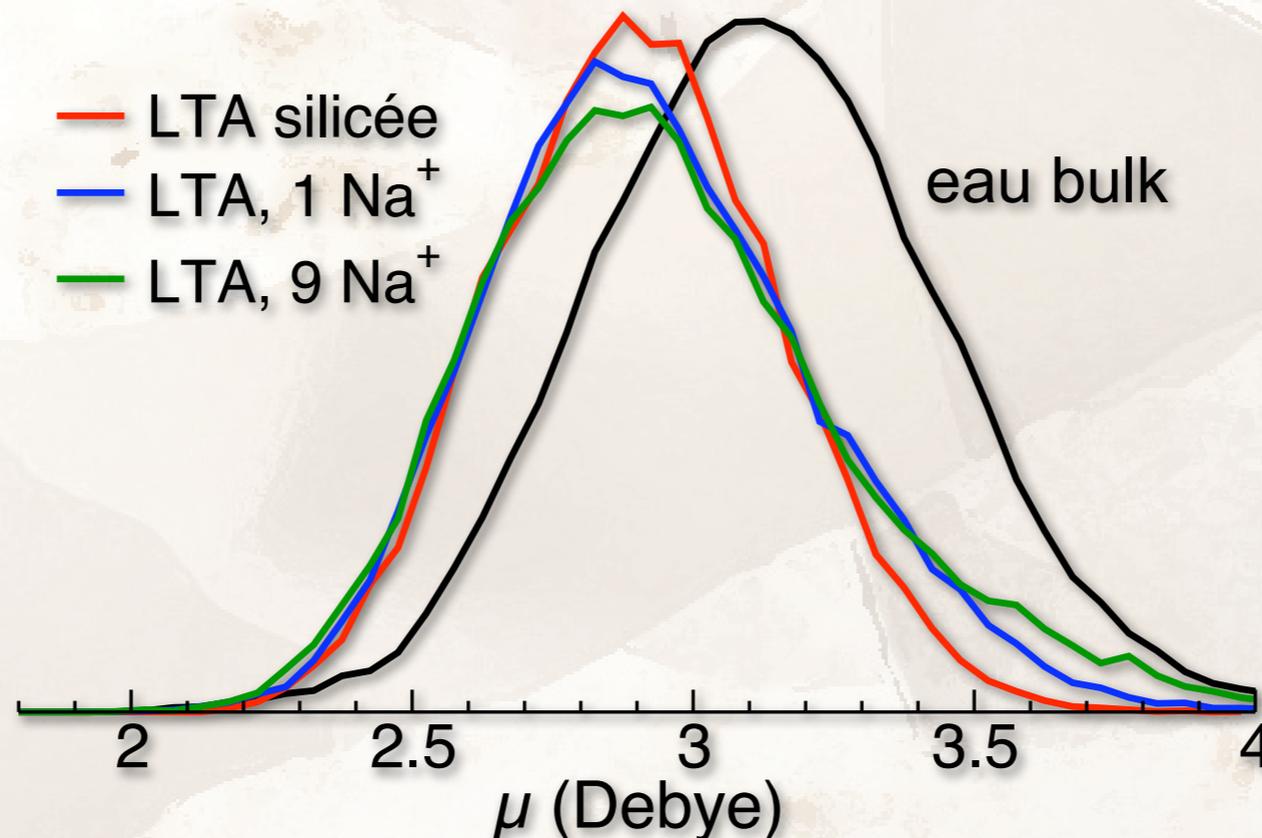
Distribution monomodale

- Nanogoutte d'eau, continue
- Milieu homogène, pas de sites d'adsorption distincts



Effet de la nature de la surface

- **Simulations de zéolithes LTA avec 1 et 9 cations Na^+**
 - Répartition simple des atomes d'aluminium
 - Cations extra-charpente dans les sites cristallographiques, peu mobiles
- **Influence sur le dipôle de l'eau confinée**
 - Polarisation de l'eau principalement due aux autres molécules d'eau
 - Champ de la zéolithe, même cationique, assez faible



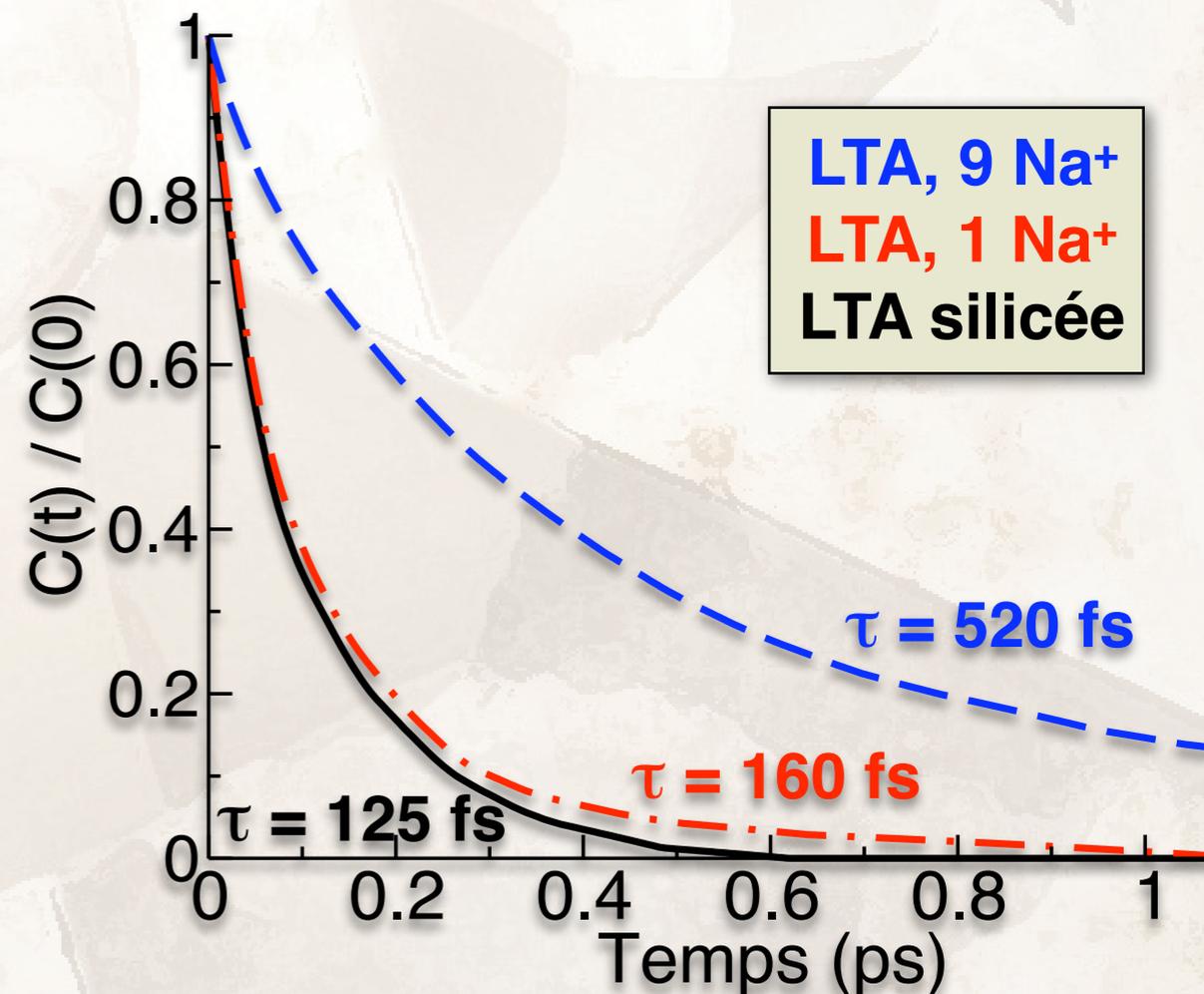
Effet de la nature de la surface

Liaisons hydrogène dans la zéolithe cationique

- Le nombre de OH orientés vers la zéolithe augmente avec le nombre de cations
- La durée de ces liaisons eau-zéolithe augmente également
- Le nombre total de liaisons hydrogène augmente

Nombre de liaisons hydrogène par molécule d'eau

zéolithe	liaisons eau-eau	liaisons eau-zéolithe	total
silicée	1,54	0,21	1,75
1 Na ⁺	1,43	0,37	1,80
9 Na ⁺	1,21	0,74	1,95



Travail en cours...

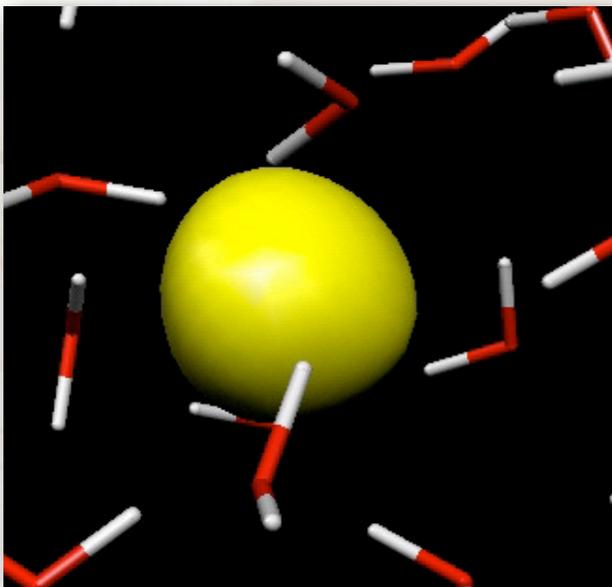
- Confirmer cette analyse par le calcul des tenseurs de polarisabilité atomique

Plan de mon exposé

- **Physico-chimie du confinement**
 - Effets d'interface et de confinement
 - Radiolyse en milieu confiné
 - Aperçu des méthodes de simulation moléculaire
- **L'eau confinée dans des nanopores**
 - Structure et dynamique
 - Propriétés électroniques
 - Spectre infrarouge et modes de vibration
- **Effet du confinement sur l'électron hydraté**
 - Structure et dynamique
 - Spectre optique d'absorption
 - Interaction avec les cations extra-charpente
- **Perspectives**

L'électron solvaté

- Espèce primaire de la radiolyse de l'eau



- Découvert en 1962, très étudié depuis
- Électron excédentaire sphérique localisé dans une cavité de solvant, diamètre $\sim 4 \text{ \AA}$
- Très fort réducteur ($E^\circ = -2,8 \text{ V}$)
- Spectre UV-visible : bande large vers 720 nm

Description du système

Niveau de description

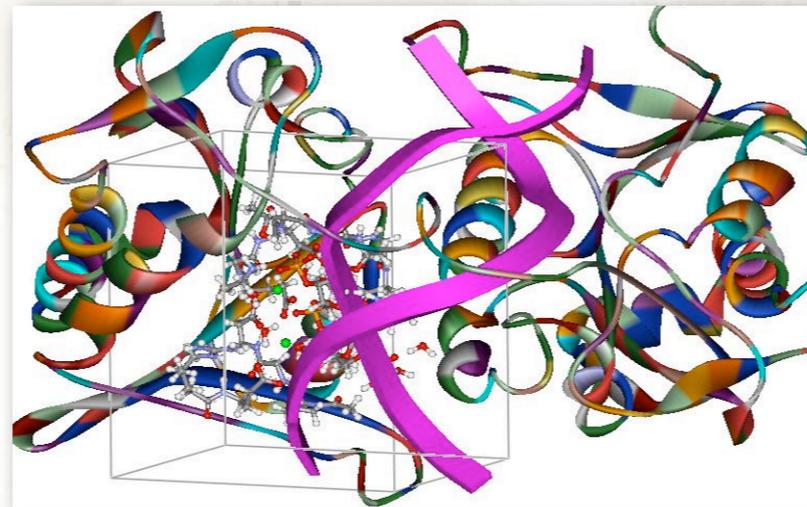
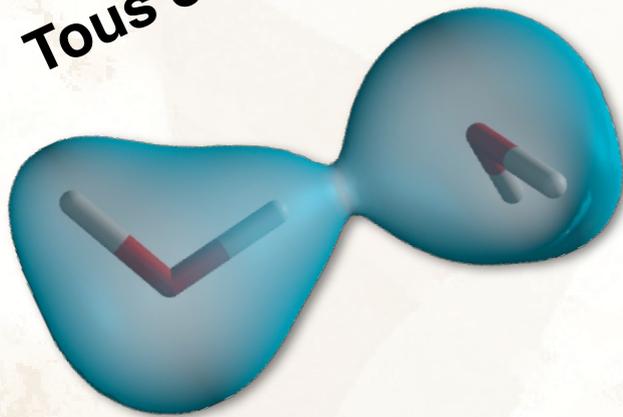


Description du système

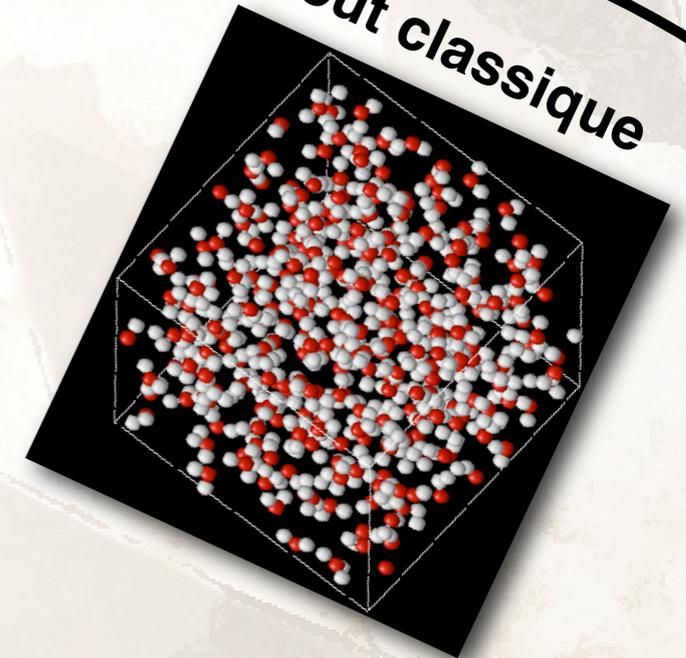
Niveau de description

Mixte classique-quantique

Tous électrons



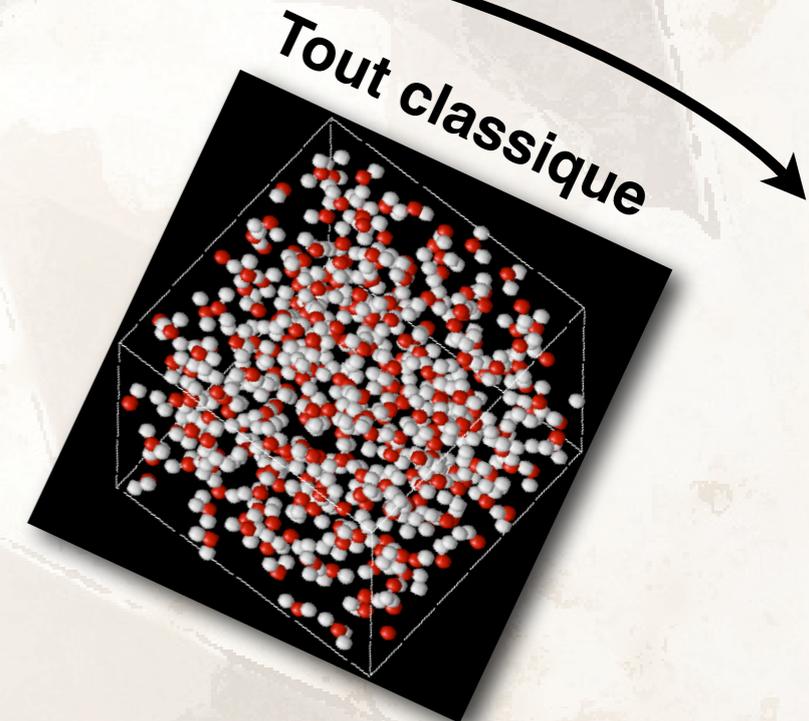
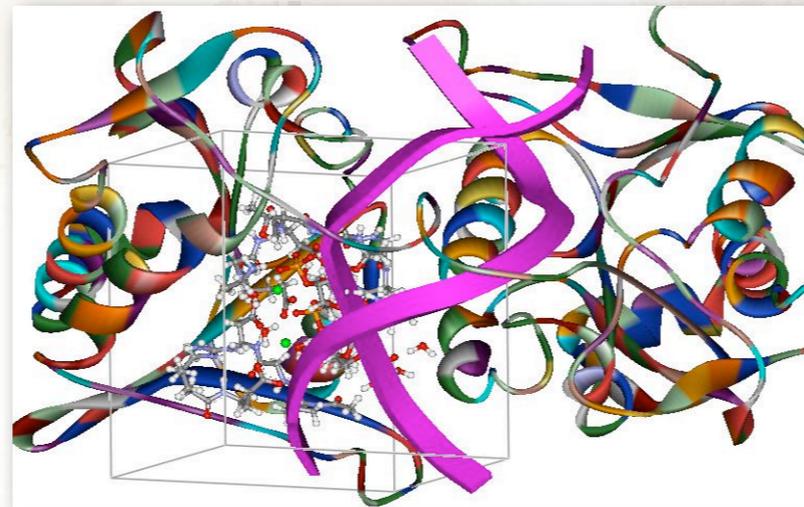
Tout classique



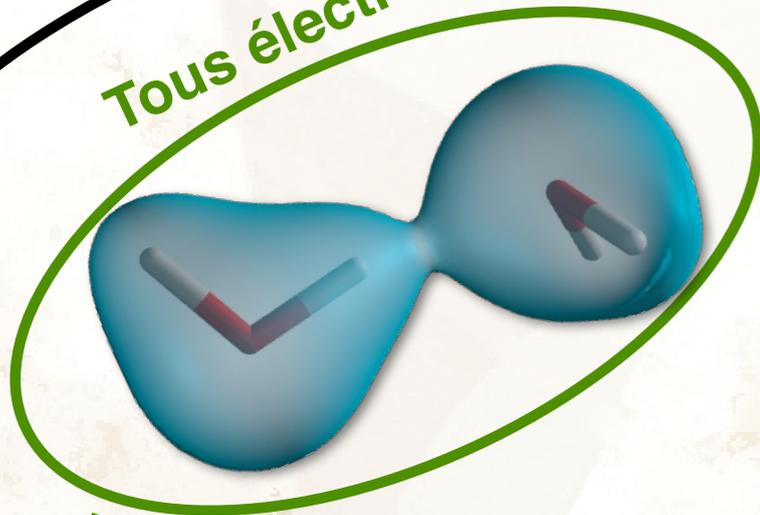
Description du système

Niveau de description

Mixte classique-quantique



Tous électrons



● Méthodes quantiques post-SCF

- Bonne description de l'électron
- Très coûteux, uniquement petits agrégats

● Dynamique moléculaire / DFT

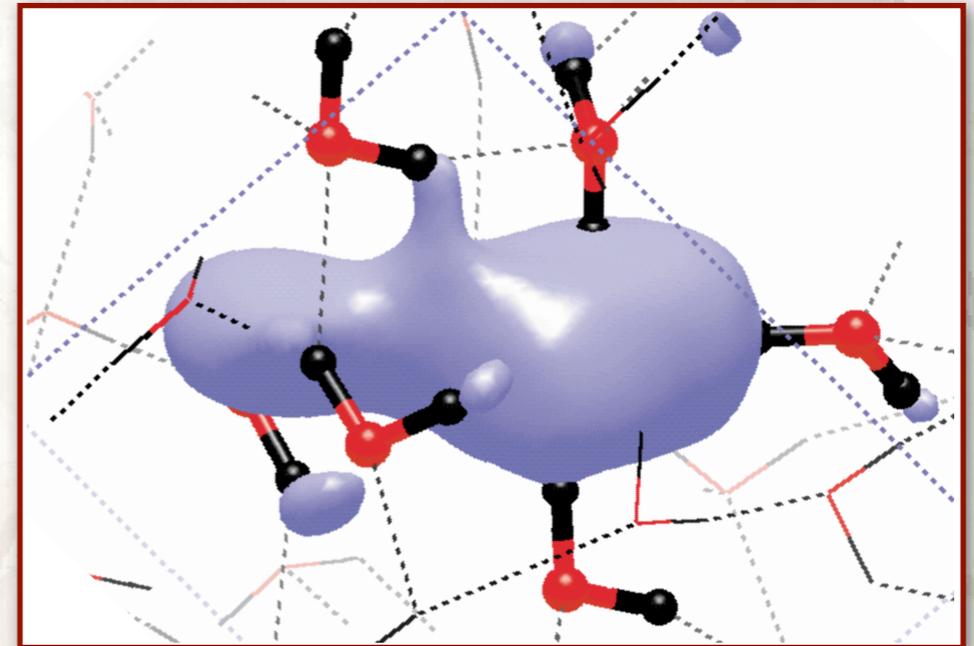
- Une affaire (Boero et Parrinello) classée sans suite ?

Boero et al *Phys Rev Lett* 90, 226403 (2003)

L'électron solvaté et la DFT

● Décrit par la fonctionnelle BLYP

- Densité électronique trop délocalisée
- Cages de solvations éphémères
- Diffusion trop rapide



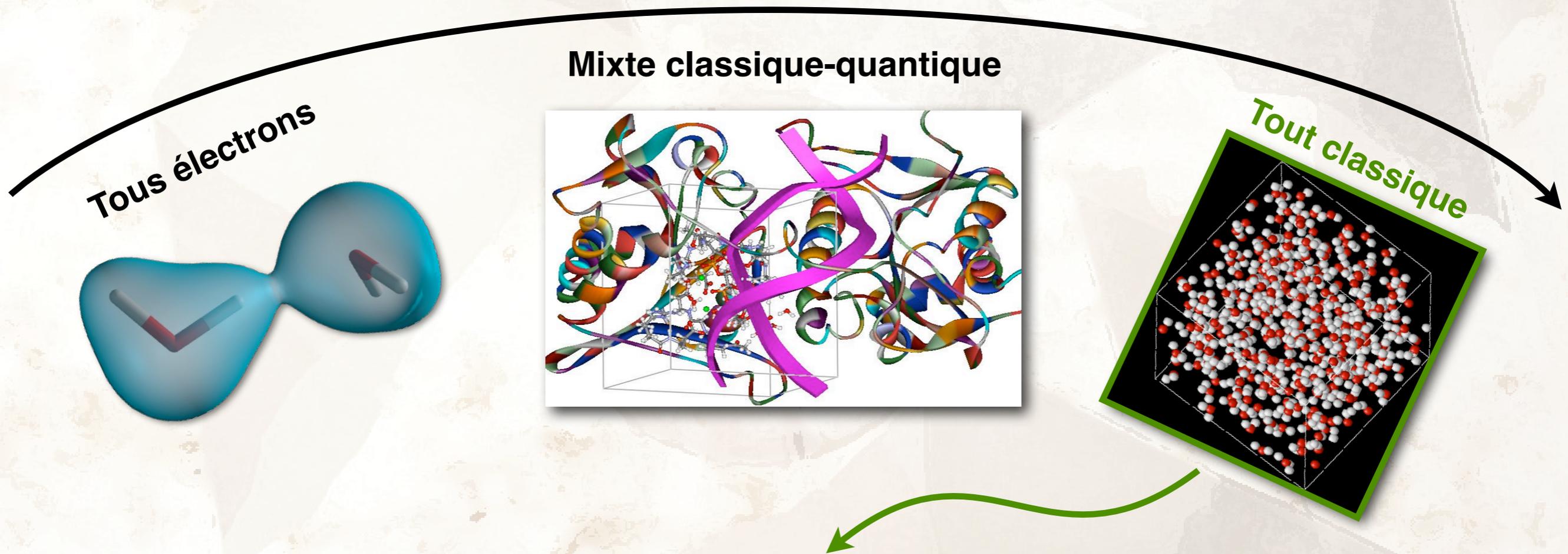
Boero et al *Phys Rev Lett* 90, 226403 (2003)

● Une alternative : les fonctionnelles hybrides

- Énergie d'échange Hartree-Fock exacte, combinée avec une fonctionnelle classique (exemple : B3LYP)
- Premières études : améliore la localisation de l'électron
- **Problème : coût prohibitif**

Description du système

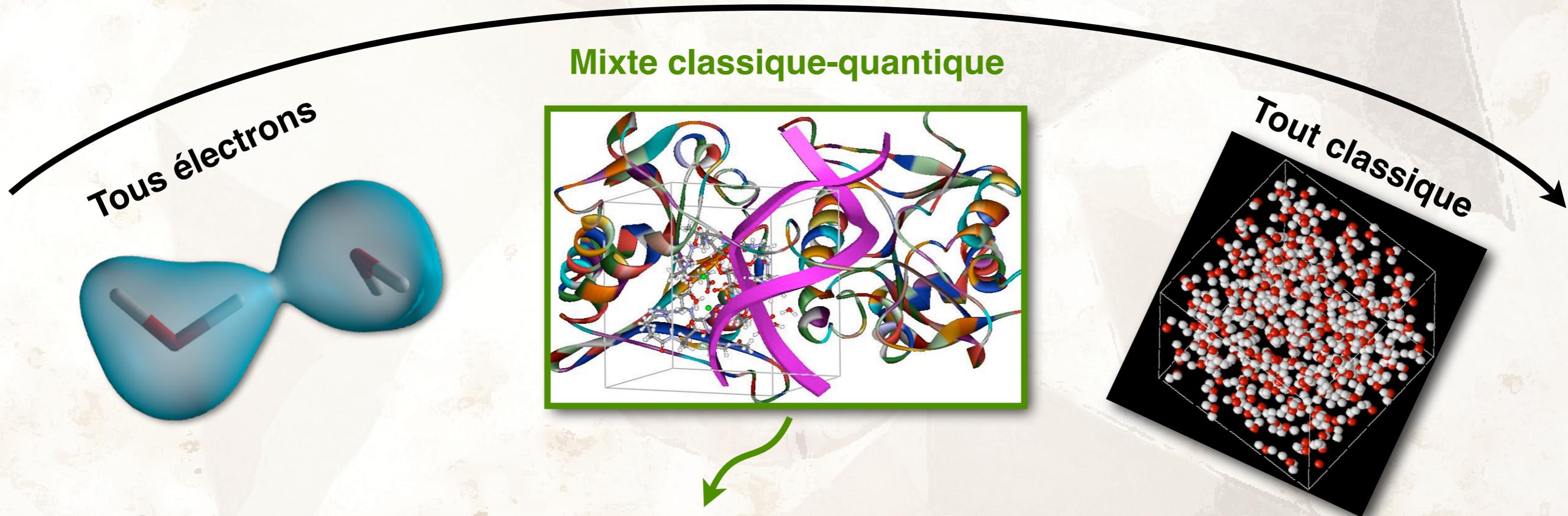
Niveau de description



- **Description classique de l'électron**
 - Charge gaussienne + répulsion-dispersion
 - Extension des échelles de temps et d'espace : modélisation méso (e.g. Monte-Carlo cinétique)

Description du système

Niveau de description



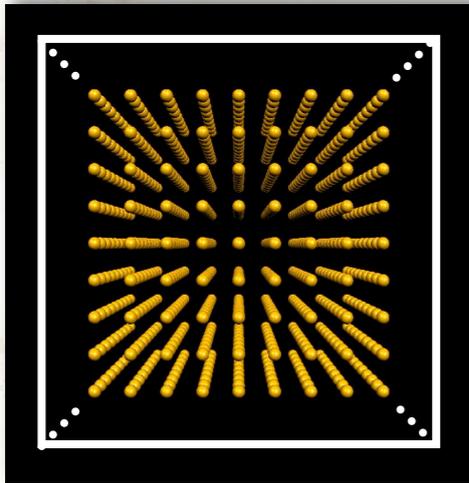
Avantages des descriptions classique et quantique

- Description de la densité électronique du cœur quantique
- Prise en compte de l'environnement, statistique importante

Choix et difficultés

- Choix de la zone quantique
- Prise en compte de l'interaction cœur-environnement

Code de simulation QCMD



Un électron actif

- Base de gaussiennes sphériques réparties sur les nœuds d'un cube
- Résolution directe de l'équation de Schrödinger
- Dynamique Born-Oppenheimer, état fondamental

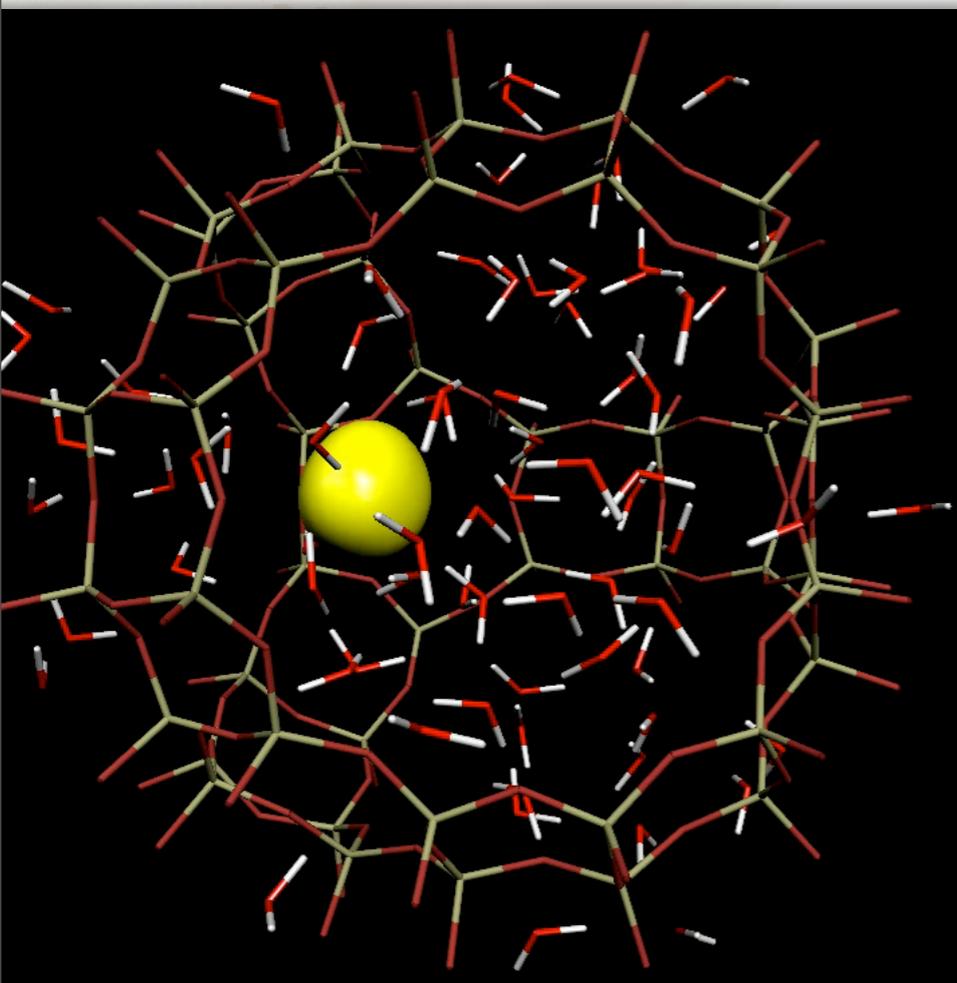
Pseudopotentiels simples

- Électron-eau : Turi et Borgis (2002)
- Électron-cations : semi-locaux, optimisés au cours de ma thèse, coll. Pierre Archirel (LCP)
- Électron-zéolithe : purement électrostatique

Code développé dans le groupe

Nicolas, Boutin, Lévy et Borgis, *J Chem Phys* 118, 9689 (2003)

- Extension au cas d'un champ externe
- Optimisation des performances

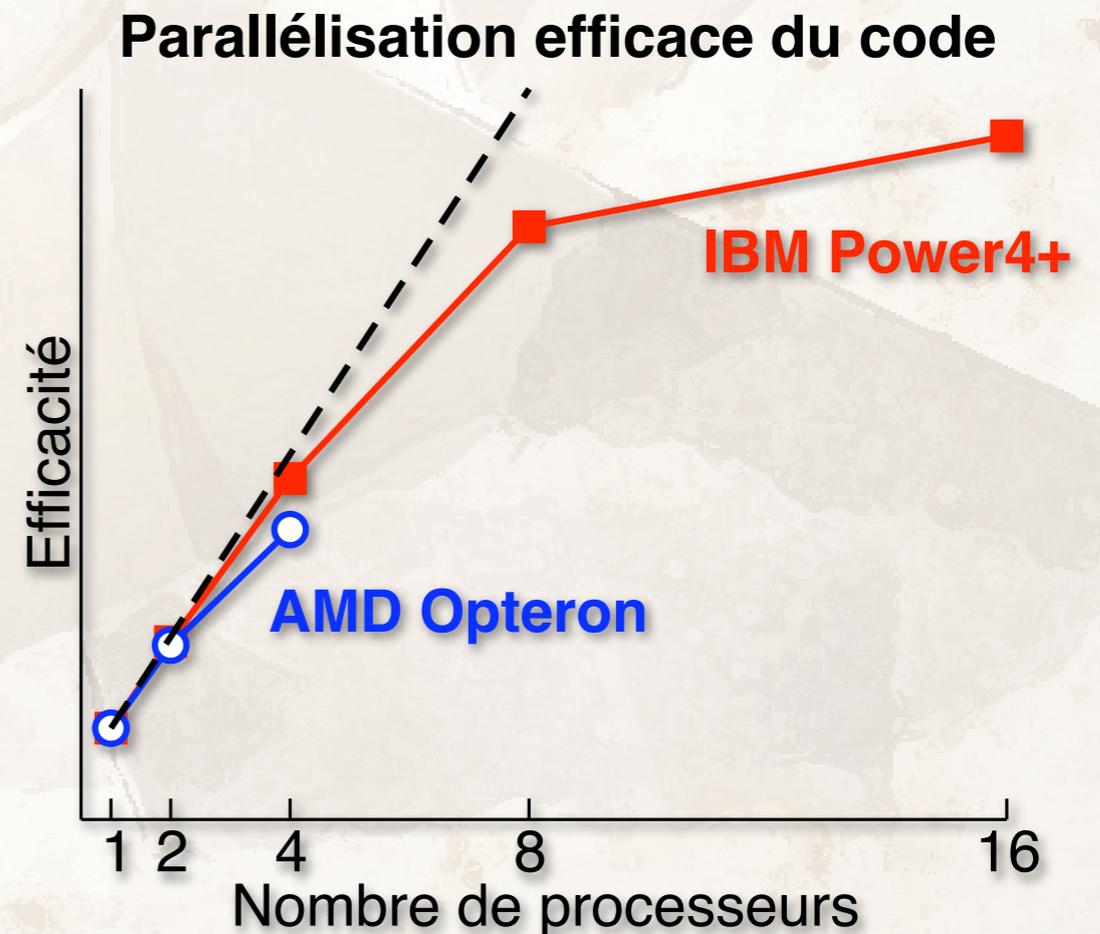


Outils de simulation

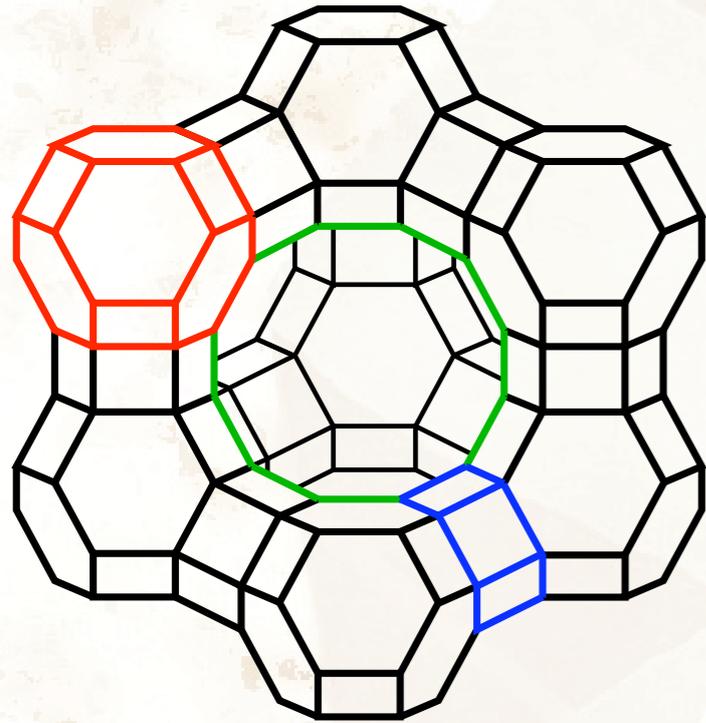


Vers un monde parallèle...

- Dans l'informatique scientifique
 - Centres de calcul (e.g. IDRIS)
- Pour le grand public
 - Matériel bon marché (modèle Google)



Structure et dynamique



● Électron hydraté dans des pores hydrophobes

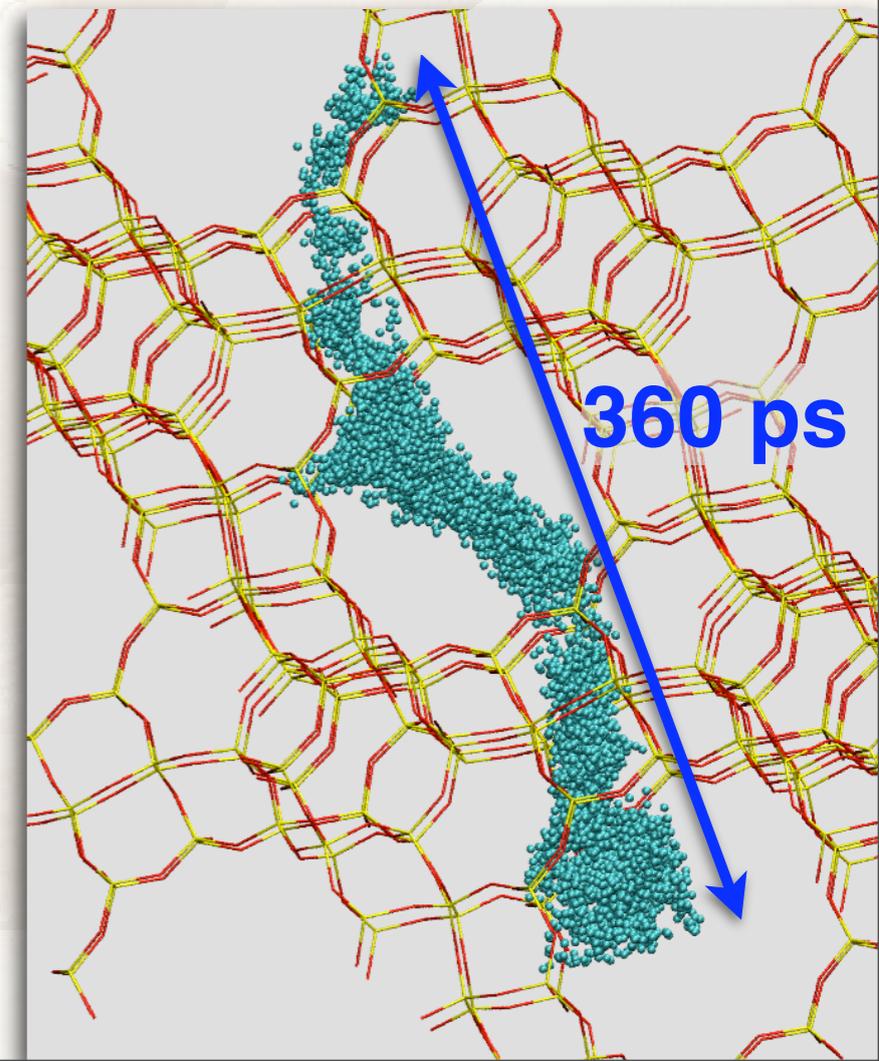
- Effet de confinement sans cation extra-charpente
- Effet du remplissage en eau, $n(\text{H}_2\text{O}) / \text{maille}$
- Zéolithe faujasite : pores larges (13 Å), jusqu'à 35 H_2O par supercage

● Structure et localisation

- Électron hydraté, généré dans les supercages
- Structure de solvation similaire au *bulk*

● Diffusion

- Diffusion entre les supercages
- Passage « libre » des fenêtres dodécagonales



Diffusion de l'électron hydraté

Estimer la diffusion... mais laquelle ?

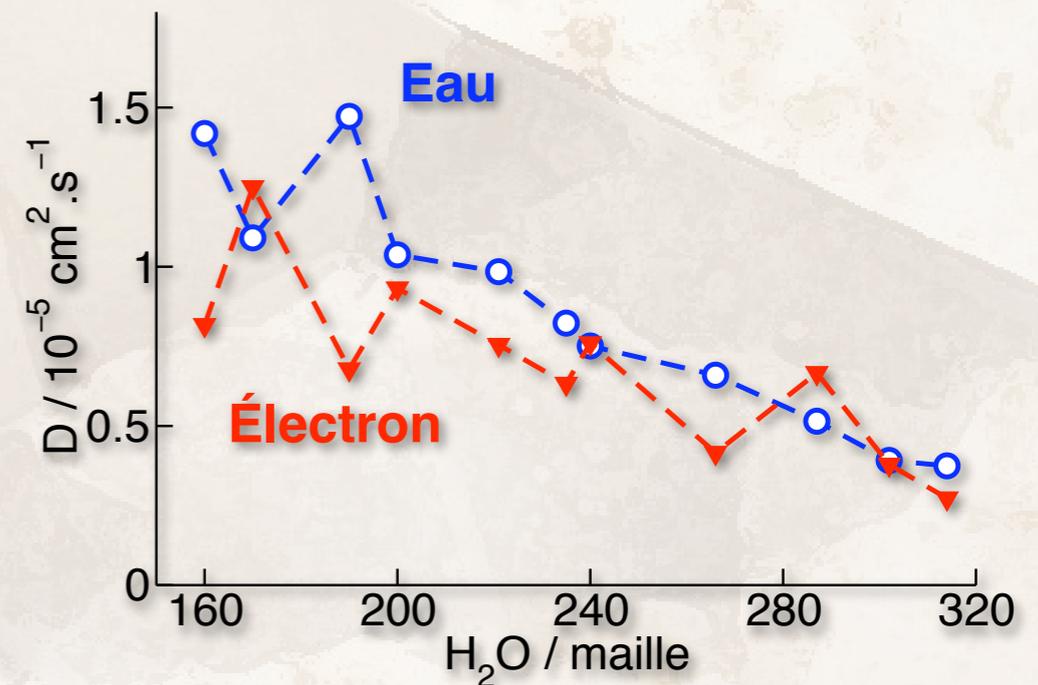
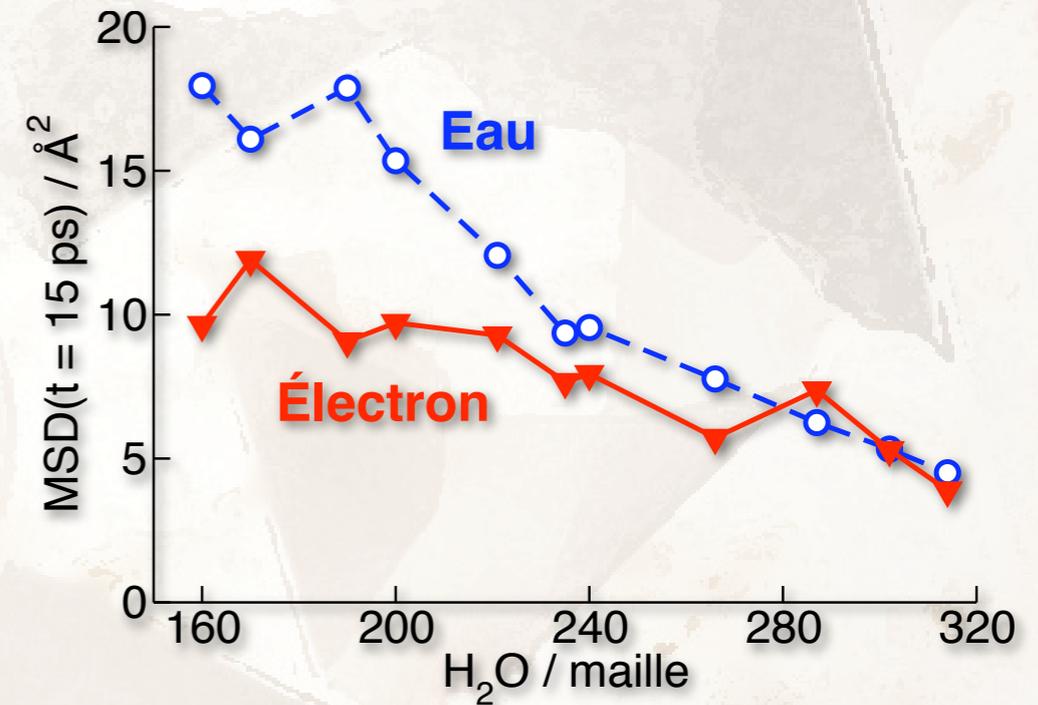
- Dynamique fortement ralentie, donc statistique difficile à obtenir
- Plusieurs régimes...

Diffusion de l'électron et de l'eau

- D diminue lorsque $n_{\text{H}_2\text{O}}$ augmente
- $D_{\text{él}} \sim D_{\text{H}_2\text{O}}$, contrairement au *bulk*
- Suggère une dépendance non pas à $D_{\text{H}_2\text{O}}$ ou à $\tau_{\text{H}_2\text{O}}$, mais plus complexe...
- Affaire à suivre !

Diffusion à fort remplissage

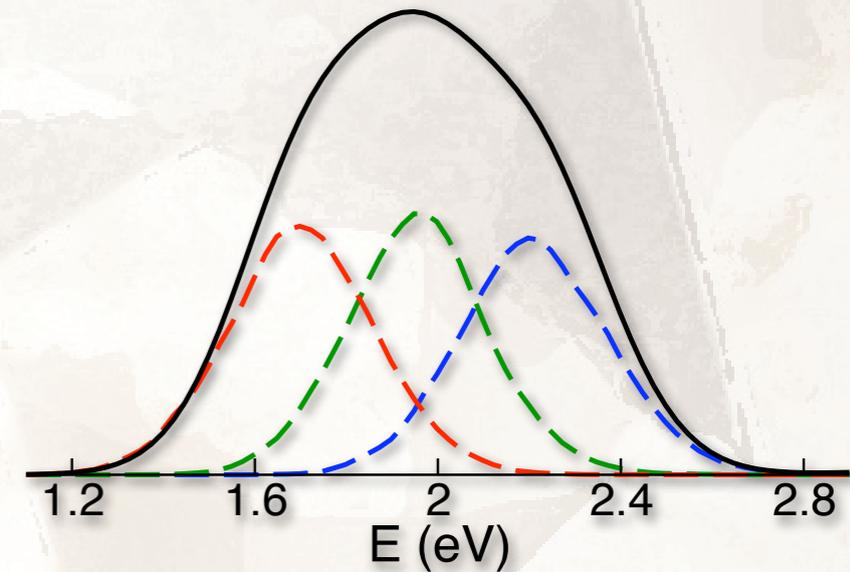
- Interprétation expériences et simuls méso
- FAU hydrophobe : $D_{\text{él}} \sim 0,20 \cdot 10^{-5} \text{ cm}^2 \cdot \text{s}^{-1}$



Spectre d'absorption UV-visible

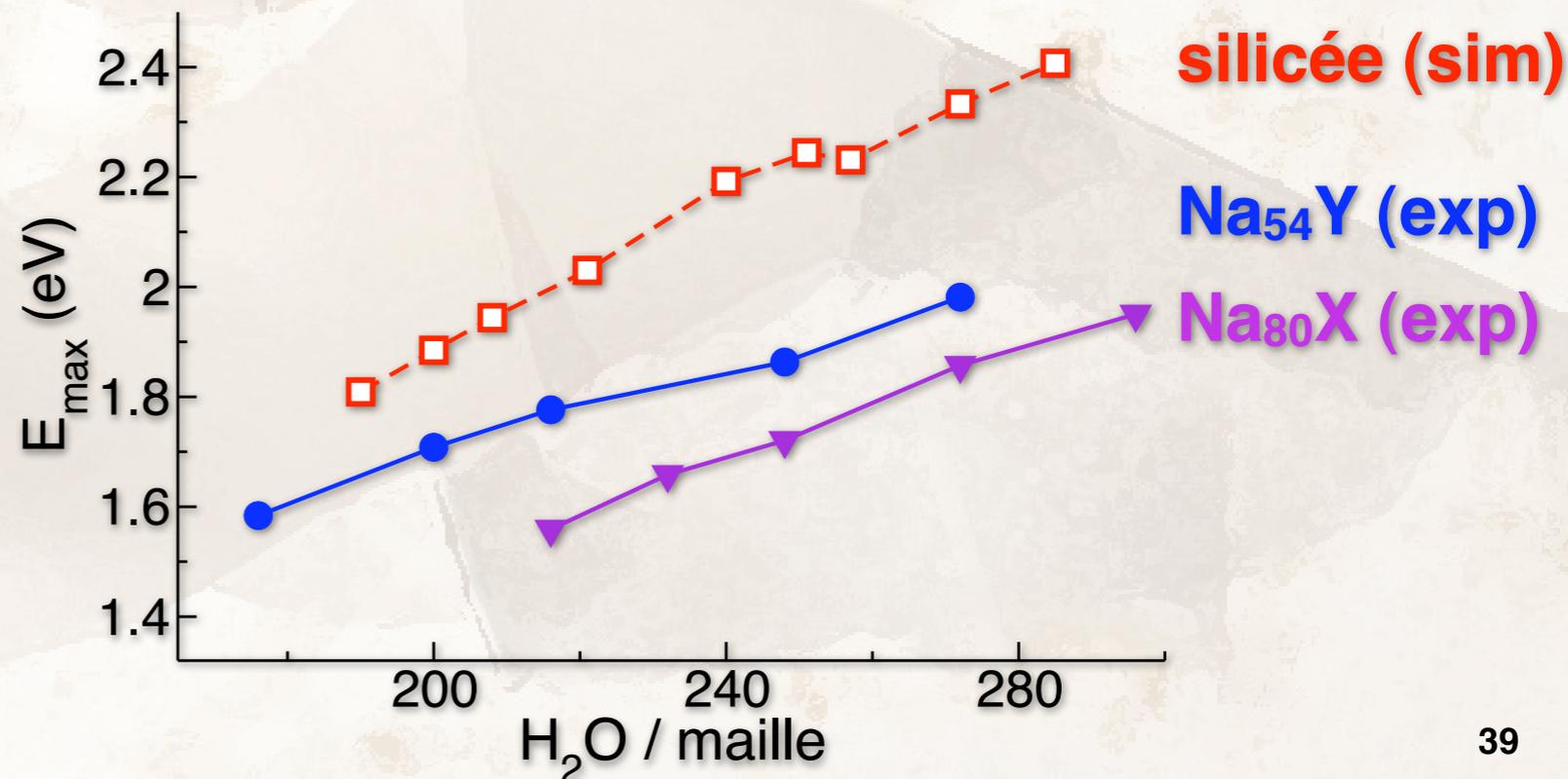
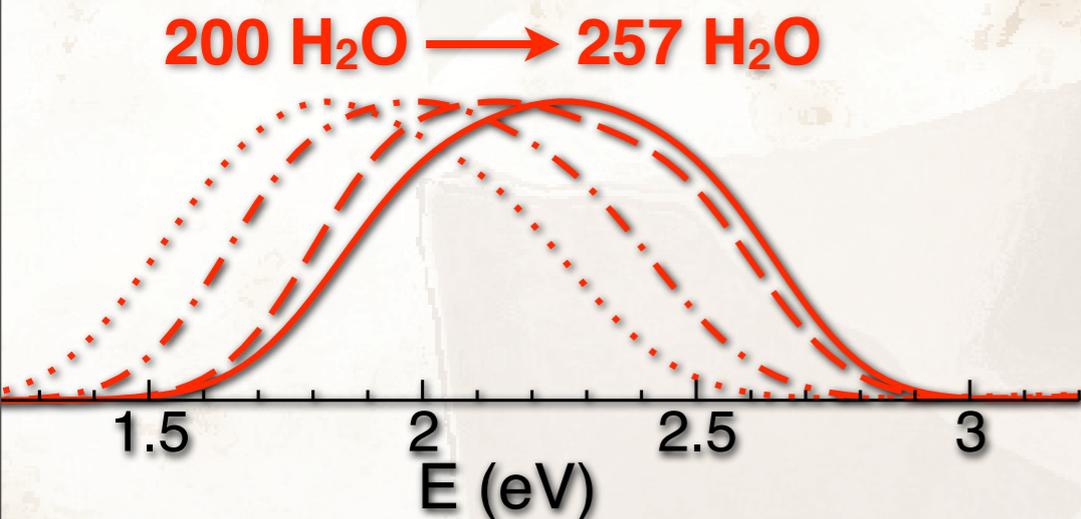
Une signature de l'électron solvaté

- Du solvant et des caractéristiques de sa solvation
- Propriété expérimentalement accessible



Évolution avec $n(\text{H}_2\text{O})$

- E_{max} augmente avec $n(\text{H}_2\text{O})$
- Très bon accord avec les données expérimentales disponibles (Thomas et coll)



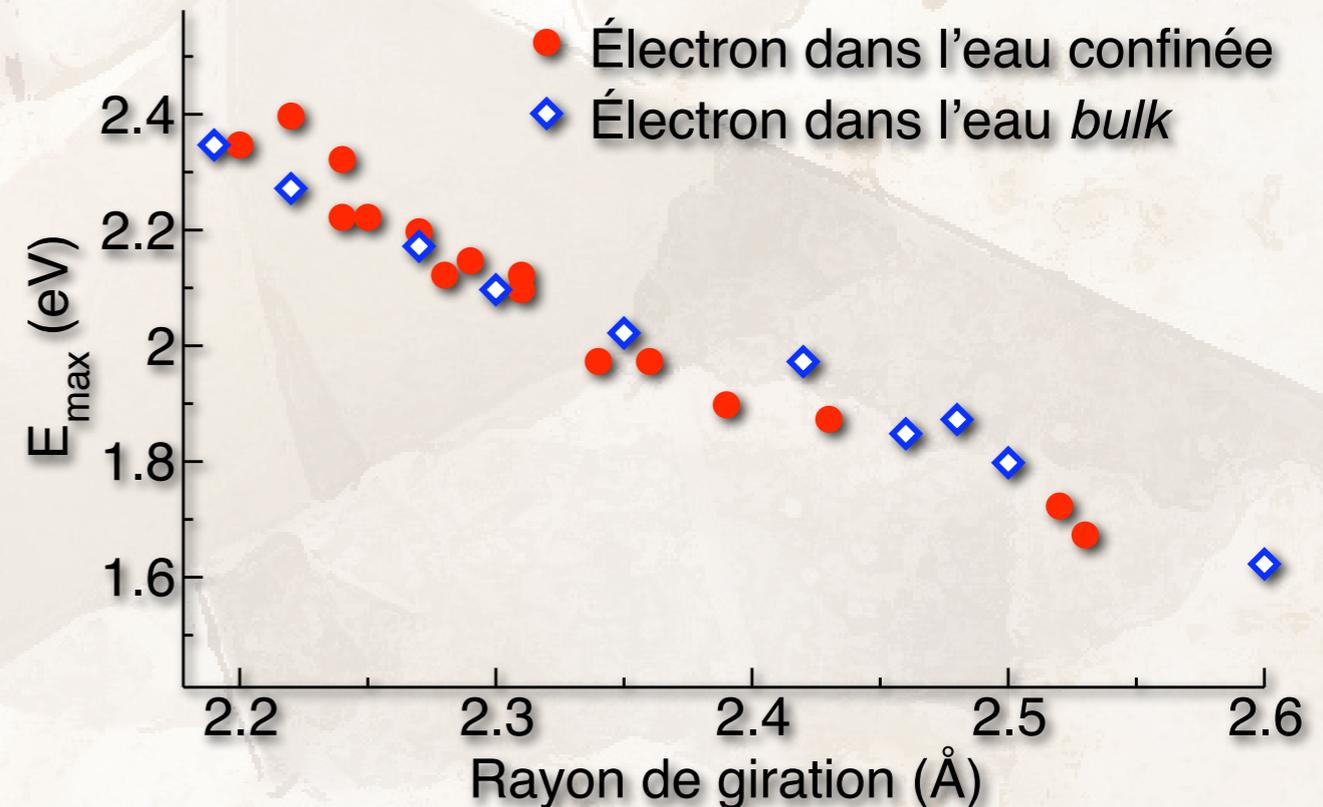
Spectre d'absorption UV-visible

Effet de densité dans l'eau *bulk*

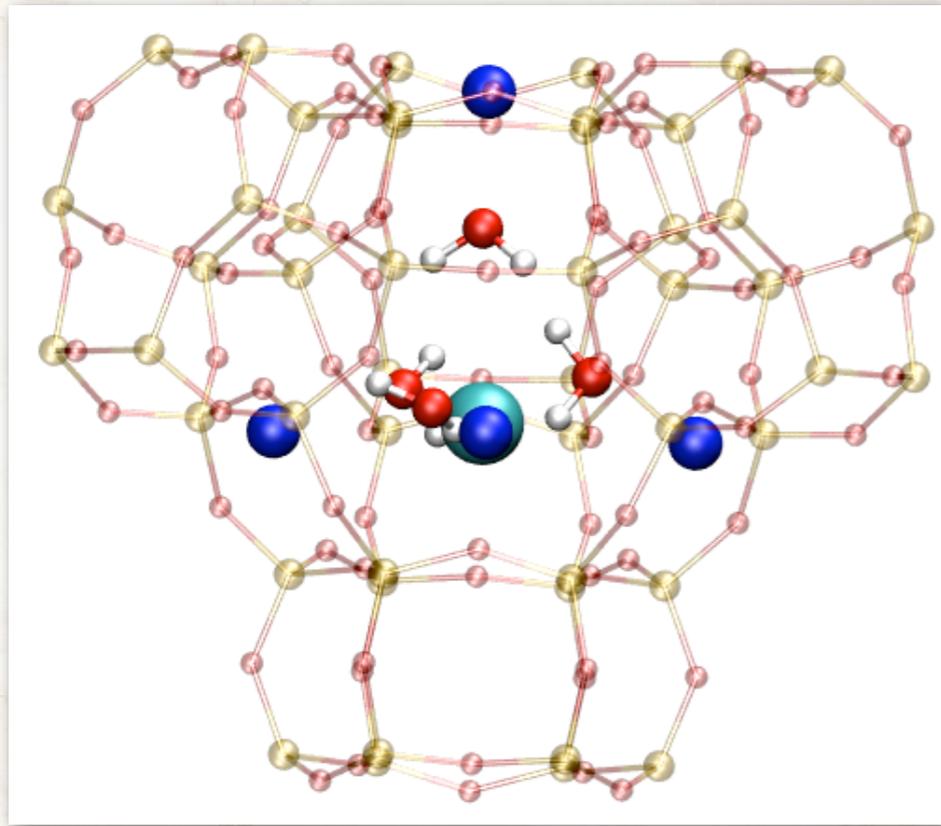
- Évolution expérimentale de E_{\max} avec T et P
- Autour des conditions ambiantes, bonne description par un effet de densité

Idem dans la zéolithe !

- Caractéristique de l'électron : rayon de giration
- Même corrélation entre rayon de giration et E_{\max}
- L'effet observé sur $E_{\max}(n_{\text{H}_2\text{O}})$ est un effet de densité



Électron hydraté et zéolithes cationiques



● Cation sodium : Na_{32}Y et Na_{52}Y

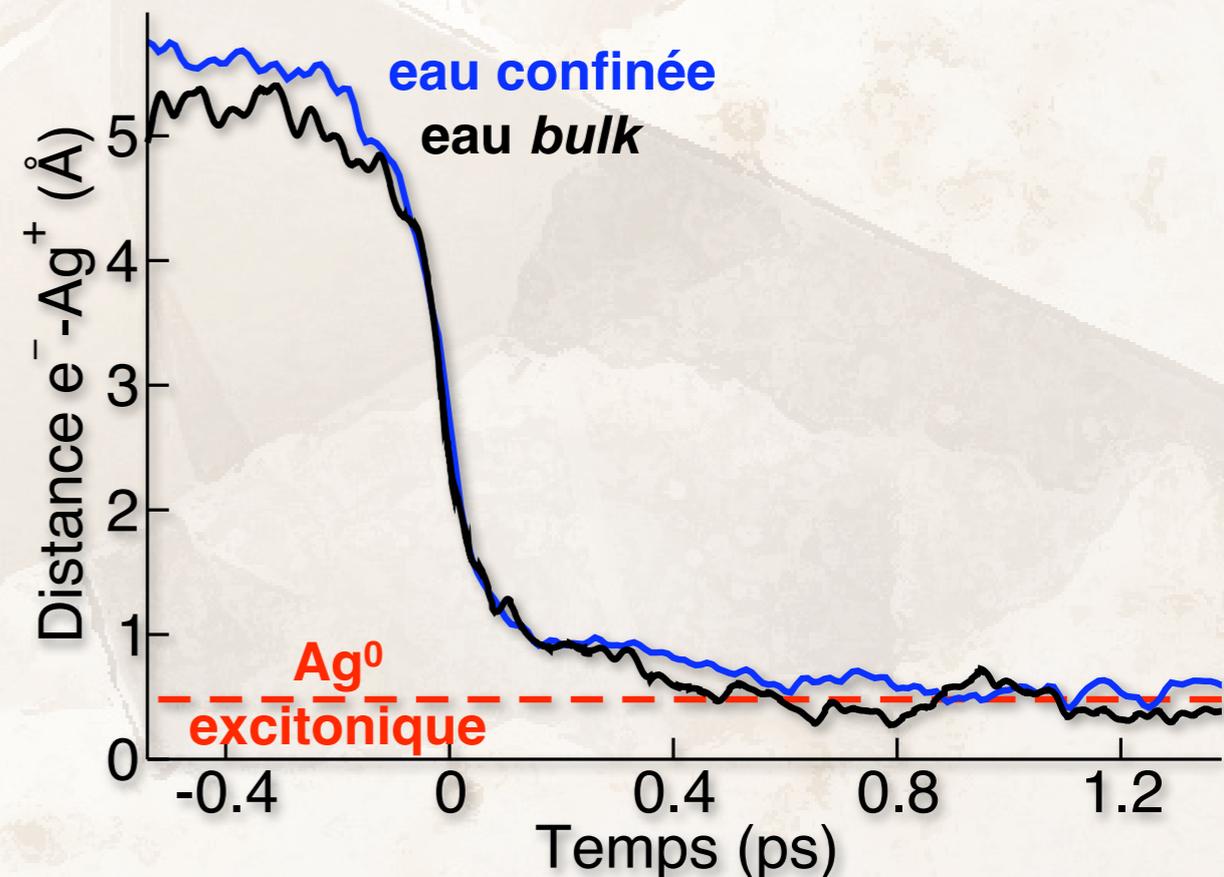
- Formation d'agrégats Na_4^{3+}
- Mais pas d'électron solvaté dans l'eau

➔ description électron/cation ?

● Un cation argent



- Étude de la réduction par l'électron hydraté
- Faible modification de la réactivité
- Ralentissement de la réorganisation de l'eau



Conclusions et perspectives

● Étude de l'eau confinée

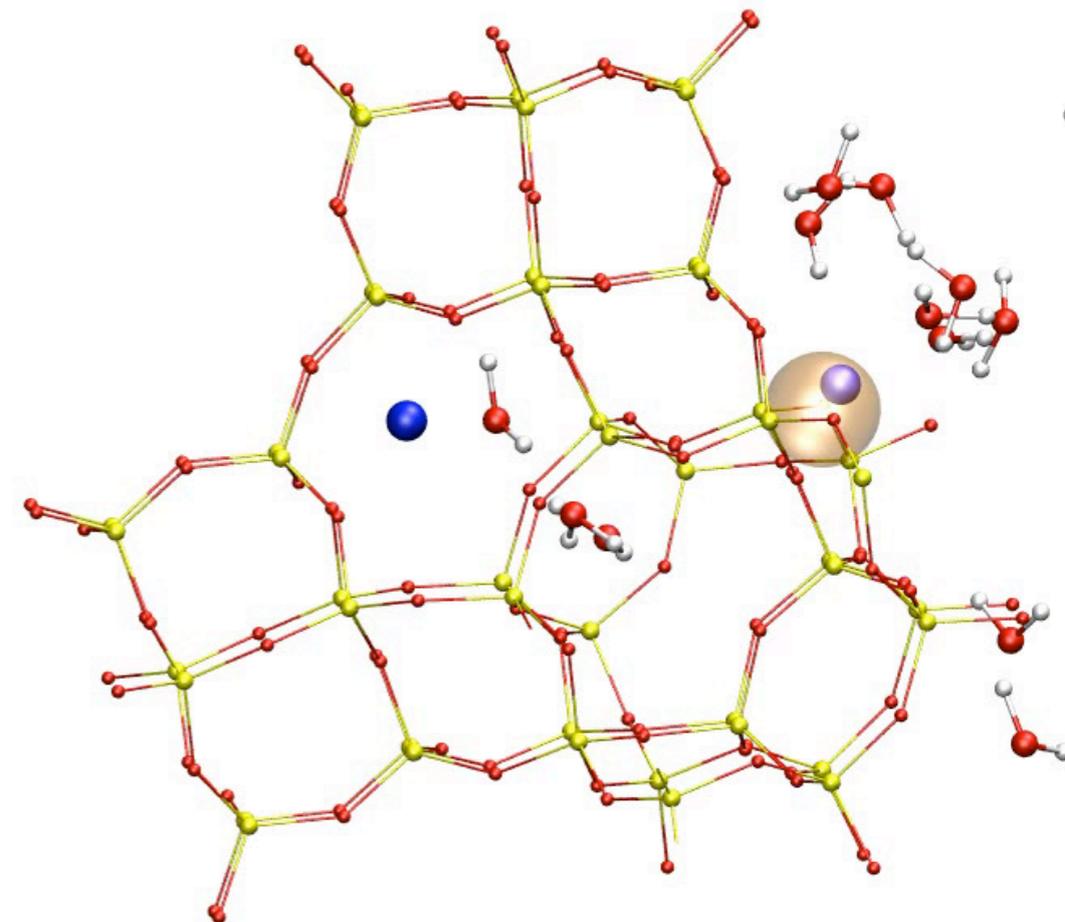
- Étude quantitative de la dynamique orientationnelle

● Étude de l'électron hydraté

- Mécanisme de diffusion dans l'eau *bulk* et dans les nanopores
- Dynamique QM/MM de l'électron solvaté

● Électron et zéolithes cationiques

- Description plus adaptée des systèmes
- Zéolithes de caractéristiques différentes



Conclusions et perspectives

● Étude de l'eau confinée

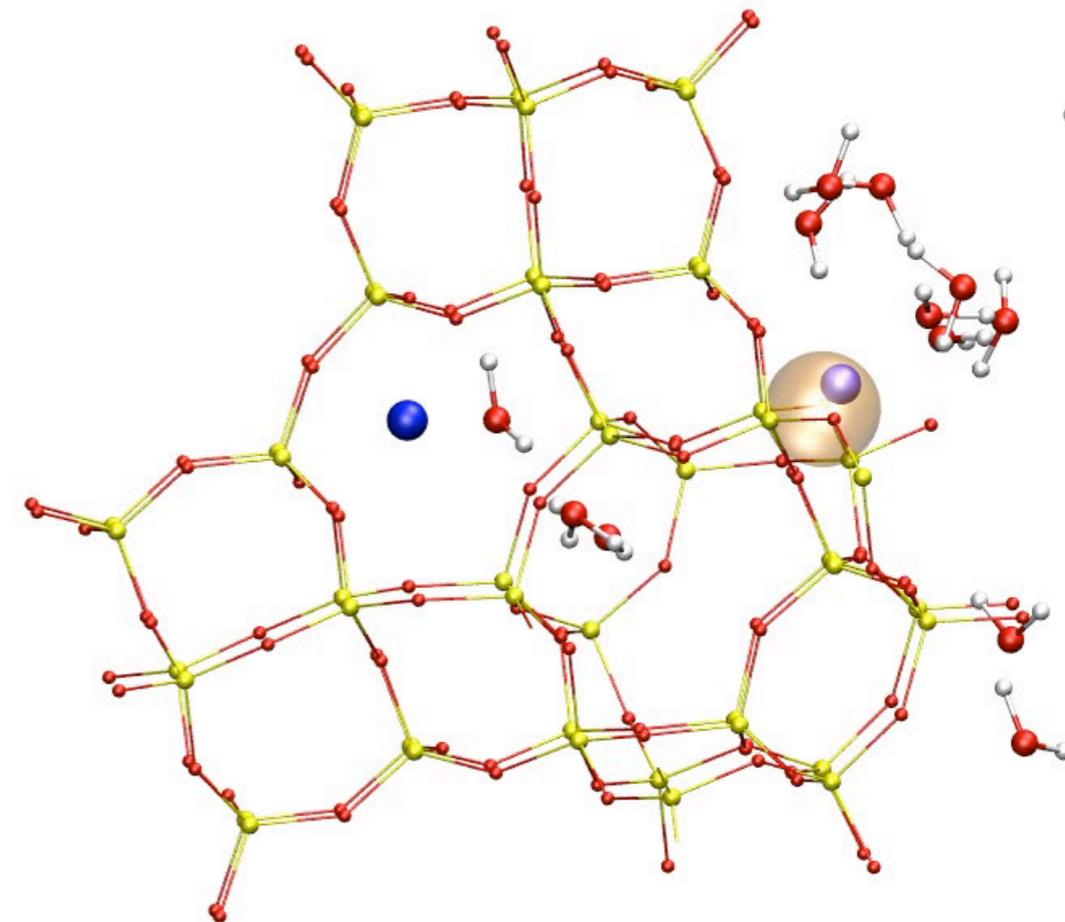
- Étude quantitative de la dynamique orientationnelle

● Étude de l'électron hydraté

- Mécanisme de diffusion dans l'eau *bulk* et dans les nanopores
- Dynamique QM/MM de l'électron solvaté

● Électron et zéolithes cationiques

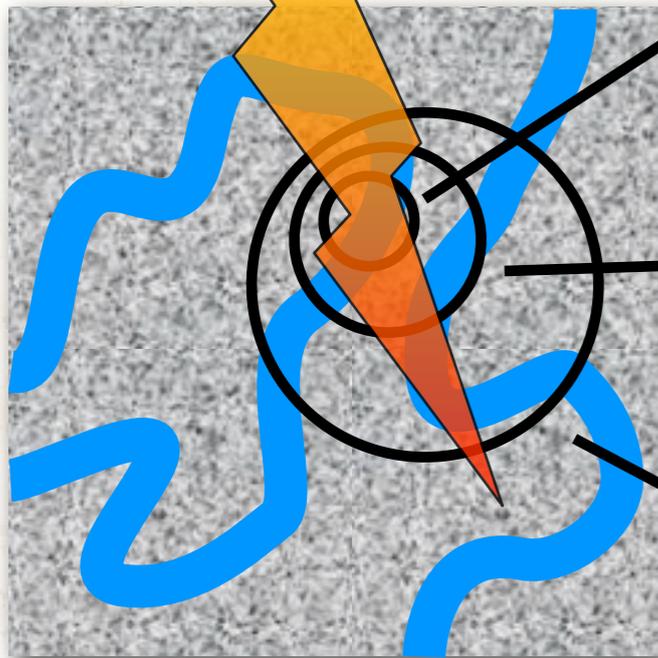
- Description plus adaptée des systèmes
- Zéolithes de caractéristiques différentes



Modélisation de la radiolyse

du microscopique (femtochimie) au macroscopique (produits finaux)

rayonnement
ionisant



Acte élémentaire de la réaction chimique
Transfert d'électron

● Mécanique quantique

Diffusion des réactifs et produits

● Dynamique classique

Constantes de vitesse globales
Rendements radiolytiques

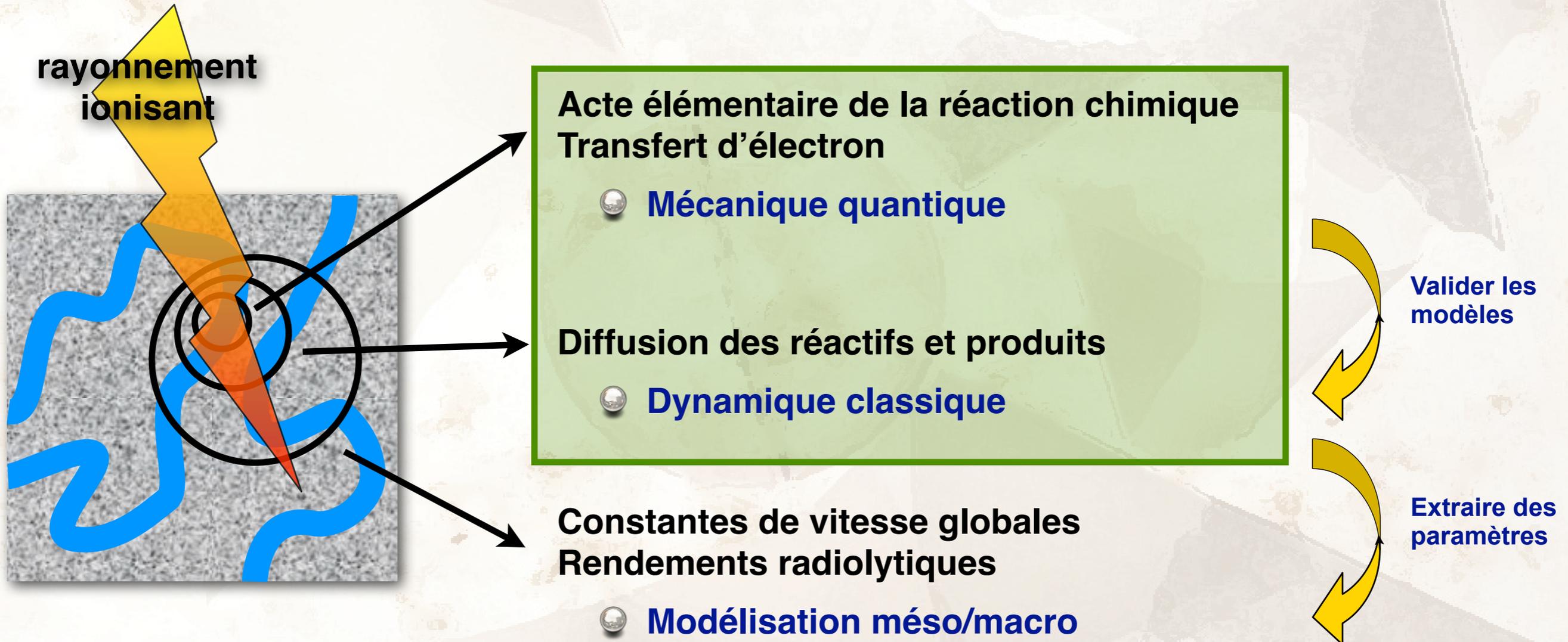
● Modélisation méso/macro

Valider les
modèles

Extraire des
paramètres

Modélisation de la radiolyse

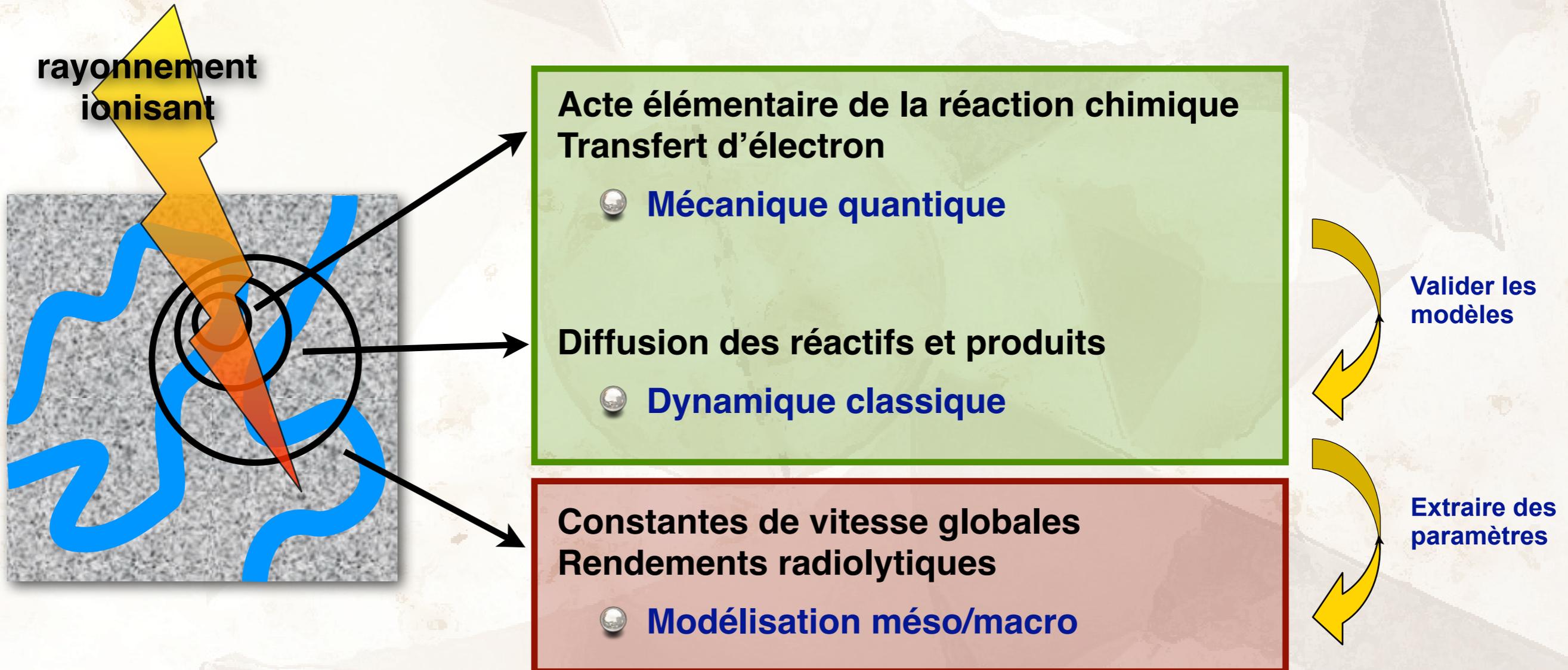
du microscopique (femtochimie) au macroscopique (produits finaux)



Dans un premier temps :
la **dynamique moléculaire mixte classique quantique**

Modélisation de la radiolyse

du microscopique (femtochimie) au macroscopique (produits finaux)



Dans un premier temps :
la **dynamique moléculaire mixte classique quantique**

À venir :
modélisation méso/macroscopique

Diaporama en ligne

Ce diaporama est celui que j'ai utilisé comme support de ma soutenance de thèse (le 18 juin 2007). Il reprend une partie des travaux effectués au cours de ma thèse au Laboratoire de Chimie Physique d'Orsay (Université Paris-Sud 11). Le détail de ces travaux est disponible dans mon manuscrit, disponible sur le site Thèses-en-ligne ainsi que sur ma page web. De plus amples informations sont également disponibles dans les publications suivantes :

- F.-X. Coudert, P. Archirel and A. Boutin, *Journal of Physical Chemistry B*, 2006, 110 (page 607) ; DOI : [10.1021/jp0542975](https://doi.org/10.1021/jp0542975)
- F.-X. Coudert and A. Boutin, *Chemical Physics Letters*, 2006, 428 (pages 68-72) ; DOI : [10.1016/j.cplett.2006.07.023](https://doi.org/10.1016/j.cplett.2006.07.023)
- F.-X. Coudert, R. Vuilleumier and A. Boutin, *ChemPhysChem*, 2006, 7 (pages 2464-2467) ; DOI : [10.1002/cphc.200600561](https://doi.org/10.1002/cphc.200600561)
- M. Lin, Y. Kumagai, I. Lampre, F.-X. Coudert, Y. Muroya, A. Boutin, M. Mostafavi and Y. Katsumura, *J. Phys. Chem. A*, 2007, 111 (pages 3548-3553) ; DOI : [10.1021/jp070615j](https://doi.org/10.1021/jp070615j)
- *L'eau et l'électron hydraté en milieu confiné : des propriétés physico-chimiques à la réactivité*, F.-X. Coudert, thèse de doctorat de l'Université Paris-Sud 11.

Copyright 2007, François-Xavier Coudert

Ce travail est couvert par les lois régissant la propriété intellectuelle. Vous êtes autorisés à en utiliser des passages (notamment des figures) à des fins d'illustration ou de citation, ainsi qu'à des fins d'enseignement, à condition de nommer leur auteur.