



Etude de l'interface liquide-liquide : Expérience et modélisation moléculaire

Jing Wang

► To cite this version:

Jing Wang. Etude de l'interface liquide-liquide : Expérience et modélisation moléculaire. Autre. Université Montpellier, 2021. Français. NNT : 2021MONT009 . tel-03357924

HAL Id: tel-03357924

<https://theses.hal.science/tel-03357924>

Submitted on 29 Sep 2021

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.



UNIVERSITÉ
DE MONTPELLIER

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

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard (ED 459)

Unité de recherche UMR 5257 - ICSM

Etude de l'interface liquide-liquide : Expérience et modélisation moléculaire

Présentée par Jing WANG

Le 03 2021

Sous la direction de Luc GIRARD et Philippe GUILBAUD

Devant le jury composé de

Maria Boltoeva, Dr, CNRS

Emmanuel Benichou, Pr, Université Lyon

Rachel Schurhammer, Pr, Université de Strasbourg

Joulia Larionova, Pr, Université de Montpellier

Luc Girard, Dr, Université de Montpellier

Philippe Guilbaud, Dr, CEA Marcoule

Olivier Diat, Dr, CEA Marcoule

Magali Duvail, Dr, CEA Marcoule

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse

Directeur de thèse

Co-encadrant

Co-encadrant

Résumé

La séparation des ions par extraction liquide-liquide (LL) ou extraction par solvant est un procédé clé utilisé dans diverses applications industrielles d'hydrométallurgie, en particulier dans le processus de retraitement du combustible nucléaire. Afin de mieux comprendre le transfert d'ions entre une phase aqueuse et une phase organique dans ce type de procédé il est important de comprendre i) les spéciations des différentes espèces ioniques et moléculaires respectivement dans chacune des deux phases en contact, qui définissent les différences de potentiel chimique entre les deux phases mais aussi ii) tous les phénomènes d'interactions moléculaires et supramoléculaires à l'interface qui sont à l'origine des barrières de potentiel pouvant influencer les cinétiques de transfert ionique. De nombreux résultats d'expériences sur les phases en volume existent et peuvent être maintenant interprétés structurellement à partir de simulations par dynamique moléculaire. Par contre cette même approche expérience/simulation corrélée au niveau de l'interface contenant des ligands et en équilibre avec les volumes adjacents n'a que très peu été explorée. Dans ce travail de thèse nous avons tout d'abord synthétisé un extractant de type diamide comportant un chromophore (MAD) afin de pouvoir exalter le signal d'optique non linéaire dans une expérience de génération de second harmonique qui s'avère être une technique pertinente pour sonder des interfaces fluides enfouies. Les différentes propriétés physicochimiques et extractants de cette molécule ont été étudiées ainsi que sa réponse en optique non linéaire. En parallèle, des boîtes de simulation par dynamique moléculaire ont été construites sur un diamide de référence mais aussi avec le nouveau ligand chromophore nous permettant de visualiser en fonction du temps les équilibres de répartitions des ligands entre la phase organique et l'interface LL. L'objectif qui était de comparer le signal SHG expérimental et simulé à partir des boîtes de simulation n'a pu être atteint car la réponse SHG de ce nouveau ligand s'est avéré plus complexe en révélant une réponse chirale dépendante de la concentration interfaciale du ligand. Néanmoins il est possible de suggérer que pour un extractant plus amphiphile et donc plus apte à s'organiser en surface et à s'agréger en solution, une couche de déplétion proche de l'interface pourrait générer une barrière de potentiel, source d'un transfert ionique plus cinétique que diffusif.

Abstract

Ion separation using liquid-liquid extraction (LL) or solvent extraction is a key process used in various industrial hydrometallurgy applications, particularly for the nuclear fuel reprocessing. In order to better understand the ion transfer between an aqueous and an organic phase in this type of process it is important to understand i) the speciation of the different ionic and molecular species in each of the two phases in contact and which defines the differences in chemical potential between the two phases but also ii) all the phenomena of molecular and supramolecular interactions at the interface, which are at the origin of the potential barriers that can influence the kinetics of ion transfer. Numerous results of volume phase experiments exist and can now be interpreted structurally from molecular dynamics simulations. However, this same experimental/simulation correlated approach at the interface containing ligands and in equilibrium with adjacent volumes has been little explored. In this thesis work, we first synthesized a diamide extractant containing a chromophore (MAD) in order to be able to exalt the nonlinear optical signal in a second harmonic generation experiment which has been proved to be a relevant technique for probing buried fluid interfaces. The different physicochemical and extracting properties of this molecule were studied as well as its response in nonlinear optics. In parallel, molecular dynamics simulation boxes were built on a reference diamide but also with the new chromophore ligand allowing us to visualize as a function of time the equilibrium of ligand distributions between the organic phase and the LL interface. The objective of comparing the experimental and simulated SHG signal from the simulation boxes has not been achieved because the SHG response of this new ligand proved to be more complex by revealing a chiral response dependent on the interfacial concentration of the ligand. Nevertheless, it was possible to suggest that for a more amphiphilic extractant and therefore more capable of surface organization and aggregation in solution, a depletion layer close to the interface could generate a potential barrier, source of an ionic transfer more kinetic than diffusive.

Remerciements

Je souhaite en premier lieu remercier les membres du jury pour avoir accepté de juger cette thèse.

Je remercie ensuite mes directeurs de thèse, Luc Girard et Philippe Guilbaud, pour avoir toujours été disponible pour répondre à mes questions et pour leurs soutiens tout au long de la réalisation de cette thèse.

Ensuite j'adresse mes remerciements à mes co-encadrants Magali Duvail et Olivier Diat. Olivier a toujours trouvé le temps de m'aider à cerner ce qui était utile à connaître sur la compréhension de l'extraction liquide/liquide un domaine d'étude très vaste, de m'aider dans la partie expérimentale malgré son poste de responsable à l'institut, de m'avoir corrigé sur de nombreux points que ce soit sur les parties expérimentales mais aussi de simulations qui n'étaient pourtant pas sa spécialité et surtout merci de m'avoir proposé ce sujet. Merci à Magali pour son temps passé à m'avoir formé aux outils de dynamique moléculaire.

Un grand merci à l'ingénieur d'étude Alban Jonchère qui a pris beaucoup sur son temps pour optimiser le banc d'optique non linéaire et pour avoir réalisé les expériences de SHG. Il m'a également été d'une grande aide pour d'autres appareils utilisés dans cette thèse.

Ensuite un grand merci à Guilhem Arrachart et Fabrice Giusti du LTSM qui ont pris sur leurs temps pour m'aider à réaliser les synthèses de l'extractant MAD et les purifications. Merci à Gaëlle et Pierre-Marie Gassin pour les expériences d'optique non-linéaire (HRS) et leur aide dans l'exploitation des données.

Enfin, mes remerciements vont aussi à tous les autres thésards du laboratoire L2IA et la secrétaire Vainina de l'ICSM avec qui j'ai travaillé pendant ces trois années et qui ont participé à la bonne ambiance générale.

SOMMAIRE

SOMMAIRE

RESUME.....	1
ABSTRACT	2
REMERCIEMENTS.....	3
SOMMAIRE	4
CHAPITRE 1 : INTRODUCTION GENERALE	8
CHAPITRE 2 : BIBLIOGRAPHIE	14
2.1 L'EXTRACTION LIQUIDE-LIQUIDE	15
2.1.1 Principe	15
2.1.2 Différents types d'extractants.....	16
2.2 LES PROCEDES DE RETRAITEMENT DU COMBUSTIBLE.....	19
2.2.1 PUREX.....	20
2.2.2 DIAMEX.....	21
2.2.3 SANEX.....	23
2.3 LES DIAMIDES	25
2.3.1 L'histoire des diamides	25
2.4 ETUDES DES INTERFACES EN PRESENCE D'EXTRACTANTS.....	27
2.4.1 Par des méthodes physicochimiques.....	27
2.4.1.1 Tension superficielle	27
2.4.1.2 Les techniques spectroscopiques	29
2.4.2 Modélisation.....	29
CHAPITRE 3 : METHODES EXPERIMENTALES	31
3.1 INTRODUCTION.....	31
3.2 SYNTHESE ET ANALYSE DU PRODUIT.....	33
3.3 OUTILS EXPERIMENTAUX.....	35
3.3.1 Spectroscopie UV-visible	36
3.3.1.1 Principe	36

SOMMAIRE

3.3.1.2	Appareillage.....	37
3.3.1.3	Le protocole et traitement des données.....	37
3.3.2	<i>Mesures de tension superficielle.....</i>	<i>37</i>
3.3.2.1	Principe.....	37
3.3.2.2	Appareillage.....	39
3.3.2.3	Le protocole et traitement des données.....	40
3.3.3	<i>SAXS.....</i>	<i>41</i>
3.3.3.1	Principe.....	41
3.3.3.2	Appareillage.....	42
3.3.3.3	Le protocole et traitement des données.....	43
3.3.4	<i>Evaluation de l'extraction ionique par dosage et ICP.....</i>	<i>44</i>
3.3.4.1	Principe.....	44
3.3.4.2	Appareillage.....	44
3.3.4.3	Le protocole et traitement des données.....	45
3.3.5	<i>HRS (Hyper-Rayleigh scattering).....</i>	<i>46</i>
3.3.5.1	Appareillage et géométrie d'analyse.....	46
3.3.5.2	Le protocole de traitement et d'analyse des données.....	47
3.3.6	<i>Génération de seconde harmonique.....</i>	<i>49</i>
3.3.6.1	Historique de la méthode.....	49
3.3.6.2	Les bases de l'optique non linéaire cohérente.....	52
3.3.6.3	Le tenseur de susceptibilité non linéaire.....	54
3.3.6.4	Signal SHG fonction de la polarisation du champ.....	56
3.3.6.5	Relation entre le tenseur de susceptibilité et le tenseur d'hyperpolarisabilité.....	57
3.3.6.6	Chiralité en approximation dipolaire électrique.....	60
3.3.6.7	Appareillage.....	61
3.3.6.8	Le protocole et traitement des données.....	62
3.3.7	<i>Simulation par dynamique moléculaire.....</i>	<i>63</i>
3.3.7.1	Introduction de la simulation dynamique moléculaire.....	64
3.3.7.2	Algorithme de Verlet.....	67
3.3.7.3	Paramètres utilisés.....	68

SOMMAIRE

3.3.7.4	Les grandeurs calculées à partir des trajectoires de MD	69
CHAPITRE 4 :	RESULTATS	71
4.1	RESULTATS DE SYNTHÈSE	72
4.1.1	Synthèse du la chromo-diamide (MAD), plan A	72
4.1.2	Synthèse du la chromo-diamide (MAD), plan B.....	77
4.1.3	Comparaison des deux voies de synthèse.....	80
4.1.4	Purification et spectres RMN du MAD.....	81
4.2	CARACTERISATION PHYSICO-CHIMIQUE DU MAD	84
4.2.1	Choix du diluant	84
4.2.2	Tension superficielle.....	85
4.2.3	Spectroscopie	88
4.2.4	Cinétique d'isomérisation la forme cis à la forme trans	89
4.2.5	Effet de l'isomérisation sur l'activité de surface	91
4.2.6	Mise en évidence de l'agrégation par diffusion de rayons X aux petits angles	94
4.2.7	Propriétés de l'extractant.....	95
4.2.8	Réponse non linéaire de MAD par HRS.....	99
4.3	MODELISATION	103
4.3.1	Recherche des conditions initiales optimales pour une simulation par DM.....	105
4.3.2	Analyse des simulations d'une interface dans un système eau / heptane /DMDOHEMA...118	
4.3.3	Détermination de l'orientation moyenne de la malonamide à l'interface eau/huile.....121	
4.3.4	Propriétés d'agrégation de l'extractant dans la simulation.....125	
4.3.5	Les simulations sur l'extractant MAD.....133	
4.3.5.1	Le système eau-méthylcyclohexane-extractant MAD.....133	
4.3.5.2	Profil de densité et de fraction volumique de chaque boîte	135
4.3.5.3	Orientation de l'extractant à l'interface	139
4.3.5.4	Agrégation de l'extractant MAD	145
4.4	SHG	149
4.4.1	Etude du signal SHG résolu en polarisation.....149	
4.5	BILAN.....	156

SOMMAIRE

CHAPITRE 5 : CONCLUSION ET PERSPECTIVES 158

5.1 CONCLUSIONS158

5.2 PERSPECTIVES161

REFERENCES..... 164

CHAPITRE 6 : ANNEXES..... 182

6.1 ANNEXE 1 : CALCUL DES VALEURS DES COEFFICIENTS DE FRESNEL A_i POUR L'ANALYSE DES COURBES DE POLARISATION EN SGH182

6.2 ANNEXE 2 : EVOLUTION TEMPORELLE SUR 2NS EN DYNAMIQUE MOLECULAIRE D'UNE BOITE DE SIMULATION D'UN SYSTEME BIPHASIQUE CONTENANT UN EXTRACTANT EN PHASE ORGANIQUE183

6.3 ANNEXE 3 : PROFILS DE CONCENTRATION MOYENNES SUR 1 ET 2NS :184

6.4 ANNEXE 4 : PROFILS EN FRACTION VOLUMIQUE185

6.5 ANNEXE 5 : DEFINITION DES CRITERES Y_i 188

6.6 ANNEXE 6 : CALCUL DES CONCENTRATIONS REELLES.....189

6.7 ANNEXE 7 : ISOMERES DE LA DMDOHEMA190

6.8 ANNEXE 8 : DISTRIBUTION DE L'ORIENTATION MOYENNE DE LA PARTIE POLAIRE DE L'EXTRACTANT EN FONCTION DE SA POSITION MOYENNE SUR 2NS.....191

6.9 ANNEXE 9 : L'ORIENTATION ET L'ALIGNEMENT D'UN EXTRACTANT A L'INTERFACE LIQUIDE/LIQUIDE193

6.10 ANNEXE 10 : VARIATION DE L'ECART DE L'ENERGIE TOTALE DU SYSTEME AU COURS DES 2 DERNIERES NS PENDANT LE REFROIDISSEMENT DE LA BOITE DE SIMULATION.....195

6.11 ANNEXE 11 : EVOLUTION RESOLUE EN TEMPS DES ORIENTATIONS D'EXTRACTANT SELECTIONNE A L'INTERFACE.197

6.12 ANNEXE 12 : LES BETA DE L'EAU.199

Chapitre 1 : Introduction générale

Le laboratoire dans lequel j'ai effectué cette thèse travaille depuis plusieurs années à essayer de sonder par des méthodes innovantes l'interface liquide/liquide (LL) impliquées dans l'extraction assistée d'ions et de l'eau vers une phase organique "huile" et vice versa. Ce procédé biphasique est à la base d'applications hydrométallurgiques de la plus haute importance telles que l'extraction ou le recyclage d'ions métalliques incluant le recyclage des terres rares ou les traitement et assainissement des déchets nucléaires. Bien que ces techniques soient mises en œuvre à grande échelle au niveau industriel, les mécanismes à l'origine de leur efficacité sont toujours relativement méconnus et ce malgré des décennies de recherche. Cette méconnaissance limite évidemment le développement de nouveaux schémas d'extraction plus efficaces ou plus sélectifs. La difficulté de l'étude et de la compréhension de ces mécanismes est évidente lorsqu'on songe qu'il s'agit de décrire à l'échelle moléculaire des phénomènes dynamiques impliquant la formation, dans des temps allant de la nanoseconde à la minute, d'agrégats non chargés à partir d'espèces chargées, entraînant des modifications dans l'environnement des ions impliqués (solvatation, coordination) et ceci à une interface entre des milieux complexes formés d'un grand nombre d'espèces et difficilement accessible puisque enfouie sous une des phases.

L'idée de ce travail est de coupler des expériences de surface spécifiques et des simulations moléculaires afin de déterminer les caractéristiques pertinentes des interfaces LL (taille, polarité, dynamique, intermiscibilité locale des liquides), ainsi que la concentration et l'orientation et/ou l'organisation des espèces "adsorbées" (extractants, complexes, ...) afin de comprendre les effets sur les cinétiques de transfert et tous autres événements interfaciaux impliqués dans le transfert des ions quand elles ne sont pas que piloté par la chimie mais par la physicochimie.

L'objectif ambitieux que s'est fixé le laboratoire est de développer une analyse synchrone entre expériences et simulations de la structure ET de la dynamique d'une interface liquide/liquide qualifiée d'active : le cœur de l'activité du laboratoire.

L'interface d'un procédé d'extraction liquide/liquide assisté de molécules complexantes que nous souhaitons étudier dans ce travail peut être définie comme suit : On peut la considérer dans une première approche comme l'épaisseur de l'interface active de quelques nanomètres

correspondant à la distance d'interaction entre les espèces triées par rapport à la discontinuité de polarisabilité. Cette couche est généralement subdivisée en trois volumes comme le montre la Figure 1 :

- a. le volume de solvant qui "mouille" la monocouche et dans lequel un appauvrissement des agents complexants est attendu,
- b. la monocouche d'agent d'extraction où l'orientation moléculaire et l'interaction latérale sont essentielles
- c. la couche de Gouy-Chapman non séparée de la couche de Stern du côté aqueux. Le modèle de Gouy-Chapman-Stern qui décrit le profil de concentrations des ions en solution aqueuse à l'approche d'une surface chargée. Elle fait intervenir une couche dense appelée couche de Stern d'ions adsorbés à la surface qui compensent partiellement la charge de surface et une double couche électrique appelée couche de Gouy-Chapman. Cette deuxième couche prend en compte l'agitation thermique des ions dans la solution entraînant la formation d'une couche diffuse d'ions avec une concentration des contre-ions qui décroît exponentiellement lorsqu'on s'éloigne de l'interface. Cette couche diffuse d'ions est appelée double couche électrique et le modèle suppose les charges comme ponctuelles dans un milieu de permittivité constante et en interaction purement électrostatique. L'épaisseur de la couche de Stern détermine la position du plan de cisaillement qui constitue la limite entre les ions mobiles et ceux immobilisés à l'interface.

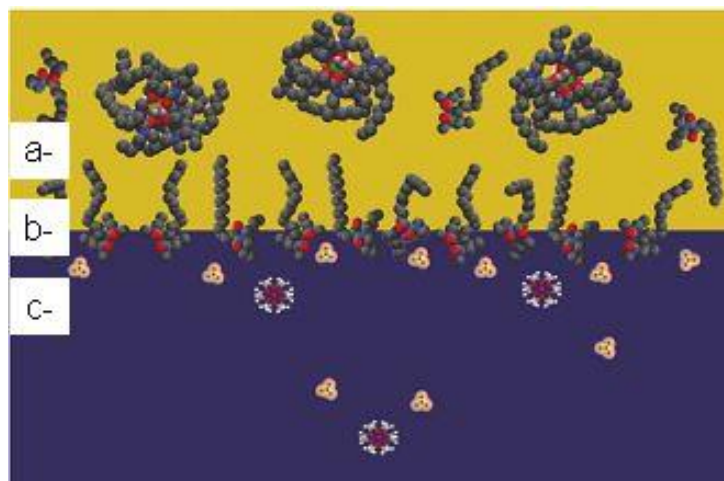


Figure 1 : Vue d'artiste à l'échelle de l'interface huile-eau utilisée pour l'extraction liquide-liquide¹

Les molécules d'extraction forment une monocouche à l'interface. Cette monocouche est en

contact côté eau avec la double couche formée par les cations adsorbés en équilibre avec une atmosphère d'ions côté eau et en contact avec un fluide complexe. Les agrégats d'extraction formés par les complexes ioniques hydratés sont des gouttelettes de taille nanométrique en équilibre dynamique et sont les « a-tom » de l'extraction. Les interactions entre ces a-toms à l'interface ou en bulk sont des interactions à longue distance. Des instabilités se produisent lorsque les forces ne sont pas assez répulsives de type transition liquide/liquide avec l'apparition de la 3^{ème} phase.

Cette vue très schématique de l'interface ne prend pas en compte les fluctuations à différentes longueurs d'onde (Figure 2) mais elle permet de définir un isotherme d'adsorption². Cette interface microscopique diffère des doubles couches de diffusion, car beaucoup plus fine (de l'ordre de quelques nanomètres).

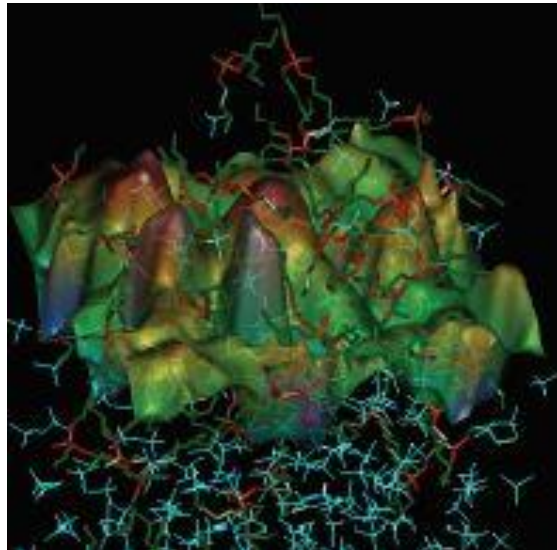


Figure 2: Représentation issue d'une simulation par dynamique moléculaire d'une interface eau (en bas) / phase organique -Chloroforme (en haut) avec des ligands de type Phosphate de tributyle (TBP) adsorbés³

L'objectif principal de l'équipe dans lequel s'inscrit ce projet de thèse est la compréhension et la modélisation du transfert d'ions à travers l'interface LL et donc la caractérisation structurellement de zones.

Pour comprendre un peu mieux les objectifs que le laboratoire s'était fixé dans ce travail de thèse, on peut dresser l'historique des travaux de l'équipe. Entre 2009-2013, les travaux de Gaëlle Martin Gassin et de thèse de Pierre-Marie Gassin⁴⁻⁶, utilisent le couplage tension de

surface liquide/liquide et technique de génération de seconde harmonique (SHG) afin de suivre le transfert d'un ion - en l'occurrence un proton - à une interface plane. Comme nous le verrons par la suite, la technique SHG est plus que pertinente pour sonder une interface enfouie. Ces travaux ont pu montrer que le signal SHG était bien corrélé à la variation de tension de surface car lié à la présence des ligands ou molécules complexantes à l'interface. Cependant, la variation du signal non-linéaire provient essentiellement de la diminution du nombre de molécule d'eau orientées à l'interface qui sont remplacées par des ligands lors de leur adsorption. Ce signal d'optique non-linéaire déjà très faible, diminue donc lors d'un processus de transfert ionique. Néanmoins deux autres points importants ont été soulevés par ces études : i) de fortes fluctuations de l'intensité du signal sont enregistrées lorsque la vitesse de transfert des ions est maximale et ii) il existe une corrélation temporelle de ce signal avec un temps caractéristiques d'une centaine de millisecondes, signe d'un processus hydrodynamique sous-jacent comme un effet Marangoni.

Pour remédier au problème de la faible intensité du signal SHG, une molécule complexante comportant un groupement chromophore la palmitate luciférine avait été synthétisée afin d'exalter le signal SHG. Cette molécule pouvait interagir avec des ions divalents mais son caractère amphiphile trop peu lipophile limitait son adsorption à l'interface eau/huile et donc son étude a été abandonnée.

Donc un premier objectif de cette thèse était de réussir à synthétiser un ligand comportant un chromophore et bien entendu de caractériser son pouvoir d'extraction à l'interface eau/huile afin de l'utiliser comme système modèle.

Les travaux décrit précédemment se sont conclus par la modélisation en fonction du temps des courbes de tension de surface d'un extractant de type diamide (une molécule complexante neutre de cations multivalents) lors d'un processus d'adsorption des ligands à l'interface eau/huile et ce en prenant en compte une étape de diffusion et un processus cinétique. Cela répondait à un second objectif d'avoir une information locale sur la cinétique en couplant les mesures de tension de surface et celle de SHG.

En 2012-15, les travaux d'Ernesto Scoppola^{7, 8} ont permis de développer une méthode complémentaire d'analyse de l'interface liquide/liquide par la réflectivité de rayons X et de neutrons

apportant des informations clefs sur les profils de concentration des éléments à travers l'interface montrant l'interaction complexe entre structure de l'interface et cinétique d'extraction. L'objectif de ce travail était de sonder l'interface non plus avec une technique optique mais avec un rayonnement à plus courte longueur d'onde telles que les rayons X et les neutrons et ceci en mode réflectivité en jouant avec le contraste de diffusion différent liées à ces 2 techniques. Ses activités se sont aussi concentrées sur des systèmes de ligands de type « diamide » pour lesquelles un grand nombre de résultats et d'analyses d'expériences de caractérisation du comportement amphiphiles et de rendement d'extraction dans diverses configurations de phase aqueuses/ phases huileuses en contact de ces espèces existaient. Deux diamides avaient été choisies car elles présentaient deux comportements distincts d'extraction, l'un plutôt à caractère « cinétique » et l'autre à caractère « diffusif ».

Un des résultats importants de ces travaux était que le ligand présentant un caractère plus tensioactif avec une tête la plus polaire formait une monocouche et générait une barrière énergétique plus importante que le second moins tensioactif qui s'organisait à l'interface pour former plutôt une « interphase » avec plus d'entropie et pouvait alors expliquer le caractère plus diffusif du transfert ionique.

Cependant ces expériences difficiles à mettre en œuvre du fait de la nécessité d'accéder aux grands instruments ont révélés la nécessité de simuler ces interfaces afin de pouvoir vérifier les conclusions de ces travaux qui sont toujours liées à des simplifications ou des hypothèses qui peuvent toujours être remis en cause.

C'est pourquoi ont suivi les travaux de T. Pham⁹ en 2017 qui ont consisté à simuler par dynamique moléculaire des interfaces simples de type eau/huile (thiophène dans son cas) afin de pouvoir, à terme, simuler les résultats expérimentaux que ce soit de réflectivité ou d'optique non-linéaire et de pouvoir avoir une vision dans l'espace réel de l'interface et de la structuration des ligands à l'interface. Ces travaux ont fait apparaître en outre qu'il était possible de relier quantitativement les caractéristiques non-linéaires des molécules à la réponse non-linéaire et macroscopique du système déterminé par SHG.

Ainsi, le troisième objectif de la thèse était tout dessiné : Réaliser des simulations par dynamique moléculaire d'un extractant, si possible un diamide pour lesquelles nous avons des résultats expérimentaux et pourquoi pas l'extractant modèle comportant un chromophore afin de

simuler les données des expériences que nous pourrions réaliser, de réflectivité du rayonnement, de tension de surface ou encore de SHG.

Cette thèse implique donc des développements expérimentaux et théoriques qui devraient servir de base pour mieux comprendre le ou les mécanismes d'extraction et à terme améliorer l'efficacité et la cinétique des processus existants et pour en développer de nouveaux.

Chapitre 2 : Bibliographie

Après avoir présenté en introduction les trois objectifs de cette thèse ce premier chapitre présente brièvement le domaine des recherches à savoir l'extraction liquide/liquide et en particulier ce qui concerne les ligands diamides au cœur de cette recherche, comment et pourquoi ces ligands présentent un intérêt pour l'industrie nucléaire et un bref état des lieux concernant l'état des recherches et des techniques d'analyse des interfaces liquide/liquide.

2.1 L'extraction liquide-liquide

2.1.1 Principe

L'extraction liquide-liquide, également appelée extraction au solvant, est un procédé basé sur le partitionnement de soluté entre deux phases liquides non miscibles. C'est donc une méthode qui permet de séparer des solutés en fonction de leur solubilité relative dans les deux liquides, généralement de l'eau et un solvant organique. L'objectif final comme le montre la Fig. 2.1.1.1 est donc le transfert sélectif d'une substance d'une phase liquide à une autre phase liquide parfois en utilisant un processus d'émulsification pour augmenter la surface d'échange entre les deux phases. Dans les conditions habituelles (température normale et pression atmosphérique), la répartition d'un soluté spécifique entre deux phases non miscibles dépend de sa solubilité. Les éléments moins polaires se dissolvent préférentiellement dans le solvant moins polaire (phase organique) et les éléments plus polaires dans le solvant plus polaire (phase aqueuse). La capacité d'extraction d'un solvant est caractérisée par un nombre adimensionnel noté D , le rapport de distribution. Ce rapport de distribution est défini comme le rapport une fois l'équilibre atteint entre la concentration totale du soluté dans l'extrait (phase enrichie en soluté) à sa concentration totale dans l'autre phase, le raffinat (phase appauvrie en soluté). Ce paramètre expérimental qui caractérise un système dépend des propriétés thermodynamiques du système telles que la température, la concentration, la pression et peut être liée à l'énergie libre de Gibbs du processus d'extraction. Dans le cas de transfert ou d'extractions de sels inorganiques, leurs faibles solubilités dans les huiles nécessite la présence d'un agent d'extraction pour un transfert efficace à partir de la phase aqueuse. Dans de nombreuses applications, des degrés élevés de purification des ions métalliques provenant de diverses matrices solides ou liquides sont nécessaires et par conséquent, les molécules extractants (ou ligands) sont donc conçus pour améliorer la sélectivité en termes de séparation des ions. Leurs choix et la formulation du système diphasique a un impact important dans le domaine de la séparation des ions métalliques.

En présence d'extractants, le potentiel chimique des solutés dans une des phases sera abaissé et donc il y aura une différence de potentiel entre les deux phases favorables à la séparation. Dans un procédé de transfert d'ion d'une phase aqueuse vers une phase organique, il s'agira

d'élever le potentiel chimique du soluté dans la phase aqueuse (par exemple en baissant l'activité de l'eau par un ajout de sels ou d'acide) et en diminuant le potentiel de ce même soluté dans la phase organique en augmentant la concentration d'extractants lipophiles qui ont une affinité forte avec le soluté. Lorsque les deux phases sont en contact, le transfert du soluté se fera jusqu'à ce que l'équilibre des potentiels chimique du soluté entre les deux phases soit atteint et donc que l'ensemble du système soit dans une configuration énergétique totale plus stable (énergie libre plus faible). Le solvant enrichi en soluté (s) est appelé extrait. La solution d'alimentation qui est appauvrie en soluté (s) est appelée raffinat. Comme la montre dans Figure 2.1.1.1.

L'optimisation de la concentration du soluté dans l'extrait est la clé du processus d'extraction.

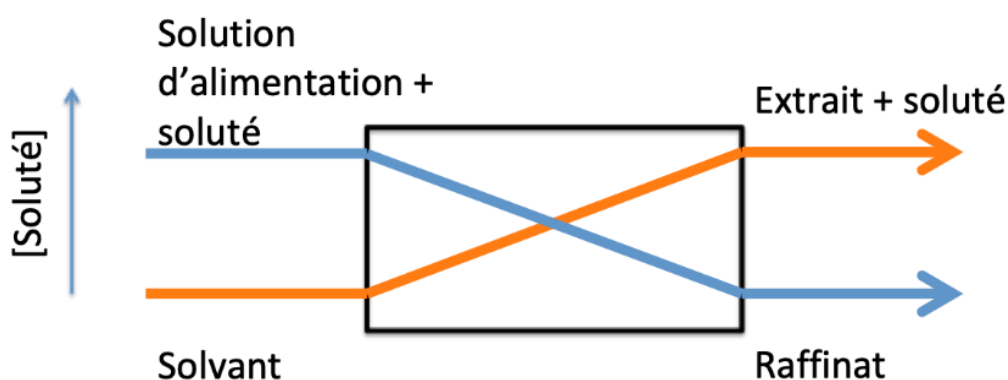
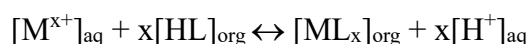


Figure 2.1.1.1 Illustration de l'extraction liquide-liquide

2.1.2 Différents types d'extractants

Les différents mécanismes d'extraction des ions sont classés en fonction des processus de complexation et de transfert des ions de la phase aqueuse vers la phase organique en supposant les extractants lipophiles sont utilisés et sont classés comme suit¹⁰ :

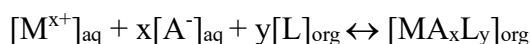
1. L'extraction par échange de cations : c'est par exemple le cas d'extractants acide comme avec l'acide bis-(éthylhexyl)-phosphorique ou HDEHP et pour lequel tout métal transféré libère une quantité équivalente de protons.



où M^{x+} est l'ion cationique extrait et HL est l'extractant acide.

2. L'extraction par formation de paires d'ions, par exemple les sels d'amines comme le tri-n-octylamine ou TOA. L'amine en phase huileuse se charge par une réaction chimique avec le cation extrait.

3. L'extraction par « solvation » : les ions sont extraits sous forme de paires d'ions avec une fonction neutre comme avec le tri-n-butyle phosphate ou TBP un extractant de référence dans le domaine nucléaire ou le trioctyle oxyde de phosphine ou TOPO.



4. L'extraction par des effets "synergiques" complexes comme par exemple l'extraction de l'U (IV) améliorée par couplage d'un agent d'extraction acide et d'un (co)-extractant neutre (HDEHP-TOPO).

Dans tous ces cas, l'association ou la clusterisation ou encore l'agrégation de plusieurs extractants en première et deuxième sphère autour du métal peut être déterminant dans la variation d'énergie libre au cours du transfert. Mais nous reviendrons sur ce point aussi en prenant comme exemple les malonamides.

Comme indiqué précédemment, la variable importante pour caractériser le pouvoir d'extraction d'une formulation adéquate du système diphasique et donc le choix du point de fonctionnement du procédé est en premier lieu le coefficient de distribution D_M défini pour un soluté et plus particulièrement un ion métallique donné M . Il est défini comme le rapport à l'équilibre entre la concentration en éléments dans la phase organique $[M]_{org}$ et celle dans la phase aqueuse $[M]_{aq}$:

$$D_M = \frac{[M]_{org}}{[M]_{aq}} \quad (Equation 1)$$

Lorsqu'il y a plusieurs éléments qui peuvent être plus ou moins extraits, la sélectivité de l'extractant est caractérisée par le facteur de séparation $FS_{M/m}$ qui est défini comme le rapport des coefficients de distribution.

$$FS_{M/m} = \frac{D_M}{D_m} \quad (Equation 2)$$

Cependant, un autre critère important à prendre en compte dans le choix de la formulation

dans les procédés est la cinétique de transfert ou le temps caractéristique lié au processus de transfert. En effet, le transfert n'est pas seulement lié au gradient de potentiel chimique. Pour qu'il y ait transfert, il faut que les molécules extractants L sous forme monomérique ou de clusters ou agrégats et les ions M s'approchent des interfaces pour former des complexes LM, qui une fois formés rediffusent dans la phase organique. Ces déplacements d'espèces peuvent se faire par mécanisme de diffusion ou peuvent être accélérés par des effets hydrodynamiques (agitation). Il faut aussi que les ions se déshydratent (ou s'hydratent suivant le sens du transfert), il faut qu'ils se complexent (ou se décomplexent) avec les extractants ou des clusters d'extractants, des phénomènes qui se passent à l'interface eau/huile et qui dépendent de l'organisation ou de l'environnement moléculaire de ces ions, solvant et ligands à l'interface. Enfin les extractants sont souvent des molécules amphiphiles qui par conséquent se concentrent aux interfaces, l'organisation moléculaire de l'interface est donc différente de celle des volumes adjacents de par la brisure de symétrie générée. La présence d'une barrière ou d'un puits de potentiel est automatiquement associé à cette interface ce qui peut accélérer ou ralentir le processus de transfert des ions.

2.2 Les Procédés de retraitement du combustible

L'extraction liquide-liquide est la méthode utilisée dans le traitement du combustible nucléaire usé. La plupart des procédés commerciaux et en développement pour la séparation des actinides du combustible nucléaire irradié sont actuellement des procédés d'extraction par solvant. Dans ce procédé, un solvant organique contenant un ligand d'extraction est mis en contact avec une solution aqueuse de combustible nucléaire irradié, généralement dissoute dans de l'acide nitrique. L'agent d'extraction organique est choisi ou conçu pour avoir la capacité chimique de séparer sélectivement les éléments souhaités de la phase aqueuse dans le solvant organique. L'agent d'extraction idéal doit être efficace, sélectif, et stable. Cette technique a été choisie car elle présente plusieurs avantages intrinsèques : performances de récupération et de purification, faible quantité de déchets générés, flexibilité permettant de s'adapter à l'évolution des combustibles et des stratégies de recyclage.

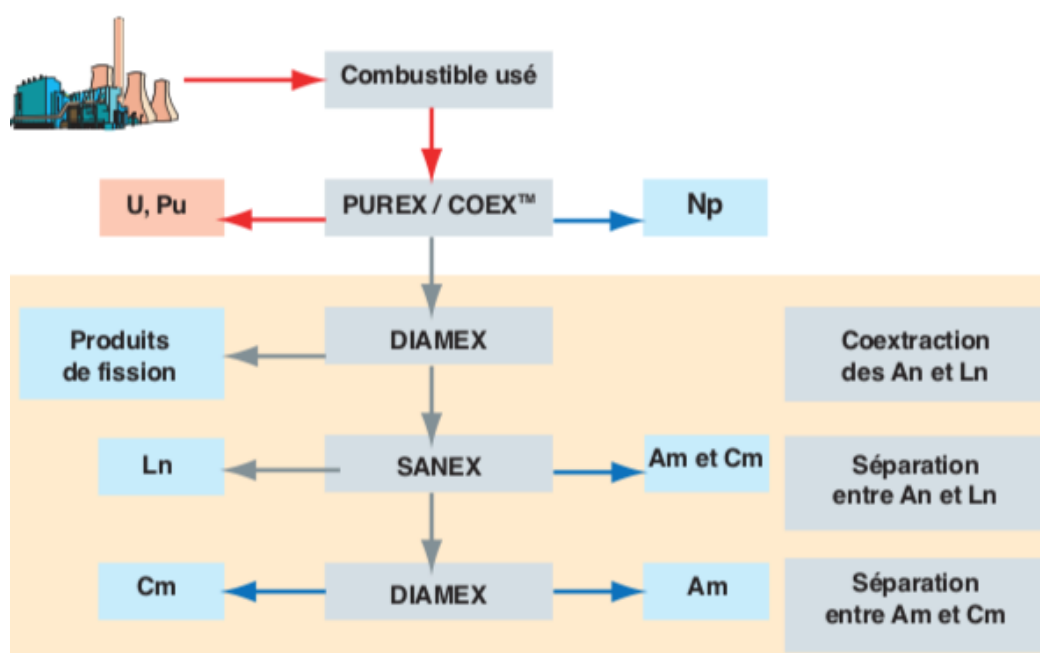


Figure 2.1.2 Procédés de séparation des actinides mineurs¹¹

Il y a un grand nombre d'éléments présents dans les déchets nucléaires, donc il est nécessaire d'utiliser plusieurs procédés d'extraction liquide-liquide pour extraire sélectivement différents

groupes d'élément. Le procédé principal historique est le procédé PUREX développé pour récupérer *U* et *Pu* du combustible nucléaire usé, procédé actuellement réalisé à l'échelle industrielle avec les combustibles usés dissouts dans l'acide nitrique concentré. Depuis comme illustré sur la Figure 2.2.1 d'autres procédés ont été développés pour pousser plus loin la séparation en séparant les actinides mineurs comme les procédés DIAMEX et SANEX au CEA.

DIAMEX visant à séparer les éléments actinides et lanthanides des produits de fission restants dans le raffinat après la récupération de *U* et *Pu* et SANEX l'étape finale ayant pour objet la séparation des actinides des lanthanides, ce processus associé à l'irradiation des actinides mineurs récupérés dans les réacteurs de génération IV permettant de réduire dans la durée la radiotoxicité des déchets ultimes¹². Les sections suivantes présentent très brièvement ces étapes de séparation par l'extraction liquide-liquide.

2.2.1 PUREX

Pour séparer l'uranium et plutonium du combustible nucléaire usée, le processus PUREX (Plutonium and URanium EXtraction)¹³ est utilisé dans plusieurs pays (la France, le Royaume-Uni, la Russie et le Japon). Après les opérations de têtes de découpe du combustible, dissolution à l'acide nitrique, clarification et stabilisation des solutions de dissolutions, les étapes d'extraction du procédé PUREX sont des étapes d'extraction liquide-liquide utilisant le ligand organique tributyl phosphate (TBP, 30% dans le kérosène) pour extraire sélectivement le *Pu* (IV) et le *U* (VI) d'une solution de combustible nucléaire usée dissoute dans de l'acide nitrique 3-6 M. La structure chimique de l'agent d'extraction TBP est illustrée à la Fig.2.2.1.1. Le *Pu* (IV) et le *U* (VI) extraits peuvent ensuite être convertis en oxydes pour fabriquer du combustible MOX qui peut être réutilisé dans les réacteurs de la génération III.

L'extractant TBP utilisé depuis 50 ans présente beaucoup d'avantages, il est simple, sélectif et très stable dans la condition d'acide fort. Cependant, le TBP n'est pas stable sous radiation et se dégrade au fil du temps pendant le processus, il présente une solubilité relativement importante dans les phases aqueuses, le facteur de décontamination pour l'*U* et le *Pu* vis à vis des produits de fission n'est pas très bon (nombreuses étapes de purifications requises) et le procédé génère un volume important de déchets secondaires à base de phosphate.

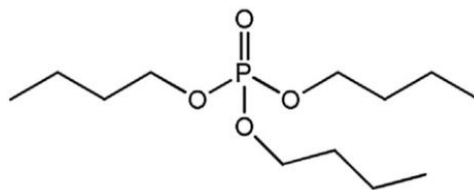


Figure 2.2.1.1 Extractant phosphate de tributyle (TBP) utilisé dans le procédé PUREX

Enfin, comme pour la plupart des processus d'extraction liquide-liquide, le PUREX peut également rencontrer des problèmes de formation d'une troisième phase si les charges métalliques sont trop élevées présentant des risques chimiques et de criticité.

Il existe donc des voies possibles d'évolution du procédé comme par exemple le N,N-dihexyl octanamide (DHOA, Fig. 2.2.1.2) qui pourrait être une alternative l'extractant à TBP pour la récupération de *Pu* (IV) et le *U* (VI) d'une solution de combustible nucléaire usée. Il a beaucoup d'avantages comparé au TBP. Il est facilement solubilisé dans le dodécane et ne provoque pas la formation de troisième phase. Il présente certaines propriétés supérieures au TBP, comme une extraction plus efficace du *Pu*(IV) à partir d'acide nitrique 3 M, un partage plus faible de certains éléments contaminants et un stripping plus efficace de l'*U*(VI) à l'aide d'acide nitrique 0,01 M¹⁴.

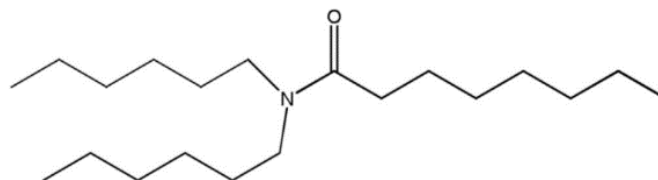


Figure 2.2.1.2 Extractant N,N-dihexyl octanamide (DHOA)

2.2.2 DIAMEX

Parmi les différents éléments présents, le plutonium est de loin le plus important contributeur à la radiotoxicité à long terme du combustible usé. Une fois le Pu retiré, les actinides dits "mineurs" (neptunium, américium, curium), bien qu'ils ne représentent qu'un millième de sa masse, constituent les principaux contributeurs de la nocivité résiduelle du déchet au-delà de quelques siècles. La séparation des actinides mineurs peut donc permettre des modes de gestion différents,

en réduisant les déchets ultimes, en volume mais aussi en toxicité. Les actinides et lanthanides étant relativement proches chimiquement (degré d'oxydation...) le processus DIAMEX (DIAMide EXtraction) est proposé après le processus de PUREX pour extraire ces deux familles en même temps. L'extractant utilisé dans le procédé DIAMEX peut être soit un malonamide, tel que développé à l'origine en France, soit un diglycolamide (DGA).

L'extractant utilisé initialement en France est le N, N'-diméthyl, N, N'-dibutyl tétradécyl malonamide (DMDBTDMA, Fig.2.2.2.1) dans un diluant hydrocarboné paraffinique normal¹⁵. L'extraction de nitrate de lanthanide ou d'actinide de solutions acides par les diamides se fait principalement par un mécanisme de solvation. La malonamide est un extractant bidentate dont les fonctions amides vont progressivement remplacer les molécules d'eau solvant l'ion métallique pour former un complexe neutre lipophile de stœchiométrie $M(III)(\text{Malonamide})_2(\text{NO}_3)_3$ (des stœchiométries différentes ont pu également être observées)¹⁶. Une autre façon d'analyser le transfert de la paire d'ions et de considérer que les malonamides s'organisent dans la phase huile pour former des domaines hydrophiles de tailles nanométrique au sein desquelles la permittivité est plus élevée et permet ainsi de « loger » une paire d'ions^{17, 18}. Par la suite, un dérivé différent du malonamide, le N,N'-diméthyl,N,N'-dioctylhexyléthoxymalonamide (DMDOHEMA, Fig.2.2.2.1) a été développé. Celui-ci présentait une lipophilie plus élevée et, par conséquent, limite les phénomènes de troisième phase et facilite l'élimination des produits de dégradation¹⁵. Le DMDOHEMA 1 M dans le n-dodécane a des propriétés d'extraction similaires à celles du DMDBTDMA et les deux extractants de malonamide présentent un $K_d(\text{Am})$ d'environ 15 de l'acide nitrique 4 M¹⁵.

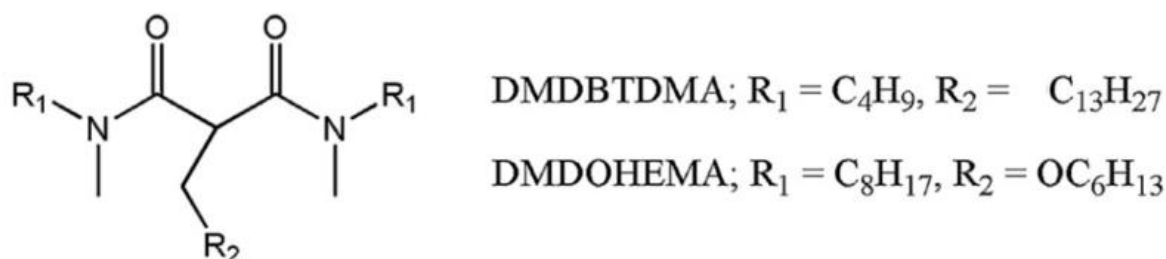


Figure 2.2.2.1 Extractants DMDBTDMA et DMDOHEMA utilisés dans le procédé DIAMEX

Le diglycolamide (DGA) est une alternative l'extractant diamide utilisé dans le DIAMEX. Il diffère des malonamides principalement en ce qu'il a un atome d'oxygène d'éther entre les deux

groupes amines, comme le montre la Fig.2.2.2.2. Cet atome d'oxygène qui retire des électrons diminue la basicité des groupes amides, ce qui rend les extractants DGA moins sensibles à l'acide que les malonamides¹⁴. L'atome d'oxygène fournit également un troisième site pour la coordination du métal, de sorte que les ligands de la DGA sont tridentés, ce qui en fait des extractants plus efficaces que les malonamides bidentés¹⁹. Par conséquent, des concentrations plus faibles de DGA sont nécessaires pour obtenir une extraction efficace²⁰. Il a été démontré que de nombreuses modifications du ligand DGA au niveau du méthylène entre les amines et l'oxygène central ou l'oxygène lui-même diminuent son efficacité d'extraction¹⁹.

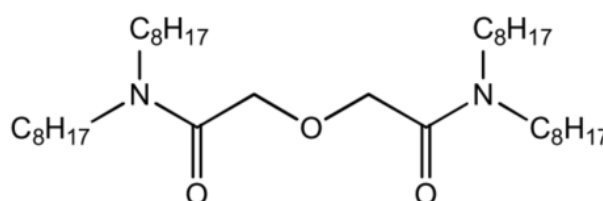


Figure 2.2.2.2 Extractant DGA utilisé dans le procédé DIAMEX

2.2.3 SANEX

SANEX, pour Separation of ActiNides by EXtraction. L'objectif du procédé SANEX est de séparer les actinides des lanthanides soit de récupérer plus de 99,9 % de l'An(III) dans un flux de produits purifiés contenant moins de 5 % en poids de Ln(III). La stabilité chimique des ligands du BTP a été améliorée par la ramification des groupes alkyles greffés sur les triazines latérales. La 2,6-bis-(5,6-di-iso-propyl- 1,2,4-triazine-3-yl)-pyridine (iPr-BTP) a passé avec succès un test à chaud unique réalisé au CEA Marcoule (France) en 2001.

La séparation des actinides et lanthanides n'a pas encore été réalisée industriellement en raison de la similarité chimique de ces deux classes d'éléments. Les actinides et lanthanides sont tous des cations trivalents durs en solution. Les lanthanides (III) ont généralement un nombre de coordination de 8 ou plus et leur géométrie préférée est le prisme trigonal à trichromie²¹.

Il a été démontré que l'utilisation d'agents d'extraction avec des atomes donneurs mous tels que l'azote ou le soufre peut fournir une sélectivité An-Ln²². Une autre classe d'extractants pour

les séparations An-Ln est celle des extractants bis-triazinyl pyridine (BTP) et bis-triazinyl bi-pyridine (BTBP)²³.

La séparation An-Ln a été démontrée avec succès sur une solution de combustible usé radioactif utilisant le CyMe4-BTBP (Fig.2.2.3.1). Après traitement au PUREX et au DIAMEX, une solution aqueuse d'acide nitrique 2 M contenant de l'acide méthylque et des lanthanides a subi 9 extractions avec 0,015 M de CyMe4-BTBP et 0,25 M de DMDOHEMA dans du n-octanol pour donner un flux d'acide méthylque contenant moins de 0,1% de Ln. Cependant, un débit lent était nécessaire en raison de la faible cinétique de l'agent d'extraction et la capacité de charge de l'organique était également limitée, rendant ce procédé de séparation MA-Ln non idéal pour une utilisation industrielle²⁴.

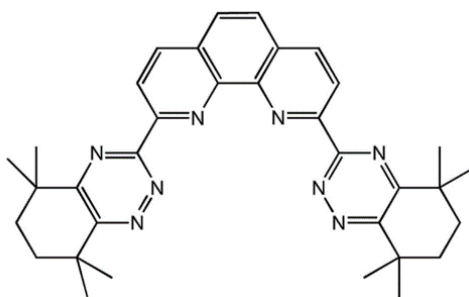


Figure 2.2.3.1 Extractant CyMe4-BTBP pour la séparation An-Ln

2.3 Les Diamides

2.3.1 L'histoire des diamides

On trouve les premiers travaux sur la fonction amide dans le domaine de l'extraction d'actinides en milieu nitrique avec ceux de T.H. Siddall en Caroline du Sud dans les années 60 et plus particulièrement sur une sélectivité forte entre les actinides hexavalents et les tétravalents avec la substitution de la fonction amide.²⁵ C'est donc bien l'industrie nucléaire et plus particulièrement le besoin d'un retraitement ou recyclage des déchets issus du combustible des réacteurs qui a été moteur de son développement. Ces travaux comparent l'efficacité des diamides pour l'extraction des éléments (U, Pu, Np mais aussi Zr) avec des extractants comme trialkyl phosphates (comme TBP) et dialkyl alkylphosphonates. Par la suite, les recherches se sont orientées vers les ligands bidentates comme le tetramethylmalonamide et les effets des substitutions alkyles sur les modes de vibration des fonctions chélatantes et de leur environnement stérique qui influent sur les interactions ion/ligand.²⁶⁻²⁸

Fin des années 1980 et début 1990, les chercheurs du CEA se sont intéressés aux fonctions amides et poursuivant les travaux de Siddall sur les amides di-substitués puis en orientant leurs recherches (équipe de C. Musikas) sur les diamides pour de l'extraction des actinides et leur séparation des produits de fission.²⁹⁻³³ Les avantages de ces ligands par rapport aux composés organophosphorés, sont (i) le caractère « inerte » de leurs produits de dégradation, à savoir les acides carboxyliques/amines et (ii) la possibilité d'incinérer le solvant aliphatique utilisé (de type TPH), ce qui permet de réduire le volume des déchets secondaires. Ensuite, à ces travaux se sont ajoutés ceux de C. Madic et coll. en collaboration avec des chercheurs anglais de l'université de Reading qui se sont intéressés en outre aux interactions de ces extractants diamides avec les actinides mais aussi les lanthanides.³⁴⁻³⁶ A cette période d'autres équipes internationales en Chine et en Inde ont commencé à publier des travaux de recherches sur ce type d'extractant et leurs dérivés.³⁷⁻⁴⁴

Côté équipes de recherche internationale autour des diamides, les études se sont concentrées sur des variantes des diamides ou des formulations synergétiques pour être plus efficient vis-à-vis de la séparation l'Américium/ lanthanides⁴⁵⁻⁴⁷ ou pour travailler en conditions moins acides

(<3-4M HNO₃), des conditions rencontrées pour l'extraction de Am(III) et Cm(III) dans les flux de solutions à haute activité. C'est pour cela que les diglycoamides comme le N,N,N',N'-Tetraoctyl diglycolamide (TODGA) comportant une fonction éther entre les deux fonctions amides ont été étudiés pour leur capacité d'extraction des actinides mineurs, car elles agissent comme des ligands tridendates pour se complexifier avec les ions métalliques. Le TODGA reste à ce jour un des extractants le plus efficace dans l'extraction des lanthanides et des actinides III des solutions à haute activité ⁴⁸⁻⁵², mais aussi le plus difficile à mettre en œuvre du fait de sa capacité importante à former des phases organiques qui démirent (formation de 3^e phases).

Ces dernières années, l'intérêt s'est porté beaucoup plus sur l'association d'extractants pour évaluer un synergisme⁵³⁻⁵⁶ pour par exemple trier des cations apparemment de mêmes espèces comme les lanthanides entre eux. Par exemple l'association du N,N,N',N'-tetraoctyl-3,6-dioxaoctane diamide ou DOODA et d'un N,N'-diméthyl-N,N'-diphényl-malonamide des sélectivité entre les lanthanides peuvent être obtenues mais d'autres combinaisons sont possibles. ⁵⁷⁻

2.4 Etudes des interfaces en présence d'extractants

De nombreuses études ont été menées pour comprendre les potentiels chimiques des ions dans leurs phases respectives, beaucoup moins d'études concernent l'interface contenant des extractants car plus difficile à sonder. Pourtant la cinétique ou le contrôle de la barrière de potentiel interfacial peut être le moteur de la séparation de soluté sans nécessairement jouer sur la sélectivité de la molécule extractante. La compréhension de ce qui se passe à l'interface est un donc un point important à développer et comme déjà souligné, un des objectifs des travaux de cette thèse.

2.4.1 Par des méthodes physicochimiques

Expérimentalement, l'adsorption de molécules complexantes à l'interface entre deux liquides non miscibles est le processus chimique le plus simple et le plus étudié à l'interface liquide-liquide. Les principales techniques développées pour étudier la thermodynamique et la cinétique de l'adsorption ont été tout d'abord la mesure de la tension superficielle suivit des techniques spectroscopiques.

2.4.1.1 Tension superficielle

La mesure de la tension superficielle est donc une technique essentielle pour l'étude de nombreux phénomènes interfaciaux. L'équation d'adsorption de Gibbs (équation 3) montre que l'adsorption à l'interface s'accompagne d'une diminution de la tension de surface.

$$(\partial\gamma/\partial \ln c)_T = -\Gamma RT \text{ (Equation 3)}$$

où γ est la tension interfaciale, c la concentration d'extractant dans la phase organique et Γ est l'excès de concentration en surface.

Si on prend le cas des extractants de type diamide comme le DMDBDMA dans le dodécane et en contact avec la phase aqueuse, comme l'eau pure ou contenant divers solutés comme le nitrate de néodyme, l'acide nitrique et le nitrate d'uranyle, les travaux de Martinet et al.⁶¹ et Bauduin et al.⁶² mais aussi ceux concernant le DMDOHEMA^{63, 64} font apparaître une diminution de la tension interfaciale avec l'augmentation de la concentration en masse de l'extractant

ce qui correspond au comportement général des agents de surface classiques. Ce comportement est lié à l'adsorption de l'extractant en raison de son caractère amphiphile jusqu'à une concentration critique (CAC) au-delà de laquelle l'agrégation « inverse »⁶⁵ caractéristique des amphiphiles plutôt lipophiles (têtes polaires formant le cœur de l'agrégat) ralentit fortement la diminution de la tension interfaciale.

Ces concentrations critiques sont en général supérieures à 0,01 mol/L et dépendent de la composition et du potentiel chimique des différentes espèces dans les phases en contact. En dessous de la CAC, l'agent d'extraction est principalement sous forme monomérique. Au-dessus de la CAC, l'extractant sous forme monomérique est en équilibre avec les agrégats formé autour d'un cœur polaire de soluté hydraté (voir Figure 2.4.1.1).

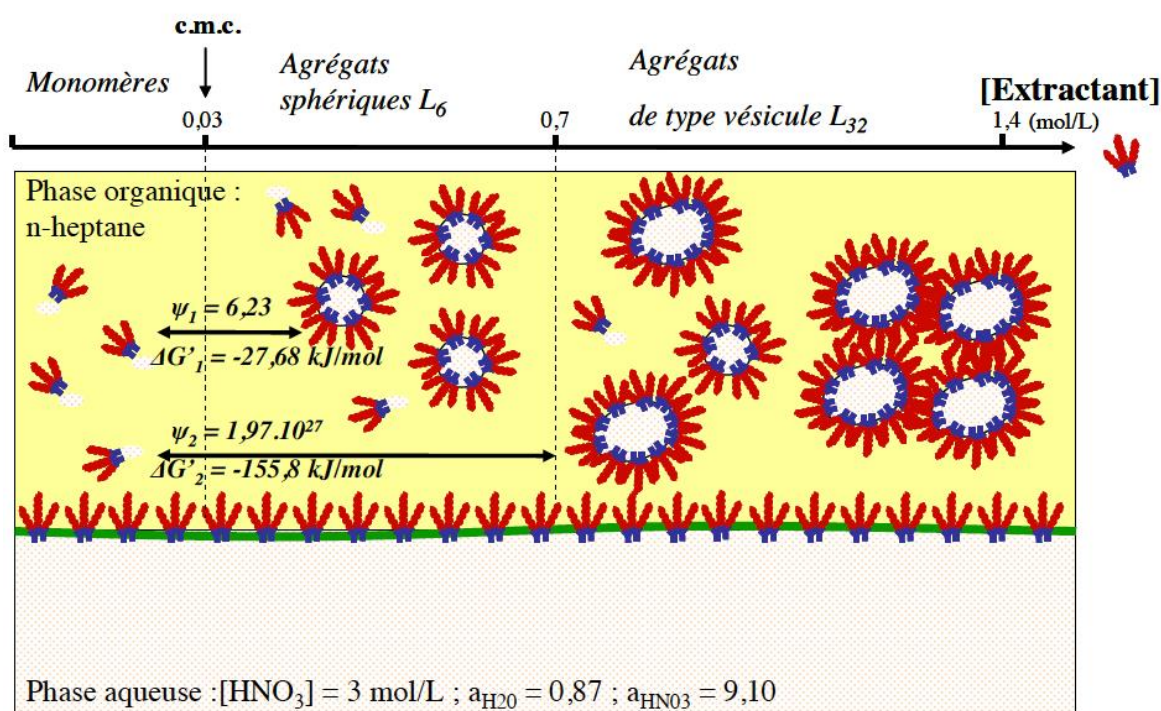


Figure 2.4.1.1 Schéma de l'agrégation du DMDOHEMA dans l'heptane en contact avec une phase aqueuse d'acide nitrique en fonction de la concentration de l'agent d'extraction. Figure extraite de la référence ⁶³.

Les mesures de tension superficielle dynamique ont aussi été utilisées pour étudier la cinétique de complexation du Ni²⁺ et du 5-octyloxyméthyl-8-quinolinol à l'interface eau-heptane⁶⁶ et Pierre-Marie Gassin et al⁶⁷ ont mesuré la tension interfaciale de l'interface eau/dodécane par la technique de la goutte pendante lors du transfert d'une molécule tensioactive, le Triton X-100, un système modèle qui se partitionne à l'équilibre entre l'eau et l'huile.

2.4.1.2 Les techniques spectroscopiques

Les techniques spectroscopiques ont également été utilisées pour étudier l'adsorption à l'interface liquide-liquide. Par exemple, Watarai & Saitoh⁶⁸ ont observé l'adsorption d'association d'ions à l'interface eau-toluène en utilisant la fluorométrie par réflexion interne totale. Sperline & Freiser⁶⁹ ont utilisé la spectroscopie IR en géométrie de réflexion interne totale pour étudier l'adsorption du chlorure de cétylpyridinium à l'interface eau-hydrocarbure, et ils ont pu mesurer la cinétique d'extraction des ions métalliques aqueux dans la phase organique.

La technique SHG (Second Harmonic Generation) optique a été utilisée pour étudier les phénomènes d'adsorption à l'interface liquide-liquide⁷⁰⁻⁷². Cette méthode exige que les molécules d'adsorbat aient une réponse optique non linéaire importante ou que la réponse totale de l'interface soit sensible au nombre de molécules de soluté présentes. Bell et al ont utilisé la SHG pour étudier l'adsorption du p-nitrophénol à l'interface eau-heptane⁷³. Girault et ses collègues ont utilisé la SHG résonante couplée à des mesures de tension superficielle pour étudier l'isotherme d'adsorption et l'orientation de plusieurs dérivés du phénol aux interfaces hexane-eau et air-eau⁷⁴. Cette méthode peut également être utilisée pour déterminer l'orientation des molécules adsorbées. Par exemple, Grubb et al⁷⁵ ont étudié l'adsorption des agents de surface anioniques à l'interface décane-eau et eau-CCl₄, en se concentrant sur l'orientation des monocouches adsorbées. Frey et al⁷⁶ ont utilisé la SHG pour étudier l'adsorption du p-nitrophénol à l'interface eau-heptane. Girault⁷⁷ et ses collègues ont utilisé la SHG résonante couplée à des mesures de tension superficielle pour étudier l'isotherme d'adsorption et l'orientation de plusieurs dérivés du phénol aux interfaces hexane-eau et air-eau.

2.4.2 Modélisation

Aujourd'hui, avec le développement de l'informatique, il y a de plus en plus d'études sur la chimie computationnelle (simulation moléculaire)⁷⁸⁻⁸⁰. Nous réalisons ici des simulations moléculaires dans une optique de comprendre les propriétés des assemblages de molécules en termes de structure et d'interactions microscopiques entre elles. Cela sert à nous aider à comprendre quelque chose de nouveau qui ne peut être découvert d'une autre manière.

La simulation de dynamique moléculaire (MD pour « Molecular Dynamics ») est un outil

très utile pour obtenir des informations détaillées de divers systèmes, en particulier pour les interfaces liquide-liquide. Les simulations MD ont été utilisées avec succès sur les interfaces eau-tétrachlorure de carbone (CCl_4)⁸¹, eau-octane⁸², eau-décane⁸³, eau-dichloroéthane⁸⁴ et eau-hexanol⁸⁵. Ces simulations ont largement fourni des informations qui complètent les capacités expérimentales et ont éclairé la nouvelle physico-chimie sous-jacente.

Moreira et Skaf⁸⁶ ont trouvé une réduction significative des liaisons hydrogène près de l'interface eau-tétrachlorure de carbone et les moments dipolaires de l'eau ont montré une préférence pour un alignement le long de l'interface. Les travaux de Zhang et al⁷⁸ suggèrent qu'il existe des couches internes et externes près de l'interface eau-octane, et que les dipôles d'eau pointent dans des directions opposées vers les différentes couches. Benjamin⁸⁴ a étudié l'auto-diffusions des molécules aux interfaces eau-dichlorométhane et a montré que la diffusion des molécules d'eau et de dichlorométhane était plus rapide parallèlement à l'interface que perpendiculairement à celle-ci.

Les simulations MD ont également été étendues aux interfaces liquide-liquide contenant les ligands. Par exemple, Rivera et al⁸⁷ ont simulé des systèmes eau-alcane contenant du méthanol et ont rapporté le comportement tensioactif du méthanol, c'est-à-dire que les molécules de méthanol s'adsorbent de préférence à l'interface eau-alcane et diminuent la tension interfaciale par réarrangement moléculaire. Schweighofer et al⁸⁸ ont observé l'inclinaison des tensioactifs anioniques de dodécylsulfate de sodium (SDS) aux interfaces eau- CCl_4 . Le mélange de SDS avec des agents de surface non ioniques a été simulé par Dominguez⁸⁹ et les résultats ont montré que l'interaction et la distribution de la charge avaient des effets significatifs sur l'emplacement des agents de surface. Luo et al⁹⁰ ont réussi à simuler l'autoassemblage de nanoparticules d'hydrocarbures modifiés à une interface eau-trichloréthylène.

Dans ce chapitre, nous avons présenté les principes de l'extraction liquide-liquide et surtout les applications dans le domaine du traitement du combustible nucléaire usé. Ensuite, nous avons présenté l'histoire de l'extractant diamide utilisé et les études réalisées sur l'extractant de type diamide grâce à des approches expérimentales et les méthodes de simulation. Dans le chapitre suivant nous allons plus précisément décrire les méthodes utilisées au cours de cette thèse.

Chapitre 3 : Méthodes expérimentales

3.1 Introduction

Dans cette partie, nous présentons tout d'abord la voie de synthèse d'un nouvel extractant chromophore le dérivé azobenzène de malonamide (MAD) composé de deux parties principales : la fonction complexant diamide et la fonction chromophore azobenzène. Nous avons ensuite utilisé un certain nombre de techniques pour caractériser les propriétés de ce nouvel agent d'extraction. Les propriétés amphiphile et d'isomérisation de cette molécule ont été bien appréhendées ainsi que sa réponse non linéaire sous faisceau lumineux polarisé. Enfin les règles de construction d'une boîte de simulation par dynamique moléculaire sont présentées.

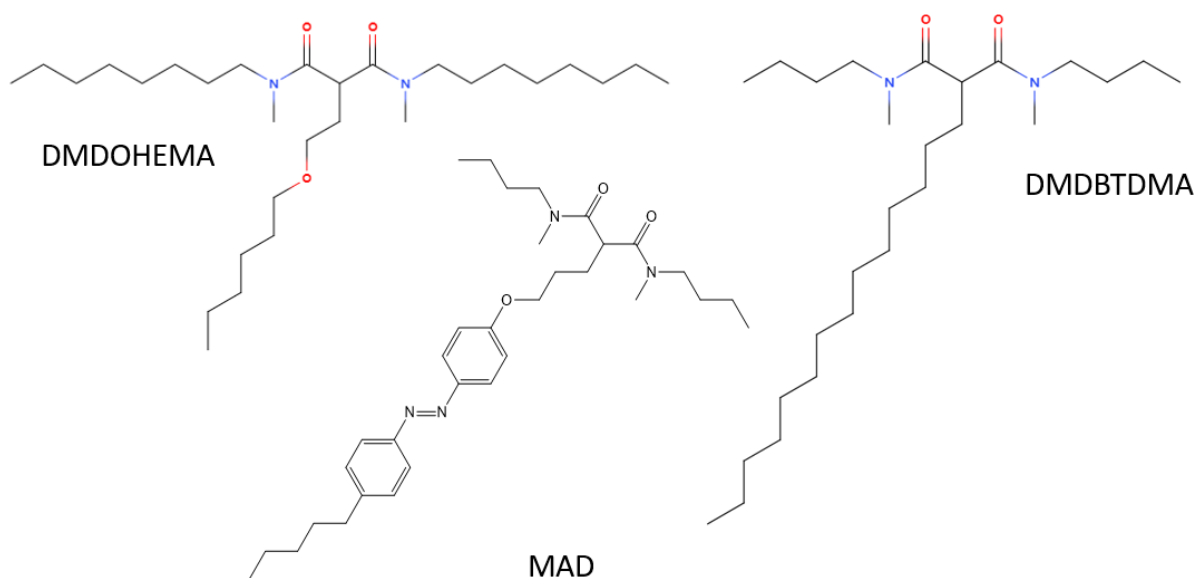


Figure 3.1.1 Comparaison MAD avec les deux extractants classiques

Cette diamide MAD a été choisie avec une structure chimique que l'on peut considérer comme soit proche de la DMDOHEMA avec un oxygène sur la chaîne centrale soit proche de la DMTBTDMA avec des chaînes latérales courtes en C4. Il a été montré dans la thèse d'E. Scopola que la DMDOHEMA avait une tendance à former plutôt une monocouche à l'interface alors que la DMTBTDMA formait plutôt à l'interface eau/dodécane et en présence d'acide, une interphase.

En ce qui concerne le choix du groupement azobenzène, nous avons vu qu'en optique non

linéaire, cette fonction a des résonances à deux longueurs d'onde : la première lorsque la fréquence fondamentale du laser est en résonance avec la transition électronique de la molécule et la seconde lorsque la fréquence du second harmonique est en résonance avec la même transition. Cette deuxième condition de résonance est particulièrement utile pour les expériences de SHG de surface, car l'augmentation du signal peut se produire sans absorption significative de la lumière laser fondamentale qui conduirait au photoblanchiment des molécules adsorbées et à un échauffement de l'interface. Ensuite la susceptibilité non linéaire β de la molécule est proportionnelle au carré du moment dipolaire de transition, de sorte que les molécules de colorant conjugué avec de grands coefficients d'extinction auront souvent une plus grande polarisation non linéaire. Enfin, en plus du moment dipolaire de transition, β est directement proportionnel à la variation du moment dipolaire permanent entre les deux états. D'après les deux derniers points, on peut voir que seules les molécules qui présentent ce changement de moment dipolaire ont une polarisabilité non linéaire significative et les transitions optiques les plus utiles pour le renforcement de la résonance sont des transitions de transfert de charge telles que celles présentes dans les systèmes π -conjugués étendus qui possèdent en plus des groupes donneurs et accepteurs d'électrons⁹¹.

Par conséquent une bonne molécule pour l'optique non linéaire possédera des groupements aromatiques conjugués avec des transitions de transfert de charge. Comme l'auto-absorption de la lumière de la seconde harmonique n'est pas un problème important pour une monocouche, ces molécules peuvent être utilisées en résonance dans les expériences de SHG de surface. L'azobenzène et ses dérivés, (tels que la molécule sonde MAD utilisée dans cette thèse), constituent une classe de molécules qui a fait l'objet d'un examen approfondi en vue d'applications optiques non linéaires potentielles⁹²⁻⁹⁴.

La conjugaison π étendue de ces molécules permet d'obtenir des transitions de transfert de charge à faible énergie avec de grands moments dipolaires de transition dans le bleu ou le proche UV, facilement accessibles par des lasers proches de l'IR et visibles. De plus, en ajoutant des substituants donneurs-accepteurs à l'azobenzène, de grands moments dipolaires d'état excité peuvent être créés, ce qui fait de ces molécules d'excellents choix pour les expériences SHG de surface. Dans le cas des dérivés de l'azobenzène, β est suffisamment grand pour que le SHG

puisse être observé sans renforcement de la résonance, ce qui conduit à son utilisation potentielle comme matériau sonde en optique non linéaire.

3.2 Synthèse et analyse du produit

Le dérivé azobenzène de malonamide (MAD) (nom complet (E)-N1,N3-dibutyl-2-(3-(4-((4-hexylphényl)diazenyl)phénoxy)propyl)-N1,N3-diméthyl-malonamide) a été synthétisé par synthèse convergente (Figure 3.2.1) impliquant une réaction de diazo-couplage et d'alkylation selon des procédures rapportées dans la littérature^{95, 96}. Il existe deux voies de synthèse du MAD moléculaire présenté ci-dessous. Nous avons comparé les deux voies et déterminé la plus efficace.

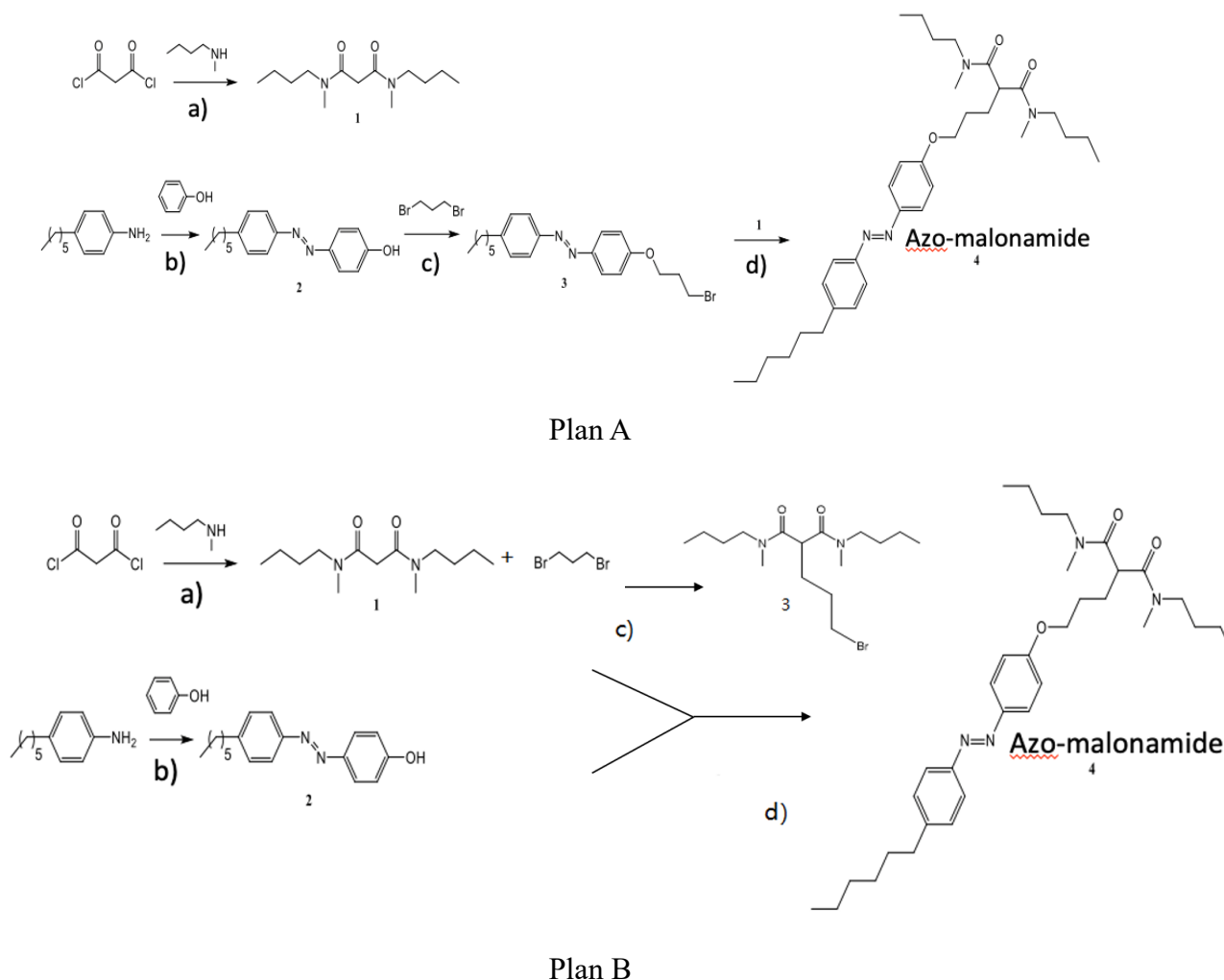


Figure 3.2.1 Plan A et Plan B pour la synthèse convergente du composé malonamide azobenzène dérivé azobenzène de malonamide « MAD »

La purification est très importante après la synthèse. La chromatographie flash est une technique utilisée pour purifier un échantillon brut. C'est une technique de séparation qui est très populaire parce qu'elle est simple, rapide et peu coûteuse. L'objectif est d'isoler et d'obtenir des composés purs à partir d'un échantillon brut. Il s'agit du même procédé que celui décrit précédemment pour la chromatographie : la séparation des composés d'un échantillon brut est basée sur les différentes affinités que les espèces contenues dans l'échantillon ont avec la phase mobile et la phase stationnaire. Ces différentes affinités et interactions vont générer des migrations qui seront différentes selon les espèces concernées. La séparation n'est possible que si tous les composés ont des propriétés d'adsorption et de désorption différentes avec la phase mobile et la phase stationnaire.

Dans le processus de la purification, les tests de chromatographie flash ont été effectués sur

des cartouches de silice connectées à un appareil Reveleris X- 2 appareils (Büchi, Rungis, France). Les échantillons ont été transférés en solution dans le système (généralement à 1-2 g L⁻¹ dans une solution organique) ou par charge solide (adsorbée en vrac sur un support de type w : w trois fois l'excès de silice). L'élution a été réalisée selon un mode isocratique ou gradient. La détection a été contrôlée par absorption UV-VIS et par diffusion de la lumière. Une couche mince (CCM) a été réalisée sur une plaque de silice (40-63 µm) 60F₂₅₄ adsorbée sur feuille d'alumine de Carlo Erba. Les taches ont été révélées par fluorescence UV (254 nm) après aspersion des plaques CCM avec une solution éthanolique à 10 % d'acide phosphomolybdique (w:w) suivi d'un chauffage à 150°C.

Les spectres RMN ¹H et ¹³C ont été enregistrés sur un instrument Brücker Advance 400 MHz (Brücker, Wissembourg, France). Les spectres ont été analysés avec le logiciel de RMN topspin. Les points de fusion ont été estimés à l'aide d'un point de fusion M-560 appareil (Büchi, Rungis, France). La masse moléculaire a été mesurée par le spectromètre de masse PerkinElmer Flexar SQ 300.

3.3 Outils expérimentaux

Après la synthèse, nous nous sommes intéressés à la caractérisation des propriétés de l'extractant MAD. Pour cette étude, nous avons utilisé différents appareils, dont nous avons précisé ci-après le principe et le protocole pour obtenir les données expérimentales. Les résultats et la discussion sont présentés dans le chapitre suivant.

3.3.1 Spectroscopie UV-visible

3.3.1.1 Principe

Dans notre étude, le groupe azobenzène ajouté à la malonamide a été choisi pour sa propriété d'apporter une réponse non linéaire significative au signal de diffusion de la lumière provenant de l'extractant dans la solution organique. Cependant, les composés d'azobenzène sont également bien connus pour leur photo-isomérisation réversible entre les formes *trans* et *cis* en raison du réarrangement de leurs deux bras π -conjugués induit par l'irradiation par les UV et la lumière visible (Figure 3.3.1.1 montre un schéma de la transition). Les activités de surface et d'extraction devraient être différentes selon l'isomérisation du groupe azobenzène. Il est donc intéressant d'étudier la stabilité et la cinétique de cette isomérisation.

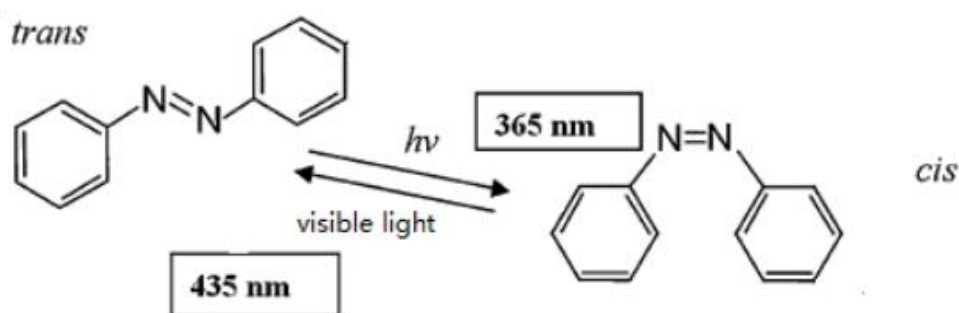


Figure 3.3.1.1 Photoisomérisation des dérivés de l'azobenzène

Pour analyser la conformation de la molécule MAD, nous utilisons la méthode de la spectrophotométrie ultraviolet-visible (UV). La spectroscopie UV ou spectrométrie UV est une technique spectroscopique impliquant des photons dont les longueurs d'onde vont de l'ultraviolet au proche infrarouge. Lorsqu'ils sont exposés à des rayonnements dans cette gamme de longueurs d'onde, les molécules, les ions ou les complexes sont susceptibles de subir une ou plusieurs transitions électroniques. Cette spectroscopie fait partie des méthodes de la spectroscopie électronique⁹⁷. Le spectre électronique est la fonction qui relie l'intensité lumineuse absorbée par l'échantillon analysé en fonction de la longueur d'onde. Le spectre est le plus souvent présenté comme l'absorbance en fonction de la longueur d'onde. Il peut également être présenté comme le coefficient d'extinction molaire en fonction de la longueur d'onde.

3.3.1.2 Appareillage

Dans cette étude, nous avons utilisé la machine Varian Cary® 50 UV-Vis Spectrophotomètre (Figure.3.3.1.2). L'épaisseur de l'échantillon a un grand impact sur le résultat final, donc l'épaisseur de 1 cm pour la solution aqueuse et de 2 mm pour la solution organique a été choisie.



Figure 3.3.1.2 Varian Cary® 50 UV-Vis Spectrophotomètre (source du site LabX)

3.3.1.3 Le protocole et traitement des données

Pour déterminer le coefficient d'adsorption molaire des MAD-*trans*, nous avons fait la mesure de l'absorbance à différentes concentrations de MAD-*trans*. Les résultats de UV-visible et le coefficient d'adsorption sont présentés dans le chapitre suivant.

Nous avons également étudié la cinétique d'isomérisation de formation du MAD-*trans* à partir du MAD-*cis* lorsqu'il est exposé à la lumière visible et lorsqu'il est dans l'obscurité à 25°C. Les résultats et discussion sont présentés dans le chapitre suivant.

3.3.2 Mesures de tension superficielle

3.3.2.1 Principe

La MAD est une molécule amphiphile présentant des propriétés surfactantes. La tension interfaciale (IFT) est la caractérisation de l'interface la plus facilement accessible. Cette mesure permet de déterminer deux paramètres : i) la concentration d'agrégation critique (CAC) et ii)

l'excès de concentration des molécules adsorbées à l'interface. Il est important de connaître ces paramètres pour la mise en œuvre d'expériences de génération de seconde harmonique soit en géométrie de diffusion (HRS) soit en mode réflexion (SHG) afin d'éviter la contribution des « agrégats » au signal collecté qui peut être difficile à analyser.⁴⁵ La CAC est obtenue par extrapolation du changement de pente entre deux régimes de variation de la tension interfaciale et par le calcul de la pente de la variation de la tension superficielle γ en fonction du logarithme de la concentration qui a la valeur absolue la plus élevée.

L'excès de concentration en surface Γ est alors déterminé à partir de l'équation de Gibbs :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d(\gamma)}{d(\ln c)} \quad (\text{Equation 4})$$

où γ est la tension interfaciale et c la concentration d'extractant dans la phase organique. Pour mesurer la tension interfaciale γ , nous avons utilisé la méthode de la goutte pendante. La méthode de la goutte pendante est probablement la méthode la plus pratique, la plus polyvalente et la plus populaire pour mesurer la tension interfaciale. Elle consiste à déterminer le profil d'une goutte d'un liquide en suspension dans un autre liquide ou dans l'air à l'équilibre mécanique. Le profil d'une goutte de liquide en suspension dans une autre est déterminé par l'équilibre entre la gravité et les forces de surface (la Figure 3.3.2.1 montre la définition du système de coordonnées).

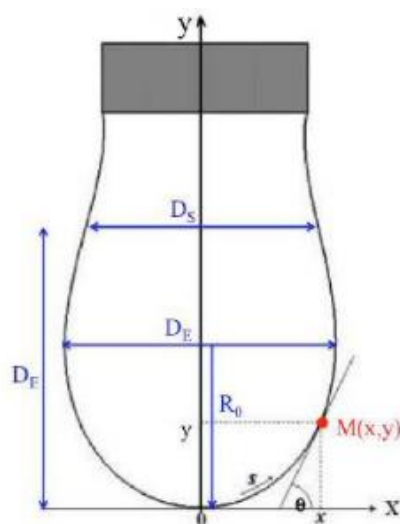


Figure 3.3.2.1 Notation utilisée pour décrire la forme d'une goutte pendante (ou montante)

Le profil d'une goutte obtenue sur un cliché est alors comparé à un profil théorique issu de

la résolution numérique de l'équation de Young-Laplace (Equation 5).

$$\gamma \left(\frac{1}{R_1} + \frac{1}{R_2} \right) = -\Delta\rho g y + \gamma \frac{2}{R_0} \text{ (Equation 5)}$$

Ici, y représente l'ordonnée du point M, l'origine étant prise au sommet O de la goutte (aussi appelé apex dans la littérature). R_0 est le rayon de courbure au sommet O de la goutte, R_1 et R_2 sont les rayons de courbure principaux au point M de coordonnée (x,y) . $\Delta\rho$ représente la valeur absolue de la différence de masse volumique du liquide dans la goutte par rapport au liquide extérieur à la goutte. g est l'accélération de la pesanteur et γ est la tension interfaciale.

Avec le développement du calcul numérique et la digitalisation des images, il est alors permis la mise au point de méthodes rapides et plus précises, basées sur un ajustement entre le profil d'une goutte et la résolution numérique de l'équation de Young-Laplace.

3.3.2.2 Appareillage

Pour mesure de tension superficielle, nous avons utilisé un appareil de type Kruss DSA-100 (Figure 3.3.2.2). Il s'agit d'un appareil commercial où tout est automatisé. Il permet d'effectuer des mesures de tension interfaciale pour les gouttes montantes ou descendantes.

En particulier, son mode « tracker » permet d'étudier la dynamique des tensions interfaciales avec une résolution temporelle de l'ordre d'une demi-seconde.



Figure 3.3.2.2 A gauche, photo du tensiomètre commercial Kruss DSA-100⁹⁸ et à droite photo du tensiomètre commercial Kruss SDT (source du site Kruss)

L'autre appareil de type de machine Kruss SDT (Figure 3.3.2.2) est aussi utilisé pour étudier la tension interfaciale par la méthode de goutte tournante. Il a permis de mesure de la tension interfaciale dans une plage extrêmement large avec un échange d'échantillon particulièrement simple et surtout afin d'éviter d'exposer les échantillons sous une lumière visible forte, un point important dans notre étude comme nous le verrons par la suite.

3.3.2.3 Le protocole et traitement des données

Pour la mesure de tension superficielle, l'étape la plus importante est le transfert de la molécule de forme *trans* à *cis*. Pour étudier la tension interfaciale de l'extractant, les phases organiques sont initialement mises en contact et émulsionnées avec les phases aqueuses puis séparées après un temps de repos afin d'être remise en contact pour analyser la tension superficielle phase organique/phase aqueuse en mode goutte montante. Ce protocole a été appliqué quel que soit la technique de caractérisation. Sous forme *trans*, l'extractant est exposé à la lumière visible et ensuite fait analyser par la méthode goutte pendante avec l'appareil Kruss DSA-100. Ensuite pour étudier la tension interfaciale de l'extractant *cis*, l'extractant est exposé sous UV pendant 10 minutes et ensuite protégé dans le noir pour éviter les lumières visibles, les mesures sont réalisées avec la méthode goutte tournante (une nouvelle méthode réaliser à faire mesure de

tension superficielle) avec l'appareil Kruss SDT.

3.3.3 SAXS

3.3.3.1 Principe

Des phénomènes de micellisation dans les systèmes d'extraction par solvant ou la formation d'agrégats inverses dans les solvants aliphatiques ont été mis en évidence pour de nombreux types d'agents d'extraction. Il a été prouvé qu'ils étaient à l'origine de l'abaissement du potentiel chimique des ions dans la phase organique, un des mécanismes moteurs du transfert d'ions^{55, 61, 99-101}. La présence d'agrégats peut être mise en évidence par plusieurs expériences telles que l'osmomètre, la spectroscopie ordonnée par diffusion (DOSY) RMN, la diffusion des neutrons ou des rayons X aux petits angles (SANS ou SAXS). Cette dernière technique permet une validation rapide de la présence d'agrégats supramoléculaires à l'échelle du nanomètre.

Le SAXS (pour Small Angle X-Ray Scattering) est la technique qui a été utilisée pour caractériser la structure des agrégats de MAD dans la phase organique. La diffusion élastique des rayons X par la matière est le phénomène physique exploité pour cette technique. En particulier la diffusion des rayons X aux petits angles, c'est-à-dire à des angles typiquement inférieurs à 5° peut permettre de caractériser la forme, la taille, la densité électronique d'objets ou assemblages nanométriques dispersés dans une matrice continue. Elle permet aussi de caractériser des distances caractéristiques entre ces éléments diffusants et ainsi de remonter à leurs interactions. Dans l'expérience, un détecteur bidimensionnel positionné à environ 1m de l'échantillon permet de collecter le rayonnement diffusé et d'avoir accès à une courbe intensité I en fonction de l'angle de diffusion θ ou souvent exprimé en fonction du vecteur d'onde de diffusion q qui s'écrit en fonction de θ et λ , la longueur d'onde du faisceau X:

$$q = \left(\frac{4\pi}{\lambda}\right) \sin \theta \text{ (Equation 6)}$$

Pour obtenir une courbe $I(q)$ qui pourra être analysée en utilisant de modèles analytiques ou comparé à des simulations numériques. Dans notre cas nous sommes restés très qualitatif dans les interprétations de courbes de diffusion.

3.3.3.2 Appareillage

L'appareillage SAXS utilisé au laboratoire est présenté sur la Figure.3.3.3.1 et le schéma est présenté sur la Figure.3.3.3.2.



Figure 3.3.3.1 L'appareillage SAXS utilisé au laboratoire (photo ICSM)

Comme photographié sur la Figure 3.3.3.1, et schématisé sur la Figure 3.3.3.2, les différents éléments composant le montage SAXS sont les suivants :

1. Un tube à rayon-X avec une anode au molybdène couplé à un miroir multicouches toroïdal permet d'envoyer un faisceau quasi-monochromatique $\lambda=0.71 \text{ \AA}$ et quasi-parallèle,
2. Le faisceau passe ensuite par un collimateur, un jeu de deux fois deux fentes (horizontales et verticales) pour fixer la taille du faisceau autour de $600 \times 600 \text{ \mu m}^2$ et éliminer les diffusions parasites du miroir et autres fenêtres polymères en amont de l'échantillon,
3. Un environnement échantillon motorisé (échantillon liquide dans un capillaire de quartz de 1 à 2 mm de diamètre et positionné verticalement) permettant son positionnement dans l'axe du faisceau. Les rayons-X sont alors en partie transmis (environ 30% sont absorbés)

et une partie diffusée par l'échantillon pour être collectés par le détecteur en aval de l'échantillon,

4. Un arrêt de faisceau direct (ou beam stop) est positionné dans l'axe du faisceau et devant le détecteur afin d'éviter la saturation locale à l'endroit de l'impact et donc son endommagement,

5. Un détecteur bi-dimensionnel avec un écran de 345 mm de diamètre (technologie MAR-research) composé d'une matrice phosphorescente (BaFBr:Eu^{2+}) qui est scanné après le temps d'acquisition par un laser afin d'enregistrer l'intensité diffusée. Du fait de la taille du détecteur et de son positionnement à moins d'un mètre de l'échantillon permet d'enregistrer l'intensité diffusée aux petits et en partie aux plus grands angles (entre 5 et 30°) et d'obtenir des informations à des échelles moléculaires en plus de celles supramoléculaires.

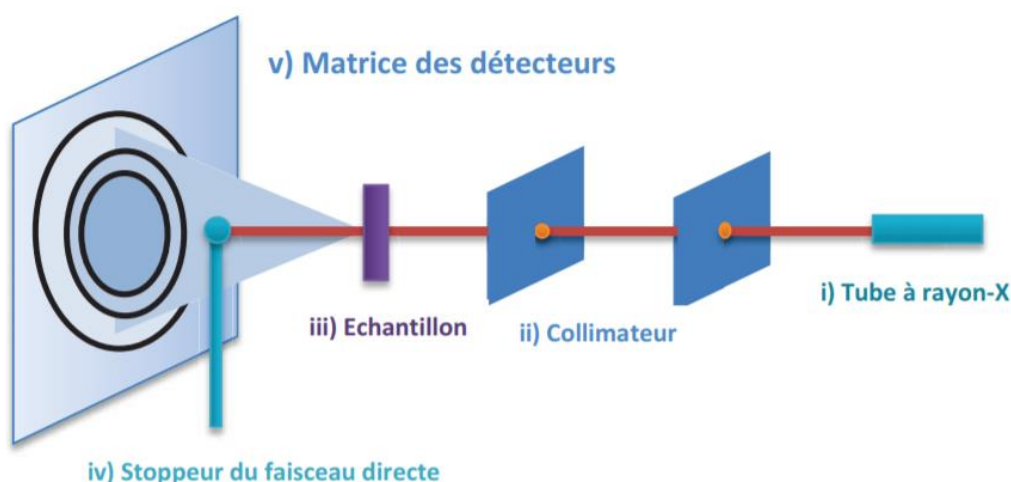


Figure 3.3.3.2 Schéma instrumental du dispositif SAXS¹⁰²

3.3.3.3 Le protocole et traitement des données

Dans cette étude, nous n'avons pas réalisé une étude systématique en fonction de la concentration de (*trans*)MAD. Nous avons fait du SAXS sur 4 échantillons différents : un échantillon de solvant, le méthylcyclohexane et trois échantillons contenant MAD (en dessous et au-dessus de la CAC dans la phase organique et mis en contact avec une solution acide (2 M de HNO_3) ou en contact avec une solution acide (2 M) chargée avec 0,01 M de Nd^{3+} . Les résultats et la

discussion sont présentés dans le chapitre suivant.

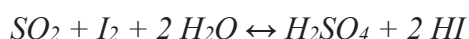
3.3.4 Evaluation de l'extraction ionique par dosage et ICP

3.3.4.1 Principe

L'évaluation des propriétés extractantes c'est-à-dire dans notre problématique du transfert d'une espèce de la phase aqueuse (eau, ions) vers la phase organique s'est fait par différent type de dosage.

Dans cette partie, nous avons étudié les propriétés extractants de MAD sur l'eau, l'acide nitrique et le nitrate de néodyme. Et nous avons comparé les résultats avec l'extractant DMDOHEMA.

Pour analyser la concentration en l'eau extraite dans la phase organique, la méthode de Karl Fischer est proposée. Cette méthode est inventée en 1935 par le chimiste allemand Karl Fischer. La procédure est basée sur l'oxydation du dioxyde de soufre en présence d'eau :



La concentration d'acide dans la phase organique a été analysée par titrage avec du NaOH 0.1 M. Les concentrations de métaux ont été déterminées par spectrométrie d'émission optique à plasma inductif.

3.3.4.2 Appareillage

La méthode de dosage est réalisée avec l'appareil Metrohm 809 Titrando (Figure 3.3.4.1) et les concentrations de métaux ont réalisé avec l'ICP SPECTRO ARCOS Spectrometer (AME-TEK Materials Analysis Figure 3.3.4.2).



Figure 3.3.4.1 L'appareil Metrohm 809 Titrando (source du site Metrohm)



Figure 3.3.4.2 ICP SPECTRO ARCOS ICP Spectrometer (source du site Spectro)

3.3.4.3 Le protocole et traitement des données

Pour le dosage de l'eau dans la phase organique, les solutions aqueuses ont été agitées pendant 30 minutes avec la phase organique pré-équilibrée en utilisant un rapport de phase de 1:1. Après séparation par centrifugation (5000 tours/minute pendant 10 minutes), les phases organiques ont été analysées par la méthode Karl Fischer.

Pour dosage de l'acide dans la phase organique, les solutions aqueuses ont été agitées pendant 30 minutes avec la phase organique pré-équilibrée en utilisant un rapport de phase de 1:1. Après séparation par centrifugation (5000 tours/minute pendant 10 minutes), les phases organiques 0.3 mL ont été dilués dans 5 mL d'éthanol et ensuite analysés par la méthode de titration du NaOH.

Pour les expériences d'ICP, les échantillons ont été dilués dans de l'acide nitrique (2% HNO₃) pour atteindre des concentrations de métaux entre 0 et 15 mg L⁻¹. Pour chaque mesure, des courbes d'étalonnage ont été réalisées pour tous les éléments considérés à partir de solutions standard (1000 mg L⁻¹, SCP Science).

La détermination directe de la concentration de Nd³⁺ dans les phases aqueuses, avant [Nd³⁺]_{aq}ⁱ et après extraction [Nd³⁺]_{aq}^{eq}, a été effectuée en trois exemplaires avec une précision de ± 5% à des lignes d'émission appropriées telles que 401,225, 406,109, 417,731 et 430,358 nm. Le rapport de distribution D_{Nd} a été déterminé à l'équilibre en utilisant l'équation suivante pour un volume de phase organique égal au volume de la phase aqueuse :

$$D_{Nd} = [Nd^{3+}]_{org}^{eq} / [Nd^{3+}]_{aq}^{eq} = ([Nd^{3+}]_{aq}^i - [Nd^{3+}]_{aq}^{eq}) / [Nd^{3+}]_{aq}^{eq} \text{ (Equation 7)}$$

Les résultats de la capacité d'extraction de l'extractant MAD et la comparaison avec DMDOHEMA sont présentés dans le chapitre suivant.

3.3.5 HRS (Hyper-Rayleigh scattering)

Selon la référence⁹¹, le groupement azobenzène est un bon chromophore utilisée avec un rayonnement à 730 nm pour contrôler l'adsorption de l'extractant à l'interface.

Dans cette partie, la réponse individuelle non linéaire de la molécule *trans*-MAD a été déterminé par des expériences HRS (Hyper-Rayleigh scattering)¹⁰³. En effet, cette technique permet de déterminer l'hyperpolarisabilité β de la molécule *trans*-MAD, ce qui caractérise la réponse non linéaire de la molécule en solution et donc en partie le rendement du processus de génération de second harmonique bien que cette réponse dépende de l'environnement de la molécule (celui de l'interface étant différent que celui du volume).

3.3.5.1 Appareillage et géométrie d'analyse

Le montage expérimental est présenté Figure 3.3.5.1. Ce montage est celui du laboratoire de Gaëlle Martin-Gassin à l'Institut Charles Gerhardt de Montpellier (ICGM) au sein duquel ont été effectuées les expériences. La source laser utilisée est une source de puissance femtoseconde (oscillateur Ti:Sa) caractérisée par des impulsions de 180 fs à une fréquence de 76 MHz et à

une longueur d'onde de 800 nm. Le faisceau laser est focalisé dans une cellule en quartz contenant la solution. Avant l'objectif de focalisation, il y a un filtre rouge pour enlever toute lumière à la fréquence double générée avant la cellule. La lumière à 2ω (400 nm) générée par diffusion hyper Rayleigh est collectée à 90° par une lentille de 25 mm de focale. Un filtre bleu placé après cette lentille va éliminer la lumière diffusée à la fréquence fondamentale avant l'entrée dans le spectromètre comprenant un spectromètre couplé à un photomultiplicateur refroidi pour mesurer l'intensité lumineuse dans le bleu qui est très faible par rapport à celle du faisceau incident. Enfin, un hacheur optique placé sur la trajectoire du laser permet d'éliminer en temps réel le bruit de fond par une détection synchronisée.

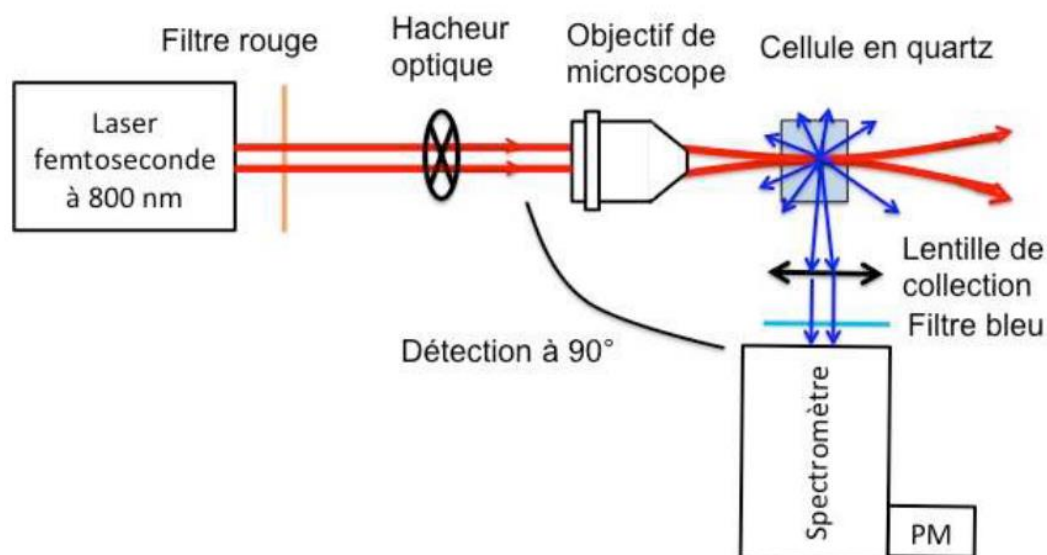


Figure 3.3.5.1 Le montage expérimental HRS⁹⁸

3.3.5.2 Le protocole de traitement et d'analyse des données

Ce type d'expérience nous permet de déterminer l'hyperpolarisabilité du MAD à différentes concentrations dans le méthylcyclohexane ainsi que la valeur du diluant lui-même. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant. Pour traiter les données expérimentales, un modèle basé sur l'approximation du dipôle électrique standard a été utilisé pour analyser les courbes de polarisation et est décrit succinctement comme suit.

En utilisant un modèle dipolaire électrique, les composantes verticale et horizontale du signal incohérent de la seconde harmonique d'un solvant pur peuvent être écrites comme :

$$\begin{cases} I(\gamma, V) = a \cos^2 \gamma + c \sin^2 \gamma \\ I(\gamma, H) = c \end{cases} \quad (\text{Equation 8})$$

γ est l'angle de polarisation de la lumière dans un plan perpendiculaire à l'axe de la trajectoire et que l'on fait varier entre 0 à 360° à l'aide d'une lame ½ onde. Les deux facteurs a et c sont fonction des composantes du tenseur d'hyperpolarisabilité, composantes β exprimées dans le cadre du laboratoire :

$$\begin{cases} a = G \cdot N \cdot I_{\omega}^2 \langle |\beta_{L,XXX}|^2 \rangle \\ c = G \cdot N \cdot I_{\omega}^2 \langle |\beta_{L,XYX}|^2 \rangle = G \cdot N \cdot I_{\omega}^2 \langle |\beta_{L,ZYY}|^2 \rangle = G \cdot N \cdot I_{\omega}^2 \langle |\beta_{L,ZXX}|^2 \rangle \end{cases} \quad (\text{Equation 9})$$

où N est le nombre de molécule, I_{ω} est l'intensité du laser et G est une constante échelle. Le facteur de dépolarisation D est plus intéressant à considérer que les composantes a et c qui ne sont pas pertinentes en tant que telles. Le facteur de dépolarisation caractérise plus directement le facteur de polarisation lorsque la molécule possède un axe privilégié. Il est défini comme suit :

$$D = c/a \quad (\text{Equation 10})$$

Lorsque D est inférieur à 1, la molécule possède bien un axe de polarisation de type dipôle.

L'hyperpolarisabilité du solvant est défini au travers de son module d'hyperpolarisabilité comme suit :

$$\beta = \sqrt{\langle \beta_L^2 \rangle} = \sqrt{\langle \beta_{L,XXX}^2 \rangle + \langle \beta_{L,ZXX}^2 \rangle} \propto N \sqrt{(a + c)} \quad (\text{Equation 11})$$

En utilisant l'hyperpolarisabilité de l'eau comme référence externe¹⁰³, l'hyperpolarisabilité du méthylcyclohexane peut être exprimée comme :

$$\langle \beta_L^2 \rangle_{MC} = \frac{N_{\text{water}}(a+c)_{MC}}{N_{MC}(a+c)_{\text{water}}} \langle \beta_L^2 \rangle_{\text{water}} \quad (\text{Equation 12})$$

où l'indice MC signifie méthylcyclohexane, $N_{\text{water}}=55.56 \text{ mol L}^{-1}$ et $N_{MC}=7.86 \text{ mol L}^{-1}$.

Après ajustement des courbes de polarisation, $I(\gamma, V)$ et $I(\gamma, H)$, cette dernière étant constante et permet de caractériser la qualité du montage, le facteur de dépolarisation et l'hyperpolarisabilité moyenne du solvant peuvent être déterminé. L'hyperpolarisabilité de la MAD dans

le méthylcyclohexane est alors déterminée à partir de l'intensité HRS du système MAD + solvant qui peut s'écrire comme :

$$I = I_{MC} + I_{MAD} \text{ (Equation 13)}$$

L'évolution de l'intensité du HRS peut être exprimée comme une fonction linéaire de la concentration N_{MAD} en MAD.

$$I = G \cdot N_{MC} \cdot I_{\omega}^2 \langle \beta_L^2 \rangle_{MC} + G \cdot N_{MAD} I_{\omega}^2 \langle \beta_L^2 \rangle_{MAD} \text{ (Equation 14)}$$

Selon la pente de la régression linéaire de I en fonction de N_{MAD} , alors on obtient le β_{MAD} . (Résultats sont présentés dans le chapitre suivant)

L'équation (14) peut être développée comme suit :

$$I(\gamma, V)_{MAD} = I(\gamma, V) - I(\gamma, V)_{MC} \text{ (Equation 15)}$$

$$I(\gamma, H)_{MAD} = I(\gamma, H) - I(\gamma, H)_{MC} \text{ (Equation 16)}$$

Résultats sont présentés dans le chapitre suivant (Tableau 4.2.8.1).

3.3.6 Génération de seconde harmonique

3.3.6.1 Historique de la méthode

Les interfaces sont variées par nature et sont riches à étudier. Correspondant à la frontière entre deux milieux de natures différentes et pouvant alors avoir des géométries différentes due à l'asymétrie des forces qui s'y exercent, on les retrouve en science des matériaux avec des phénomènes de mouillage, de délamination, de lubrification, en chimie de surface avec des phénomènes de réactivité, en physique et physico-chimie avec des phénomènes d'émulsification, d'adsorption, de fonctionnalisation, en science environnementale pour des aspects de chimie séparative et de dépollution, en biologie avec la problématique des membranes. Ce sont des surfaces soit d'échange soit de réactivité ou au contraire des barrières à des phénomènes de transfert. Par définition, les interfaces sont fines (de l'ordre du nanomètre à quelques nanomètres) et souvent peu accessibles c'est-à-dire difficile à sonder et à collecter une information

dissociable de celle provenant des deux milieux adjacents. Aux cours du vingtième siècle, beaucoup de méthodes optiques et spectroscopiques se sont alors développées pour étudier les interfaces très minces mais la plupart sondent également les volumes présents aux abords de l'interface. Sans être exhaustif et si déjà on se limite aux interfaces fluides – celles pour lesquelles on s'intéresse dans cette étude – ces techniques sont, par exemple, des techniques de pression de surface. Des études sont d'ailleurs en cours au laboratoire sur des nano-ions en interaction avec des monocouches de glycolipides, qui permettent d'obtenir des informations sur la nature de la phase bidimensionnelle ou encore sur la surface par molécule, une information importante pour comprendre les interactions latérales. Il existe aussi des techniques de réflectivité du rayonnement X, neutron ou lumière afin d'obtenir des informations structurales à différentes échelles. L'ellipsométrie, la microscopie de Brewster apporte elles des informations sur la densité, les épaisseurs de film, la présence d'inhomogénéité d'indice¹⁰⁴. Des techniques de spectroscopie UV-vis permettent de sonder les interactions moléculaires et les dynamiques locales. On pourrait aussi citer la rhéologie de surface¹⁰⁵, la microscopie de fluorescence¹⁰⁶. Cependant les techniques uniquement sensibles aux surfaces ou interfaces et qui permettent de s'affranchir des informations structurales des volumes avec lesquelles des échanges ou des équilibres s'établissent sont alors nécessaires. La génération cohérente de second harmonique est l'une des plus pertinente car le signal optique correspondant n'est détectable qu'en présence de milieux non centrosymétriques que sont justement les interfaces. Pour un bref historique de cette technique, on peut retenir quelques dates et travaux clés.

En 1961, P. A. Franken et collaborateurs¹⁰⁷ ont découvert le phénomène de génération de second harmonique (l'acronyme anglais SHG pour « Second Harmonic Generation » sera utilisé par la suite) en montrant qu'un cristal non centrosymétrique de quartz peut générer un signal lumineux à la fréquence double par rapport à la fréquence du champ électromagnétique incident. Mais par rapport aux effets linéaires, ce phénomène non linéaire présentait toutefois un rendement faible, en moyenne 10^{12} photons étaient nécessaires pour générer un photon à la fréquence double harmonique. Ensuite, au cours des années soixante et l'avènement des premiers lasers, sources de lumière cohérente et extrêmement monochromatique et très intense, le processus de conversion de deux photons à la fréquence ω en un photon à la fréquence 2ω a pu commencer à être exploité¹⁰⁸.

A partir de 1962, P. S. Pershan, N. Bloembergen (prix Nobel de physique) et leurs collaborateurs¹⁰⁹ et J. A. Giordmaine¹¹⁰ furent les premiers à développer des théories sur les phénomènes de SHG en résolvant les équations de Maxwell dans des milieux non-linéaires. Plus tard en 1968, ils dérivèrent un modèle de génération de seconde harmonique d'une interface séparant deux milieux centrosymétriques prenant en compte des termes quadripolaires de la polarisation non linéaire en raison de la dissymétrie du milieu¹¹¹. Une autre date importante est 1969, année au cours de laquelle F. Brown et M. Matsuoka ont réalisé des études sur des films d'argent évaporé¹¹². Ils ont démontré la nécessité d'introduire un nouveau terme d'origine dipolaire électrique à la polarisation non linéaire^{112, 113} et étant spécifique de la surface. Dans les années 1980, l'application de la SHG aux surfaces s'est généralisée sur des surfaces solides immergées^{114, 115}. Depuis les années 70, les travaux à suivre sont ceux du groupe du Professeur K. B. Eisenthal de l'Université de Columbia (NY, USA) et qui concerne, entre autres, l'adsorption de nanoparticules ou protéines à l'interface eau/air¹¹⁶, la dynamique d'orientation de molécules adsorbées à l'interface eau/air¹¹⁷, la dynamique de transfert ionique mais au travers de membranes phospholipidiques¹¹⁸. Il y a aussi les travaux du groupe du Professeur H. Girault à Lausanne (Suisse) qui sont plus ciblés électrochimie aux interfaces liquide/liquide avec toujours la problématique de transfert ionique pour divers applications¹¹⁹⁻¹²² ou des nanoparticules aux interfaces liquide/liquide¹²³. On pourra souligner aussi les travaux du Professeur Walker R. A. de l'Université du Maryland (MD, USA) qui sont plus focalisés sur des interfaces solide/liquide, la surface solide étant préférentiellement une surface de silice immergée afin de suivre l'adsorption et la réactivité d'espèces à ces interfaces¹²⁴. Enfin une équipe avec qui le L2IA a souvent échangé en fonction des programmes d'étude est celle du Professeur P.-F. Brevet à Lyon qui s'est intéressée, entre autres, à caractériser les organisations moléculaires de molécules tensioactives ou peu solubles à l'interface eau/air¹²⁵ avec des effets de chiralité¹²⁶, le suivi d'adsorption de ligands liposolubles à l'interface eau/huile ou eau/air⁷¹, l'analyse du signal SHG en essayant de comparer avec la simulation d'interface liquide/liquide⁹. Bien entendu, avec la démocratisation de cette technique de très nombreux groupes utilisent l'optique non linéaire et en particulier la génération de somme de fréquence (ou SFG) en couplant lumière visible et infra-rouge (IR) qui permet d'accéder à des informations structurales et spectrales aux interfaces mais plutôt eau/air ou solide/air⁴, la pénétration du faisceau IR étant limitée. La technique SHG pour sonder des

interfaces enfouies reste limitée car ce n'est toujours pas une expérience de routine en particulier sur des interfaces liquide/liquide et parce qu'elle nécessite, me semble-t-il, une expertise poussée.

3.3.6.2 Les bases de l'optique non linéaire cohérente

L'optique non linéaire est l'étude des phénomènes dans lesquels les propriétés optiques sont modifiées en raison d'une lumière intense. Le laser est une source de photons cohérente de haute intensité qui peut être suffisamment puissante pour induire un mécanisme optique non linéaire, même sur des matériaux faiblement non linéaires (matériaux donnant faibles signaux). Le moment dipolaire induit par unité de volume (polarisation électrique) joue un rôle important dans les phénomènes optiques non linéaires. Au cours du processus, le champ électromagnétique de la lumière interagit avec le milieu qu'il traverse ce qui modifie sa phase, sa fréquence, son amplitude ou sa polarisation.

La matière est constituée d'un ensemble d'atomes chargés positivement, entourés d'électrons chargés négativement. Lorsque la lumière ou les photons correspondants à une onde électromagnétique à la fréquence ω se propage et interagit avec la matière, une séparation des charges est induite. Cette séparation des charges entraîne une accumulation de moments dipolaires induits μ et polarise la matière. Par conséquent, la polarisation électrique induite P est donnée au premier ordre par l'équation linéaire 1 :

$$\mathbf{P} = \epsilon_0 \chi \mathbf{E} \text{ (Equation 17)}$$

où ϵ_0 est la permittivité du vide et χ est la susceptibilité optique du premier ordre du milieu. À des champs optiques aussi élevés, des effets non linéaires commencent à être observables. Par exemple, lorsqu'un faisceau laser monochromatique intense (de l'ordre de 10^7 à 10^{10} V/cm) interagit avec la matière, la réponse du milieu à la polarisation induite n'est pas que linéaire. Les intensités de champ atomique et interatomique sont perturbées et la polarisation doit être décrite avec des termes supplémentaires, tout d'abord quadratique et ensuite à des ordres supérieurs du champ $\mathbf{E}$ comme décrit par l'équation 18 suivante^{107, 127} :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 [\chi^{(1)} \mathbf{E} + \chi^{(2)} \mathbf{E}^2 + \chi^{(3)} \mathbf{E}^3 + \chi^{(4)} \mathbf{E}^4 + \dots] \text{ (Equation 18)}$$

où $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité optique linéaire, $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité optique non linéaire de second ordre, $\chi^{(3)}$ est la susceptibilité optique non linéaire du troisième ordre et ainsi de suite.

Considérons un champ optique incident (Equation 19) :

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \cos \omega t \text{ (Equation 19)}$$

En remplaçant dans l'équation 18 par l'équation 19, on obtient :

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \mathbf{E}_0 [\chi^{(1)} \cos \omega t + \chi^{(2)} \mathbf{E}_0 \cos^2 \omega t + \chi^{(3)} \mathbf{E}_0^2 \cos^3 \omega t + \chi^{(4)} \mathbf{E}_0^3 \cos^4 \omega t + \dots] \text{ (Equation 20)}$$

En utilisant des relations trigonométriques, l'équation devient :

$$\mathbf{P} = \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}_0^2 + \varepsilon_0 \left(\chi^{(1)} + \frac{3}{4} \chi^{(3)} \mathbf{E}_0^2 \right) \mathbf{E}_0 \cos \omega t + \frac{1}{2} \varepsilon_0 \chi^{(2)} \mathbf{E}_0^2 \cos 2\omega t + \frac{1}{4} \varepsilon_0 \chi^{(3)} \mathbf{E}_0^3 \cos 3\omega t + \dots \text{ (Equation 21)}$$

L'équation 21 montre clairement la présence de nouvelles composantes de fréquence dues à la polarisation non linéaire. Dans l'équation, le premier terme est un terme constant qui donne naissance à un champ continu à travers le milieu. Le second terme est la polarisation externe, appelée harmonique fondamental de la polarisation. Le troisième terme oscille à une fréquence de 2ω et est appelé deuxième harmonique de polarisation et ainsi de suite. Les contributions des termes du deuxième et du troisième ordre à la polarisation non linéaire sont dues aux différentes propriétés de symétrie du milieu. Une contribution de $\chi^{(2)}$ ne peut se produire qu'à partir de milieux non symétriques, alors que les contributions de $\chi^{(3)}$ peuvent se produire à partir de n'importe quel milieu, indépendamment de la symétrie. La polarisation étant formée comme le développement en puissances successives du champ électrique de l'onde incidente, on distingue donc une partie linéaire et une partie non linéaire :

$$\mathbf{P} = \mathbf{P}_L^{(1)} + \mathbf{P}_{NL} \text{ (Equation 22)}$$

$$\text{et } \mathbf{P}_{NL} = \mathbf{P}_{NL}^{(2)} + \mathbf{P}_{NL}^{(3)} + \dots \text{ (Equation 23)}$$

3.3.6.3 Le tenseur de susceptibilité non linéaire

La susceptibilité est définie par la quantité permettant de relier le champ électrique à la polarisation. $\chi^{(1)}$ est la susceptibilité optique linéaire. Elle dépend du nombre N de dipôles par unité de volume et prend la forme d'une matrice 3x3. $\chi^{(2)}$ est la susceptibilité non linéaire du premier ordre, que l'on obtient en sommant les hyperpolarisabilité moléculaires individuelles. $\chi^{(2)}$ est un tenseur de rang trois, à 27 composantes responsable de tous les effets optiques non linéaires du second ordre. La susceptibilité est notée par $\chi^{(2)}(\omega; \omega_1; \omega_2)$ car elle est associée à la polarisation oscillant à la fréquence $\omega = \omega_1 + \omega_2$ ou ω_1 et ω_2 sont les fréquences des champs incidents permettant de créer la polarisation non linéaire à la fréquence $\omega = \omega_1 + \omega_2$. Dans cette description, il existe plusieurs effets non linéaires qu'il est possible de décrire par des sommes ou différences de fréquences :

1. Génération de la fréquence somme (acronyme anglais SFG) : $\chi^{(2)}(\omega_1 + \omega_2; \omega_1; \omega_2)$

Dans ce processus, un photon à la fréquence ω_1 et un photon à la fréquence ω_2 sont couplés à l'émission d'un photon à la fréquence $\omega_1 + \omega_2$.

2. Génération de la seconde harmonique (acronyme anglais SHG) : $\chi^{(2)}(2\omega; \omega; \omega)$

Dans ce processus, deux photons à la fréquence ω sont couplés à l'émission d'un photon à la fréquence 2ω . La génération de seconde harmonique est aussi un cas particulier de la génération de la fréquence somme.

La susceptibilité non linéaire du premier ordre $\chi_{ijk}^{(2)}(2\omega; \omega; \omega)$ de rang 3 à la fréquence 2ω est constitué de 27 éléments complexes qui traduisent les propriétés optiques non linéaires du milieu considéré. Les indices i, j, k correspondent aux composantes cartésiennes attachées au milieu étudié. La détermination du nombre de composantes non nulles repose sur plusieurs propriétés de symétrie du tenseur¹²⁸ listées ci-dessous :

1. Symétrie intrinsèque :

Le tenseur reste inchangé par permutation de j et k car les champs excitateurs électriques jouent le même rôle :

$$\chi_{ijk}^{(2)} = \chi_{ikj}^{(2)} \text{ (Equation 24)}$$

2. Symétrie du milieu :

Les propriétés de symétries du milieu nous permettent de réduire le nombre de compositions du tenseur de susceptibilité. Les phénomènes se produisant dans le plan xOy sont indépendants de l'orientation de la surface selon x et y . Il est donc possible de regrouper sous une même dénomination ces deux indices. Dans ce cas, on a $x=y$. Enfin, il existe une importante réduction liée à la symétrie du système analysé. En effet, chacune des composantes du tenseur de susceptibilité est une caractéristique macroscopique du milieu, elle doit aussi satisfaire les propriétés de symétrie du milieu d'après le principe de Curie. Ceci revient à dire que chaque composante du tenseur doit rester invariante sous l'action de chaque élément de symétrie caractérisant l'objet étudié. Le nombre de composantes non nulles et indépendantes du tenseur $\chi^{(2)}$ peut être déterminé. Les composantes non nulles dans le cas d'une surface isotrope et achirale sont au nombre de 3 et sont présentées dans le tableau suivant :

Tableau 3.3.6.1 Composante non nulles du tenseur $\chi^{(2)}$ pour une surface achirale qui possède une symétrie $C_{\infty V}$

Symétrie $C_{\infty V}$ Surface isotrope
χ_{zzz}
$\chi_{zxx} = \chi_{zyy}$
$\chi_{xxz} = \chi_{yyz} = \chi_{xzx} = \chi_{yzy}$

Nous verrons plus tard que nous serons obligé de considérer l'option de surfaces chirales, le nombre de composantes non nulles à considérer est alors augmenté d'une quatrième composante¹²⁶.

3.3.6.4 Signal SHG fonction de la polarisation du champ

Dans cette partie, nous allons détailler comment analyser la dépendance du signal SHG en fonction de la polarisation incidente de la lumière afin de pouvoir déterminer les valeurs des composantes du tenseur $\chi^{(2)}$. Le modèle de la feuille de polarisation sera proposé dans cette étude^{6, 129, 130}. Dans ce modèle, on considère que l'interface est comme une feuille de polarisation non linéaire enveloppée dans un milieu linéaire et le signal non linéaire réfléchi par la polarisation non linéaire surfacique à la fréquence harmonique provient de cette feuille. Pour la compréhension du problème, les notations nécessaires sont présentées dans la Figure 3.3.6.1.

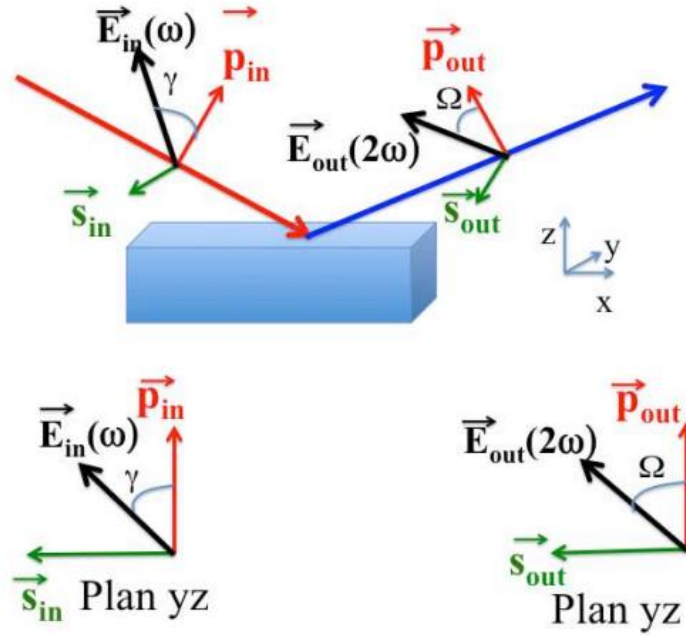


Figure 3.3.6.1 Décomposition des champs électriques incident et réfléchi sur la base (S, P)⁹⁸

Le champ électrique est décomposé selon les composants 'S' (sagittal, perpendiculaire au plan d'incidence) et 'P' (parallèle au plan d'incidence). Donc on a les deux équations suivantes :

$$E_{\omega} = \cos(\gamma)P_{in} + \sin(\gamma)S_{in} \text{ (Equation 25)}$$

$$E_{2\omega} = \cos(\Omega)P_{out} + \sin(\Omega)S_{out} \text{ (Equation 26)}$$

Expérimentalement, l'intensité du champ harmonique sera mesurée par le détecteur. L'intensité va dépendre comme la puissance carrée de l'intensité du faisceau à la fréquence fondamentale. Les intensités des faisceaux SHG respectivement polarisés 'P' (dans le plan d'incidence,

c'est à dire ($=0^\circ$), polarisés 'S' (perpendiculaire au plan d'incidence ($=90^\circ$), et polarisés à 45° , seront notés P_{out} , S_{out} et 45_{out} . Ces intensités seront mesurées en fonction de l'angle γ de la polarisation linéaire incidente de l'onde fondamentale que l'on fait varier grâce à une lame $\frac{1}{2}$ onde comme dans l'expérience HRS. On peut montrer que, dans le cas d'une surface de symétrie $C_{\infty v}$, pour laquelle nous avons 3 éléments du tenseur à déterminer, nous avons besoin de trois équations des intensités sont données par :

$$I_s(\gamma) \propto |a_1 \chi_{yyz} \sin(2\gamma)|^2 \quad (Equation 27)$$

$$I_p(\gamma) \propto |(a_2 \chi_{xxz} + a_3 \chi_{zxx} + a_4 \chi_{zzz}) \cos^2 \gamma + a_5 \chi_{zxx} \sin^2 \gamma|^2 \quad (Equation 28)$$

Nous n'avons que deux équations pour trois éléments du tenseur et les cinq facteurs a_i qui ne dépendent que des constantes diélectriques des milieux adjacents à l'interface et de l'angle d'incidence par les coefficients de Fresnel. L'angle d'incidence du faisceau est choisi pour optimiser pour avoir si possible une réflexion totale du signal. La composante polarisée à 45° est nécessaire pour lever l'ambiguïté du signe entre χ_{zzz} et χ_{xxz} :

$$I_{45}(\gamma) \propto \frac{1}{2} |(a_2 \chi_{xxz} + a_3 \chi_{zxx} + a_4 \chi_{zzz}) \cos^2 \gamma + a_5 \chi_{zxx} \sin^2 \gamma + a_1 \chi_{yyz} \sin(2\gamma)|^2 \quad (Equation 29)$$

Les références⁶ nous donnent les détails des expressions exacte et les valeur des a_i sont données en Annexe 1.

3.3.6.5 Relation entre le tenseur de susceptibilité et le tenseur d'hyperpolarisabilité

Dans le champ électrique, le nuage électronique d'une molécule va être polarisé. Le moment dipolaire d'une molécule peut s'écrire dans l'équation suivant :

$$\mathbf{P} = \mu_0 + \alpha \mathbf{E} + \beta \mathbf{E} \mathbf{E} + \dots \quad (Equation 30)$$

où μ_0 désigne le moment dipolaire permanent, α désigne la polarisabilité linéaire de la molécule et β l'hyperpolarisabilité du premier ordre non linéaire de la molécule.

Le tenseur de susceptibilité $\chi^{(2)}$ est obtenu en sommant les hyperpolarisabilités moléculaires individuelles. Il en résulte une moyenne orientation des hyperpolarisabilités définies dans le repère moléculaire :

$$\chi^2 = \frac{1}{\varepsilon_0} \sum_i N_i \langle T_i \rangle \beta_i \text{ (Equation 31)}$$

où le tenseur de transformation T introduit pour chaque molécule i est une transformation du référentiel de la molécule et où le tenseur d'hyperpolarisabilité β est définie, au référentiel du laboratoire. La moyenne $\langle \rangle$ est effectuée sur toutes les orientations possibles de chaque molécule à la surface. Ce tenseur T s'écrit simplement comme :

$$T = \begin{pmatrix} (-\sin\varphi\cos\theta\sin\phi + \cos\varphi\cos\phi) & (\cos\varphi\cos\theta\sin\phi + \sin\varphi\cos\phi) & \sin\theta\sin\phi \\ (-\sin\varphi\cos\theta\sin\phi - \cos\varphi\cos\phi) & (\cos\varphi\cos\theta\cos\phi - \sin\varphi\sin\phi) & \sin\theta\cos\phi \\ \sin\varphi\sin\theta & -\cos\varphi\sin\theta & \cos\theta \end{pmatrix} \text{ (Equation 32)}$$

où φ , θ et ϕ sont les trois angles d'Euler qui définissent la transformation (Figure 3.3.6.2). Le cylindre représente la partie chromophore du ligand sous sa forme TRANS lorsque les deux cycles sont planaires.

En raison des symétries propres à leur arrangement spatial, seul un nombre fini de composantes bien inférieur aux 27 composantes initiales sont non nulles en général. Ces symétries permettent ainsi de réduire le degré de complexité du problème.

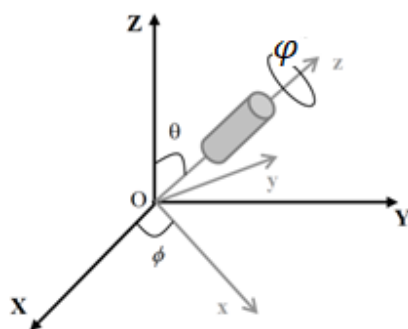


Figure 3.3.6.2 Angles d'Euler pour le passage entre le référentiel de la molécule (O, x, y, z) au référentiel du laboratoire (O, X, Y, Z). Le cylindre représente la partie chromophore du ligand sous sa forme TRANS lorsque les deux cycles sont planaires.

Suivant la même approche que G. Martin-Gassin dans ses travaux de thèse⁶ sur des molécules de type hémicyanines amphiphiles comportant une fonction chromophore, le 4-(4.-dihexadecy-

laminostyryl)-N-methylpyridinium iodide ou DIA (Figure 3.3.6.3) et le 4-(4-(diethylamino)styryl)-N-methylpyridinium iodide ou sDIA (et qui nous sert de référence pour régler nos expériences de SHG), nous avons utilisé le même groupe de symétrie C_{2v} si on néglige la structure exacte des groupes accepteurs et donneurs. Nous avons considéré l'axe moléculaire principal celui qui passe par les deux cycles alignés dans un même plan XOZ dans la forme *trans* de la molécule.

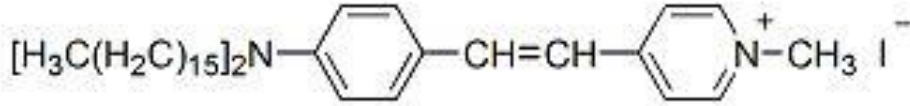


Figure 3.3.6.3 Iodure de 4-dihexadecylaminostyryl)-N-methylpyridinium (DiA, MW : 787)⁶

Alors de la même façon, le nombre d'éléments non nuls et indépendants du tenseur d'hyperpolarisabilité β est donc réduit aux seules composantes non nulles β_{xxz} , β_{zxx} et β_{zzz} où cette dernière domine largement compte tenu de la symétrie de la molécule. Ainsi les composantes de susceptibilité ne vont dépendre que de ces 3 composantes de β et des angles d'orientation du chromophore par rapport à la normale à la surface. Il est important de souligner que cette partie chromophore peut, en effet, adopter *a priori* un angle différent de l'angle adopté par la tête complexante du ligand.

Les relations entre le « macroscopique » (SHG signaux) et le « microscopique » (hyperpolarisabilité pour chaque molécule) s'écrivent donc dans l'approximation dipolaire et en supposant que l'angle φ n'a pas d'importance et donc peut être arbitrairement fixé à 0° :

$$\chi_{s,xxz}^2 = \frac{1}{2} \frac{N_s}{\epsilon_0} [\langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \beta_{zzz} - \langle \cos \theta \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \rangle (\beta_{zxx} + 2\beta_{xxz}) + \langle \cos \theta \rangle \beta_{xxz}] \quad (\text{Equation 33})$$

$$\chi_{s,zxx}^2 = \frac{1}{2} \frac{N_s}{\epsilon_0} [\langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \beta_{zzz} - \langle \cos \theta \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \rangle (\beta_{zxx} + 2\beta_{xxz}) + \langle \cos \theta \rangle \beta_{zxx}] \quad (\text{Equation 34})$$

$$\chi_{s,zzz}^2 = \frac{N_s}{\epsilon_0} [\langle \cos^3 \theta \rangle \beta_{zzz} + \langle \cos \theta \sin^2 \theta \sin^2 \varphi \rangle (\beta_{zxx} + 2\beta_{xxz})] \quad (\text{Equation 35})$$

Avec l'angle $\varphi = 0^\circ$:

$$\chi_{s,XXZ}^2 = \frac{1}{2} \frac{N_s}{\varepsilon_0} [\langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \beta_{zzz} + \langle \cos \theta \rangle \beta_{xxz}] \quad (\text{Equation 36})$$

$$\chi_{s,ZXX}^2 = \frac{1}{2} \frac{N_s}{\varepsilon_0} [\langle \cos \theta \sin^2 \theta \rangle \beta_{zzz} + \langle \cos \theta \rangle \beta_{zxx}] \quad (\text{Equation 37})$$

$$\chi_{s,ZZZ}^2 = \frac{N_s}{\varepsilon_0} \langle \cos^3 \theta \rangle \beta_{zzz} \quad (\text{Equation 38})$$

3.3.6.6 Chiralité en approximation dipolaire électrique

La notion de chiralité est introduite car nous avons observé des signaux qui semblent indiquer l'apparition d'une chiralité en surface qui sera discutée. La chiralité est une propriété importante pour une molécule. Normalement, une molécule chirale est constituée de deux énantiomères, S et R, qui ont une composition chimique identique mais dont l'arrangement moléculaire diffère dans l'espace. Les différences entre deux énantiomères peuvent être énormes. L'exemple dramatique de la thalidomide le montre bien¹³¹. La propriété optique d'une molécule chirale est un peu particulière : ils ont un pouvoir rotatoire, ça va dire qu'ils ont la capacité de faire tourner le plan de polarisation d'une onde polarisée rectilignement¹³².

La surface chirale est différente de la surface achirale, la surface perdant un plan de symétrie comme dans le cas d'une surface anisotrope. Des éléments additionnels non nuls du tenseur de susceptibilité doivent être ajoutés¹¹⁰. Donc nous avons les éléments non nuls du tenseur de susceptibilité dans le Tableau 3.3.6.2 :

Tableau 3.3.6.2 Composante non nulles du tenseur $\chi^{(2)}$ pour une surface chirale qui possède une symétrie $C_{\infty V}$

Symétrie $C_{\infty V}$ Surface isotrope
χ_{zzz}
$\chi_{zxx} = \chi_{zyy}$
$\chi_{xxz} = \chi_{yyz} = \chi_{xzx} = \chi_{yzy}$
$\chi_{xyz} = \chi_{xzy} = -\chi_{yxz} = -\chi_{yzx}$

L'expression de l'intensité selon la polarisation de sortie est alors donnée par :

$$I_s \propto |a_1 \chi_{yyz} \sin(2\gamma) + a_7 \chi_{yxz} \cos^2 \gamma|^2 \quad (\text{Equation 39})$$

$$I_p \propto |(a_2 \chi_{xxz} + a_3 \chi_{zxx} + a_4 \chi_{zzz}) \cos^2 \gamma + a_5 \chi_{zxx} \sin^2 \gamma + a_6 \chi_{xyz} \sin(2\gamma)|^2 \quad (\text{Equation 40})$$

$$I_{45} \propto \frac{1}{2} |(a_2 \chi_{xxz} + a_3 \chi_{zxx} + a_4 \chi_{zzz}) \cos^2 \gamma + a_5 \chi_{zxx} \sin^2 \gamma + a_6 \chi_{xyz} \sin(2\gamma) + a_1 \chi_{yyz} \sin(2\gamma) + a_7 \chi_{yxz} \cos^2 \gamma|^2 \quad (\text{Equation 41})$$

avec les valeurs des a_i listées en Annexe 1.

L'élément χ_{xyz} dans l'expression I_s (équation 39) permet de tenir compte d'une contribution chirale macroscopique de la surface liquide. Dans la référence¹³³, Manaka et coll. ont ainsi trouvé les orientations des molécules de cristal liquide sur la surface de commande monocouche par la technique SHG avec ce modèle.

3.3.6.7 Appareillage

Le montage, présenté Figure 3.3.6.4, consiste à focaliser le laser femtoseconde sur l'interface et à étudier le signal de génération de second harmonique. Le faisceau laser arrive sur l'interface avec un angle d'incidence donné. Le faisceau réfléchi est collecté avec un angle très proche. L'intérêt de ce montage nous permet de étudier l'intensité du signal généré en fonction de la

polarisation du faisceau incident.

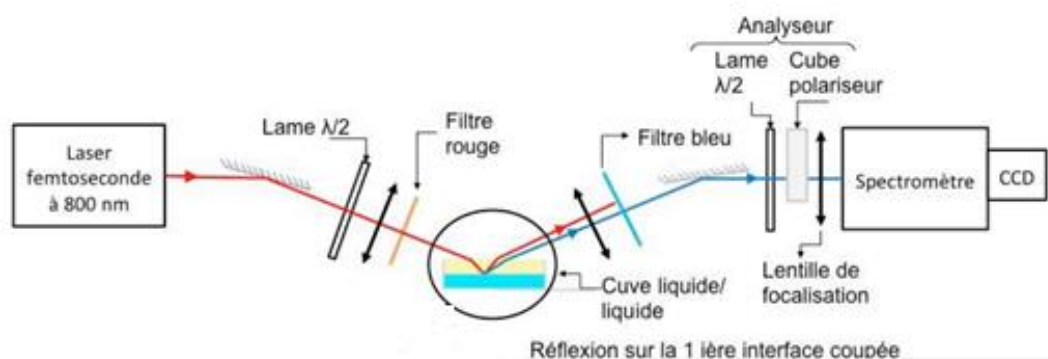


Figure 3.3.6.4 Schéma de principe du montage SHG⁹⁸.

Le laser utilisé dans l'expérience est un oscillateur Titane-Saphir fournissant des impulsions d'une durée de 70 fs à un taux de répétition de 80 MHz (modèle Tsunami, Spectra Physics). La longueur d'onde est autour de 800 nm. Une lame demi-onde est utilisée pour contrôler la polarisation de ce faisceau. Cette lame est montée sur une platine de rotation motorisée et automatisée avec une précision au dixième de degré. Ensuite, le faisceau traverse un filtre passe-bas qui stoppe tout signal à la fréquence 2ω éventuellement générée par des optiques situées avant la surface, notamment la lame demi-onde qui contient une fine lame de quartz. Avec l'aide d'une lentille de distance focale 10 cm, la focalisation du faisceau est réalisée avec un angle d'incidence à environ 70° par rapport à la normale. Le signal harmonique généré à 2ω , soit à $\lambda=400$ nm, est collecté après focalisation sur l'entrée du détecteur. Le détecteur est composé d'un monochromateur et d'une caméra CCD refroidie à 70° .

De ce montage, nous pouvons obtenir l'intensité du signal récolté en fonction de la polarisation incidente pour les trois composantes du champ harmonique, verticalement (P), horizontalement (S) et à 45° (45). L'angle γ de la polarisation du laser incident sera prise égal à 0° correspondant à un état de polarisation P et le signal SHG sera détecté sur l'état P de polarisation de sortie. Dans le cas des mesures pour des interfaces liquide/liquide, nous avons pris soin de bien vérifier que le faisceau qui est détecté provient bien de la réflexion sur l'interface liquide/liquide et non sur la première interface air/liquide.

3.3.6.8 Le protocole et traitement des données

Le montage expérimental est présenté dans la Figure 3.3.6.4. L'interface liquide-liquide est

formée dans une cuve de quartz. Le volume de phase aqueuse est 6 mL et 7 mL pour la phase organique. Par exemple, pour l'étude de l'interface eau pure avec solution organique de méthylcyclohexane contenant 10^{-3} M de MAD, nous avons préparé 6 mL de l'eau pure et 7 mL de solution méthylcyclohexane contenant 10^{-3} M de MAD dans la cuve de quartz. Il est important de noter que pour ces expériences, il n'y a pas eu de précontact des deux phases et qu'un certain temps est nécessaire pour collecter un signal SHG stable. D'abord, nous avons fait l'alignement du montage avec un laser He-Ne pour obtenir un signal clair avec le détecteur. Ensuite, nous avons changé de laser caractérisé par un signal impulsionnel de 70 fs à une fréquence de 80 MHz (modèle Tsunami, Spectra Physics). La longueur d'onde variable est fixée à 800 nm. A la fin, nous pouvons obtenir l'intensité du signal récolté en fonction de la polarisation incidente γ pour les trois composantes du champ harmonique, verticale (P), horizontale (S) et à 45° (45). Nous avons aussi varié la concentration de MAD dans la phase organique et obtenir le profil du signal SHG en fonction de concentration. Pour traiter les données expérimentales, nous avons utilisé le logiciel IGOR¹³⁴. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant.

Il est important de souligner que les expériences ont été réalisées par l'ingénieur de l'équipe, Alban Jonchère car de très nombreux problèmes d'alignement et de stabilisation du laser nous ont empêché pendant plus d'un an de pouvoir reproduire des résultats cohérents. En particulier, des problèmes d'alignement du ménisque et plus particulièrement d'un protocole d'alignement de la cuve expérimentale reproductible ont retardé les expériences. Ce n'est que durant ces deux derniers mois que nous avons pu collecter un signal fort. Cependant, des développements sont encore nécessaires afin de minimiser les multiples réflexions sur les différents dioptries traversés.

3.3.7 Simulation par dynamique moléculaire

Aujourd'hui, avec le développement de l'informatique, il y a de plus en plus d'études sur la chimie computationnelle (simulation atomistique ou moléculaire)⁷⁸⁻⁸⁰. Nous avons réalisé des simulations moléculaires dans l'optique de comprendre les propriétés des molécules en termes de structure et d'interactions microscopiques entre elles aux voisinages d'interfaces. Cela permet de nous aider à comprendre et interpréter les données expérimentales.

Dans cette étude, nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire de l'interface

liquide-liquide contenant les extractants. Les simulations ont été comparées aux données expérimentales d'une étude précédente pour l'extractant DMDOHEMA^{8, 135} et également aux données expérimentales obtenues lors de cette thèse pour l'extractant MAD. Les objectifs de cette partie théorique de la thèse sont d'abord de valider les approches de simulation par comparaison avec les données expérimentales des études précédentes sur le DMDOHEMA, et ensuite d'appliquer cette approche à l'extractant MAD, pour, *in fine*, comparer les données expérimentales de SHG sur l'extractant MAD aux simulations de dynamique moléculaire.

3.3.7.1 Introduction de la simulation dynamique moléculaire

Les deux principales familles de techniques de simulation atomistique ou moléculaire classique sont la dynamique moléculaire (DM) et Monte Carlo (MC). Elles ont pour but de prédire et de calculer les propriétés d'un système dans un état d'équilibre. En outre, il existe toute une gamme de techniques hybrides qui combinent les caractéristiques des deux. Durant cette thèse, nous ne nous sommes intéressés qu'à la DM. L'avantage de la DM par rapport aux simulations MC est qu'elle permet d'accéder à l'évolution temporelle de la conformation du système (structure intra- et inter-molécules) vers un état d'équilibre de façon déterministe et en espérant qu'il est représentatif en termes de minima d'énergie. Il est possible par cette approche d'accéder aux propriétés dynamiques du système tels que les coefficients de transport, la réponse aux perturbations en fonction du temps, ¹³⁶.

L'énergie est l'information la plus importante dans le processus de simulation moléculaire. Afin de traiter les grands systèmes complexes qui sont généralement constitués de milliers ou de millions d'atomes/molécules, la fonction d'énergie potentielle (champs de force) est utilisée pour décrire les interactions intermoléculaires du système. Dans le champ de force typique, les molécules sont traitées comme un ensemble de sites d'interaction (généralement sur des sites atomiques) reliés par des liaisons chimiques. L'énergie d'un système peut être séparée en deux parties principales : l'énergie intramoléculaire (U_{intra}) et l'énergie intermoléculaire ($U_{\text{non-lié}}$)¹³⁷ :

$$U = U_{\text{intra}} + U_{\text{non lié}} \text{ (Equation 42)}$$

où U_{intra} représente les interactions intramoléculaires et $U_{\text{non lié}}$ représente le potentiel non lié qui comprend les interactions entre différentes molécules, ou entre atomes séparés par plus de

3 liaisons.

U_{intra} est le potentiel intramoléculaire qui comprend l'étirement des liaisons, la flexion de l'angle de liaison et les termes de torsion comme indiqué sur la Figure 3.3.7.1 :

$$U_{\text{intra}} = U_{\text{étirage}} + U_{\text{flexion}} + U_{\text{rotation}} \quad (\text{Equation 43})$$

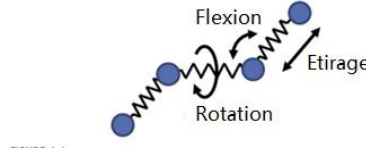


Figure 3.3.7.1 Une représentation schématique des intramoléculaire

L'étirement des liaisons est le plus souvent décrit par une équation d'oscillateur harmonique :

$$U_{\text{étirage}} = \sum_{\text{liaisons}} k_b (r - r_e)^2 \quad (\text{Equation 44})$$

$$U_{\text{total}} = \sum_{\text{liaisons}} k_b (r - r_e)^2 + \sum_{\text{angles}} k_{\theta} (\theta - \theta_e)^2 + \sum_{\text{dièdre}} \sum_n \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\phi - \phi_n)]$$

$$+ \sum_{\text{vans der waals}} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_{\text{electrostatic}} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} - \frac{1}{2} \sum_i \mu_i E_i$$

où r_e est la longueur de la liaison d'équilibre et k_b est la constante de force. La flexion des liaisons est le plus souvent décrite également par une équation harmonique :

$$U_{\text{flexion}} = \sum_{\text{angles}} k_{\theta} (\theta - \theta_e)^2 \quad (\text{Equation 45})$$

où θ_e est l'angle de la liaison naturel et k_{θ} est la constante de la force de flexion. La rotation des liaisons est généralement décrite par une expression en cosinus de l'angle dièdre :

$$U_{\text{rotation}} = \sum_{\text{dièdre}} \sum_n \frac{1}{2} V_n [1 + \cos(n\phi - \phi_n)] \quad (\text{Equation 46})$$

où U_{rotation} décrit l'énergie associée à la rotation de l'angle de torsion et est souvent exprimée sous la forme d'une série de Fourier. V_n est la barrière de torsion, n est la périodicité de la rotation.

Les forces intermoléculaires, telles que les interactions de van der Waals, sont souvent décrites par les équations de Lennard-Jones¹³⁸. Le potentiel 12-6 Lennard-Jones est la forme la utilisée dans cette étude :

$$U^{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \text{ (Equation 47)}$$

avec deux paramètres σ_{ij} , le diamètre, et ε_{ij} , la profondeur du puits. Ce type potentiel a été utilisé, par exemple, dans les premières études sur les propriétés de l'argon liquide^{139, 140}.

Les atomes des molécules ont tous des charges partielles, nous pouvons donc calculer les potentiels de Coulomb correspondants :

$$U^{Coulomb}(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\varepsilon_0 r_{ij}} \text{ (Equation 48)}$$

où q_i et q_j sont les charges et ε_0 est la permittivité du vide.

Enfin, l'ajout le plus important au potentiel standard dans cette étude est l'inclusion explicite des effets de polarisation¹⁴¹. Pour chaque atome ou molécule, les particules environnantes induisent une modification des dipôles qui a besoin d'être modélisée. Lorsque la polarisation est prise en compte, un dipôle ponctuel induit μ_i est associé à chaque atome polarisable :

$$\mu_i = \alpha_i (E_i^q + E_i^{\text{ind}}) \text{ (Equation 49)}$$

où α_i est la polarisabilité isotrope de l'atome, E_i^q est le champ électrostatique créé sur l'atome i par les charges permanentes et E_i^{ind} est le champ créé par les dipôles induits du reste des atomes du système. L'énergie de polarisation s'écrit :

$$U_{pol} = -\frac{1}{2} \sum_i \mu_i E_i \text{ (Equation 50)}$$

$$\text{avec } E_i = (E_i^q + E_i^{\text{ind}}) \text{ (Equation 51)}$$

L'intégration des effets de polarisation dans le potentiel décrivant les interactions intermolé-

culaires est un important pas en avant. Ainsi, la plupart des nouveaux champs de force actuellement en cours de développement incluent des effets de polarisation¹⁴²⁻¹⁴⁶.

3.3.7.2 Algorithme de Verlet

La dynamique moléculaire est basée sur les équations de mouvement de Newton¹⁴⁷

$$f(r(t)) = m \frac{d^2 r}{dt^2} \quad (\text{Equation 52})$$

où $f(r(t))$ est la force totale appliquée à la molécule de masse m et à la position r . Il existe plusieurs algorithmes permettant d'effectuer l'intégration numérique des équations du mouvement^{140, 148-150}. L'algorithme de Verlet est largement utilisé car il nécessite un minimum de mémoire informatique et de temps CPU¹⁴⁰. Il utilise les positions et accélérations des atomes au pas de temps actuel et les positions de l'étape précédente pour calculer les positions du pas de temps suivant. Pour intégrer les équations de mouvement, l'algorithme de Verlet est 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 temps¹⁴⁰. Il consiste en deux développements de Taylor au troisième ordre sur les positions $r(t)$ (Eq. 52), un en avance et un autre en retard sur le temps. Ces développements de Taylor sont valables pour δt petit et permettent d'écrire :

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{f(t)}{2m}(\delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 r}{dt^3}(\delta t)^3 + \partial((\delta t)^4) \quad (\text{Equation 53})$$

$$r(t - \delta t) = r(t) - v(t)\delta t + \frac{f(t)}{2m}(\delta t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 r}{dt^3}(\delta t)^3 + \partial((\delta t)^4) \quad (\text{Equation 54})$$

En sommant ces deux expressions, nous obtenons :

$$r(t + \delta t) = 2r(t) - r(t - \delta t) + \frac{f(t)}{m}(\delta t)^2 + \partial((\delta t)^4) \quad (\text{Equation 55})$$

Donc la nouvelle position de particule peut être 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

$$r(t) = \frac{r(t+\delta t) - r(t-\delta t)}{2\delta t} + \partial((\delta t)^2) \text{ (Equation 56)}$$

Ensuite pour obtenir les vitesses et les positions au même temps t , il est possible d'utiliser l'algorithme *Velocity-Verlet*. En comparaison avec l'algorithme de Verlet, l'algorithme *Velocity-Verlet* permet de calculer les positions et les vitesses des particules au même temps t . Les positions et les vitesses des particules sont alors données par

$$r(t + \delta t) = r(t) + v(t)\delta t + \frac{f(t)}{2m}(\delta t)^2 + \partial((\delta t)^3) \text{ (Equation 57)}$$

$$v(t + \delta t) = v(t) + \frac{1}{2m}(f(t) + f(t + \delta t))\delta t + \partial((\delta t)^3) \text{ (Equation 58)}$$

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.

3.3.7.3 Paramètres utilisés

Dans cette thèse, nous avons utilisé le logiciel SANDER un module d'AMBER¹⁵¹ pour étudier la structure et la dynamique des systèmes biphasiques et les propriétés interfaciales avec l'extractant (DMDOHEMA ou MAD).

Le système biphasique comprend une phase organique contenant un mélange binaire d'extractant (DMDOHEMA ou MAD) et d'heptane et une phase aqueuse composée d'eau uniquement. Le champ de force parm99^{152, 153} est utilisé dans la simulation, ce champ de force tenant compte explicitement des effets de polarisation qui sont essentiels pour une bonne représentation des forces de dispersion et des interactions de polarisation¹⁵⁴. La prise en compte des effets de polarisation qui ralentissent de manière importante le calcul n'ont d'intérêt que si par la suite de ce travail on introduit les ions à extraire. C'est tout l'intérêt de ce travail précurseur. Les charges partielles atomiques sur le DMDOHEMA, le MAD et le n-heptane ont été calculées selon la procédure du potentiel électrostatique restreint (RESP)^{155, 156} (réalisé par Dr Magali Duval¹⁵⁷⁻¹⁵⁹). Les molécules d'eau ont été décrites par le modèle d'eau polarisable POL3¹⁶⁰. Les équations de mouvement ont été intégrées numériquement en utilisant un pas de temps de 1 fs. Les simulations de MD ont été réalisées en utilisant des conditions limites périodiques et

une distance (cut-off) lors du calcul des interactions entre particules avec un seuil de troncature de 12 Å. Les interactions à longue distance ont été calculées en utilisant la méthode Ewald¹⁶¹ (Particle mesh Ewald PME) qui permet de sommer les interactions entre une particule et toutes ses images périodiques. Les boîtes de simulation ont été construites grâce au logiciel Packmol¹⁶². Par ailleurs, nous avons choisi de construire des boîtes de simulation rectangulaires allongées dans la direction Y avec une section transversale de $X \times Z$ ($X=Z$).

3.3.7.4 Les grandeurs calculées à partir des trajectoires de MD

Après la simulation, nous pouvons analyser les trajectoires simulées pour obtenir les informations importantes sur la structure des interfaces que nous pouvons, d'ailleurs, comparer aux données expérimentales.

Dans un premier temps, pour obtenir les profils de concentration ou fraction volumique de chaque espèce selon la direction y de la boîte simulée, nous avons utilisé le logiciel CPPTRAJ faisant partie du package AMBERTOOLS¹⁶³. Les résultats sont présentés dans le chapitre suivant. Ensuite, avec le logiciel VMD¹⁶⁴, nous avons obtenu les vues instantanées des simulations de DM et nous avons aussi calculé les fonctions de distribution radial (RDF de l'anglais « Radial Distribution Function »). La RDF est une mesure de la probabilité de trouver une particule à une distance de r d'une particule de référence donnée. Elle s'exprime de la façon suivante :

$$g(r) = 4\pi r^2 \rho dr \quad (\text{Equation 59})$$

où $g(r)$ est la fonction de distribution radiale, r la distance à partir de l'atome de référence et ρ la densité de particules. Le principe consiste à déterminer combien de particules se trouvent à une distance de r et $r+dr$ d'une particule. Ceci est illustré sur la Figure 3.3.7.2 où la particule rouge est la particule de référence et les particules bleues sont celles dont le centre se trouve à l'intérieur de la coquille circulaire (pointillés en marron).

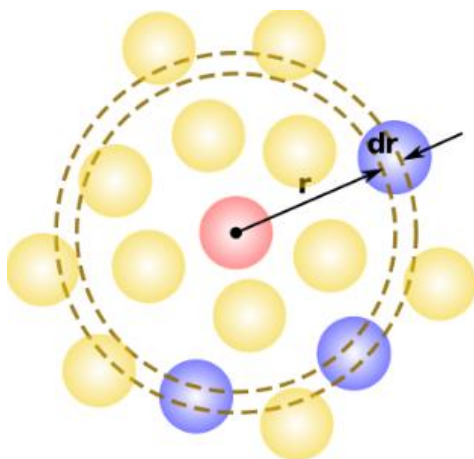


Figure 3.3.7.2 Calcul de la fonction de distribution radiale (RDF) $g(r)$ dans un système de particules.¹⁶⁵

Avec l'étude des RDFs, nous pouvons déterminer les distances auxquelles sont situées les espèces entourant l'extractant. Il y a donc, sur la fonction de distribution radiale, un ou plusieurs pics. La distance correspondant au maximum de chaque pic indique une probabilité élevée pour les deux atomes étudiés d'être à cette distance l'un de l'autre. Le nombre moyen d'atome à cette distance peut être calculé en intégrant la fonction de distribution radiale.

Le logiciel CPPTRAJ nous permet aussi de calculer le nombre d'un certain type d'atomes voisins d'un type d'atome donné au sein d'une sphère de rayon r . Ce comptage est fait pour tous les pas de la simulation et pour tous les atomes définis. Cette méthode peut être utilisée pour déterminer la distribution de l'agrégation de l'extractant. En parallèle, à l'aide du logiciel écrit en Python par Marin Vatin (en thèse à l'ICSM au Laboratoire de Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique), j'ai pu recalculer la distribution de l'agrégation de l'extractant ou encore qualifiée de spéciation supramoléculaire de l'extractant.

Chapitre 4 : Résultats

Dans ce chapitre, les résultats expérimentaux et simulés sont présentés sur la Chromodiamide MAD. Une bonne partie des résultats hors synthèse sont aussi présentés en comparant un diamide très similaire la DMDOHEMA présenté dans le chapitre 2 avec l'extractant MAD. Nous avons tenté d'analyser les données après chaque résultat obtenu.

4.1 Résultats de synthèse

4.1.1 Synthèse du la chromo-diamide (MAD), plan A

La Figure 4.1.1.1 présente la synthèse convergente globale du composé malonamide azobenzène dérivé du MAD. Tous les réactifs ont été achetés des Sigma-Aldrich (France) et les solvants de Carlo Erba Reagents (France) ont été utilisés sans purification.

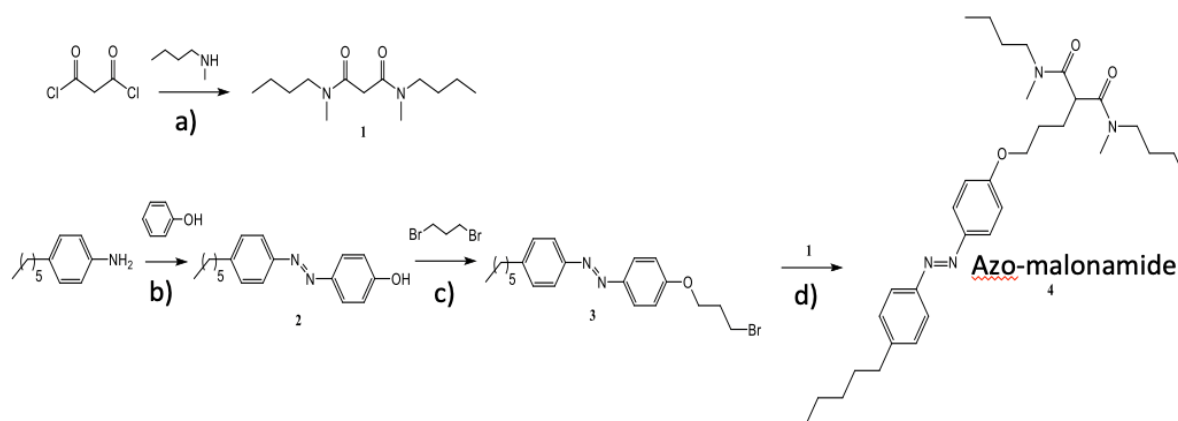


Figure 4.1.1.1 Synthèse convergente du composé malonamide azobenzène MAD

Etape a) :

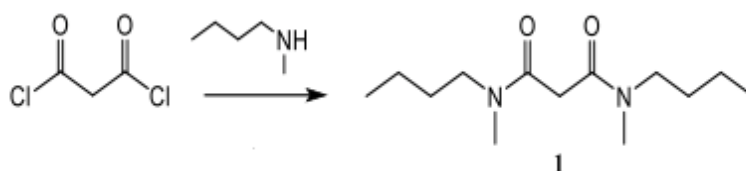


Figure 4.1.1.2 Synthèse convergente du malonamide N,N'-tétrasubstitué (1)

Le malonamide N,N'-tétrasubstitué (1) a été synthétisé à partir de chlorure de malonyl et de N,N'-méthylbutylamine. La voie de la synthèse est illustrée dans la Figure 4.1.1.2.

La masse des réactifs utilisés dans ce processus est indiquée dans le tableau suivant.

Résultats

Tableau 4.1.1.1 Réactifs utilisés pour la synthèse du composé (1)

	MW	Densité	Ratio	Moles	Masse (g)	Volume (mL)
Chlorure de malonyl	160,17	1,055	1	0,025	4	3,79
N,N'-méthylbutylamine	87,16	0,736	4	0,1	8,71	11,83

Le protocole expérimental détaillé est présenté ci-dessous :

1. Dans un réacteur micro-onde, chlorure de malonyl et N,N'-méthylbutylamine sont introduits.
2. Le mélange est sous agitation magnétique et chauffé à 180°C par micro-ondes pendant 2 h (300 W).
3. Après refroidissement, la solution jaune est transférée dans un récipient et l'excès de N,N'-méthylbutylamine est éliminé au four à boules (80°C et 0,4 mbar).
4. Le résidu est lavé avec 50 mL H₂O puis 100 mL AcOEt.
5. La phase organique est lavée avec 50 mL HCl 1M et 2x50 mL H₂O et séchée avec Na₂SO₄ et on a obtenu l'huile orange de 4,25g.

Etape b) :

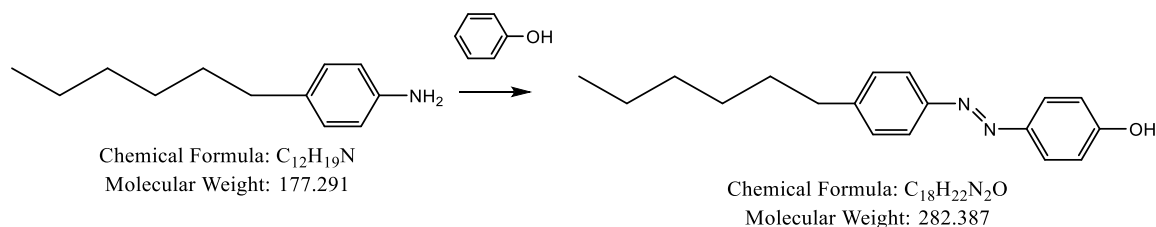


Figure 4.1.1.3 Synthèse convergente du composé 4-(4'-hexylphényl) azo-phénol (2)

Ensuite, comme le montre la Figure 4.1.1.1, par une réaction de diazo-couplage, entre la 4-hexylaniline et le phénol, le composé intermédiaire 4-(4'-hexylphényl) azo-phénol (2) a été obtenu sous forme de poudre cristalline jaune. La voie de la synthèse est illustrée dans la Figure 4.1.1.3.

La masse des réactifs utilisés dans ce processus est indiquée dans le tableau suivant.

Résultats

Tableau 4.1.1.2 Réactifs utilisés pour la synthèse du composé (2)

	MW	Densité	Ratio	Moles	Masse (g)	Volume (mL)
Hexylaniline	177,29	0,919	1	0,1	17,728	19,3
Phénol	94,11		1	0,1	9,4	
Na ₂ CO ₃	105,99		2,5	0,25	26,5	
NaNO ₂ 6.7M	69		1	0,1		15
HCl 5M			3,5	0,35		70

Le protocole expérimental détaillé de l'étape b est présenté ci-dessous :

1. Solution 1 : Mettre le solvant hexylaniline 19,3 mL dans un bicol de 100 mL à froid. Ensuite, ajoutez le solvant 5M HCl 70 mL goutte à goutte. Ensuite, mettez la solution NaNO₂. Au cours du processus, nous pourrions la dissolution de la suspension est observée comme il est ajouté. Ainsi, nous pourrions utiliser les ultrasons pour accélérer la dissolution.

2. Solution 2 : dans un bicol 100 mL, rendre le Na₂CO₃ soluble à 26,5 g dans 50 mL de H₂O à l'aide d'ultrason. Ajouter ensuite le phénol et refroidir la solution.

3. Pour démarrer la réaction, ajouter la solution 1 goutte à goutte au mélange 2 à 0°C pendant une heure en agitant vigoureusement et, si nécessaire, ajouter un peu de H₂O pour éviter la prise. Laisser ensuite 2 heures sous agitation jusqu'à ce qu'elle revienne progressivement à température ambiante. Le précipité obtenu est filtré puis séché avant d'effectuer une recristallisation à chaud à l'heptane => 2 x 500 mL de filtration à chaud puis nuit au réfrigérateur pour la cristallisation.

4. Filtration + lavage à l'heptane froid et au pentane. Séchage sous vide et on a obtenu 20 g de produit à la fin.

Etape c) :

Ensuite, comme le montre la Figure 4.1.1.1, le groupe hydroxyle des composés (2) a été mis à réagir avec le 1,3 dibromopropane par une réaction de substitution pour donner le composé azobenzène (3) avec un groupe bromo-alcoxy. La voie de la synthèse est illustrée dans la Figure 4.1.1.4.

Résultats

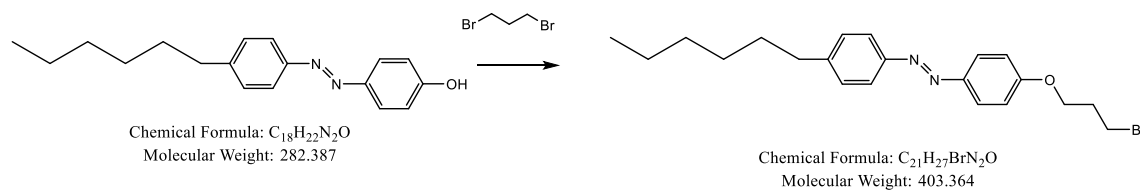


Figure 4.1.1.4 Synthèse convergente du composé (3) avec un groupe bromo-alcoxy

La masse des réactifs utilisés dans ce processus est indiquée dans le tableau suivant.

Tableau 4.1.1.3 Réactifs utilisés pour la synthèse du composé (3)

	MW	Densité	Ratio	Quantité (mmol)	Masse (g)	Volume (mL)
Azobenzène	282,39		1	8,87	2,5	
1.3Dibromopropane	201,9	1,99	2,5	22,21	4,48	
KOH	56,11		2	17,73	0,99	
THF sec						66,51

Le protocole expérimental détaillé de l'étape c est présenté ci-dessous :

1. L'azobenzène 2,5 g est solubilisé dans 11 mL de THF sec
2. Le dibromopropane 4,48g + KOH 1 g avec 44 mL de THF sec ont été placés dans un bicol de 100 mL, puis la solution d'azobenzène est ajoutée goutte à goutte avec le pousse-seringue à la vitesse de 4,4 mL/h (2,5h d'ajout).
3. À la fin de l'addition, la solution mise à reflux à 75°C pendant 24 heures. Le THF est évaporé autant que possible.
4. Ensuite, le résidu est repris avec du DCM 100-150 mL pour effectuer un lavage d'extraction HCl 3 x 100 mL (avec un premier lavage au DCM de la phase aq), puis H₂O 2 x 100 mL et NaCl 2 x 100 mL. La phase organique est séchée par addition de Na₂SO₄ ou MgSO₄ avant l'évaporation sous vide.
5. Recristallisation de l'heptane 100 mL et on a obtenu 1,06 g produit à la fin.

Etape d) :

Résultats

Ensuite, comme le montre la Figure 4.1.1.1, le méthyle activé du malonamide (1) avec l'azo-benzène (3) donne l'Azo-malonamide (4) souhaité sous forme de poudre jaune. La voie de synthèse est illustrée dans la Figure 4.1.1.5.

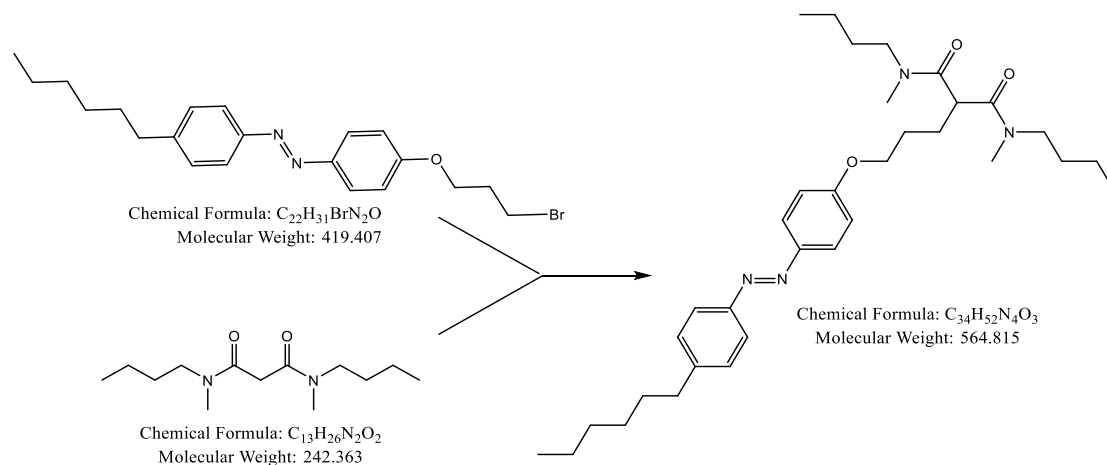


Figure 4.1.1.5 Synthèse convergente du composé (4) Azo-malonamide

La masse des réactifs utilisés dans ce processus est indiquée dans le tableau suivant.

Tableau 4.1.1.4 Réactifs utilisés pour la synthèse du composé (4)

	MW	Densité	Ratio	Quantité (mmol)	Masse (g)	Volume (mL)
Bromoazobenzène	419,47		1	1,8	0,755	
Malonamide	242,36		1,2	2,27	0,55	
NaH (57-63%)	24		1,3	2,325	0,058 soit 0.097	
THF sec						50

Le protocole expérimental détaillé de l'étape d est présenté ci-dessous :

1. Laver le NaH avec du pentane à environ 200 mg et pesez la masse souhaitée à environ 115 mg, puis placez-le dans un bicol avec 40 mL de THF sec à 0°C.
2. Ajouter le malonamide préalablement dissous dans 10 mL de THF au pousse-seringue (attention à ne pas libérer de H_2). Agiter et N_2 pendant 30 min jusqu'à ce que le dégagement gazeux disparaisse. Le bromoazobenzène dissous dans 10 mL de THF est toujours ajouté goutte

à goutte au pousse-seringue à 0°C.

3. Le chauffage par reflux est effectué à 75°C pendant une nuit.

4. Evaporation du THF, nous reprenons au DCM pour le lavage d'extraction H₂O, HCl 10%, NaHCO₂, NaCl. La phase organique s'est évaporée. Alternative avec AcOEt

5. Le résultat est un mélange solide + huile qui est lavé avec de l'Et₂O et du pentane pour séparer autant que possible le solide de l'huile. L'huile est conservée, avec une tendance à se cristalliser. On a obtenu 0,4 g de produit.

4.1.2 Synthèse du la chromo-diamide (MAD), plan B

La Figure 4.1.2.1 présente la deuxième synthèse convergente mondiale du composé malonamide azobenzène dérivé du MAD. La voie du composé (1) et du composé (2) est la même que celle du plan A. L'étape suivante consiste à faire réagir le composé (1) avec du 1,3 dibromopropane par une réaction de substitution pour obtenir le composé azobenzène (3). La dernière étape consiste à faire réagir le composé (2) avec le composé (3) pour obtenir l'Azo-malonamide (4) souhaité sous forme de poudre jaune.

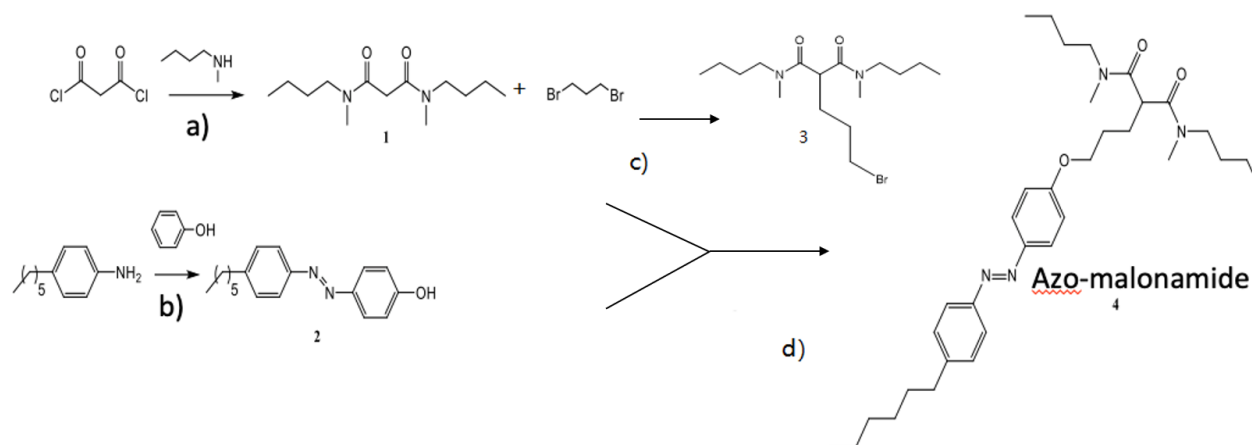


Figure 4.1.2.1 Plan B : synthèse du composé azo-malonamide MAD

Etape c) :

Les étapes a et b sont les mêmes que celles indiquées dans le plan A. Comme le montre la Figure 4.1.2.1, l'étape c consiste à faire réagir le composé (1) avec du 1,3 dibromopropane par une réaction de substitution pour obtenir le composé azobenzène (3). La voie de la synthèse est illustrée dans la Figure 4.1.2.2.

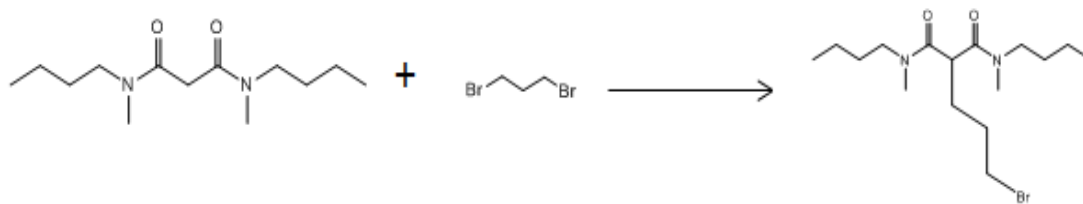


Figure 4.1.2.2 Synthèse convergente du composé (3)

La masse des réactifs utilisés dans ce processus est indiquée dans le tableau suivant.

Tableau 4.1.2.1 Réactifs utilisés pour la synthèse du composé (3)

	MW	Densité	Ratio	Quantité (mmol)	Masse (g)	Volume (mL)
malonamide N,N'-tétrasubstitué	242,36		1	24,3	5,9	
1,3 dibromopropane	201,89	1,989	3	73	14,74	7,41
NaH (57-63%)	24		1,1	26,8	1,07	
THF sec	72,11	0,889				150

Le protocole expérimental détaillé de l'étape c est présenté ci-dessous :

1. Dans un bicol de 250 mL, NaH et 100 ml THF sont mélangés sous argon
2. Dans l'autre bicol, le malonamide N,N'-tétrasubstitué est introduit et dissout dans 50 mL de THF (solution 1)
3. Les deux bicols sont placés à 0°C
4. La 1,3 dibromopropane est ajoutée goutte à goutte avec le pousse-seringue à la solution 1 à 0°C
5. À la fin de l'addition, la solution est mise à reflux à 80°C pendant 24 heures. Le THF est évaporé autant que possible.
6. Après refroidissement, le résidu est repris avec du DCM 100-150mL pour effectuer un lavage d'extraction HCl 3 x 100 mL (avec un premier lavage au DCM de la phase aqueuse), puis H₂O 2 x 100 mL et NaCl 2 x 100 mL. La phase organique est séchée au Na₂SO₄ ou MgSO₄ aqueuse avant l'évaporation sous vide.
7. Produit mis au four à boules (140°C et 0,2 mbar) et on a obtenu le résidu (huile orange)

5,71g

Etape d) :

Ensuite, comme le montre la Figure 4.1.2.1, le composé du malonamide (3) avec l'azobenzène (2) donne l'Azo-malonamide (4) souhaité sous forme de poudre jaune. La voie de synthèse est illustrée dans la Figure 4.1.2.3.

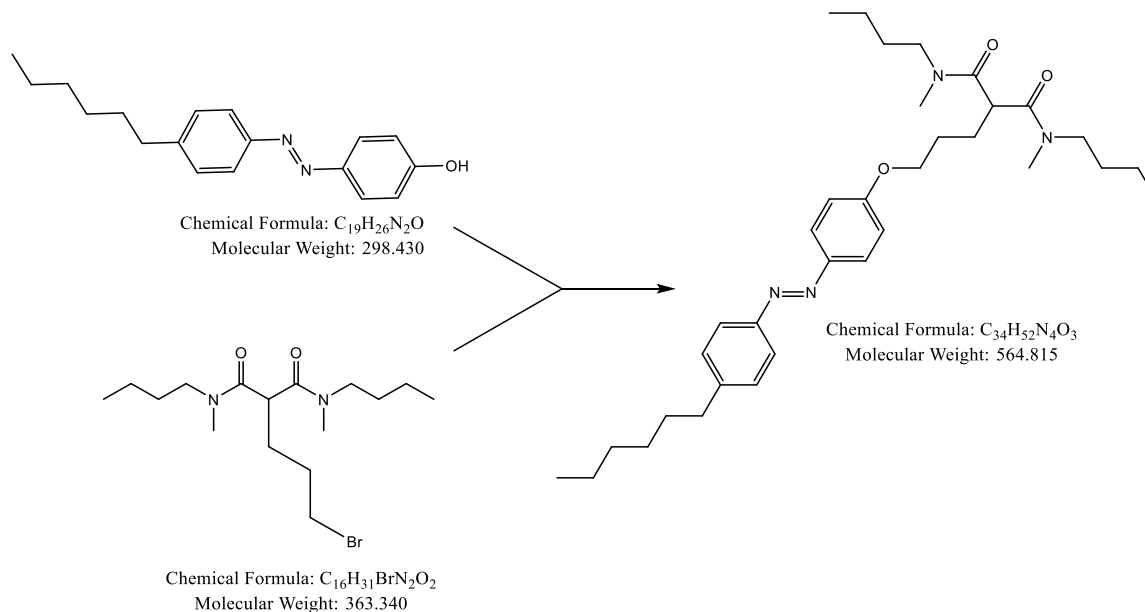


Figure 4.1.2.3 Synthèse convergente du composé (4) Azo-malonamide

La masse des réactifs utilisés dans ce processus est indiquée dans le tableau suivant.

Tableau 4.1.2.2 Réactifs utilisés pour la synthèse du composé (4)

	MW	Densité	Ratio	Quantité (mmol)	Masse (g)	Volume (mL)
Azobenzène	282,39		1	12	3,4	
Bronopropane-diamide	363,33		1,15	13,8	5	
KOH	56,11		2	24	1,35	
THF sec	72,11	0,889				90

Le protocole expérimental détaillé de cette dernière étape du protocole B est présenté ci-dessous :

1. Solution 1 : 3,4 g azobenzène solubilisé dans 15 mL de THF sec
2. Solution 2 : 5 g bronopropane-diamide + 1,35 g KOH avec 50 mL de THF sec dans un bicol 250 mL
3. La solution 1 est ajoutée goutte à goutte avec le pousse-seringue à la vitesse de 6 mL/h (2,5 h d'ajout).
4. À la fin de l'addition, la solution est refoulée à 75°C pendant 24 heures. Le THF est évaporé autant que possible.
5. Après refroidissement, le résidu est repris avec du DCM 100-150 mL pour effectuer un lavage d'extraction HCl 3 x 100 mL (avec un premier lavage au DCM de la phase aqueuse), puis H₂O 2 x 100 mL et NaCl 2 x 100 mL. La phase organique (Na₂SO₄ ou MgSO₄) est séchée avant l'évaporation sous vide.
6. Le résultat est un mélange solide + huile qui est lavé avec de l'Et₂O et du pentane pour séparer autant que possible le solide de l'huile. L'huile est conservée, avec une tendance à cristalliser. On a obtenu 3,5 g de produit.

4.1.3 Comparaison des deux voies de synthèse

La différence entre les deux voies de synthèse réside dans les deux dernières étapes. Nous nous sommes donc concentrés sur les différences de rendement, la difficulté de manipulation et l'économie des deux dernières étapes.

1. Comparaison des rendements

Le principal indice de synthèse est le rendement. La comparaison des rendements est la partie importante qui peut déterminer le dernier choix. Dans l'expérience, le premier plan A, les rendements des deux dernières étapes sont 30% et 40%. A la même température, les rendements des deux dernières étapes du plan B est 40% et 50%.

Donc, du point de vue du rendement. Le meilleur choix est le plan B.

2. Complexes de manipulation

La difficulté de la manipulation peut également déterminer le choix de la voie de synthèse. Les types de synthèse des deux dernières étapes sont les mêmes. Il n'y a donc pas beaucoup de

différences dans la manipulation expérimentale. Le temps de synthèse de la voie A est comparé à celui de la B et il n'y a pas beaucoup de différences. De plus, les étapes de synthèse de A sont aussi même que celles de B. En fin de compte, en raison de l'aspect complexe de la manipulation, les deux voies sont presque les mêmes.

3. Aspect économique

L'économie de la voie de synthèse est également un indice important qui peut déterminer le dernier choix. Les réactifs des deux plans de synthèse sont les mêmes. Ainsi, les masses de réactifs dans la synthèse sont importantes. La comparaison de la masse de chaque réactif est présentée dans les tableaux ci-dessus. Nous avons pu constater que la voie B consomme moins de réactifs que la voie A (principalement en raison du meilleur rendement de B). Ainsi, le meilleur choix du point de vue de l'économie est la B.

Ainsi, à partir des trois différents aspects, nous pouvons conclure que le meilleur choix de synthèse est la voie B.

4.1.4 Purification et spectres RMN du MAD

Les analyses par RMN ^1H et spectromètre de masse du dérivé du malonamide azobenzène (MAD) sont présentes respectivement sur les figures 4.1.4.1 et 4.1.4.2.

Résultats

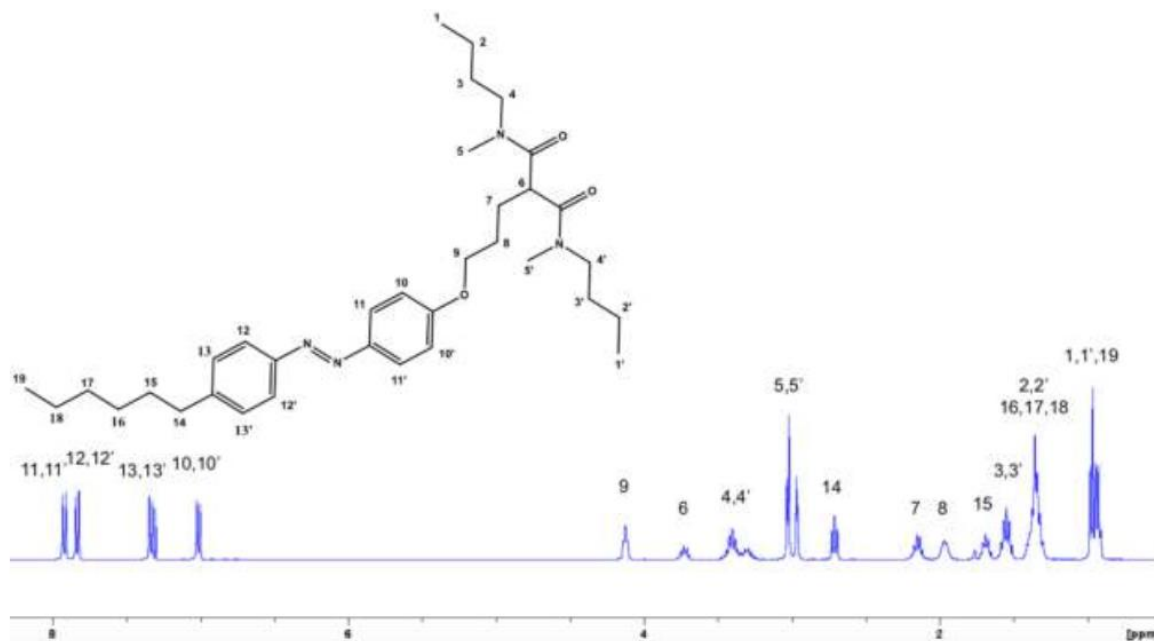


Figure 4.1.4.1 Le Spectre RMN ^1H du dérivé du malonamide azobenzène (MAD)

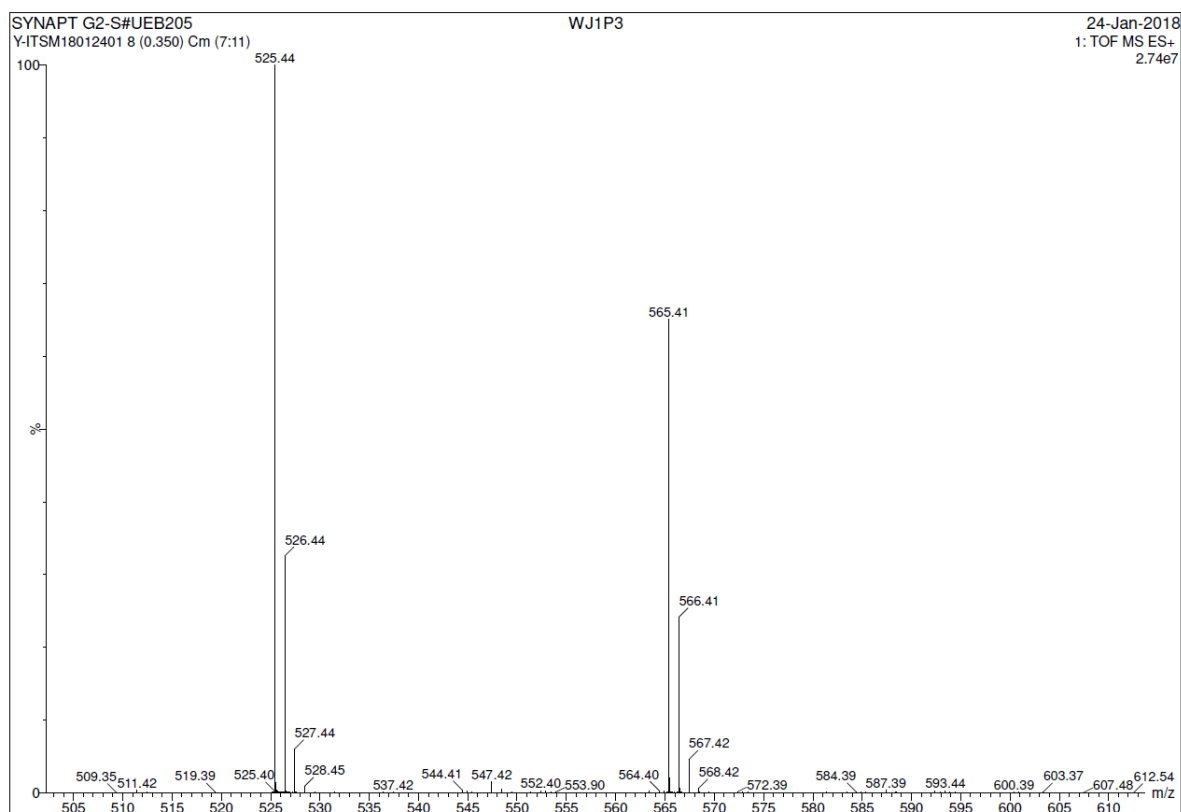


Figure 4.1.4.2 Le spectre de masse du dérivé du malonamide azobenzène (MAD)

Nous avons trouvé une masse molaire du MAD de 565,4117 g comparé avec la valeur théo-

Résultats

rique de 565,4118 g calculée pour $C_{34}H_{53}N_4O_3$ et le spectre RMN 1H indique que des contributions attribuables à notre molécule. Après la purification, nous avons donc réussi à obtenir un produit malonamide azobenzène pur. Dans les manipulations suivantes, nous avons utilisé les produits synthèse sans purification supplémentaire.



Figure 4.1.4.3 Produit du malonamide azobenzène (MAD) en poudre

4.2 Caractérisation physico-chimique du MAD

4.2.1 Choix du diluant

Le choix d'un diluant pour toute réaction, y compris l'extraction, est crucial pour concevoir des processus chimiques efficaces et performants¹⁶⁶⁻¹⁷⁰. La solubilité du MAD a été évaluée dans plusieurs solvants tels que l'heptane, l'isooctane, le dodécane et le méthylcyclohexane. Dans l'heptane, l'isooctane et le dodécane, la solubilité est faible. Les solutions préparées à 0,1 M dans ces solvants contiennent une quantité importante de composé non solubilisé (Figure 4.2.1.1). Nous avons donc cherché un solvant à même de solubiliser une concentration plus grande de MAD. Nous avons pensé au méthylcyclohexane, parce que ce solvant est plus polaire comparé aux solvants aliphatiques classiques et, de plus, ce solvant est disponible dans notre laboratoire. Le méthylcyclohexane peut solubiliser le MAD sur une large gamme de concentrations (la concentration maximale est légèrement supérieure à 1 M) et la limite du contenu organique (LOC) pour la formation de la troisième phase est bien au-delà de la concentration critique d'agrégation (CAC).

Après la comparaison de différents solvants, nous avons choisi méthylcyclohexane comme solvant pour les expériences réalisées au cours de la thèse avec la molécule MAD. Bien qu'étant un solvant inhabituel pour l'extraction liquide-liquide, c'est le seul qui permette de solubiliser l'extractant MAD à grandes concentrations selon notre étude.

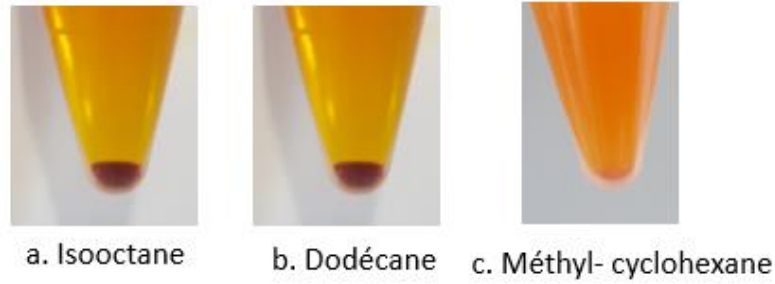


Figure 4.2.1.1 Photographies des solutions de MAD préparées à 0,1 M dans ces solvants

4.2.2 Tension superficielle

La tension interfaciale à l'interface eau/méthylcyclohexane avec des concentrations croissantes de MAD et pour différentes compositions de solution aqueuse est représenté sur la Figure 4.2.2.1.

Selon les résultats présentés dans la Figure 4.2.2.1, nous pouvons déterminer les paramètres des activités de surface. La concentration critique d'agrégation (CAC) est déterminée par le point à partir duquel la tension interfaciale est constante. Et la tension interfaciale à CAC (IFT_{CAC}) peut aussi être déterminé par la Figure 4.2.2.1. (Résultats présenté sur Tableau 4.2.2.1)

Comme mentionné précédemment, l'excès de concentration en surface Γ est alors déterminé à partir de l'équation de Gibbs :

$$\Gamma = -\frac{1}{RT} \frac{d(\gamma)}{d(\ln c)} \text{ (Equation 60)}$$

Selon la Figure 4.2.2.1, de la pente de la courbe *avant la CAC*, on peut déterminer Γ en $\mu\text{mol.m}^{-2}$ et ainsi la surface par extractant a_0 à la CAC en prenant en compte le nombre d'Avogadro (N) pour obtenir une surface par molécule en $\text{\AA}^2.\text{molecule}^{-1}$. $a_0 = \frac{1}{N\Gamma}$ (Equation

61)

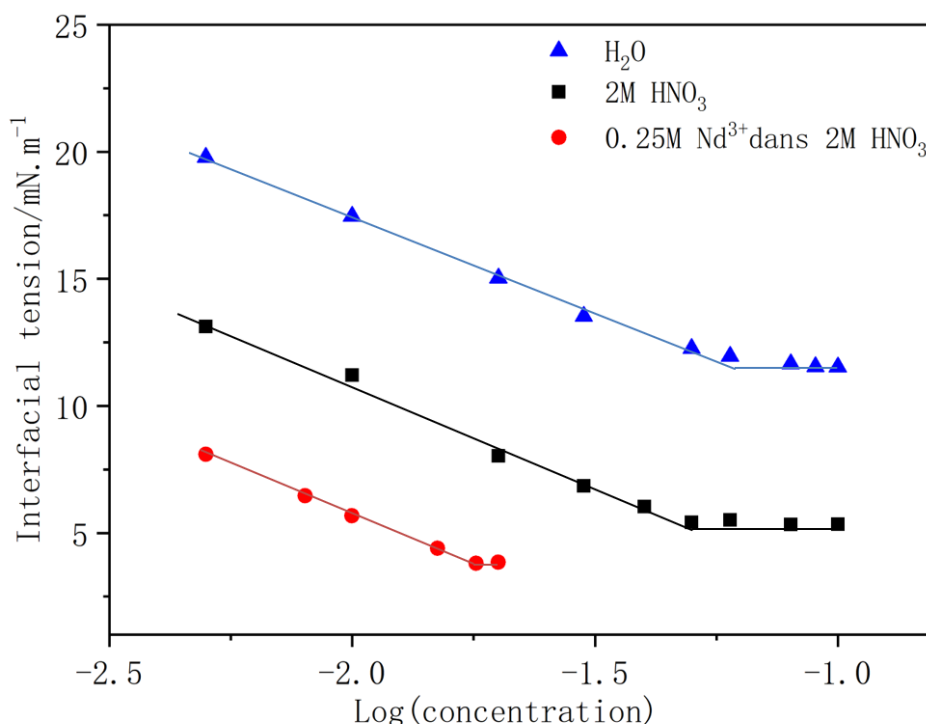


Figure 4.2.2.1 Tension de surface à l'interface liquide en fonction du log de la concentration en MAD. Pour les mélanges eau/méthyl-cyclohexane + MAD (triangle) ; HNO₃ (2 M) / méthyl-cyclohexane + MAD (carré) ; HNO₃ (2 M) + Nd(NO₃)₃ 0,25 M/ méthyl-cyclohexane + MAD (rond)

L'excès de concentration à surface Γ pour différents systèmes liquide-liquide est calculé et présenté sur Tableau 4.2.2.1. De plus, la surface moyenne par extractant (a_0) à la CAC est aussi déterminée par la relation 61 (Résultats présentés sur Tableau 4.2.2.1). La CAC de la molécule MAD dans le méthyl-cyclohexane après contact à l'eau pure (0.045 ± 0.005 M) est plus faible que celle du DMDOHEMA (0.12 ± 0.02 M dans l'heptane)¹⁷¹. Contrairement au DMDOHEMA dans l'heptane on n'observe pas de baisse de la valeur de la CAC au contact d'une solution acide pour la MAD dans le méthyl-cyclohexane (pour la DMDOHEMA les mesures de CAC par DLS montre une baisse de 0,12 à $0,96 \pm 0,02$ M au contact d'une solution à 2 M d'HNO₃). On observe par contre une diminution de la tension interfaciale sur le plateau (d'environ 5 mN.m⁻¹) ce qui témoigne d'une activité de surface plus forte de l'extractant MAD dans le méthyl-cyclohexane en présence d'acide. En contact avec une solution acide contenant un sel de néodyme, on observe une forte diminution de la CAC, certainement en raison de la formation d'agrégats inverses plus nombreux ou plus importants qui déplacent le potentiel chimique de

l'extractant libre dans la phase organique. Ceci a été confirmé par l'utilisation de techniques de diffusion (voir section suivante).

Tableau 4.2.2.1 Concentration critique d'agrégation (CAC), tension interfaciale (IFT), excès de surface (Γ) et surface moyenne par extractant (a_0) déterminés à partir de la mesure de la tension de surface en fonction de la solution aqueuse en contact avec la phase de méthyl-cyclohexane

	Eau Pure	HNO ₃ (2 M)	HNO ₃ (2 M) + Nd (NO ₃) ₃ 0,25 M
CAC / ± 5 mM	45	50	18
IFT _{CAC} / $\pm 0,2$ mN.m ⁻¹	12	5,4	3,8
Γ / $\pm 0,1$ μ mol.m ⁻²	1,36	1,4	1,35
a_0 / ± 2 Å ² .molecule ⁻¹	122	119	123

Concernant la surface par tête polaire on détermine une valeur peu dépendante de l'activité de la phase aqueuse et de sa composition avec une moyenne de 121 ± 2 Å² par extractant. C'est une valeur légèrement inférieure (de moins de 10%) de celle déterminée expérimentalement pour la DMDOHEMA, un diamide ayant la même tête polaire mais des chaînes aliphatiques latérale à huit carbones plus longs et donc induisant une gêne stérique latérale plus importante que pour le MAD (chaîne à quatre carbones). Je souligne ici que les valeurs de Γ et de a_0 indiquées dans la publication¹⁷² sont erronés dû à un « copier-coller » dans tableau Excel faussé ! Les mesures relativement longues (plusieurs heures) de tension de surface en présence de 2 moles d'HNO₃ présentent des évolutions régulières qui permettent de d'affirmer que la molécule MAD n'a pas été dégradée par l'acide.

4.2.3 Spectroscopie

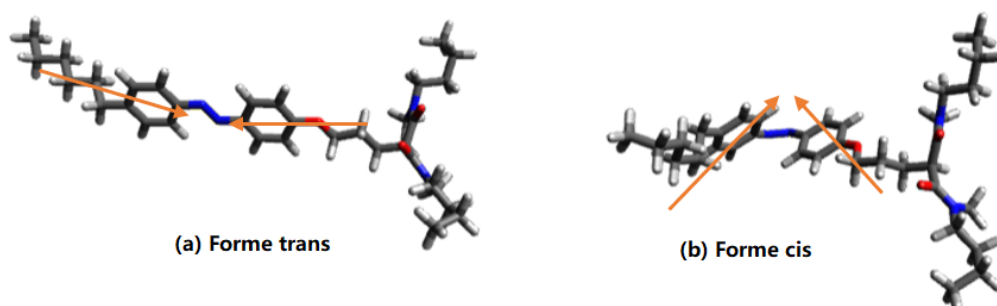


Figure 4.2.3.1 La forme trans (a) et cis(b) de la molécule MAD.

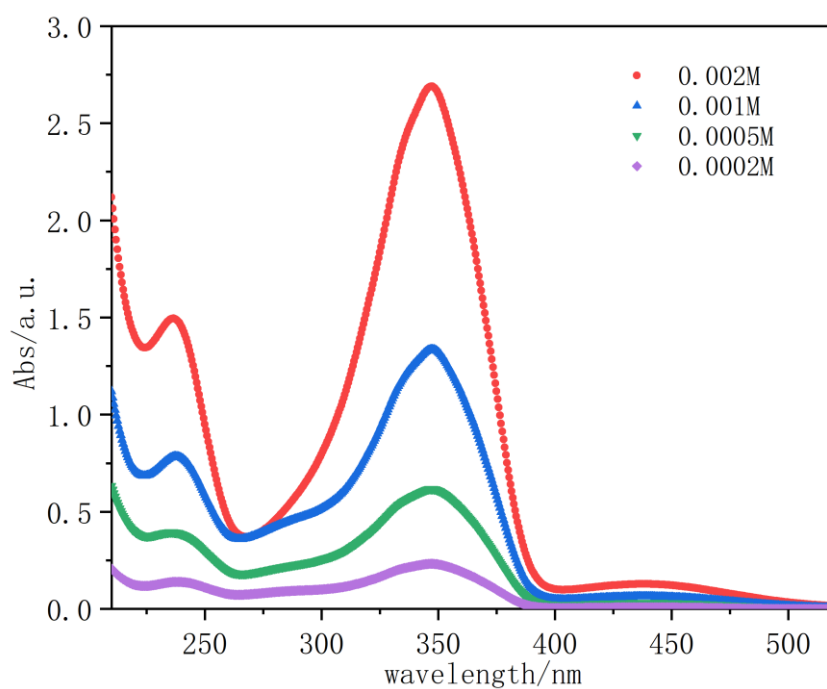


Figure 4.2.3.2 Spectres d'adsorption UV-Vis à différentes concentrations de MAD-trans

La molécule MAD est en forme *trans* (Figure 4.2.3.1) la forme thermodynamiquement la plus stable quand elle est exposée à la lumière visible. La plupart des études que nous avons effectuées concerne donc la forme *trans*.

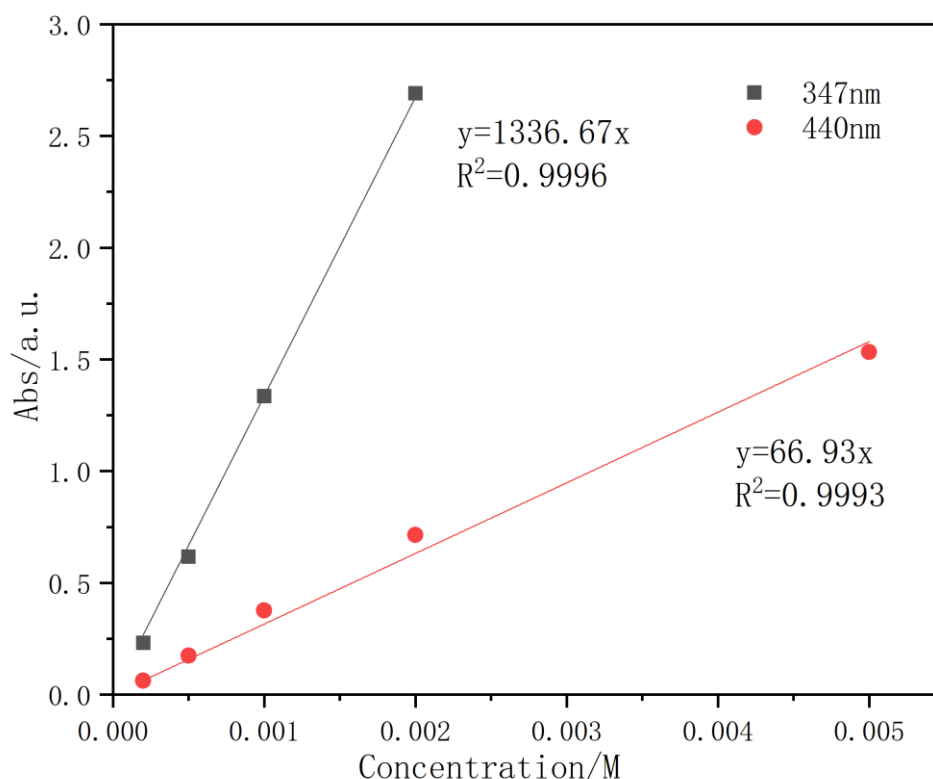


Figure 4.2.3.3 Coefficient d'absorption molaire des MAD-trans à 347 et 440 nm

Comme le montre la Figure 4.2.3.2, le spectre d'absorption (à 120 min) de la forme native du MAD en solution (1 mM) présente un fort pic d'absorption à 347 nm correspondant à la transition $\pi \rightarrow \pi^*$ et une bande plus faible dans le domaine visible à 440 nm appartenant à la transition $n \rightarrow \pi^*$, les deux étant caractéristiques du composé *trans*. Les coefficients d'absorption molaire de la forme *trans* sont $\epsilon_{347} = 1336 \text{ mm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ pour $\lambda = 347 \text{ nm}$ et $\epsilon_{440} = 66,93 \text{ mm}^{-1} \text{ mol}^{-1} \text{ L}$ pour $\lambda = 440 \text{ nm}$ (Figure 4.2.3.3).

4.2.4 Cinétique d'isomérisation la forme *cis* à la forme *trans*

Afin de savoir s'il était possible d'effectuer des expériences d'extraction avec la forme MAD-*cis*, nous avons étudié la cinétique de l'irradiation *cis* à *trans* sous lumière visible. Lorsque la solution est exposée à une irradiation UV à 365 nm, on observe une isomérisation *trans*

à *cis* assez rapide (moins de 5 min) et quasi complète. Elle correspond à une quasi-extinction de la bande des 347 nm et à l'apparition concomitante de la bande des 300 nm ainsi qu'à un renforcement du pic d'absorption à 440 nm (Figure 4.2.4.1). Cette transformation quasi complète et aussi rapide est en soit assez exceptionnelle pour une fonction azobenzène et n'a pas été observé à ce jour. Nous avons alors irradié sous UV une solution à 1 mM pendant 10 minutes puis nous avons mesuré l'absorbance de cette solution régulièrement pendant deux heures.

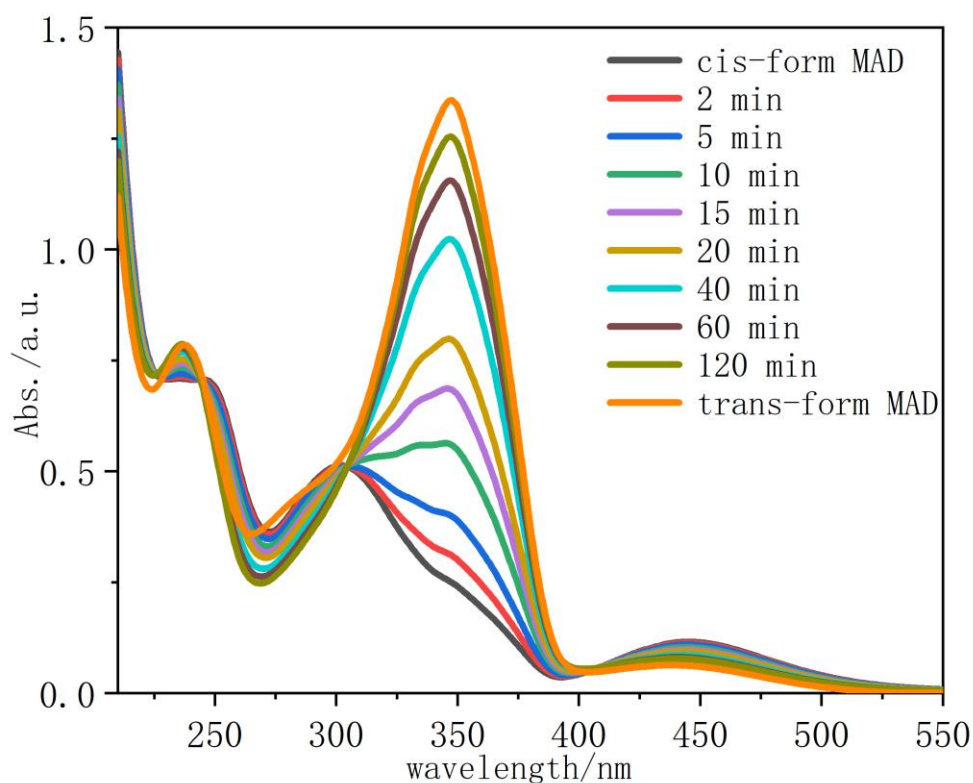


Figure 4.2.4.1 Évolution dans le temps des spectres d'adsorption UV-Vis du dérivé de malonamide azobenzène (MAD) dans le méthylcyclohexane (1 mM), à 25°C, initialement illuminé sous irradiation UV (365 nm, forme *Cis*) puis laissé sous lumière visible montrant une isomérisation *cis* à *trans*.

Cette isomérisation photo-induite est réversible car le MAD sous forme *cis* s'isomérisé à nouveau lorsqu'il est exposé à la lumière visible pour se transformer en *trans* en moins de deux heures (Figure 4.2.4.2).

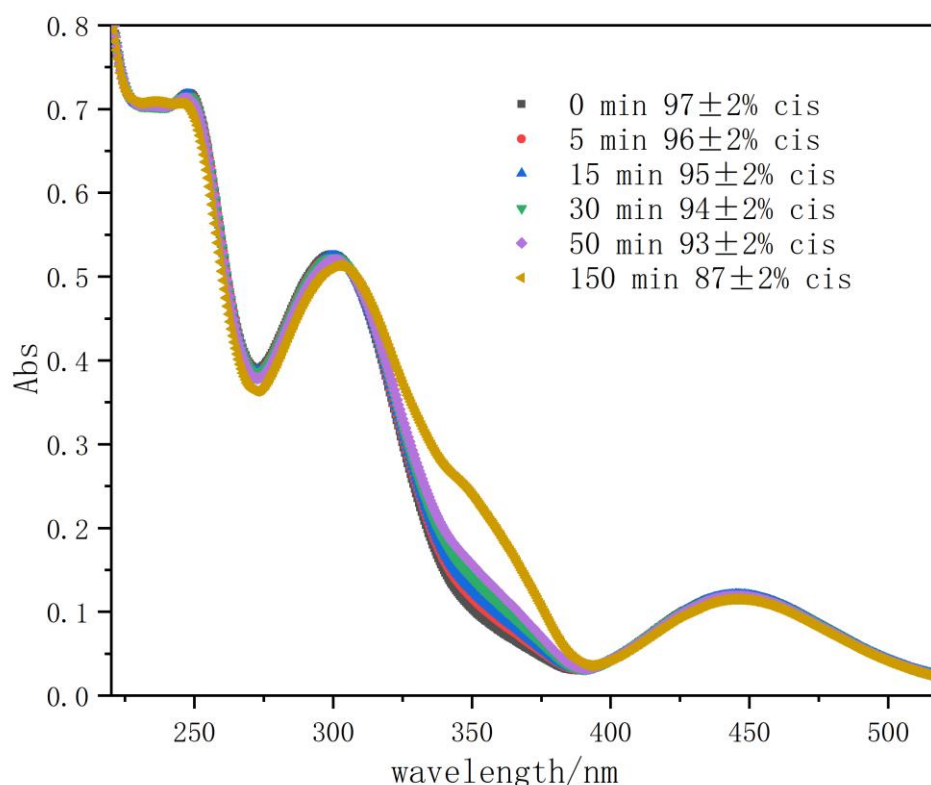


Figure 4.2.4.2 Évolution dans le temps des spectres d'adsorption UV-Vis MAD dans le méthyl-cyclohexane (1 mM) à 25°C après une irradiation UV (365 nm), puis, laissés dans l'obscurité pour suivre le *cis* retour à *trans*.

La même expérience a été reproduite mais la solution a été conservée dans l'obscurité à 25°C, une fois l'isomérisation en *cis* effectuée. L'évolution des spectres d'adsorption de l'échantillon est beaucoup plus lente, comme le montre la Figure 4.2.4.2. La constante de vitesse de la relaxation *cis-trans* K_{vis} en lumière visible est de l'ordre de $120 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ (Figure 4.2.4.2) alors qu'elle est de l'ordre de $K_{\text{therm}} = 7.0 \times 10^{-4} \text{ min}^{-1}$ pour la réaction thermique (Figure 4.2.4.1), constantes déterminées à partir de l'analyse de la pente de $\ln([Abs_{360}]_t/[Abs_{360}]_{t=0})$ tracée en fonction du temps. Il aurait été important de répéter l'expérience dans le rouge pour estimer le temps nécessaire à la réalisation d'expérience en optique non linéaire sur le MAD sous sa forme *cis*.

4.2.5 Effet de l'isomérisation sur l'activité de surface

Afin de voir l'influence de l'isomérisation sur l'activité de surface, la tension de surface a

été mesurée grâce à la technique de la goutte tournante pendant deux heures à 25°C pour une solution initiale de MAD *cis* sous lumière visible. La cinétique de la variation de la tension de surface correspond à celle observée au travers de l'évolution de l'absorbance à 380 nm caractérisant la transition de l'isomérisation de la forme *cis* à la forme *trans* dans la solution et à l'interface (voir Figure 4.2.5.1).

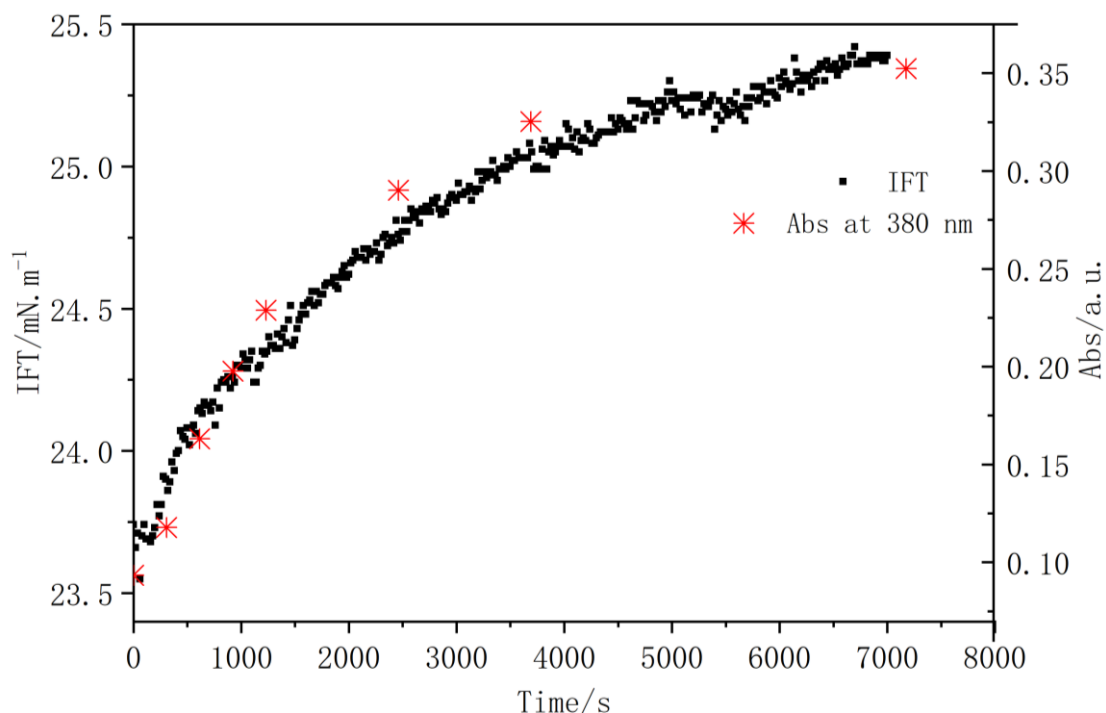


Figure 4.2.5.1 Évolution temporelle de la tension interfaciale eau-méthylcyclohexane (IFT) avec une concentration de 1 mM de MAD ainsi que l'absorbance à 380 nm de variation lorsque la forme *cis* est exposée à la lumière visible.

Les deux configurations moléculaires (isomères *trans* et *cis*) présentent des différences significatives tant dans leur moment dipolaire que dans leur géométrie. De cette isomérisation, on attend un effet sur les propriétés hydrophobes-hydrophiles et donc quelques différences dans la réponse de l'évolution de la tension interfaciale (IFT), en temps ou en concentration. On observe déjà au travers de l'évolution temporelle à 1mM que la tension est plus faible pour la forme *cis* que *trans*. En effet, la forme *cis* a un moment dipolaire plus important que la forme *trans* et peut être considéré comme plus hydrophile. Ainsi, dans une phase organique, son adsorption à l'interface huile/eau est favorisée sur qui peut expliquer une tension de surface plus faible. On s'attend aussi donc à une CAC plus faible pour la forme *cis*. Cependant, comme on peut le voir sur la Figure 4.2.5.2, l'IFT mesurée pour une concentration décroissante de MAD

sous sa forme *cis* (plus de 90% d'isomère et toujours en géométrie goutte tournante, une différence avec l'expérience menée et décrite au §4.2.2) présente une CAC légèrement supérieure à celle mesurée sous sa forme *trans*, 55 ± 2 mM et 48 ± 2 mM pour *cis* et *trans* respectivement (voir Figure 4.2.5.3).

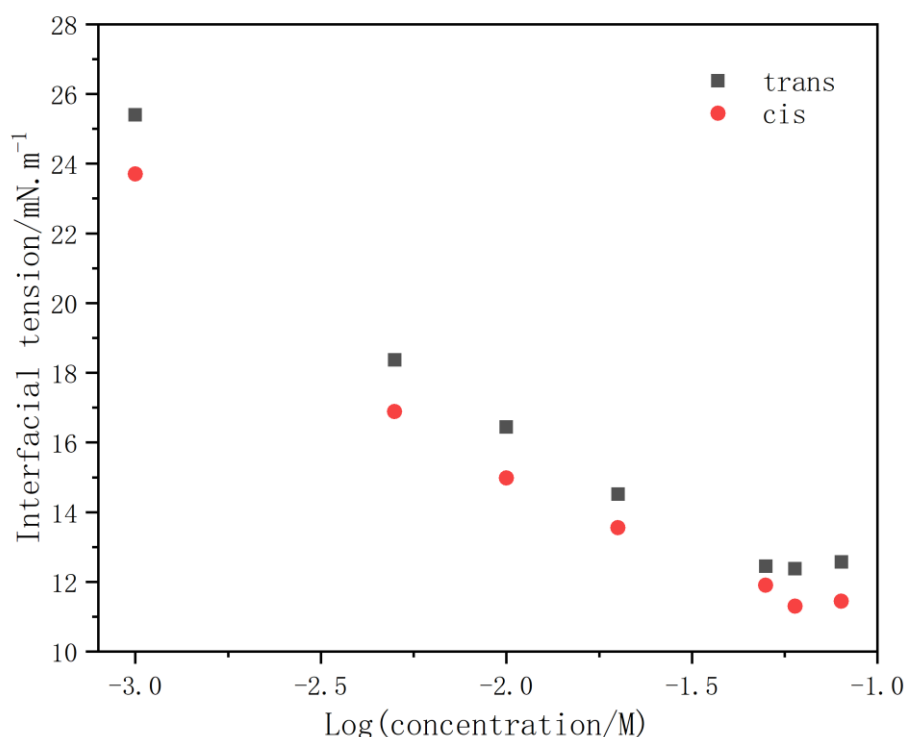


Figure 4.2.5.2 Tension de surface à l'interface liquide/liquide eau/méthyl-cyclohexane en fonction du log de la concentration en MAD-trans et MAD-cis

Les CAC restent néanmoins très proches. Comme les extractants classiques, qui peuvent être assimilés à des agents de surface, la CAC est principalement déterminée par la longueur / le volume de la ou les chaînes alkyles. Cependant, l'effet des isomères *cis* et *trans* est moins évident, comme déjà discuté dans la littérature¹⁷³. Avec sa polarité plus élevée, l'isomère *cis* peut être plus susceptible d'être adsorbé à la surface mais en raison de son encombrement stérique plus important peut limiter le phénomène d'agrégation. La détermination de la surface par tête polaire à partir des pentes de la tension de surface permet de déterminer avec cette technique de goutte tournante un a_0 de $120 \pm 10 \text{ \AA}^2$ et de $140 \pm 10 \text{ \AA}^2$ pour la forme *trans* (une valeur similaire à celle déterminée par la technique de la goutte montante) et *cis* respectueusement. La

valeur plus élevée pour la forme cis peut alors s'expliquer par une gêne stérique plus importante à l'interface eau/huile.

4.2.6 Mise en évidence de l'agrégation par diffusion de rayons X aux petits angles

Afin de vérifier si la molécule forme des agrégats au-dessus de la CAC, nous avons effectué des expériences de diffusion de rayon X aux petits angles. Les résultats du SAXS spectres sont présentés à la Figure 4.2.6.1.

En dessous de la CAC, le signal diffusé est proche du signal provenant du diluant (courbes rouge et verte). Le léger excès d'intensité est dû à la présence du MAD libre dans l'huile. Au-dessus de la CAC (0,5 M), la forte augmentation de la diffusion aux petits vecteurs d'ondes qui finit par atteindre une valeur de plateau peut être attribuée aux agrégats d'extraction de taille finie souvent observés avec les extractants de type diamides plus classiques dans le n-dodécane ou les diluant aliphatiques. De plus, le contact avec une solution aqueuse contenant le sel trivalent modifie clairement la forme d'agrégation telle qu'observée avec une extrapolation de la remontée de la diffusion à une fonction q^{-1} , caractéristique de la présence d'agrégats plus allongés. Une étude plus approfondie est nécessaire pour quantifier toutes ces observations, qui nécessiterait de faire des mesures de diffusion de neutrons aux petits angles afin un contraste différent tout en ayant accès à la même gamme de vecteur de diffusion. Une étude du signal X sans analyser celui obtenu en neutrons ne permet pas de définir sans ambiguïté la structure des agrégats d'extractants formant les domaines hydrophiles de taille nanométrique. Les courbes en pointillés représentent les données publiées dans la thèse de Yannick Méridiano⁶³, on observe la même tendance à savoir une augmentation de la taille des agrégats en présence de lanthanides. Par contre l'effet observé dans le cas du MAD est bien plus important en ce qui concerne la taille et la forme des agrégats. La taille des molécules de MAD et l'encombrement créé par le groupement azobenzène est sans doute à l'origine de ce fort changement de courbure lors de la solubilisation des ions.

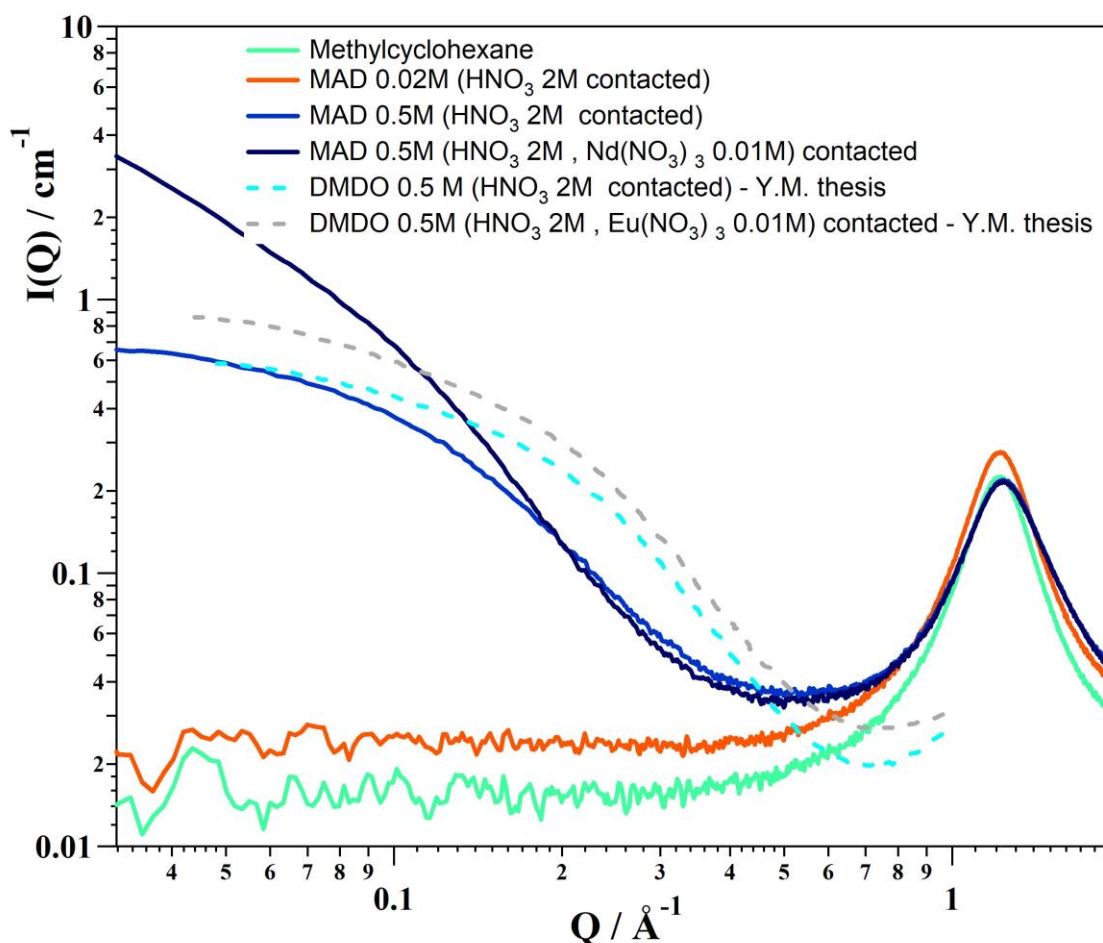


Figure 4.2.6.1 Courbes de diffusion X aux petits angles (SAXS) des solutions organiques : méthylcyclohexane pur, méthylcyclohexane contenant le MAD mis en contact avec HNO_3 ou HNO_3 contenant $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3(0,02\text{M})$.

4.2.7 Propriétés de l'extractant

Pour analyser la concentration d'eau extraite dans la phase organique, la méthode Karl Fischer est utilisée et les résultats de rapport molaire de distribution de l'eau entre phase organique et phase aqueuse sont présentés comparés avec ceux pour l'extractant DMDOHEMA¹⁷⁴ (Figure.4.2.7.1).

La concentration d'acide dans la phase organique a été analysée par dosage et les résultats de distribution sont présentés Figure 4.2.7.2 avec les résultats ceux pour l'extractant DMDOHEMA¹⁷⁴.

Les propriétés extractives du MAD-*trans* ont été étudiées avec du nitrate de néodyme 0.01

M solubilisé dans une solution de HNO_3 2 M et comparées aux propriétés extractives de l'isomère *cis* et d'un malonamide DMDOHEMA dans les mêmes conditions sauf le diluant (Figure 4.2.7.3). Les conditions d'extraction avec le MAD ont été fixées pour pouvoir être comparées avec les données existantes pour la DMDOHEMA soit 2 molaires en acide nitrique (puisque l'acide nitrique participe à la formation du complexe sa concentration va déplacer l'équilibre de la réaction d'extraction et en même temps l'acidité du milieu permet d'éviter l'hydrolyse des ions afin de les conserver sous une forme extractible). Dans le procédé PUREX la concentration d' HNO_3 est de 3 mol/L.

Pour extraire de l'eau et l'acide, l'extractant MAD est plus efficace que le DMDOHEMA à faible concentration. Cependant, l'extractant MAD est beaucoup moins efficace pour l'extraction de Nd^{3+} que le DMDOHEMA. Cela peut provenir soit du caractère donneur plus faible de la molécule de MAD en raison de la présence du chromophore ou de la différence de longueur de la chaîne latérale (une chaîne de 8 atomes est ajoutée par chaque azote du DMDOHEMA au lieu de 4 pour le MAD) ou de la propriété d'agrégation. Malgré tout, l'extractant MAD a des propriétés tensioactives et extractantes suffisantes pour pouvoir être utilisé comme ligand modèle pour des mesures SHG.

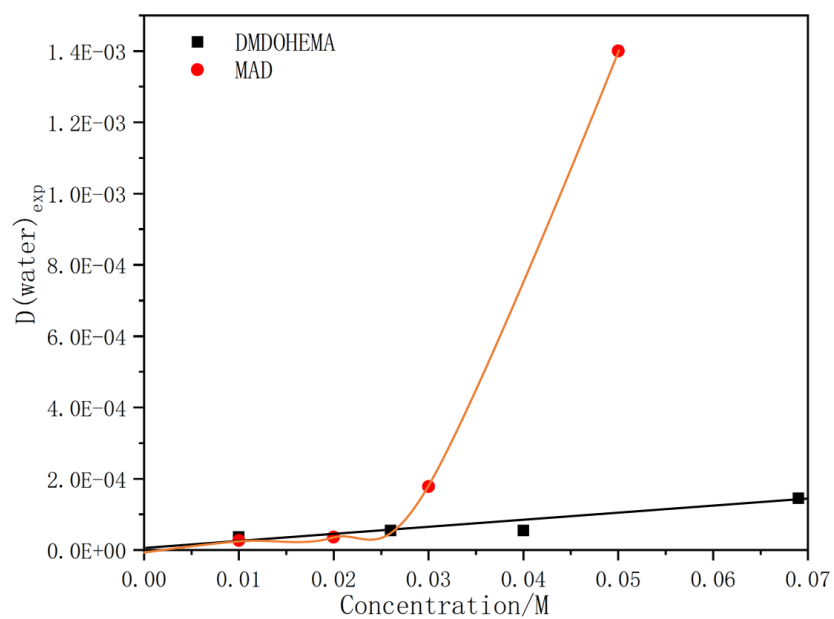


Figure 4.2.7.1 Rapport de distribution de l'eau en fonction de la concentration en MAD dans méthylcyclohexane ($CAC=0,045M$) et comparer à celui pour DMDOHEMA($CAC=0,04M$) (dans le TPH)¹⁷⁴

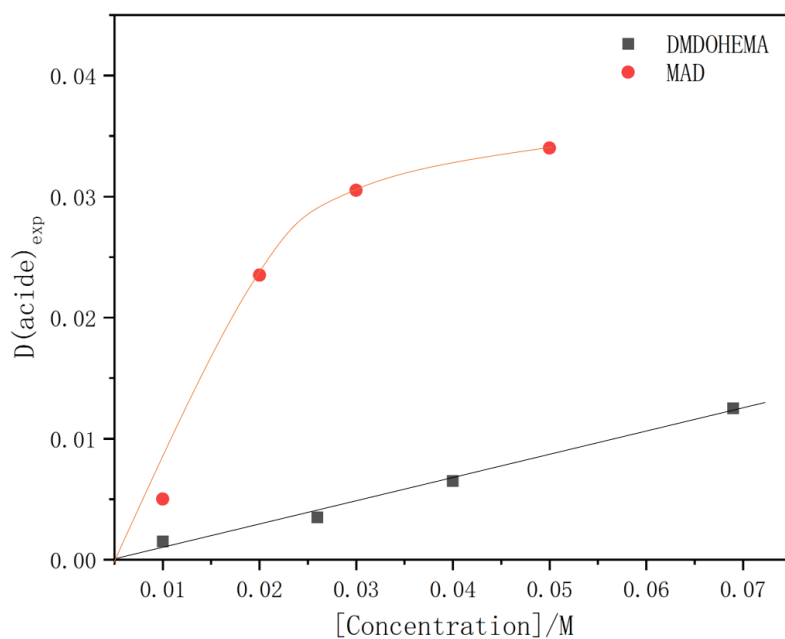


Figure 4.2.7.2 Rapport de distribution de l'acide en fonction de la concentration en MAD dans méthyl-cyclohexane et comparer à celui pour DMDOHEMA (dans le TPH)

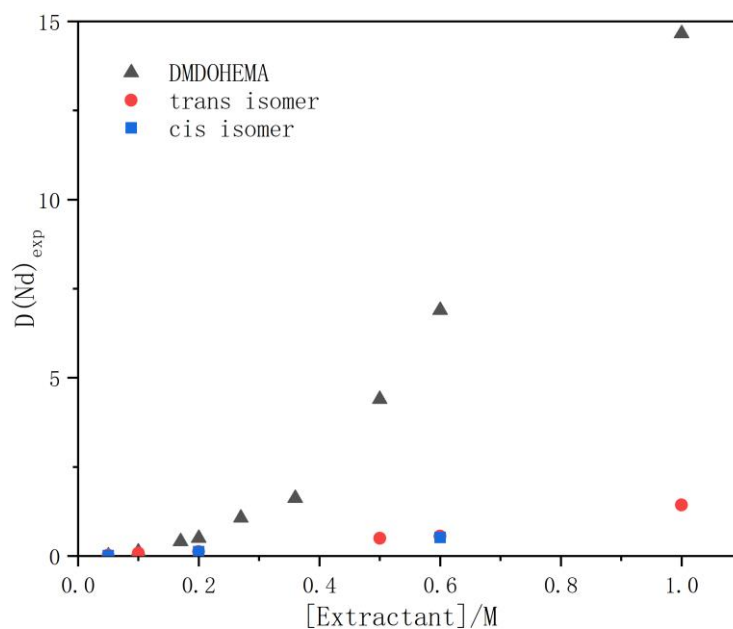


Figure 4.2.7.3 Rapport de distribution du Nd^{3+} en fonction de la concentration en trans- et cis-MAD dans le méthylcyclohexane au contact du HNO_3 (2 M) et du $\text{Nd}(\text{NO}_3)_3$ (0.01 M) et comparé à la distribution du Nd^{3+} avec le DMDOHEMA dans le TPH¹⁷⁴

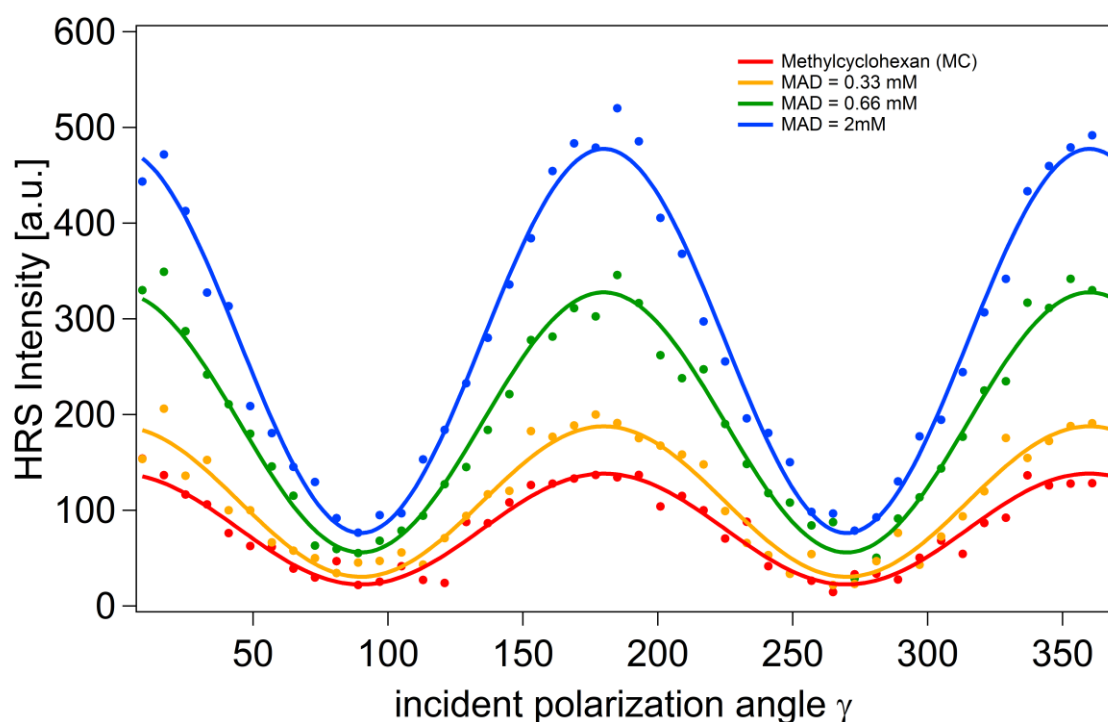
4.2.8 Réponse non linéaire de MAD par HRS

Nous avons déterminé l'hyperpolarisabilité à différentes concentrations de MAD dans le méthylcyclohexane ainsi que la valeur du diluant lui-même.

Après ajustement des courbes de polarisation Figure 4.2.8.1, les paramètres de fit, a et c , le facteur de dépolarisation et l'hyperpolarisabilité moyenne du méthylcyclohexane à 800 nm sont donnés dans le Tableau 4.2.8.1 et comparés à ceux de l'eau pure¹⁷⁵⁻¹⁷⁸.

Tableau 4.2.8.1 Paramètres d'ajustement des courbes de polarisation ainsi que le facteur de dépolarisation et hyperpolarisabilité moyenne du méthylcyclohexane à 800 nm et comparés à ceux de l'eau.

	a	c	D	$\beta \times 10^{-30}$ (esu)
Eau	205	29	0,14	0,56
Méthylcyclohexane	140	20	0,14	1,2



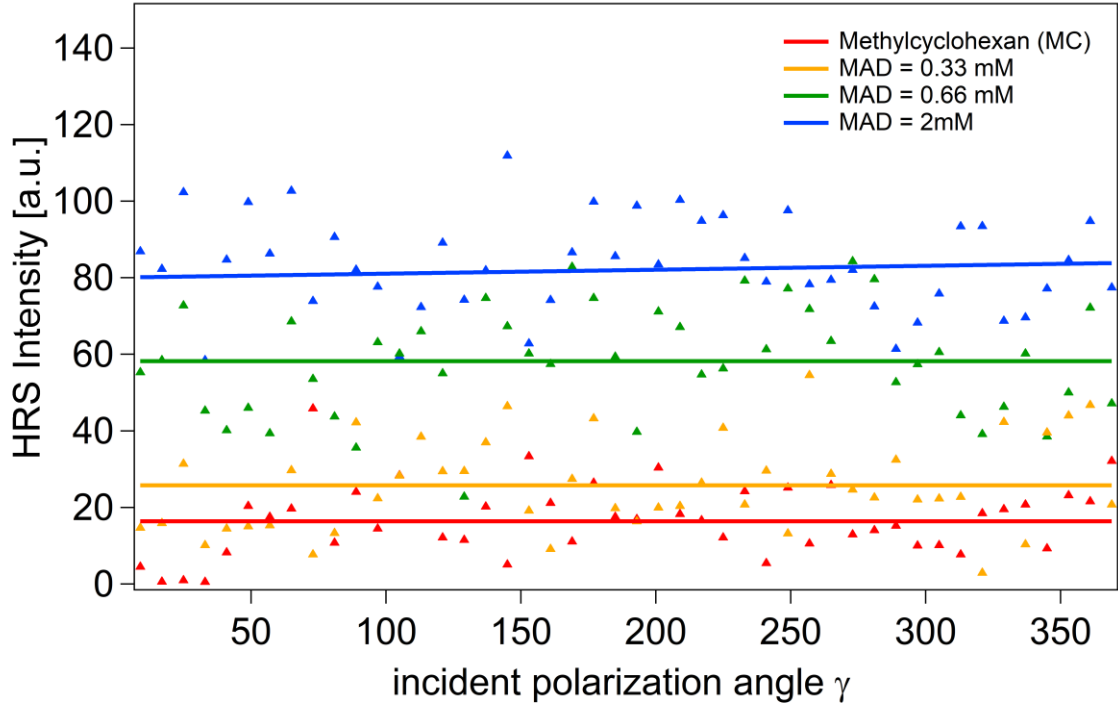


Figure 4.2.8.1 Composantes verticales (première figure) et horizontales (deuxième figure) du signal de l'hyperdiffusion de Rayleigh (HRS) en fonction de la polarisation incidente pour la MAD dans le méthylcyclohexane à diverses concentrations : 0, 0,33, 0,66 et 2 mM.

Ensuite, nous avons déterminé l'hyperpolarisabilité de la MAD dans le méthylcyclohexane. L'évolution de l'intensité du HRS (Figure 4.2.8.2) peut être exprimée comme une fonction linéaire de la concentration en MAD N_{MAD} . Avec les équations (8-16) mentionnées avant, nous avons alors calculé l'hyperpolarisabilité de la MAD :

$$\beta_{\text{MAD}} = \sqrt{\frac{k}{m} N_{\text{MC}} \langle \beta_L^2 \rangle_{\text{MC}}} = 110 \cdot 10^{-30} \text{ esu (Equation 62)}$$

Le facteur de dépolarisation D et les deux composantes a et c pour différentes concentrations de MAD sont présentés dans le Tableau 4.2.8.2.

$$\beta = 110 \cdot 10^{-30} \text{ esu}$$

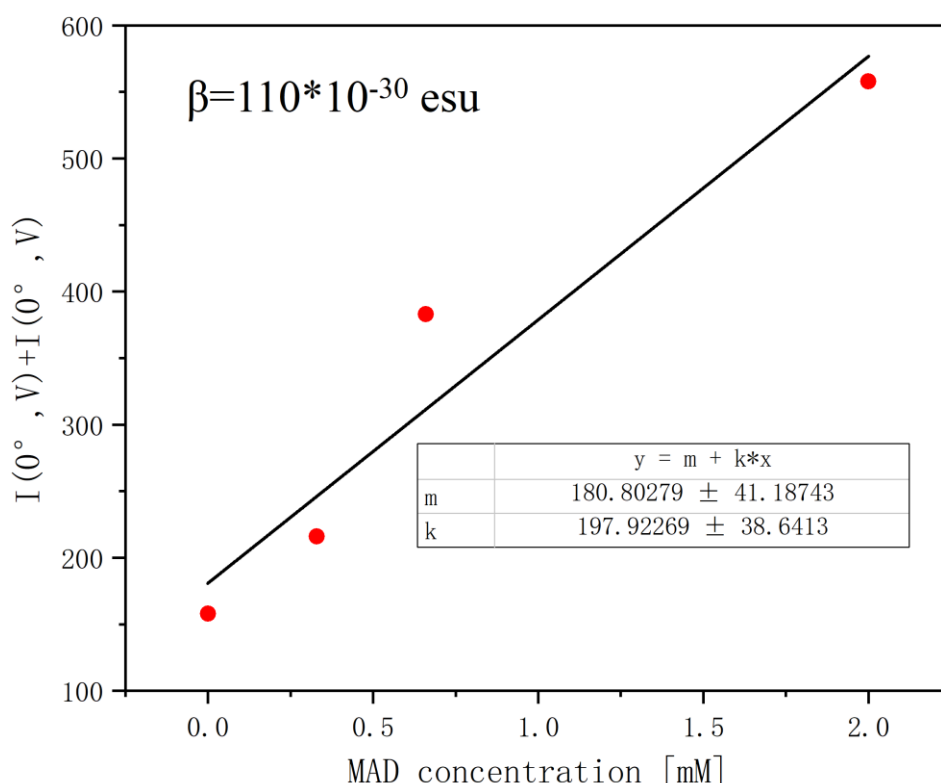


Figure 4.2.8.2 Evolution de l'intensité du HRS en fonction de la MAD dans le méthylcyclohexane

Tableau 4.2.8.2 Le facteur de dépolarisation D et les deux composantes a et c pour différentes concentrations de MAD

[MAD] dans MC (mM)	a	c	D
0.33	48	9	0,19
0.66	189	35	0,19
2	338	58	0,18

Le facteur de dépolarisation D pour la MAD, principalement sous forme d'isomère *trans*, est proche de 0,2, ce qui signifie que l'élément β_{zzz} est le terme prédominant parmi les éléments du tenseur d'hyperpolarisabilité comme prévu pour un groupe azobenzène. La valeur de $\beta_{\text{méthylcyclohexane}} = 1,2 \times 10^{-30}$ esu est deux fois plus élevée que celle du dodécane ($\beta_{\text{dodécane}} = 0,73 \times 10^{-30}$ esu). Enfin, la valeur de $\beta_{\text{MAD}} = 110 \pm 20 \times 10^{-30}$ esu est environ 100 fois plus élevée que l'hyperpolarisabilité du diluant et 200 fois plus élevée que celles de l'eau ($\beta_{\text{eau}} = 0.56 \times 10^{-30}$ esu¹⁷⁵⁻¹⁷⁸). Ce-

pendant, elle est environ 20 fois inférieure à celles du colorant stilbazolium4-(4-(dihexadécylamino)styryl)-N-méthylpyridinium iodure (DiA) ($\beta_{\text{DiA}} \sim 2000 \times 10^{-30}$ esu) un colorant cationique amphiphile achiral avec une forte hyperpolarisabilité quadratique étudié par Martin-Gassin et al.¹²⁶ pour caractériser la chiralité induite par compression dans les films moléculaires denses à l'interface air-eau. Cette différence peut être due à la géométrie du chromophore dont la symétrie est plus prononcée pour l'azobenzène (porté par le MAD) qu'elle ne l'est pour le dérivé d'azopyridinium (DiA). Enfin, cette hyperpolarisabilité est du même ordre de grandeur que celle de la palmitate luciférine $100 \pm 20 \times 10^{-30}$ esu¹⁷⁹, un autre chromophore organique de conception moléculaire qui n'était pas suffisamment lipophile pour être étudié à l'interface liquide-liquide.

Ce MAD synthétisé est donc le premier extractant de type diamide à pouvoir être directement suivi par la technique SHG à une interface enfouie liquide/liquide. Cela devrait nous permettre aussi de limiter la puissance du faisceau pour minimiser l'impact de chauffage locale au point de focalisation du faisceau laser. Un des points limitants est le fait que la présence du chromophore sur la molécule nous empêche d'utiliser les solvants classiques de type alcane pour ce type d'étude et pour pouvoir comparer totalement les résultats d'analyse avec les expériences diverses et variées de la littérature.

4.3 Modélisation

Un des objectifs de ce travail de thèse était de pouvoir simuler par dynamique moléculaire l'organisation des molécules extractantes à une interface eau/huile et de comparer les résultats avec les expériences afin de valider ces simulations. Avant de pouvoir trouver les bonnes conditions et protocoles d'opération pour ces simulations, nous avons commencé par travailler sur l'extractant diamide DMDOHEMA dans l'heptane ; l'heptane étant choisi en raison de temps d'équilibrage plus raisonnables comparé au dodécane. Une fois ces conditions validées, nous utiliserons la méthodologie que celle développée pour le DMDOHEMA pour les simulations sur la molécule MAD cette fois-ci dans le méthylcyclohexane, ce solvant étant celui retenu expérimentalement en raison de la solubilité de la MAD dans ce solvant. Les structures chimiques de ces deux molécules sont de nouveau présentées en Figure 4.3.1. Afin de pouvoir valider l'approche par comparaison avec les données précédemment obtenues par E. Scoppola en utilisant la réflectivité des neutrons et des rayons X^{8, 135}, les premières simulations ont été faite sur l'extractant DMDOHEMA (Figure 4.3.2) dans l'heptane en contact avec de l'eau avec les concentrations de 0,3M, 0,4M et 0,5M. Dans la seconde partie, des simulations ont été effectuées pour l'extractant MAD dans le méthylcyclohexane en contact avec de l'eau, le système biphasique qui a été utilisé pour les expériences SHG.

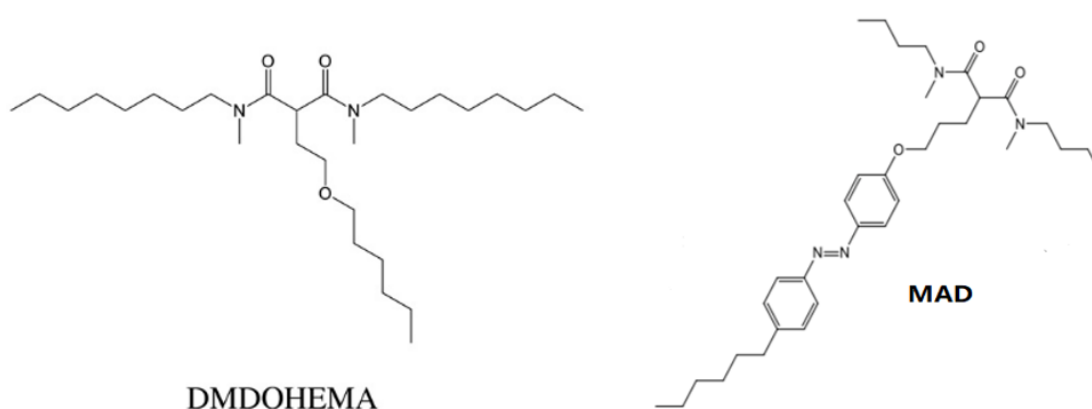


Figure 4.3.1 Rappel de la structure chimique des deux extractants étudiés à gauche de type diamide, le DMDOHEMA utilisé comme référence et à droite le MAD que nous avons synthétisé.

Sur la Figure 4.3.2 sont représentées les variations des tensions de surface en fonction de la

concentration en volume du MAD et du DMDOHEMA mesurée respectivement à l'interface eau/méthylcyclohexane et eau/dodécane⁷, ce dernier pour comparaison.

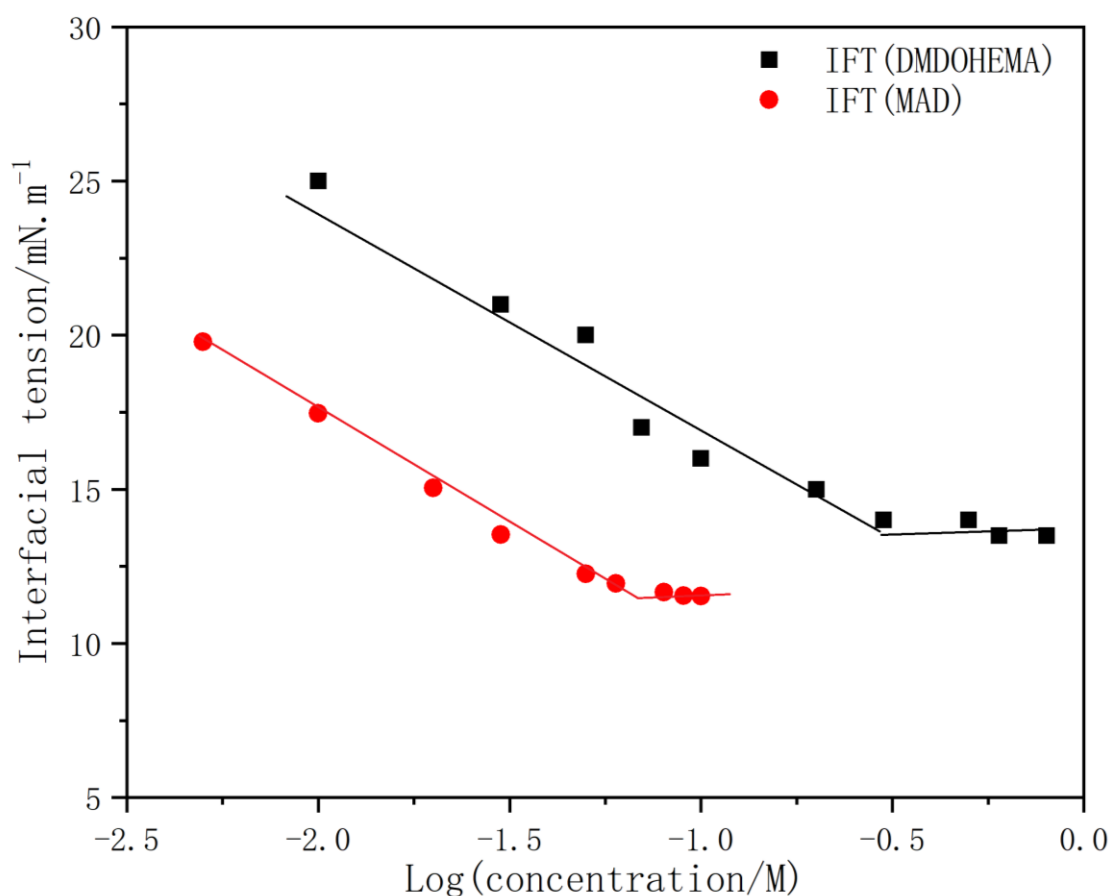


Figure 4.3.2 (Gauche) Variations des tension de surface du DMDOHEMA (noir) et du MAD (rouge) respectivement à l'interface eau/dodécane et eau/méthylcyclohexane en fonction de la concentration en tensioactif (données issues de la thèse d'E. Scoppola⁷ pour la DMDOHEMA).

On peut voir sur cette figure que la CAC du DMDOHEMA est autour de $0,3 \pm 0,2$ M dans le dodécane et environ 6 fois supérieure à celle du MAD en précisant que le solvant est différent. En 2014, C. Déjugnat *et al.*¹⁷¹ ont déterminé lors d'une étude en mesurant l'agrégation du DMDOHEMA dans l'heptane par DLS en fonction de la concentration en acide nitrique ou chlorhydrique une CAC de $0,12 \pm 0,02$ M en l'absence d'acide. Donc, bien que les travaux de thèse de Y. Méridiano⁶³ en 2009 toujours sur les diamides aient montré que la longueur de la chaîne du solvant entre C7 et C12 n'affectait ni l'extraction de l'eau ni celle de l'acide on peut en conclure que cette longueur peut affecter tout de même le phénomène d'agrégation ou que la détermination de la CAC dépend aussi de la technique utilisée ou encore que les conditions

de pré-contact des phases avant les mesures et non toujours explicitement détaillées peuvent avoir un effet sur les valeurs de CAC. De plus, d'autres travaux comme ceux de Bosland¹⁷⁴ avec du DMDOHEMA dans du dodécane ou du TPH en contact avec une solution acide HNO_3 à 3 M font apparaître une CAC plus proche de 10^{-2} M.

Nous avons choisi pour notre étude en simulation une gamme de concentrations en extractant de DMDOHEMA essentiellement au-dessus de 10^{-1} M, une gamme supérieure aux plus faibles valeurs de CAC déterminée dans la littérature ou expérimentalement, mais aussi comme nous le verrons pour des questions de statistiques en nombre de molécules extractantes à l'interface eau/huile. En effet, les faibles concentrations en extractant impliquent soit un petit nombre d'extractants dans une boîte de simulation de taille raisonnable pour les simulations, soit de très grandes boîtes de simulation avec un nombre suffisamment représentatif d'extractants pour bien décrire la statistique lors de la simulation. Nous utiliserons les mêmes concentrations pour la molécule MAD pour comparaison.

4.3.1 Recherche des conditions initiales optimales pour une simulation par DM

Dans cette partie nous allons expliquer comment nous avons choisi nos conditions et de la configuration initiales pour la présentation ensuite de nos résultats de simulations. Le choix de la structure initiale est en effet une part importante de l'analyse conformationnelle qui en sera faite au point du plus proche minima d'énergie. Si en effet les conditions initiales ne permettent pas dans un temps raisonnable de calcul d'atteindre un minimum d'énergie, elles doivent être réévaluées mais sans pour autant trop influencer les trajectoires des atomes ou molécules. Le logiciel Packmol¹⁶² a été utilisé pour construire les boîtes de simulation initiales. Dans un premier temps, nous avons choisi comme état initial un mélange aléatoire de toutes les molécules polaires et apolaires (Figure 4.3.1.1 A_i). La taille de la boîte et le nombre de chaque molécule est présenté dans le Tableau 4.3.1.1, ces paramètres ayant été choisis par rapport à l'expérience des simulations déjà réalisées sur des systèmes monophasiques dans ce domaine de l'extraction liquide/liquide¹⁶⁵.

Résultats

Tableau 4.3.1.1 Caractéristiques de la boîte de simulation A

N molécules d'eau	N molécules d'heptane	N molécules d'extractant	Taille initiale (x×z×y) / Å ³	Taille finale (x×z×y) / Å ³	Concentration (mol L ⁻¹)
12000	3000	45	64×64×270	72×72×256	0,1

Donc, les premiers choix des nombres de molécules ont été fait sur la base d'un volume équivalent eau/phase organique pour une fraction molaire d'extractant de 0,1 mol L⁻¹ qui correspond à une valeur voisine de la CAC du DMDOHEMA dans l'heptane.

Pour la simulation, la température a été fixée à 298 K. La boîte a été simulée pendant 2 ns dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT). Le temps réel par simulation est d'environ deux semaines de calculs sur le cluster local du CEA Marcoule (CERES2) en utilisant 16 cœurs à 2.7 GHz. L'état final de la boîte est présenté dans la Figure 4.3.1.1. Afin de se rendre compte de l'évolution du mélange pendant les 2 ns d'équilibration, et de montrer la démixtion des phases aqueuse et organique nous avons sélectionné quelques images de la boîte de simulation à des temps donnés (Figure 4.3.1.2).

La démixtion de phase est extrêmement rapide avec l'apparition de clusters d'eau qui au fur et à mesure du temps de simulation forment deux bandes bien distinctes donc quatre interfaces avec quasiment toutes les molécules d'extractants adsorbées à ces interfaces. Par cette méthode, trop d'interfaces sont formées ce qui conduit à une surface totale d'interface trop importante par rapport au volume de phase organique et donc un déséquilibre des potentiels chimiques en faveur de celui de l'interface. La réduction du rapport eau/huile n'a pas permis, dans un premier temps, de résoudre ce problème. Donc nous avons opté pour un état initial différent : une double interface a été préconstruite en mettant en contact une boîte d'eau et une boîte d'huile contenant l'extractant qui, lui, était réparti d'une façon aléatoire dans cette boîte « huile ». Nous avons choisi aussi d'augmenter le nombre d'extractants donc la concentration initiale d'extractant dans l'huile mais de diminuer la taille de la boîte pour ne pas augmenter de trop le temps de simulation qui est lié au nombre d'atomes dans la boîte de simulation (Tableau 4.3.1.2 et Figure 4.3.1.3 Bi). En effet, pour évaluer qu'un état représentatif de l'équilibre est bien atteint il faut estimer que les molécules ont exploré tout le volume accessible.

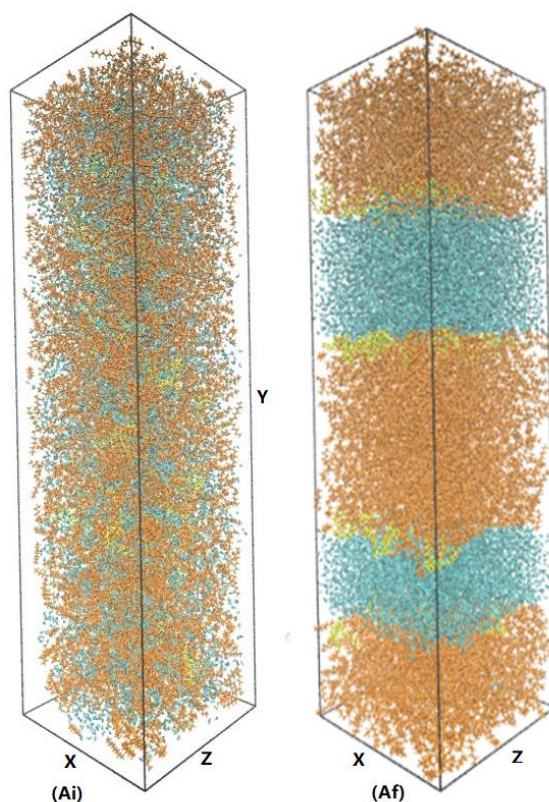


Figure 4.3.1.1 Boîte initiale (Ai) et finale après 2ns d'équilibration (Af) d'une simulation d'une interface LL dans un système eau (bleu)/heptane (orange) /DMDOHEMA (jaune) à 0.1 M dans l'huile et à partir d'un état de mélange aléatoire. Fichier / dossier

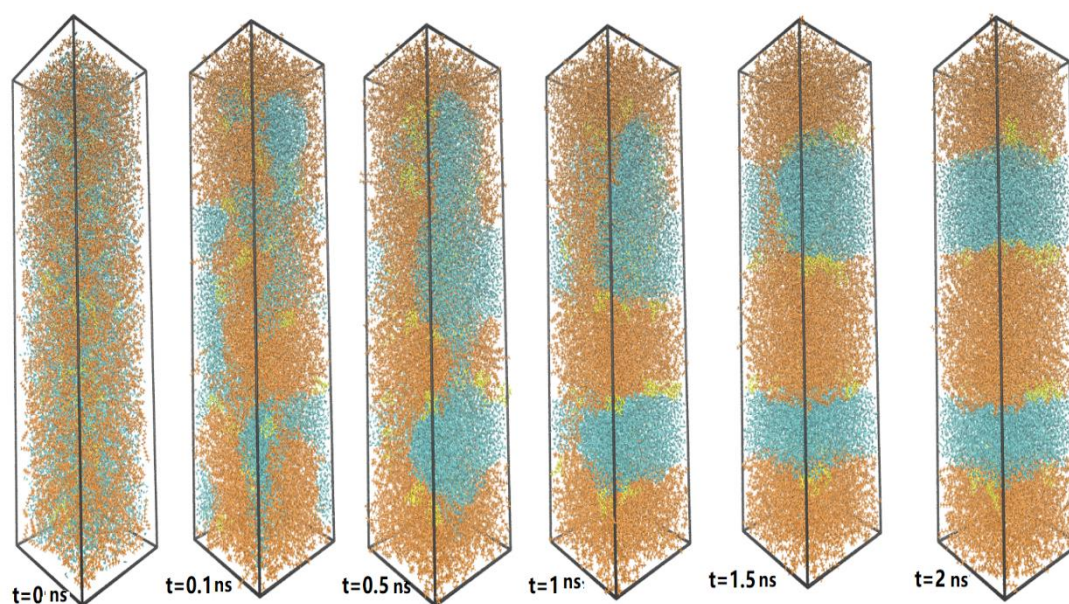


Figure 4.3.1.2 Evolution de la boîte de simulation au cours de l'équilibration (2ns de simulation) en partant d'un mélange aléatoire des molécules (l'eau en bleu, l'heptane en orange et DMDOHEMA en jaune, à 0,1 M)

Résultats

Une concentration plus élevée d'extractant fixée à 0,6 M a donc été choisie pour permettre d'observer un équilibre de concentration d'extractant entre l'interface et le volume de la boîte. Comme précédemment, les simulations ont été effectuées dans l'ensemble *NPT* à $T=298$ K et le temps d'équilibration est de 2 ns. La réduction de la taille de boîte nous a permis de réduire à une semaine le temps de simulation.

Tableau 4.3.1.2 Nouvelles caractéristiques de la boîte utilisée pour une simulation par DM d'une interface eau/heptane/DMDOHEMA à 0.6 M (Boîte B)

N molécules d'eau	N molécules d'heptane	N molécules d'extractant	Taille initiale eau + huile ($x \times z \times y$) / Å ³	Taille finale ($x \times z \times y$) / Å ³	Concentration (mol.L ⁻¹)
1500	600	65	37×37×110 + 37×37×50	47×49×147	0,6

L'état final de la boîte après équilibration est présenté dans la Figure 4.3.1.3 Bf et comme précédemment des snapshots de la boîte à différents temps au cours de cette équilibration sont présentées dans la Figure 4.3.1.4.

Tout d'abord il est intéressant d'observer la variation du volume en mode *NPT* qui permet aux molécules de varier un maximum de positions et d'orientations. Au-delà de 0,6 ns, le système a quasiment retrouvé sa répartition en deux phases et donc deux interfaces (en raison des conditions limites périodiques). L'extractant à cette concentration semble s'être distribué entre la phase organique et les interfaces. On peut observer aussi avec attention quelques molécules d'eau dispersées très ponctuellement dans la phase huile et enfin un ou deux agrégats d'extractant qui apparaissent plus imposant que dans la phase organique initiale.

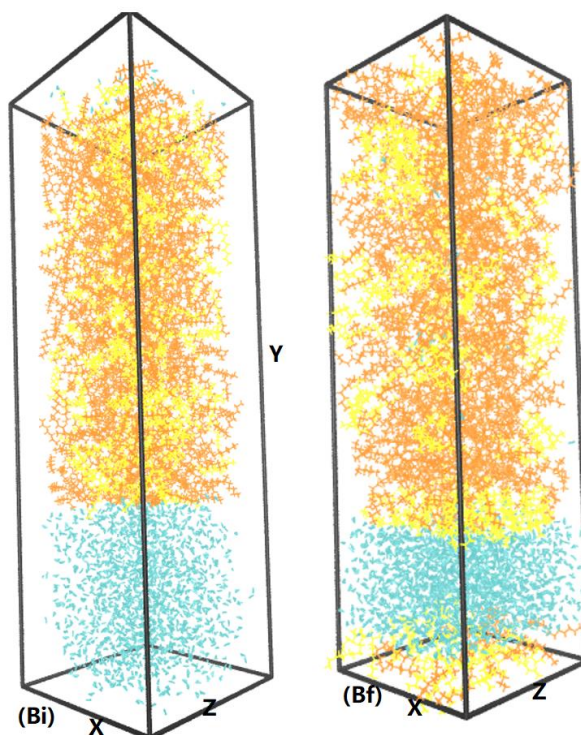


Figure 4.3.1.3 Boîte initiale (Bi) et en fin d'équilibration (Bf) d'une simulation d'une interface LL dans un système eau (bleu) / heptane (orange) /DMDOHEMA (jaune) à 0,6 M dans l'huile et à partir d'un état biphasique, la distribution d'extractant dans la phase organique initialement étant aléatoire.

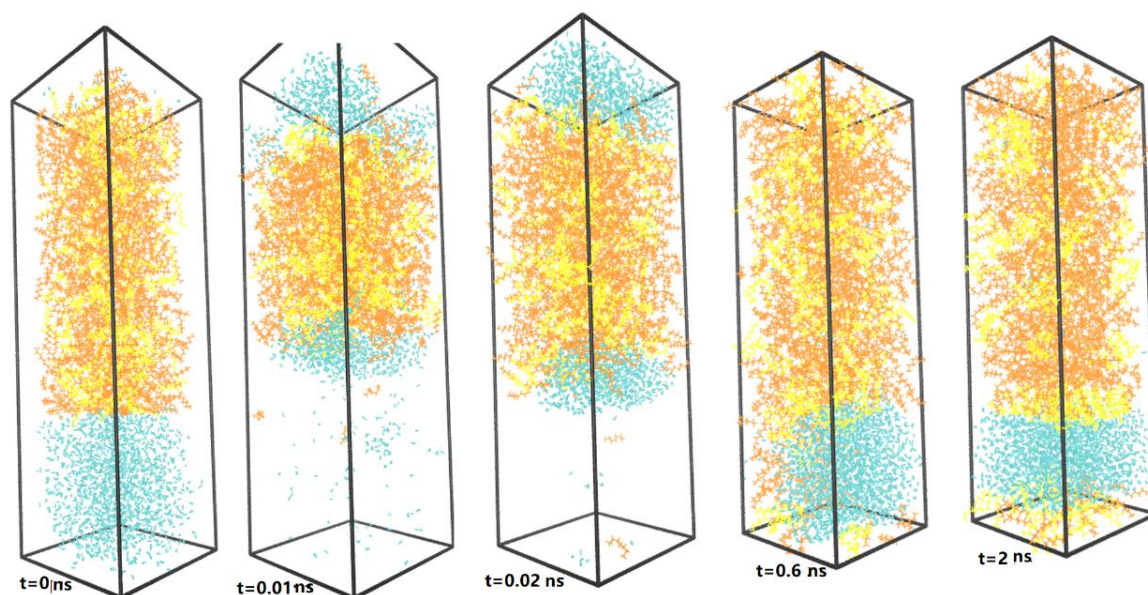


Figure 4.3.1.4 Evolution de la boîte de simulation au cours du temps prises au cours des 2 ns d'équilibration avec comme conditions initiales un mélange diphasique des molécules (l'eau en bleu, l'heptane en orange et le DMDOHEMA en jaune, à 0,6 M)

Afin d'augmenter la statistique sur le nombre de molécules d'extractants (une dizaine seulement peuvent être comptabilisés sur une surface de $2300 \text{ \AA}^2$) pour pouvoir extraire des profils de concentration entre l'interface et les volumes selon la direction Y normale aux interfaces, nous avons travaillé sur un équivalent de 4 boîtes collées ensemble (voir Annexe 2) en doublant les dimensions X et Z : $74 \times 74 \times 110 + 74 \times 74 \times 70$) et nous permettant ainsi de construire et d'équilibrer des boîtes de simulation pour des concentrations légèrement inférieures en se rapprochant de la CAC. Les nouvelles simulations ont donc pu être faites à des concentrations cibles de 0,3 M, 0,4 M et 0,5 M. Afin de rendre compte des distributions de chacune des espèces dans les boîtes de simulations en 3D, nous avons moyenné ces distributions suivant les axes X et Z par tranche de $1 \text{ \AA}$ le long de l'axe Y, sur l'ensemble des deux dernière nanosecondes et traduites en termes de concentration en fonction d'une distance en $\text{\AA}$. Lorsque l'on trace ces profils en concentration pour les deux solvants pour le système DMDOHEMA/0,3M (Figure 4.3.1.5) on observe

- i) les deux phases eau/huile créant deux interfaces bien nettes comme attendues et
- ii) un excès de concentration de l'extractant aux interfaces, attendu pour une molécule amphiphile.

Seulement la distribution de l'extractant au sein de la phase huile n'est pas réellement homogène. On observe aussi une dissymétrie de l'excès à l'interface de l'ordre de 30 à 40% sur le nombre de molécule entre les deux interfaces (Figure 4.3.1.5).

Cela peut être considéré comme le fait que l'équilibre n'est en fait pas vraiment atteint. Nous avons alors fait varier la concentration de l'extractant de 0,3 à 0,4 et 0,5 M et nous avons prolongé les temps d'équilibre des simulations de 2 à 8 ns. Cependant, les résultats n'ont semblé que très peu évoluer. En fait la cause est en partie dû à un problème de CCPTRAJ pour déterminer ces profils et de la prise en compte de la condition de périodicité sous évaluant le nombre d'extractants à l'interface eau/huile la plus à gauche car ne prenant pas en compte les molécules les plus à droite de cette même boîte.

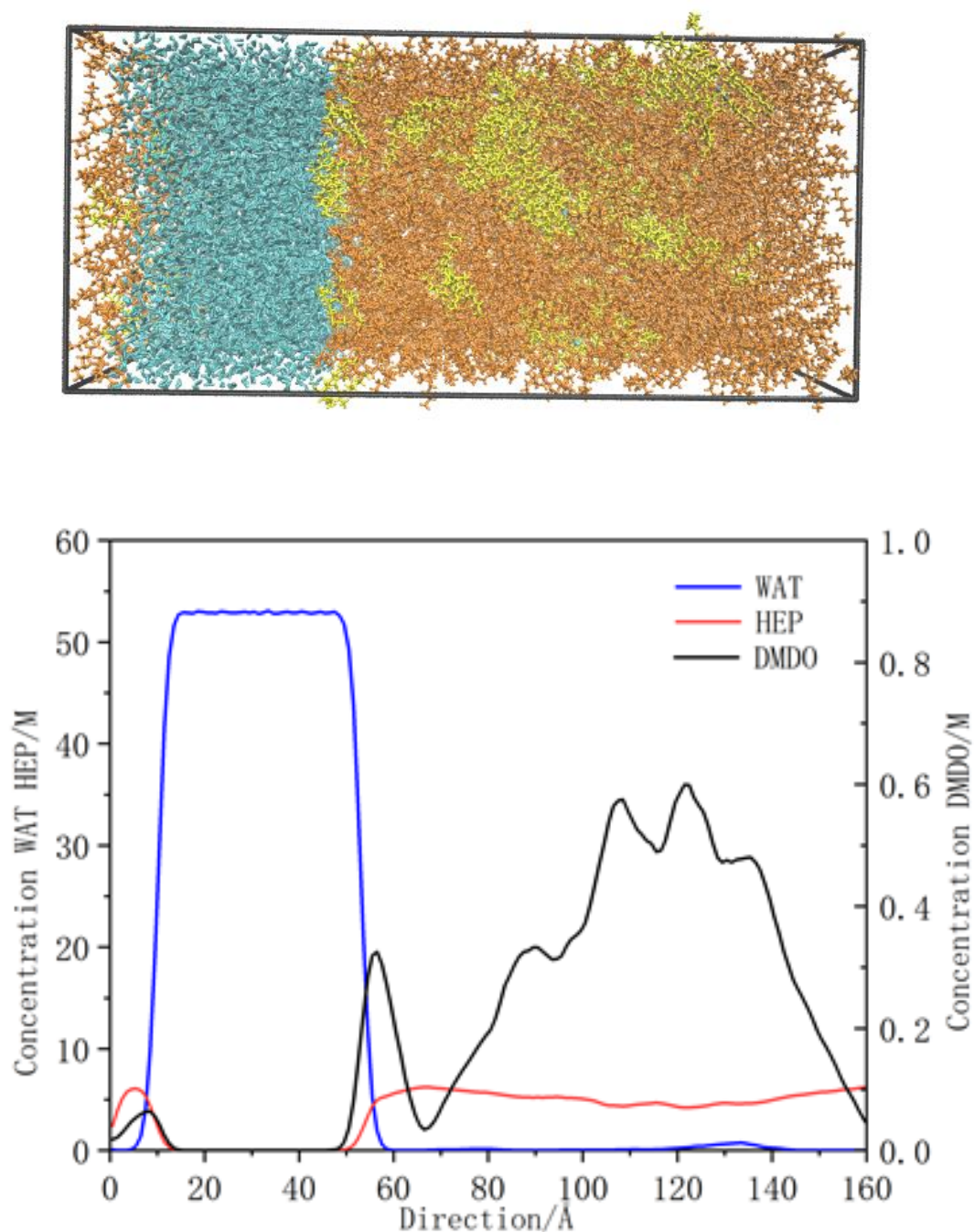


Figure 4.3.1.5 Profils en concentration de chacune des espèces moyennées suivant l'axe Y. Moyenne d'une boîte de DM à l'état final (après 2ns d'équilibration) pour le système eau/heptane/DMDOHEMA à 0,3 M.

Nous avons alors choisi de changer de nouveau la configuration initiale en disposant la phase eau entre deux volumes de phase organique, les rapports de nombre de molécules restant inchangés par rapport aux données précédentes. De nouvelles boîtes ont été simulées pendant 2

Résultats

ns, toujours dans l'ensemble isotherme-isobare (NPT) à $T=298$ K et avec les dimensions et nombre de molécules donnés dans le Tableau 4.3.1.3. Toujours comme précédemment, l'évolution des boîtes de simulation en fonction du temps est présentée Figure 4.3.1.6.

Tableau 4.3.1.3 Caractéristiques (nombre de molécules et dimensions) des boîtes de simulations utilisées pour les systèmes eau (WAT)-heptane (SOLV)-DMDOHEMA (DMDO) à différentes concentrations cibles.

	WAT	SOLV	DMDO	Dimension initiale X.Z.Y (Å ³) huile/eau/huile	Dimension finale X.Z.Y (Å ³)
Boîte A (0,3 M)	8400	2400	130	74×74×55/ 74×74×70/ 74×74×55	76×76×168
Boîte B (0,4 M)	8400	2400	200	74×74×70 / 74×74×70 / 74×74×70	77×78×170
Boîte C (0,5 M)	8400	2400	260	74×74×70 / 74×74×70 / 74×74×70	77×77×180

Une variation importante du volume est toujours observée dans les premiers temps de la simulation puis le volume se stabilise stable au-delà de 1,5 ns. Mais les résultats en termes de distribution d'extractant sur chaque interface présentaient toujours une dissymétrie qui ne s'atténuait que très légèrement si on ajoutait 2ns ou encore 2ns supplémentaire d'équilibre à 298K.

Nous avons donc finalement décidé de modifier l'ensemble thermodynamique des simulations en travaillant après les 2 premières nanosecondes en *NPT*, sur 2 ns en *NVT* (ensemble canonique) à $T=400$ K, cette élévation de température permettant d'accélérer le processus de diffusion des espèces, et ensuite un refroidissement système dans l'ensemble *NPT* à $T=298$ K avec une relaxation à nouveau sur 2ns.

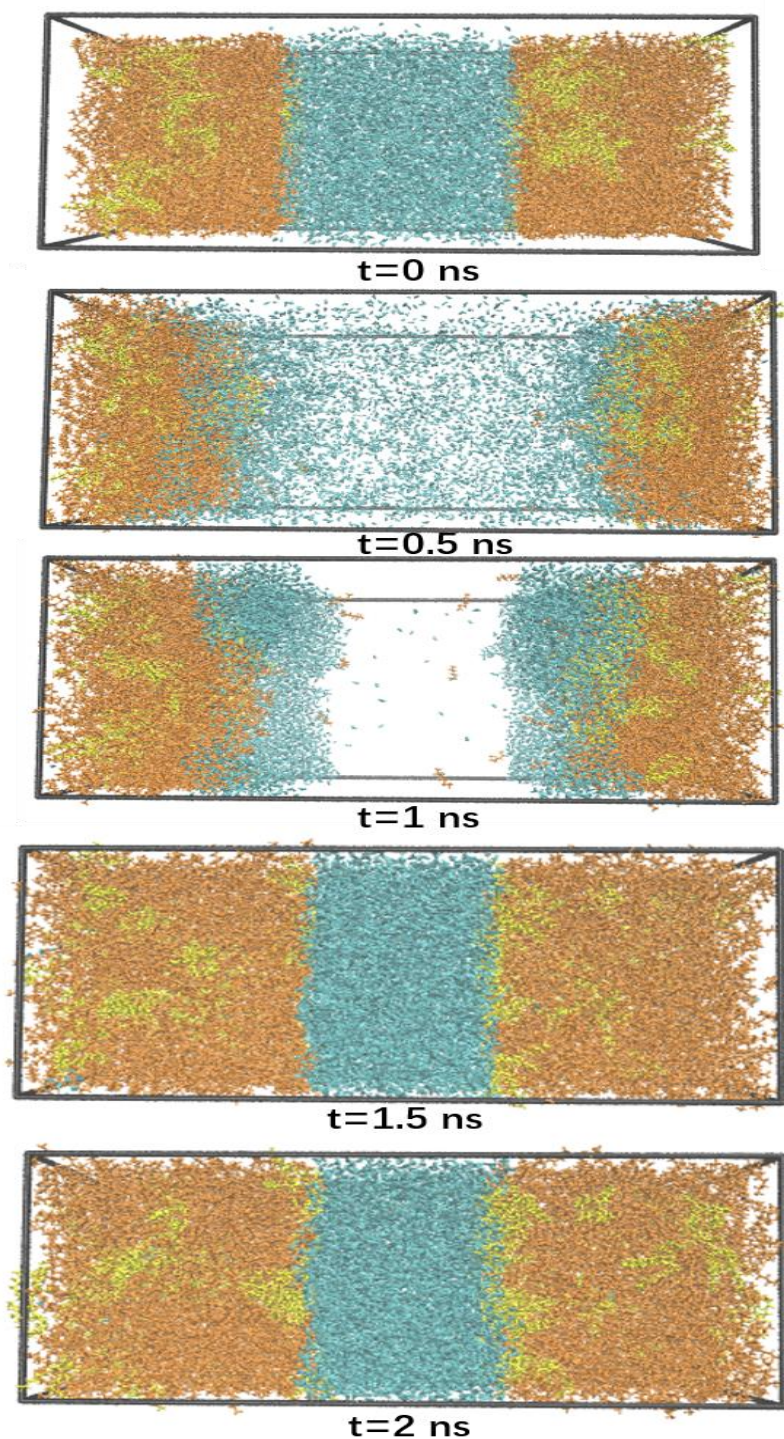
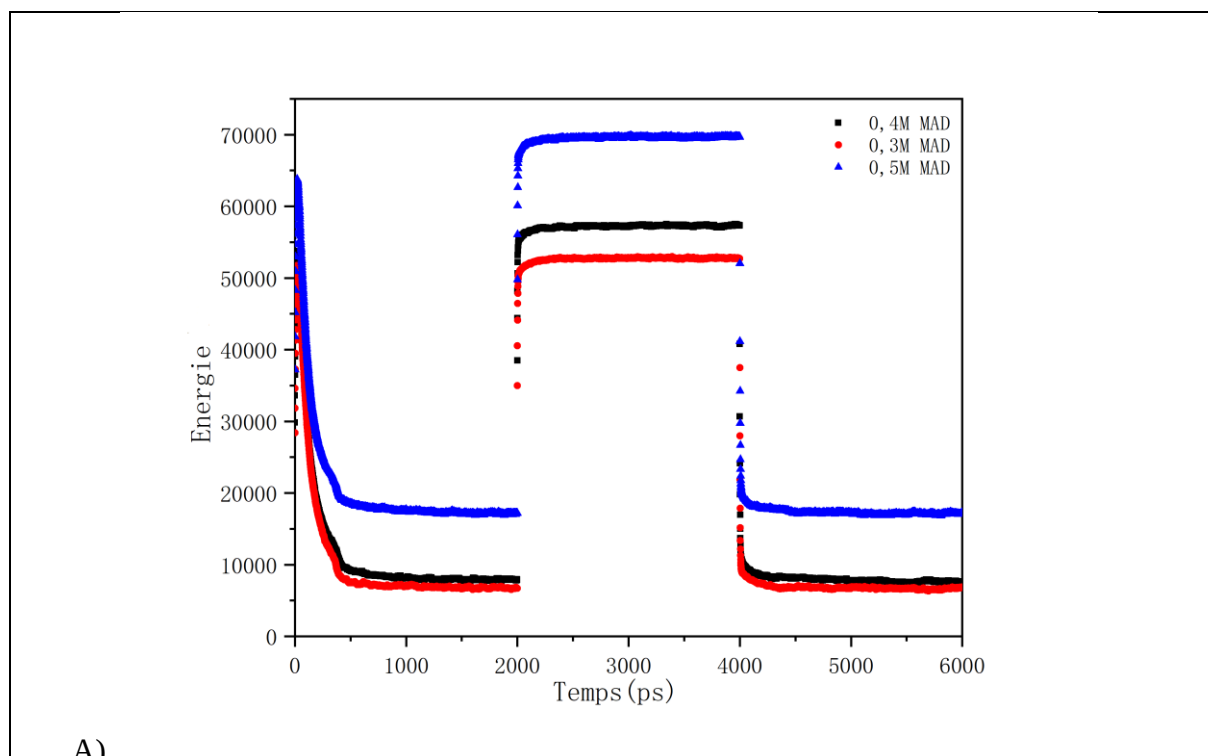


Figure 4.3.1.6 Evolution de la boîte de simulation au cours du temps prises au cours des premières 2 ns d'équilibration en NPT= 298 avec comme conditions initiales un mélange diphasique des molécules, avec la phase aqueuse centrée dans la boîte de simulation (l'eau en bleu, l'heptane en orange et le DMDOHEMA en jaune, à une concentration cible de 0,3 M) (Attention : La taille de la boîte varie beaucoup)

La figure suivante présente l'évolution de l'énergie totale sur la boîte de simulation en fonction du temps et au cours des trois étapes pour les trois systèmes. Ce graphe (Figure 4.3.1.7 A) nous montre que l'équilibre énergétique décroît très vite dans les quelques premières centaines de picosecondes dans la dernière étape. Afin de caractériser un peu plus finement le retour à un nouvel équilibre énergétique nous avons représenté non pas l'énergie totale en fonction du temps mais l'écart à une valeur arbitraire extrapolée à 6ns afin d'être plus sensible à la variation de cette énergie au temps longs (Figure 4.3.1.7 B). Pour les trois concentrations de diamide, le système semble s'être équilibré autour d'une valeur moyenne. Cela n'indique pas que l'équilibre atteint est celui de plus basse énergie. Nous avons comme indiqué auparavant fait le choix de monter la température pour améliorer la diffusion des espèces et ensuite de le relaxer, cette dernière relaxation étant maintenant beaucoup plus rapide en une première étape en moins de 50 ps et une seconde en quelques centaines de ps pour atteindre un nouvel état stationnaire à des temps inférieurs à 700 ps. Les visualisations des boîtes finales pour les trois concentrations sont présentées en Figure 4.3.1.8.



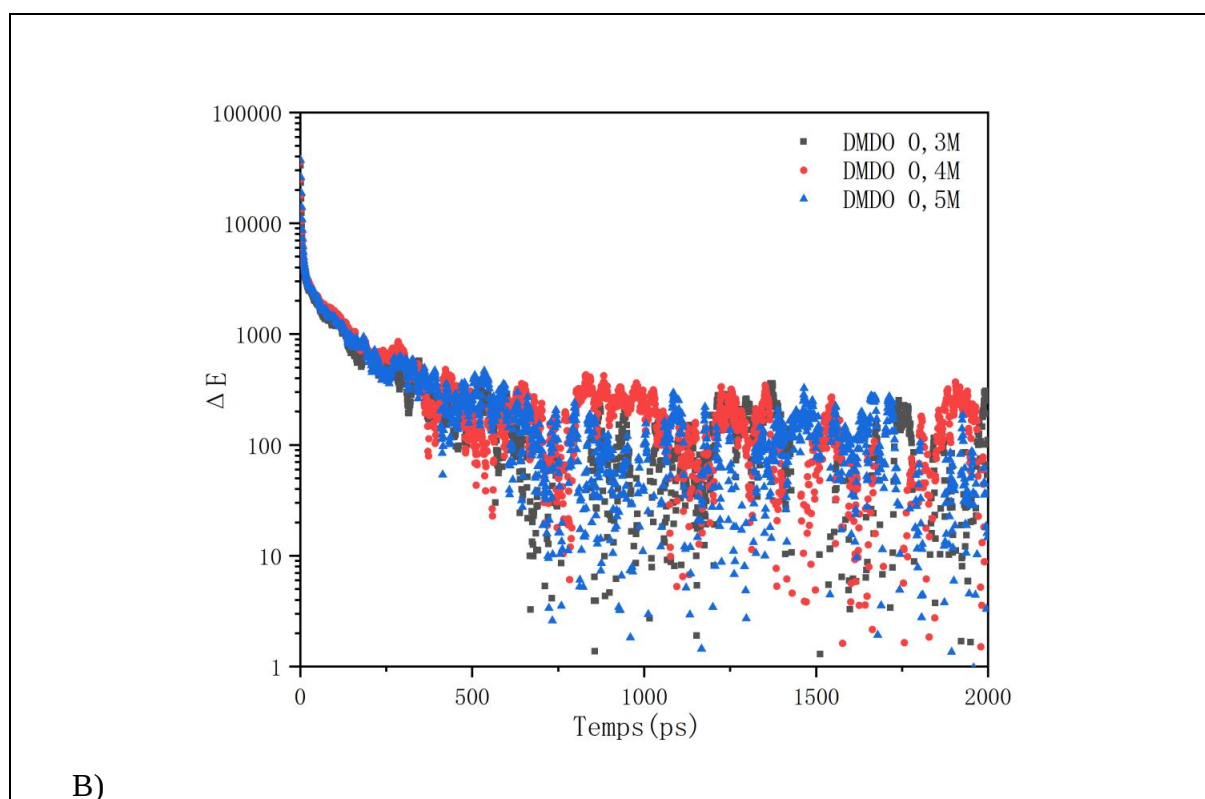


Figure 4.3.1.7 A) Evolution de l'énergie totale de la boîte de simulation en fonction du temps (en picoseconde) et au cours des trois étapes à 298K, 40K0 et retour à 298K pour les trois systèmes biphasiques heptane /DMDOHEMA / eau. B) Evolution de l'écart de l'énergie totale à une valeur extrapolée en fonction du temps (en picoseconde) et au cours de la dernière étape à 298K pour les trois systèmes biphasiques heptane /DMDOHEMA / eau.

Les profils de concentrations moyennés sur les deux dernières nanosecondes sont maintenant montrés sur la Figure 4.3.1.9 suivante avec le nombre de molécules et les dimensions initiales et finales dans le Tableau 4.3.1.4.

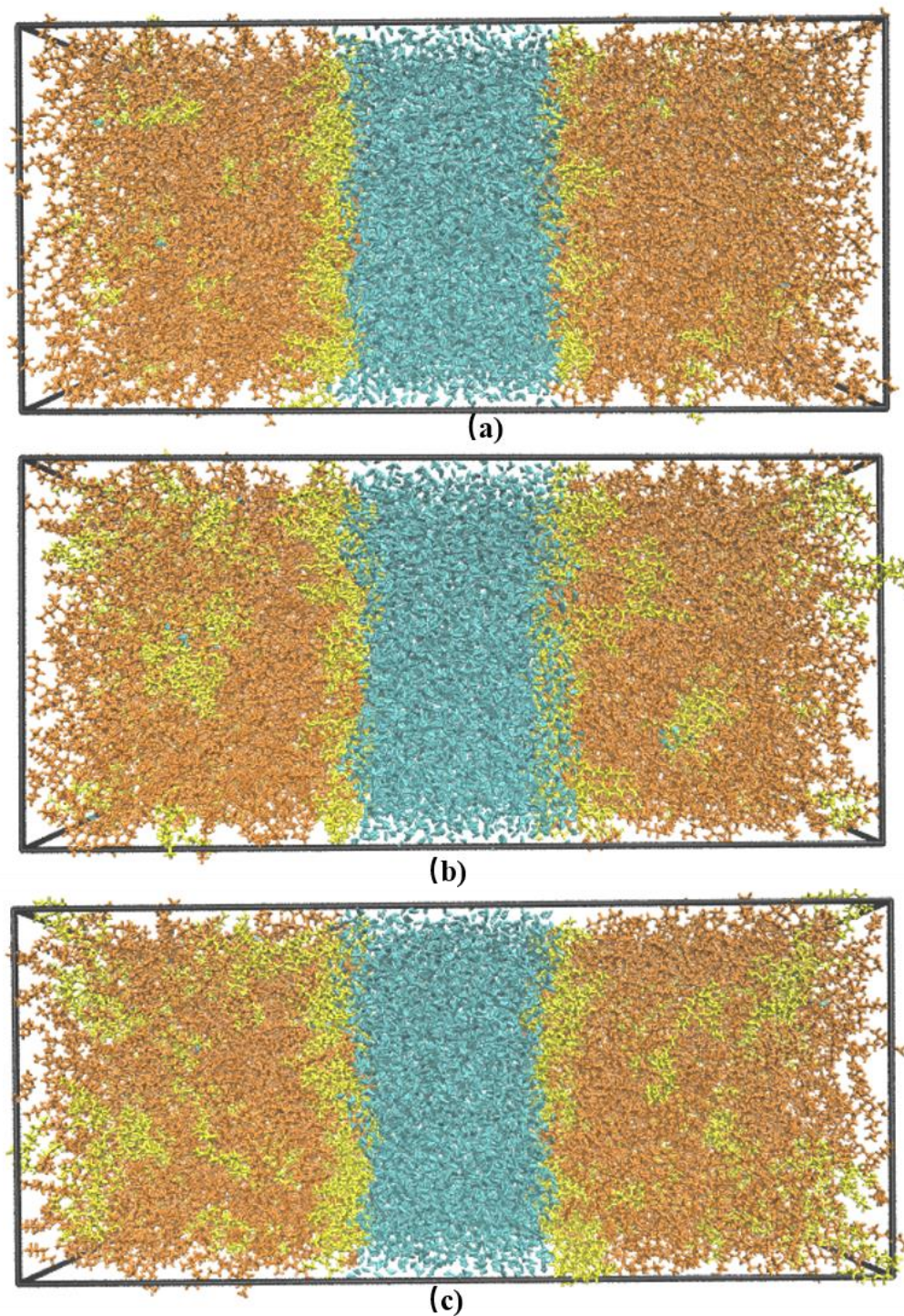


Figure 4.3.1.8 Etat des boîtes de simulation (dernière visualisation) après avoir atteint l'équilibre (NPT 2 ns, NVT 2 ns et NPT 2 ns) pour les trois concentrations en DMDOHEMA dans l'heptane à 0,3 (a), 0,4 (b), et 0,5 M (c), trois concentrations cibles.

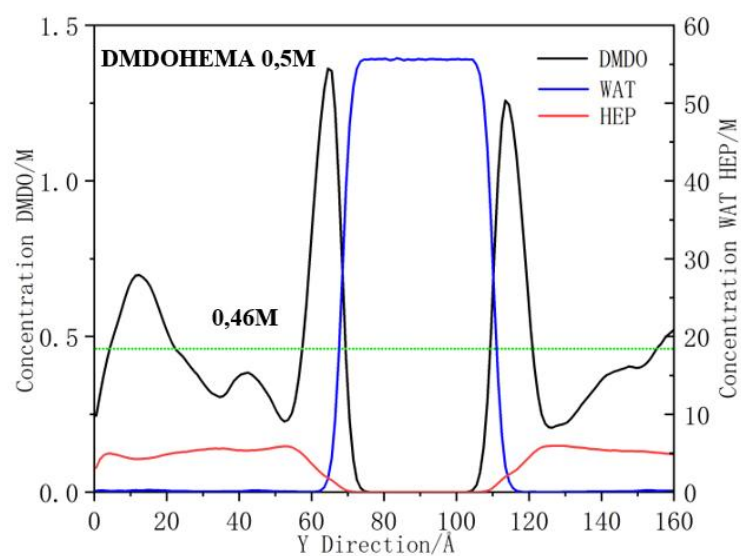
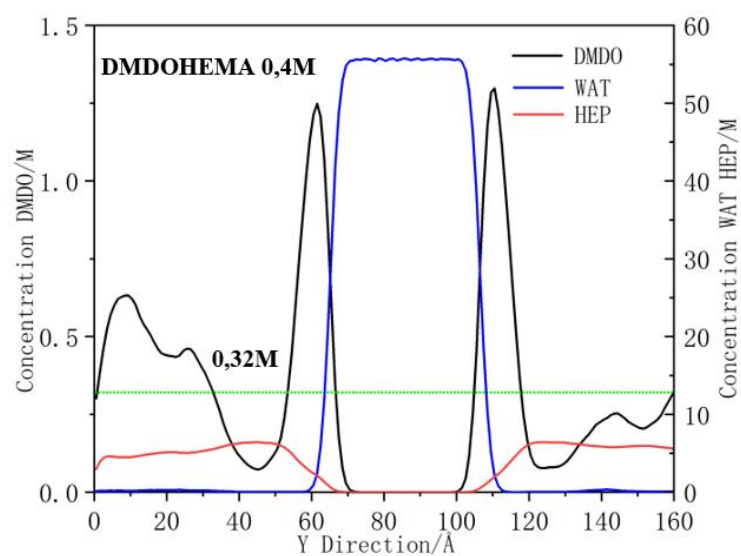
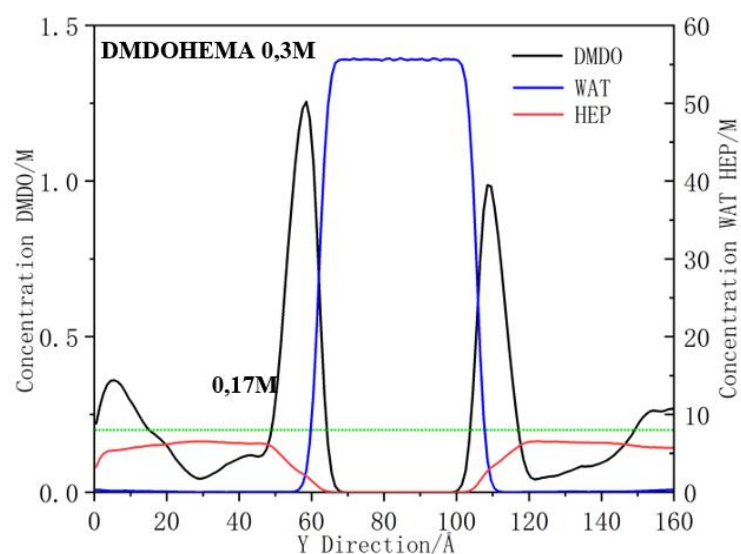


Figure 4.3.1.9 Profils de concentration suivant l'axe Y issus de la dernière étape d'équilibration (2ns en NPT à 298K d'un système eau/heptane/DMDOHEMA à 0,3, 0,4 et 0,5 M de haut en bas après un protocole NPT (T=298 K, 2 ns), NVT (T=400 K, 2 ns) et NPT (T=298 K, 2 ns) - en bleu pour l'eau, en rouge pour le solvant et en noir pour l'extractant. Le niveau en vert correspond à la concentration moyenne en extractant recalculé dans la partie volumique du solvant.

La dissymétrie de concentration interfaciale de l'extractant de part et d'autre de la phase aqueuse est bien plus faible et ceci quel que soit la concentration cible de 0,3M (a), 0,4M (b) et 0,5 M (c). L'excès est quasiment constant quel que soit la concentration initiale en extractant et seul le profil de la concentration en phase organique augmente comme il est attendu pour une molécule amphiphile au-delà de la CAC. Nous avons fait le choix de moyenniser sur les deux dernières nanosecondes afin d'avoir une statistique dans le temps plus élevée. En Annexe 3 nous montrons que la différence sur les profils et le dénombrement des différentes espèces à l'interface et dans le volume ne sont pas significativement modifiés en moyennant le système sur 1 ou 2ns.

4.3.2 Analyse des simulations d'une interface dans un système eau / heptane /DMDOHEMA

C'est donc bien sur ce dernier protocole testé (NPT=298K 2 ns, NVT=400K 2 ns et NPT=298K 2 ns) et une condition initiale d'une phase aqueuse prise en sandwich entre deux phases organiques aux seins des quelles sont distribués aléatoirement les extractants, que nous avons analysé les résultats des simulations sur trois concentrations cible en DMDOHEMA.

Les profils en concentration de chacune des espèces (les équivalents en fraction volumique étant présentés en Annexe 4 en prenant en compte les volumes moléculaires de chaque constituant) montrent, pour les trois concentrations étudiées, une adsorption des molécules extractantes à l'interface eau/huile, puis une zone adjacente côté huile appauvrie en extractant sur environ 1.5 à 2 nm d'épaisseur. Pour chacune des simulations à 0.3, 0.4M et 0.5M, la distribution en DMDOHEMA n'est pas vraiment homogène dans la partie « bulk » de la phase organique. C'est sûrement le signe d'agrégation des molécules extractantes que nous tenterons d'analyser dans la suite. Nous avons recalculé la nouvelle concentration en volume (ou bulk) en prenant en compte qu'une partie des extractants est adsorbée aux interfaces. Pour se faire

Résultats

nous avons déterminé tout d'abord le volume des trois zones eau, huile et l'interface en termes de gamme de Y suivant les critères suivants (Annexe 5). Le domaine phase aqueuse est déterminée par la zone entre Y2 et Y3 pour laquelle la densité est >0.99 . Le domaine phase organique est défini pour des valeurs comprises entre 0 et Y1 (respectivement Y4 et 170), cette dernière valeur étant celle où la concentration en huile est la plus élevée entre $50 < Y < 80$ (respectivement entre $110 < Y < 130$). Les zones de l'interface qui permettent de comptabiliser les extractants adsorbés correspondent aux zones entre Y1-Y2 et entre Y3-Y4. Si on comptabilise alors le nombre d'extractants à l'interface dont le nombre n'est pas négligeable et impacte le nombre en volume (voir tableau ci-dessous) on peut alors i) redéterminer la nouvelle concentration « bulk » du DMDOHEMA (voir Annexe 6) et ii) la surface moyenne par tête polaire d'extractant, des valeurs rassemblées dans le tableau suivant :

Tableau 4.3.2.1 Concentration de dénomination, nombre d'extractant dans la boîte de simulation, concentration dans la phase organique (sans prendre en compte les zones interfaciales, pourcentage moyen d'extractant aux interfaces et surface moyenne par molécule d'extractant aux interfaces : cas du DMDOHEMA.

Concentration de référence en DMDOHEMA	0,3 M	0,4 M	0,5 M
Nombre total de DMDOHEMA	130	200	260
Concentration DMDOHEMA recalculée dans volume organique $Y < Y1$ et $Y > Y4$	0,17 M	0,32 M	0,46 M
Nombre de DMDOHEMA aux interfaces $Y1 < Y2$ et $Y3 < Y4$	72 (42 et 30)	90 (45 et 45)	86 (45 et 41)
% moyen d'extractants à l'interface / total	55%	45%	33%
Surface moyenne par extractant ($\text{\AA}^2$)	160	133	138

La surface par tête est obtenue en divisant le nombre d'extractant dans les zones interfaciales par la somme des deux surfaces ayant vérifié qu'il n'existe en aucun cas une double couche même localement. Seule une fluctuation de la position des extractants suivant l'axe Y est observée. Ceci sera montré plus précisément dans la suite de ce travail.

On peut au premier ordre se rendre compte que le nombre d'extractant adsorbé aux deux interfaces ne dépend peu de la concentration et n'évolue que légèrement de 0.3 à 0.4 et reste

quasiment constante au-delà avec respectivement 72, 90 et 86 molécules. De même la surface moyenne par molécule décroît de 160 environ à 133 Å, une valeur très proche de celles déterminées expérimentalement pour du DMDOHEMA dans du dodécane en contact avec l'eau, estimée voisine de 130 Å² à la CAC.¹⁸⁰

Si néanmoins on se focalise sur l'interface et que l'on essaye de comparer les profils au voisinage de ces interfaces eau/huile avec des analyses de mesures de réflectivité X et neutrons réalisées quelques années plus tôt au cours des travaux de thèse d'E. Scoppola sur des systèmes similaires eau/dodécane/DMDOHEMA à des concentrations inférieures mais proche de la CAC, on peut observer sur la Figure 4.3.2.1 un profil de fraction volumique similaire, entre le graphe de gauche issu de la simulation et le profil de droite issus des expériences¹⁷⁴ et représentés sur la même échelle de longueur de part et d'autre de l'interface eau/huile et toujours en fraction volumique en ordonnée.

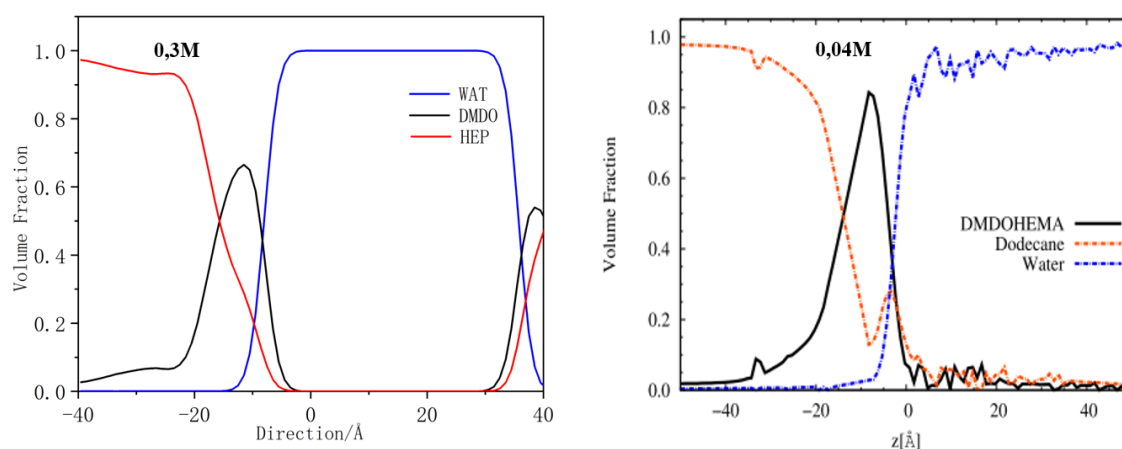


Figure 4.3.2.1 Comparaison des zooms sur la partie interfaciale des profils en fraction volumique suivant la perpendiculaire aux interfaces d'une donnée issus de la simulation par DM du DMDOHEMA à 0,3M ($> CAC$) dans l'heptane en contact avec de l'eau (figure de gauche), et issus des travaux expérimentaux d'E. Scoppola⁷ sur le DMDOHEMA dans du dodécane en contact avec de l'eau à une concentrations de 0,04 M (légèrement inférieure à la CAC).

La similarité réside i) dans l'excès de concentration en extractants à l'interface avec une fraction volumique (pour la comparaison) voisine de 0,35-0,4 à mi-hauteur très supérieur à celle en volume, ii) dans le fait que ces extractants sont plus solvatés par l'huile que par l'eau étant eux-mêmes plutôt lipophiles et enfin iii) dans l'épaisseur de interface de l'ordre du nanomètre

(toujours à mi-hauteur) dans les deux cas qui finalement correspond à une monocouche en moyenne en considérant la chaîne aliphatique centrale relativement orientée vers le volume de phase organique. Si on trace pour chacun des profils la concentration moyenne en extractants non pas estimé de 0.3, 0.4 et 0.5M ni même celles que l'on pourrait calculer exactement à partir des volumes de la phase organique à l'équilibre et qui correspondrait alors à 0.28, 0.4 et 0.49M mais les concentrations en extractant qui sont vraiment dans la partie organique mais sans prendre en compte les extractants adsorbés aux interfaces et correspondent à 0.17, 0.32 et 0.46M respectivement pour les trois systèmes alors nous pouvons alors observer à partir des simulations une zone de déplétion en extractant juste au-delà des interfaces car deux à trois moins concentré que le reste du volume organique. Cette observation sera rediscutée plus tard dans l'étude.

Nous allons maintenant tenter de déterminer l'orientation de l'extractant à l'interface et plus particulièrement de la fonction polaire.

4.3.3 Détermination de l'orientation moyenne de la malonamide à l'interface eau/huile

Une observable importante à évaluer pour comparer les simulations de dynamique moléculaire et les résultats d'optique non-linéaire est l'orientation moyenne des molécules à l'interface (confère les équations 36-38). Le DMDOHEMA étant amphiphile et tensioactif à l'interface eau/huile on peut s'attendre à une orientation préférentielle normale à la surface eau/huile. Cependant, la molécule comporte des chaînes aliphatiques flexibles et deux fonctions diamides qui peuvent être sous la forme *gauche* ou *trans* par rapport au carbone central C4 voir annexe 7)¹⁸¹. Néanmoins, la rotation pour passer de *gauche* à *trans* a une énergie élevée due à la gêne stérique de la chaîne alkyle comportant l'oxygène et qu'une molécule et donc si la molécule est construite sous forme *gauche* ou *trans* elle le restera au cours de la simulation. La forme *gauche* étant la plus « amphiphile » et celle ayant une configuration énergétique la plus basse pour une complexation, nous avons choisi cette forme isomérique dans toute l'étude, un choix pouvant être discuté. Nous avons ainsi défini un vecteur caractérisant une orientation de la tête diamide de la molécule DMDOHEMA par trois atomes de la tête polaire du DMDOHEMA (Figure

4.3.3.1) : deux atomes d'oxygène des fonctions amide (O3 et O6) et l'atome carbone (C4) qui se situe au milieu des deux fonctions amides (voir Figure 4.3.3.1). Pour une orientation donnée de la tête polaire, ce vecteur fait un angle ϕ avec la direction normale Y. $\phi=90^\circ$ caractérisera donc soit une molécule qui au cours de sa trajectoire prendra soit toutes les orientations entre 0 et 180° avec le même temps caractéristique ou ne prendra que deux orientations diamétralement opposées ou encore sera toujours orientée parallèlement à l'interface au cours du temps. Pour chaque molécule nous avons calculé donc son angle moyen au cours de sa trajectoire pendant les deux dernières nanosecondes (dans l'ensemble *NPT* à $T=298$ K) ainsi qu'un écart type de cette distribution au cours du temps.

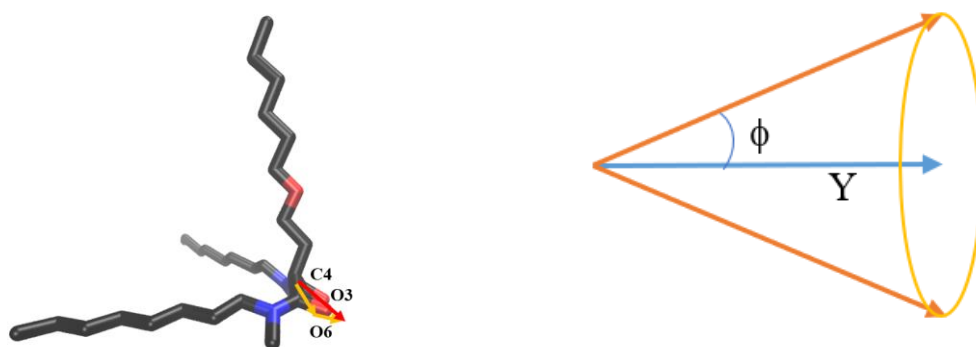


Figure 4.3.3.1 Le vecteur (orange) défini par trois atomes (O3, O6 et C4) et caractérisant l'orientation de la fonction polaire du DMDOHEMA qui par symétrie autour de la direction normale Y définit un cône avec un angle d'ouverture ϕ . Pour l'illustration les atomes de carbone sont représentés en cyan, les atomes d'hydrogène en blanc, les atomes d'oxygène en rouge et les atomes d'azote en bleu.

Avec l'aide d'un programme développé sous Python, nous avons retracé cette angle moyen (l'angle ϕ) pour chaque molécule d'extractant et positionné sa valeur sur le graphe (Figure 4.3.3.2) à sa position Y finale. Nous aurions pu prendre en compte sa position Y moyenne mais dans ce cas les molécules dont la trajectoire passait d'un côté à l'autre (avec les conditions aux limites) leur position moyenne se retrouvait alors dans la phase aqueuse. À ces valeurs est superposé le profil de concentration de l'extractant afin de repérer les zones interfaciales de celle en volume et des zones pauvres en extractants. L'exemple de la figure est donné pour la concentration cible en DMDOHEMA de 0,4M.

Dans la partie huile, l'angle d'ouverture moyen ϕ se distribue entre 0 et 180° mais plutôt recentrés autour de 90° , signifiant qu'il n'y a pas d'orientation préférentielle de l'extractant et

que cette distribution est assez représentative d'une dispersion des extractants en volume.

Par contre au niveau des interfaces on trouve une distribution moyenne de l'orientation beaucoup plus resserrée autour de deux valeurs « miroir », 50° et 130° ($=180-50$) du fait de la brisure de la symétrie et de l'orientation vis-à-vis de la phase aqueuse à droite ou à gauche suivant la position en Y.

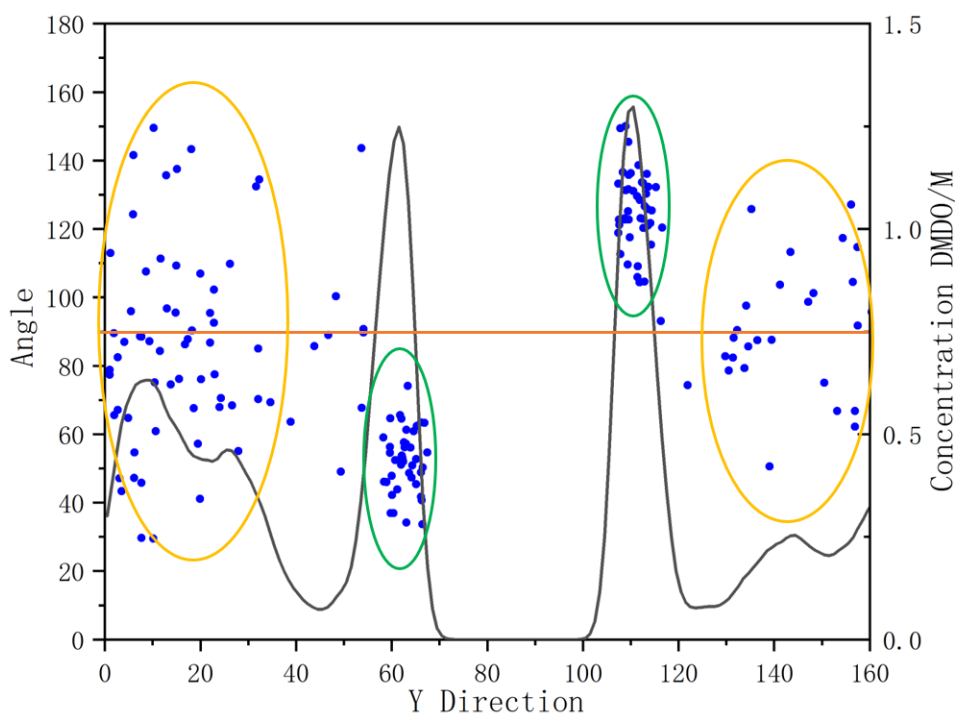


Figure 4.3.3.2 Distribution de l'orientation (angle ϕ - Ordonnée de gauche) de chaque molécule de DMDOHEMA (0,4 M) suivant la direction Y. Concentration de DMDOHEMA (Ordonnée de droite) suivant l'axe Y. Chaque point correspond à la moyenne des angles d'un extractant au cours des 2 dernières ns et que l'on associe à sa position dans la dernière picoseconde (pour éviter d'avoir des positions moyennées d'extractant dans la phase aqueuse) (L'orientation moyenne ramenée à la position moyenne de l'extractant est présentée en Annexe 8).

Il est important de souligner que la définition de l'orientation du vecteur ne permet pas de déterminer une valeur proche de 0 quand les deux fonctions carboxyliques sont orientées au mieux le long de la normale à l'interface, d'une parce qu'elles ne sont pas dans les mêmes plans ($C-C=O$) mais aussi parce que le carbone C4 est décalé par rapport aux carbones des carbonyles. En fait, 45° et 135° correspondent à la moyenne d'une fluctuation d'orientation entre perpendiculaire et planaire pour l'orientation des molécules par rapport à la direction Y. Si l'on suit dans

le temps les évolutions des valeurs moyennées de $\phi (\pm \sigma)$ sur toutes les molécules, respectivement à l'interface et en volume ainsi que les écarts quadratiques (σ) correspondant (Figure 4.3.3.3), on peut remarquer que l'on converge vers une valeur constante dans les deux cas avant d'atteindre les 2ns mais que les largeurs des distributions continuent de décroître lentement signe peut-être que les équilibres entre volume et interfaces ne sont pas encore atteints.

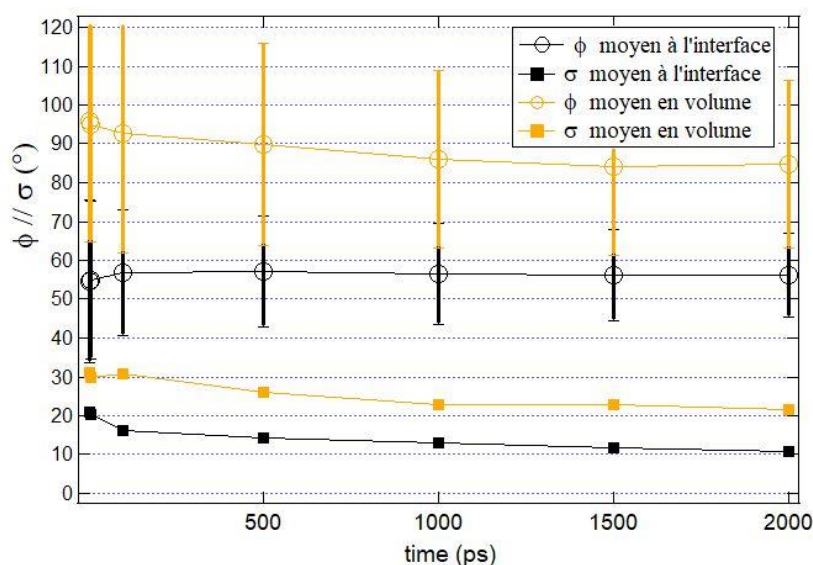


Figure 4.3.3.3 Evolution au cours des 2 dernières nanosecondes de la valeur moyenne de l'orientation de la tête polaire de l'extractant sur l'une des interfaces (noir) et en volume (orange) ainsi que les écarts quadratiques correspondants pour le système DMDOHEMA (0,4 M).

Les valeurs finales pour les 3 concentrations de DMDOHEMA sont rassemblées dans le tableau suivant et ne présentent que peu de variations relatives :

	Concentration référence (M)	Angle moyen Phase organique (°)	Angle moyen Interface (°)
DMDOHEMA	0,3	86±14	54±10
	0,4	87±15	55±10
	0,5	91±12	53±10

Comme nous l'avons expliqué un peu avant, un angle moyen de 90° en volume est assez logique. Par contre à l'interface l'angle moyen est supérieur à 45° peut-être à cause du fait que si la tête diamide est parfaitement orienté suivant l'axe Y le vecteur choisi a déjà un angle de

10 °, une valeur qui s'additionne à la moyenne.

Une autre façon de caractériser une orientation très marquée des extractants à l'interface est de prendre en compte aussi sur ce type de graphe la moyenne en position du carbone C4 et de constater que ce carbone est en fait très proche de la phase aqueuse ce qui induit un positionnement de la longue chaîne alkyl plutôt orienté vers l'huile (voir Annexe 8.1). Enfin, une dernière façon plus physique de caractériser l'alignement et l'orientation est de déterminer les valeurs des polymères de Legendre d'ordre 1 et 2 comme définis et discutés en Annexe 9 comme des paramètres d'ordre.

4.3.4 Propriétés d'agrégation de l'extractant dans la simulation

De nombreuses études expérimentales ont été réalisées pour comprendre l'agrégation des extractants par l'étude des équilibres thermodynamiques^{14, 182, 183}. Des méthodes expérimentales couplées ou plutôt analysées en cohérence telles que la diffusion du rayonnement aux petits angles qui permet d'estimer la taille et la forme et la stœchiométrie possible des agrégats supramoléculaires en phase organique⁵⁵, la spectrométrie d'absorption des rayons X qui permet de quantifier les associations locales ion-ligands⁷ et l'osmomètre qui permet au travers d'hypothèse sur les équilibres d'association ion-ligands d'estimer les variations de tension de vapeur du solvant en fonction de la concentration de ligands⁹⁸ légitiment l'établissement de courbes de spéciations supramoléculaires des ligands. Ces courbes comme montrées sur la Figure 4.3.4.1 (Thèse de Y. Méridiano⁶³, Figure IV.7) présentent les variations de concentration en monomères, dimères et autres multimères dans la phase organique à partir d'un équilibre phase aqueuse/phase huile d'un système diphasique. Ces spéciations sont, en général, établies à des concentrations au-delà de la CAC et sont basées sur des équilibres préférentiels ou majoritaires qui ne prennent en compte que des nombres d'agrégation mais en nombre restreint et bien définis pour minimiser le nombre de paramètres (1, 4 et 10 dans l'exemple présenté Figure 4.3.4.1). Les simulations par dynamique moléculaire sur des boîtes de la phase organique avec une composition en extractant et eau (issus de l'expérience) et reportées dans la littérature^{165, 184} présentent à l'équilibre des distributions avec une polydispersité en nombre d'agrégation beaucoup

plus importante prenant en compte des dimères, trimères, quatrièmes et plus (des exemples sont donnés Figure 4.3.4.2.) et donc relativement difficilement comparable avec les distributions déduites des données expérimentales¹⁸⁵.

Dans notre étude de simulation, en plus de tenter de simuler les interfaces phase aqueuse / phase organique comprenant des extractants, nous avons voulu nous assurer que les équilibres surface / volume sur la spéciation moléculaire sont conformes à ceux estimés à partir des données expérimentales.

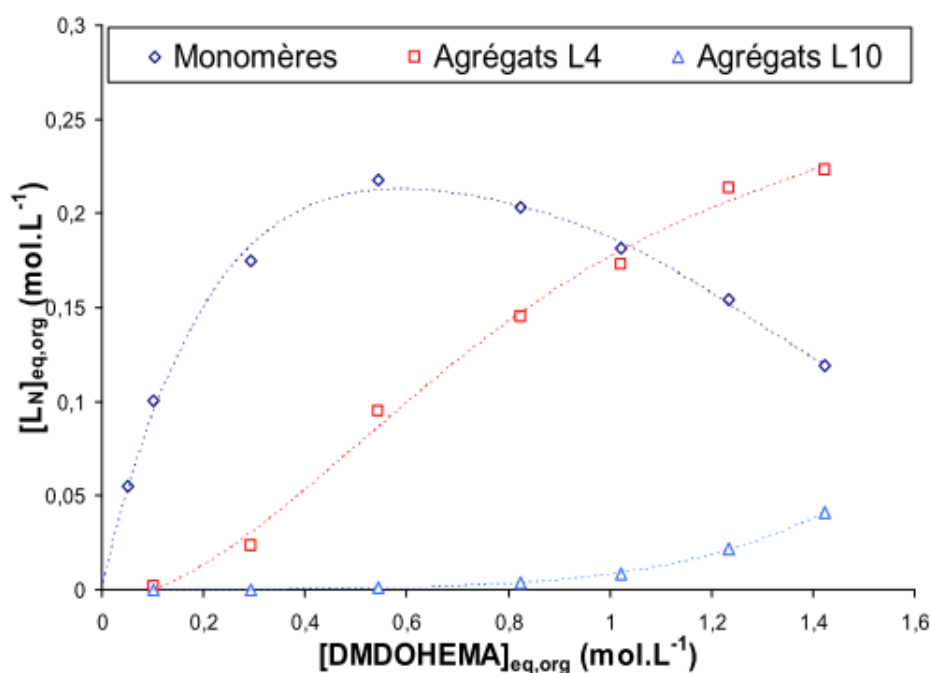


Figure 4.3.4.1 Variations de concentration en monomères, quatrièmes et décimères de DMDOHEMA dans la phase organique à partir d'un équilibre phase aqueuse (eau + LiNO₃ mol/L) - heptane déterminées à partir de mesures de VPO et de DNPA (ou SAXS) – graphe extrait de la référence ⁶³

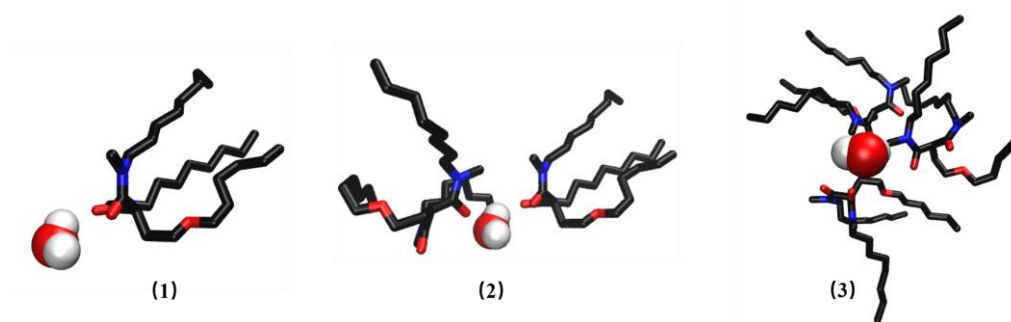


Figure 4.3.4.2 Agrégation de DMDOHEMA ((1) monomère, (2) dimère et (3) trimère)

Afin de déterminer les distributions des agrégats et le pourcentage des extractants impliqués dans chacun d'entre eux, nous avons tout d'abord avec l'aide du logiciel Visual Molecular Dynamics (VMD), tracé la fonction de distribution radiale (RDF) C4 – C4, C4 étant l'atome de carbone situé entre les deux fonctions amides de l'extractant DMDOHEMA. Cette RDF représente la probabilité de trouver un atome C4 dans une enveloppe d'épaisseur dr , à une distance r d'un autre atome C4. Cette probabilité étant nulle en dessous d'une certaine distance dû à l'encombrement stérique et 1 à l'infini (Figure 4.3.4.3). L'intégrale de cette fonction en fonction de r donne le nombre moyen de C4 et donc le nombre moyen de molécules (chacune ne comportant qu'un seul C4) dans une sphère de rayon r .

Nous pouvons observer que la RDF comporte deux maximas autour de 6,5 Å et 8,3 Å puis décroît rapidement vers 1 à plus grande distance. Ces résultats sont comparables avec les résultats de la référence^{165, 184, 186} sur des systèmes quasi-similaires mais en volume de phase organique seulement. La présence des deux maximas peut s'expliquer soit par la présence d'agrégats ayant deux ligands en première sphère et d'autres un peu plus éloignés en deuxième sphère en raison de l'encombrement stérique des chaînes aliphatiques latérales des deux premiers. Enfin la diminution de l'intensité avec l'augmentation de la concentration peut se justifier par la diminution de la population des dimères et trimères (de 30 à 25%) du fait de l'augmentation des très gros agrégats (qui sont en très petit nombre).

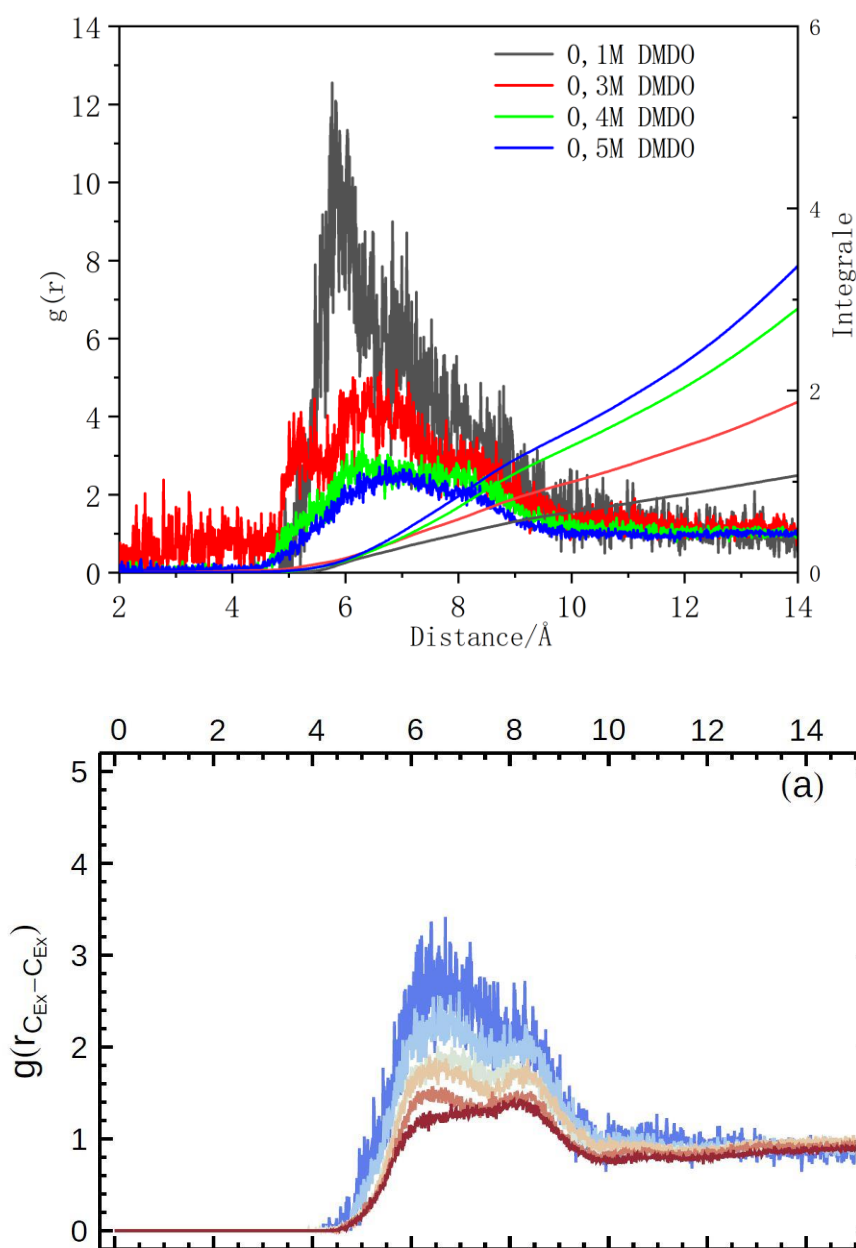


Figure 4.3.4.3 (Haut) Fonctions de distribution radiale C4 – C4 et nombre de coordination correspondant calculés pour une concentration de 0.1, 0.3, 0.4 et 0.5M en DMDOHEMA dans la phase organique (seules les positions $Y < Y1$ et $Y > Y4$ ont été prises en compte pour le calcul). (Bas) RDFs extraite de la référence¹⁸⁴ entre les atomes de carbone centraux sur le DMDOHEMA sur une simulation d'une phase organique de 0,05 à 0,5 M de diamide dans l'heptane (du bleu au rouge).

Une autre interprétation est d'avoir des dimères avec une ou deux molécules d'eau entre les têtes polaires des diamides. Le rapport molaire eau/extractant toujours dans la zone organique hors interface donne les valeurs réelles suivantes, 0.31, 0.43 et 0.53 pour les systèmes à 0.3, 0.4 et 0.5M respectivement, concentrations qui une fois corrigées du bon nombre d'extractant et

des bons volumes associés sont de 0.17, 0.32 et 0.46M (toutes ces valeurs sont rappelées dans un seul tableau en Tableau 4.3.2.1). Nous avons vérifié que des gouttes d'eau piégées n'existaient pas dans les boîtes (voir Figure 4.3.4.4).

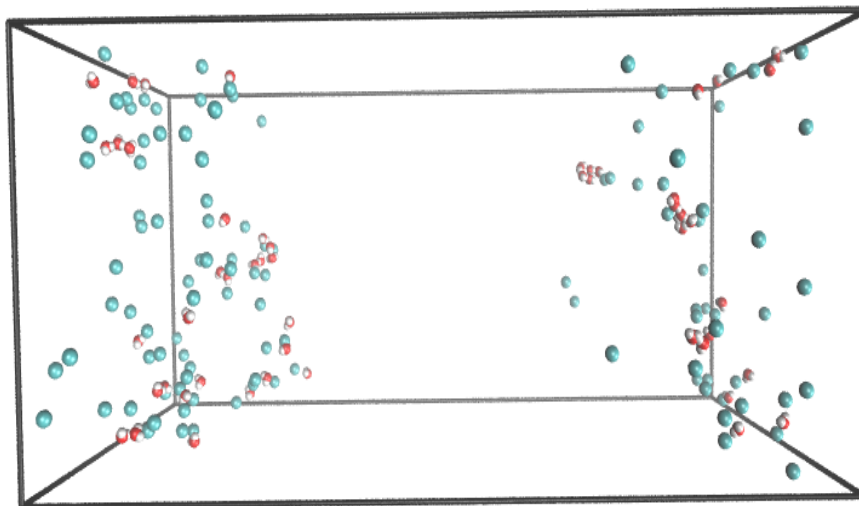


Figure 4.3.4.4 Représentation des atomes C4 (cyan) et des molécules d'eau (rouge et blanc) dans la phase organique pour la concentration en DMDOHEMA de 0,4 M (snapshot 1ps pris dans les 2 dernière ns)

Ces valeurs de rapport molaire eau/extractant sont un peu plus élevées que celles déterminées expérimentalement de l'ordre de 0.3 dans des gammes de concentration du même ordre. Si on revient aux fonction de corrélation $g(r)$, il a été montré que la présence d'un soluté, d'une molécule d'eau ou d'une paire d'ions entre les parties polaires des extractants de type diamide, ne modifie en rien la position des pics de la fonction mais plutôt leur intensité relative liée à la spéciation des dimères, trimères ou tétramères¹⁸⁴, ce que l'on observe sur les fonctions de corrélation radiale.

Maintenant, si on considère que la probabilité est maximale entre 5 et 10 Å, l'intégrale jusqu'à cette borne supérieure qui donne une moyenne du nombre de molécules dans cette sphère bornée est de l'ordre de 2. Cette valeur donne une indication d'un nombre préférentiel de dimères. Seulement ce résultat obtenu par VMD est souvent critiqué. La distribution des différents types d'agrégats dans le système a donc été déterminée autrement en utilisant une nouvelle procédure développée par Marin Vatin (doctorant de l'équipe de modélisation) qui a développé un code en Python en utilisant le Package MDAnalysis¹⁸⁷ et basé sur la théorie des

graphes. Dans la mesure où la RDF montre que la distance de 10 Å correspond à la distance maximale en dessous de laquelle on a la plus forte probabilité de trouver un second extractant associé, cette distance sera notre longueur de coupure dans l'analyse. Dans cet algorithme, nous avons comme auparavant choisi l'atome C4 du DMDOHEMA comme référence et calculé le nombre de C4 se trouvant autour à une distance inférieure ou égale à 10 Å. Les résultats présentés sont établis à partir des valeurs moyennes calculées sur les deux dernières nanosecondes de la simulation pour chacune des concentrations en DMDOHEMA et sont rassemblés dans le Tableau 4.3.4.1. De plus, seules les positions correspondant à $Y < Y1$ et $Y > Y4$ (les valeurs de Yi étant listé en Annexe 5 ont été prises en compte pour le calcul afin de ne pas considérer les extractants aux interfaces. La figure ci-dessous est une représentation à un instant donné des agrégats et de leurs connectivités existant dans la phase organique (toujours sans prendre en compte les interfaces), chaque point rouge labélisé avec un numéro représentant un extractant impliqué dans un agrégat de 2, 3 et plus d'extractants.

Il est alors possible de comptabiliser le nombre moyen par snapshot (de 1 ps) de monomères et multimères sur les deux dernières nanosecondes et de comparer les pourcentages de chacun d'entre eux en fonction de la concentration (réelle dans la phase organique) et de comptabiliser la fraction d'extractant dans chacun des agrégats de type monomère, dimères, trimères et ainsi de suite. Ces pourcentages sont alors présentés dans le tableau 4.3.3.1 suivant :

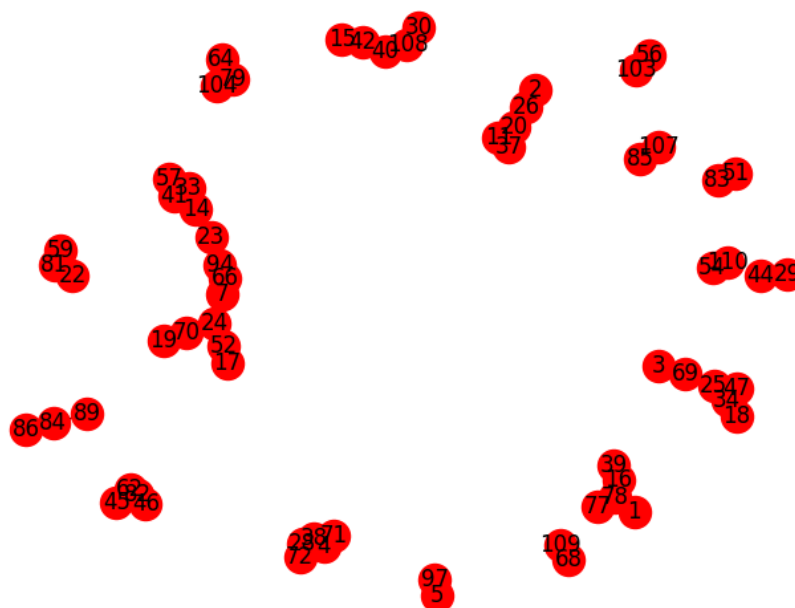


Figure 4.3.4.5 Représentation à un temps t (sur 1 ps) de la connectivité au sein d'agrégats multimères en ne présentant que la position des carbones C4 associé à un autre C4 dans un rayon maximal de 10 Å dans la boîte de simulation du système DMDOHEMA dans l'heptane en contact avec de l'eau.

Tableau 4.3.3.2 Spéciation supramoléculaire pour les systèmes simulés DMDOHEMA/heptane en contact avec de l'eau. Les pourcentages correspondent à la fraction d'extractant de la phase organique dans un monomère ou un multimère sur un total de 58, 110 et 174 pour respectivement les systèmes à 0,3, 0,4 et 0,5 M d'extractant DMDOHEMA.

	Concen- tration dans la phase or- ganique	Monomère	Dimère	Trimère	Tétra- mère	Penta- mère	>5
Nombre d'agrégation		1	2	3	4	5	6-13
DMDOHEMA, 0.3,0.4 et 0.5M	0,19 M	38%	21%	10%	7%	3%	21%
	0,34 M	25%	15%	11%	11%	5%	33%
	0,48M	25%	14%	10%	11%	9%	31%

Dans la distribution des agrégats présentée sur le tableau ci-dessus, on retrouve un pourcentage de diamides formant des monomères $\geq 25\%$, ce qui est bien supérieur à ce qu'ont déterminé A. Paquet ou M. Bley dans leur travaux de thèse^{165, 184} toujours sur DMDOHEMA dans l'heptane. Le pourcentage de diamides impliqués dans les dimères, trimères et quadrimères sont aussi inférieures d'en facteur 2 et enfin le pourcentage impliqué dans les plus gros se retrouve supérieur aux résultats de A. Paquet, mais du même grand ordre de ceux de M. Bley. C'est peut-être de nouveau le signe que nous ne sommes pas encore totalement à l'équilibre et qu'un temps d'équilibration est encore nécessaire pour que des dimères et trimères puissent se former en collectant des monomères présents en solution. Il faut cependant noter que la façon de compter les agrégats ici est bien différente de celle présentées dans la thèse d'A. Paquet et dans l'étude comparative de M. Bley, il n'y a pas d'eau dans la phase organique. Toutefois, ces résultats concordent sur le fait que la distribution du nombre d'agrégation est très polydispersé avec une large variété d'espèces présente en phase organique, du dimère jusqu'à des agrégats contenant une dizaine de diamides.

Afin de pouvoir comparer avec les études de Y. Méridiano^{63, 188}, on peut, si on écarte les monomères et les gros agrégats (>5), estimer à partir du Tableau 4.3.4.1 un nombre d'agrégation moyen (N_{ag}) de 3 (L3) pour une solution de $0,4 \text{ mol L}^{-1}$ alors qu'il était environ 4 (L4) à partir de mesures d'osmométrie et de diffusion X aux petits angles et par contre un rapport molaire entre monomère et agrégats L3 proche de 2, ce qui est équivalent avec l'analyse de Y. Méridiano dans des gammes de concentration comparable.

Il est important de souligner à partir de cette représentation de connectivité figure 4.3.4.5 que les gros agrégats ne sont pas « globulaires » mais plutôt linéaires. Cela peut influencer les résultats de l'intégrale de la RDF présentée sur la Figure 4.3.4.3 car chaque molécule n'a, en fait, principalement qu'un ou deux voisins immédiats et confirme la présence prédominante de dimères et de trimères en sus des monomères qui contribuent à la RDF.

4.3.5 Les simulations sur l'extractant MAD

4.3.5.1 Le système eau-méthylcyclohexane-extractant MAD

Après avoir validé l'approche par simulation du dynamique moléculaire au système eau-heptane-DMDOHEMA, nous avons appliqué la même approche au système eau-méthylcyclohexane-MAD. Nous avons utilisé plusieurs concentrations d'extractant dans la phase organique (0,3 M, 0,4 M et 0,5 M) et comparé les résultats avec ceux du DMDOHEMA dans l'heptane. Comme pour le DMDOHEMA, pour construire l'état initial nous avons créé une boîte de simulation contenant la phase aqueuse en position médiane et en contact avec une phase organique constituée du méthylcyclohexane et de l'extractant MAD mélangés aléatoirement.

Les détails des boîtes de simulation sont donnés dans le Tableau 4.3.5.1 suivants.

Tableau 4.3.5.1 Caractéristiques (nombre de molécules et dimensions) des boîtes de simulations utilisées pour les systèmes eau (WAT)- Méthylcyclohexane (SOLV)-MAD à différentes concentrations cibles.

	WAT	SOLV	MAD	Dimension initiale X.Z.Y (Å ³) huile/eau/huile	Dimension finale X.Z.Y (Å ³)
Boîte A (0,3 M)	8400	2400	130	74×74×60 / 74×74×70 / 74×74×60	72×72×171
Boîte B (0,4 M)	8400	2400	200	74×74×70 / 74×74×70 / 74×74×70	72×71×187
Boîte C (0,5 M)	8400	2400	260	74×74×70 / 74×74×70 / 74×74×70	73×73×190

Comme pour le DMDOHEMA, les boîtes ont été équilibrées pendant 2 ns à 298 K dans l'ensemble isotherme-isobare (*NPT*), puis 2 ns en *NVT* à 400 K et enfin 2 ns pour relaxer le système en le refroidissant en *NPT* à T=298 K à nouveau (Figure 4.3.5.2). L'enregistrement de l'énergie totale en fonction du temps dans chacun des ensembles nous montre comme précédemment pour le DMDOHEMA que l'ensemble des atomes dans la boîte relaxe plus rapidement dans les 2 dernières ns, avec pour le 0.4 M et le 0.5 M un temps de retour à un équilibre plus lent que pour le système à 0.3 (voir les détails en figure Annexe 10.2). Un cliché de l'état final de chaque boîte est présenté la Figure 4.3.5.2. Si on observe ces boîtes à leur état final, on

peut observer une adsorption de la molécule MAD à l'interface avec la concentration, des agrégats dont la nature et la distribution seront analysés par la suite. On peut observer aussi de l'eau sous forme d'une goutte dans le système 0.4M qui a été piégée en bordure de boîte pendant les 2 premières ns et qui n'a jamais pu être éliminée avec le passage en phase NVT à 400K.

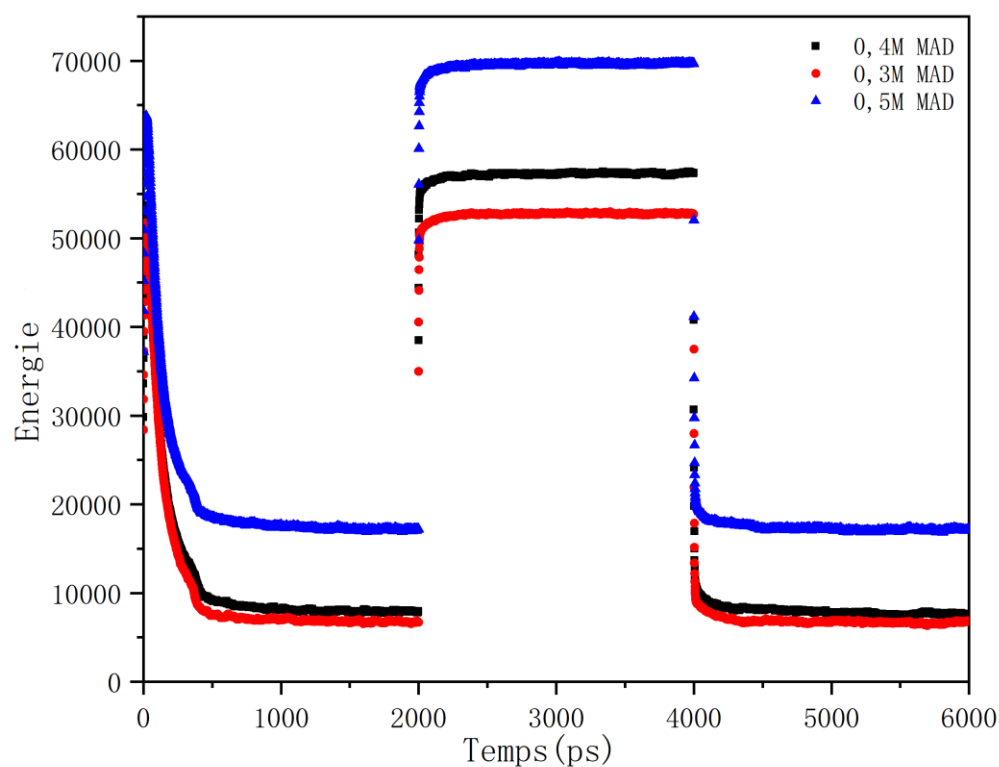


Figure 4.3.5.1 L'évolution de l'énergie totale de la boîte sur les 3 phases en fonction du temps pour le 0.3 et le 0.4M de MAD

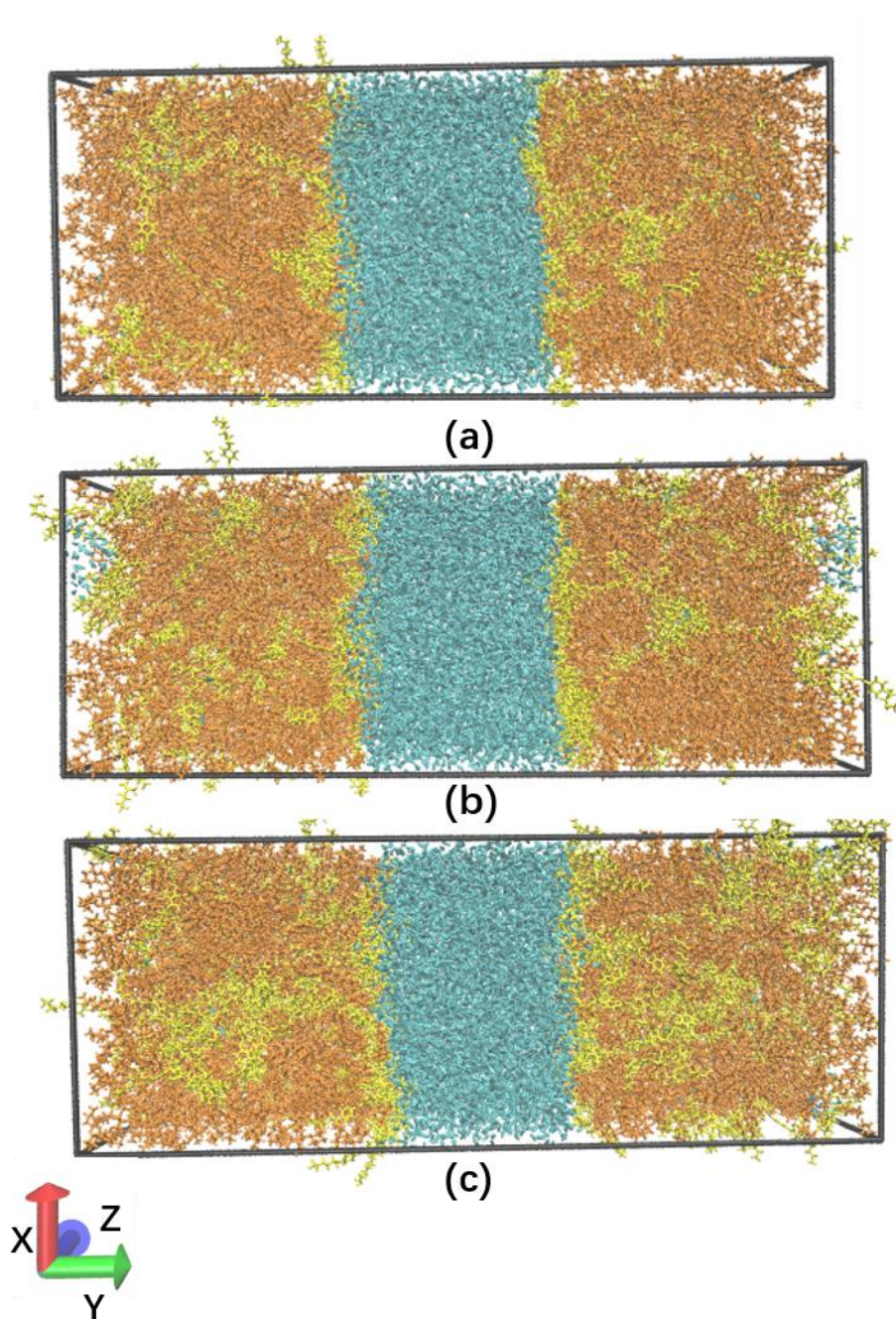


Figure 4.3.5.2 Représentation instantanée de l'état final de chaque boîte pour des concentrations cibles de MAD de (a) 0,3 M, (b) 0,4 M et (c) 0,5 M. Pour l'illustration, l'eau en cyan, le méthylcyclohexane en orange et l'extractant MAD en jaune.

4.3.5.2 Profil de densité et de fraction volumique de chaque boîte

La trajectoire de simulation sur les dernières 2 ns a comme précédemment été étudiée l'aide du logiciel CPPTRAJ, les concentrations moyennes de chaque boîte suivant la direction Y sont

Résultats

présentés pour le MAD et le DMDOHEMA pour comparaison sur la Figure 4.3.5.3.

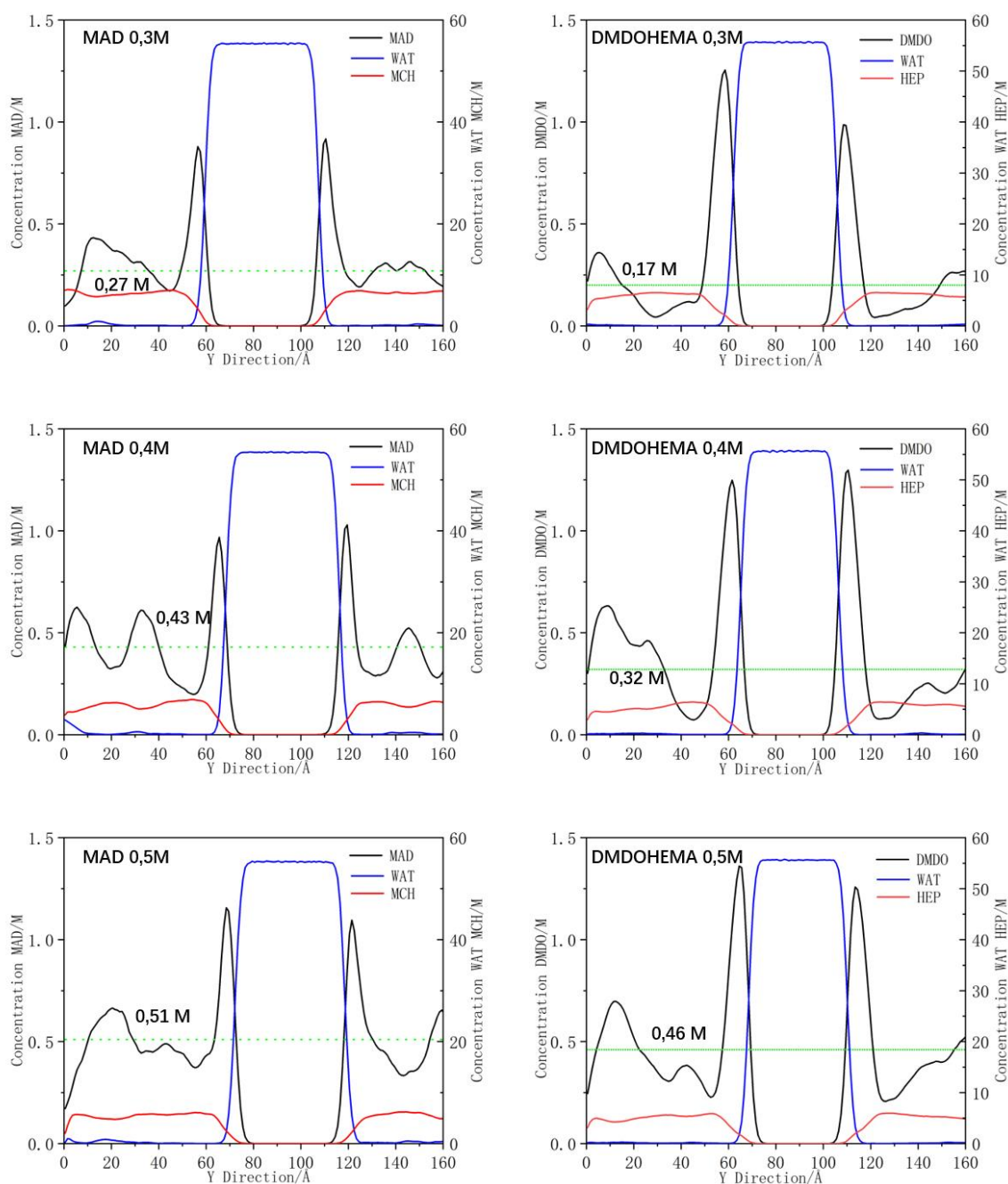


Figure 4.3.5.1 (Gauche) Profils de concentration de chaque espèce calculée pour les concentrations en MAD de (a) 0,3M, (b) 0,4 M et(c) 0,5 M. (Droite) Pour comparaison les profils des concentrations en DMDOHEMA sont présentés. L'eau (WAT) est représentée en bleu, le méthylcyclohexane (MCH) et l'heptane (HEP) (cas du DMDOHEMA) en rouge et le MAD et le DMDOHEMA (DMDO) en noir.

Les profils de concentration calculés pour les deux types d'extractants sont similaires au

Résultats

premier ordre avec une forte adsorption des extractants MAD aux interfaces. Néanmoins certaines différences existent. Tout d'abord une meilleure symétrie entre les deux interfaces pour le MAD probablement dû au fait que le MAD soit plus hydrophile que le DMDOHEMA et qu'aux concentrations étudiées l'on soit bien au-delà de sa CAC, cette dernière étant bien plus faible que pour le DMDOHEMA (0.03M pour 0.1M). Si on regarde le nombre ou la fraction d'extractants à l'interface (Tableau 4.3.5.2) on constate néanmoins que cette fraction est plus faible que pour le DMDOHEMA à concentration initiale équivalente et que donc la concentration en extractants dans la phase organique sans prendre en compte la zone interfaciale est donc plus élevée.

Tableau 4.3.5.2 Comparaison du nombre, du % d'extractant aux interfaces et de la surface moyenne par extractant à l'interface (en prenant 76 Å de côté pour les boîtes)

Concentration	0.3 M		0.4 M		0.5 M	
Extractant	DMDO	MAD	DMDO	MAD	DMDO	MAD
Nombre total d'extractant	130	130	200	200	260	260
Extractants / interfaces	42+30	26+23	45+45	26+26	45+41	36+36
% d'extractants à l'interface (Total)	55%	38%	45%	26%	33%	27%
Concentration Extractant moyenne en volume hors zone interfaciale (M)	0.17	0.27	0.32	0.43	0.46	0.51
Surface moyenne par extractant (Å ²)	163	212	133	197	133	148

La zone de déplétion est moins marquée pour le MAD comparé au DMDOHEMA. Enfin pour le DMDOHEMA. Si on compare l'épaisseur de l'excès d'extractant à l'interface pour le MAD et pour le DMDOHEMA – un exemple est donné sur la Figure 4.3.5.4 suivante pour 0.3M - nous pouvons observer que celle-ci est plus fine pour le MAD et d'un facteur 0.7-0.8. C'est peut-être le signe d'une orientation moins marqué pour le MAD à l'interface ainsi qu'une extension de la longue chaîne aliphatique comportant le groupement chromophore plus polaire,

moins marquée que pour le DMDOHEMA.

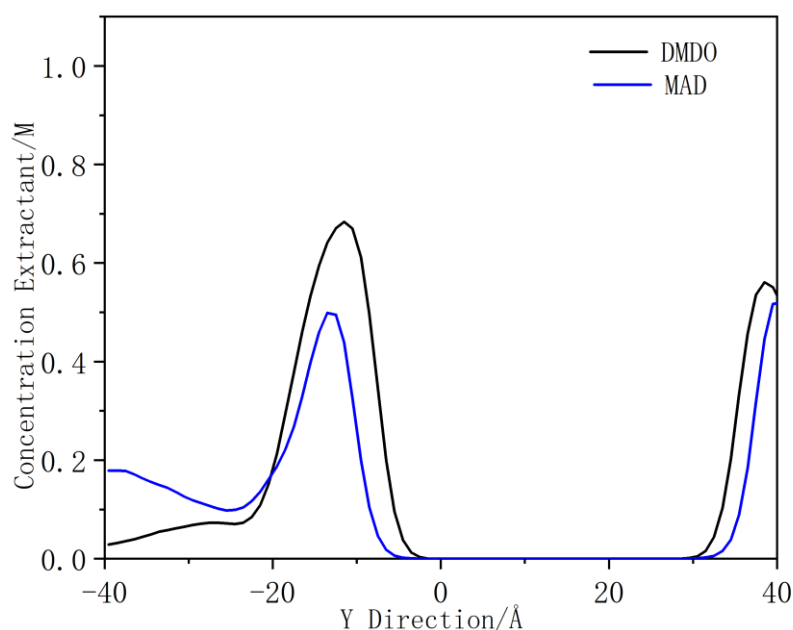


Figure 4.3.5.2 Superposition de l'excès de concentration en extractant (MAD et DMDOHEMA (DMDO)) à une interface pour les systèmes à 0.3M.

Si nous analysons la surface par extractant pour le MAD alors (cf. le Tableau 4.3.5.2) les valeurs correspondantes pour le MAD sont bien plus élevées, de 10 à 50% que celle pour le DMDOHEMA (quels que soient les trois systèmes étudiés) alors que nous avons déterminé par la tension de surface et ce indépendamment de la phase aqueuse, une surface par tête de $121 \text{ \AA}^2$.

Ceci est peut-être le signe que nous n'avons pas atteint l'équilibre sur l'adsorption du MAD aux interfaces. Enfin la distribution des extractants dans la phase organique, hors zone interfaciale apparaît légèrement plus homogène pour le système MAD avec un écart de cette distribution par rapport à la moyenne (ligne horizontale verte sur les graphes) plus faible quel que soit Y. Tout comme le système DMDOHEMA, nous avons tenté d'en savoir plus sur la distribution d'orientation de l'extractant en solution et aux interfaces toujours en comparaison avec le DMDOHEMA.

4.3.5.3 Orientation de l'extractant à l'interface

Cette même étude sur la distribution de la molécule à l'interface et dans le volume de la phase organique a donc été menée sur le MAD afin de déterminer la distribution de l'orientation de l'extractant à l'interface et dans le volume. Tout d'abord, le même vecteur sur la tête a été défini, le carbone C4 pour le DMDOHEMA étant maintenant dénommé le carbone C1 pour le MAD (Figure 4.3.5.5) ainsi que l'angle ϕ entre le vecteur du MAD et la normale Y.

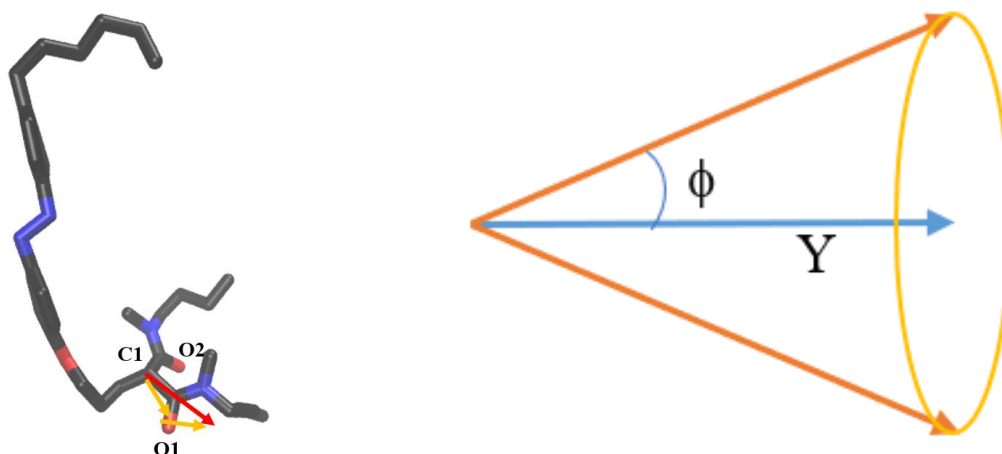


Figure 4.3.5.3 (Droite) Vecteur (rouge) déterminé par les trois atomes (O_1 , O_2 et C_1) de la tête polaire du MAD et (Gauche) Angle ϕ entre le vecteur du MAD (rouge) et le vecteur normé de y (bleu)

Toujours avec l'aide du code développé sous Python, nous avons tracé l'orientation (angle ϕ) de chaque MAD en fonction de la direction Y (Figure 4.3.5.6) pour le système à 0.4M comme exemple et ensuite la figure suivante nous avons comparé ces distributions entre le MAD et le DMDOHEMA pour visualiser plus facilement les différences.

Par rapport à l'étude sur la DMDOHEMA, il apparaît sur l'ensemble des trois systèmes à 0.3, 0.4 et 0.5 M une distribution dans la partie volumique organique légèrement plus large autour de 90° ainsi que la distribution aux interfaces aussi plus large avec un angle d'ouverture du cone plus grand autour de 60° . Nous n'avons pas représenté l'évolution dans le temps de l'orientation moyenne ainsi que les écarts types moyen mais simplement les distributions en fonction de l'axe Y pour les trois concentrations représentatives et comparées à celle du DMDOHEMA (Figure 4.3.5.6) ainsi que les valeurs moyennes de la distribution en angle ϕ et écart type moyen rassemblées dans le tableau suivant et comparées à celle du DMDOHEMA pour les mêmes concentrations de référence.

Résultats

Tableau 4.3.5.3 Valeurs moyennes de la distribution en angle ϕ et écart type moyen correspondants pour DMDOHEMA et MAD aux trois concentrations étudiées.

	Concentration (M)	Angle moyen Phase organique (°)	Angle moyen Interface (°)
DMDOHEMA	0,3	86±14	54±10
	0,4	87±15	55±10
	0,5	91±12	53±10
MAD	0,3	96±17	61±14
	0,4	87±17	55±13
	0,5	88±25	66±22

Il apparaît pour le MAD, un ϕ moyen ou une ouverture plus grande de la distribution angulaire de la tête diamide, le signe d'une orientation moins marquée. Une autre différence sont les écarts type moyen pour le MAD plus large que pour le DMDOHEMA et en particulier aux concentrations les plus élevées nous indique que le système n'est peut-être pas encore à l'équilibre.

Mais en examinant la Figure 4.3.5.6 présentant les distributions qui comme précédemment pour le DMDOHEMA donc les distributions sont de nouveau présentées pour comparaison, il apparaît clairement à l'interface que contrairement à la DMDOHEMA, l'orientation du MAD peut prendre des orientations presque inverse avec des valeurs soit supérieures à 90° pour l'interface de gauche ou inférieures à 90° pour l'interface de droite. C'est le signe d'une entropie orientationnelle plus forte pour la Chromodiamide. Et cette tendance semble plus marquée lorsque l'on augmente sa concentration. C'est un comportement très différent de celui du DMDOHEMA qui s'orientait à l'interface plus on augmentait sa concentration.

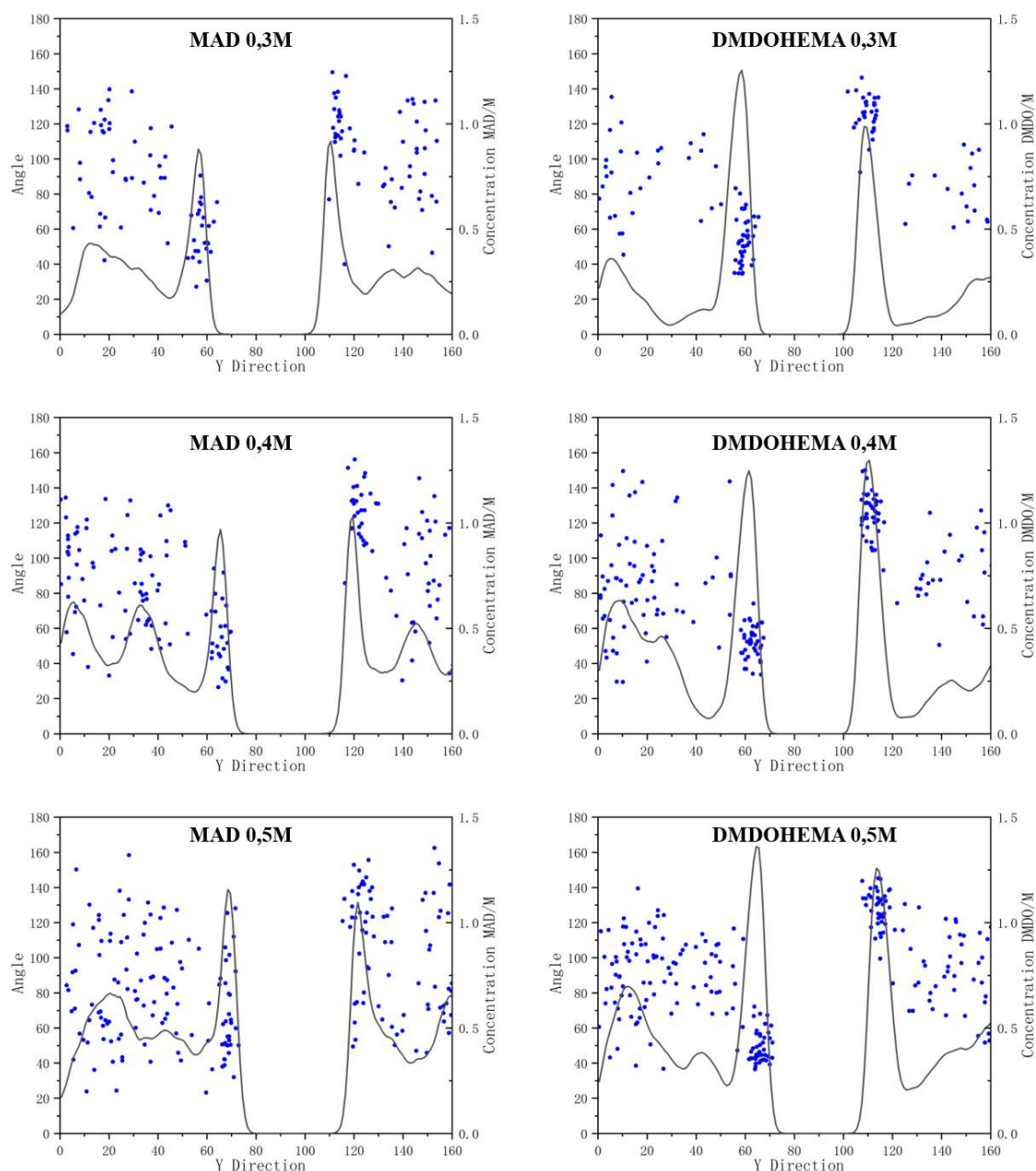


Figure 4.3.5.6 Comparaison des distributions angulaires et de leur concentrations pour le DMDOHEMA et le MAD (chaque point représente la moyenne de l'angle d'une molécule sur 2 ns ainsi que sa position au dernier instant de la simulation)

Il existe un autre vecteur important à caractériser pour cette molécule en prévision de son étude par SHG, c'est celui qui définit l'orientation du groupe di-azo dans sa forme *trans*.

Nous avons, pour cela, défini un nouveau vecteur. Ce vecteur est déterminé par deux atomes C26 et C17 du MAD (Figure 4.3.5.7). Puis, nous avons calculé un nouvel angle ϕ' (Figure 4.3.5.7) entre ce vecteur et la direction Y normale aux interfaces.

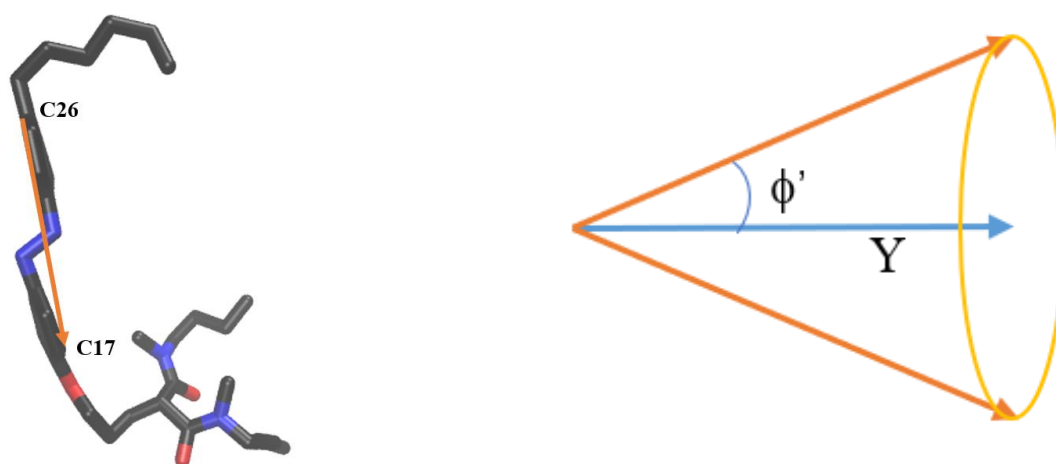


Figure 4.3.5.7 Définition du nouveau vecteur caractérisant l'orientation du groupement azobenzène. Le vecteur (rouge) est déterminé par deux atomes d'azote (C26 et C17) du MAD et l'angle ϕ' entre le vecteur du MAD (rouge) et le vecteur normé de y (bleu).

Dans le Tableau 4.3.5.4. sont rassemblées les valeurs moyennes de la distribution en angle ϕ' et les écarts type moyen correspondants pour MAD aux trois concentrations étudiées.

Tableau 4.3.5.4 Valeurs moyennes de la distribution en angle ϕ' et écart type moyen correspondants pour MAD aux trois concentrations étudiées.

	Angle ϕ' moyen Phase organique (°)	Angle ϕ' moyen Interface (°)
MAD 0,3	94±26	66±17
MAD 0,4	92±27	64±15
MAD 0,5	88±31	57±16

Pour mieux comprendre ces différences entre MAD et DMDOHEMA nous avons enregistré l'image d'une interface extraite de la boîte de simulation la plus représentative de la structure à l'interface, quel que soit l'intervalle de temps au cours des 2 dernière ns et quel que soit l'interface et ce pour les 2 types d'extractants à même concentration de référence en gardant à l'esprit

que le taux de couvrement de l'interface n'est pas le même (cf. Figure 4.3.5.8).

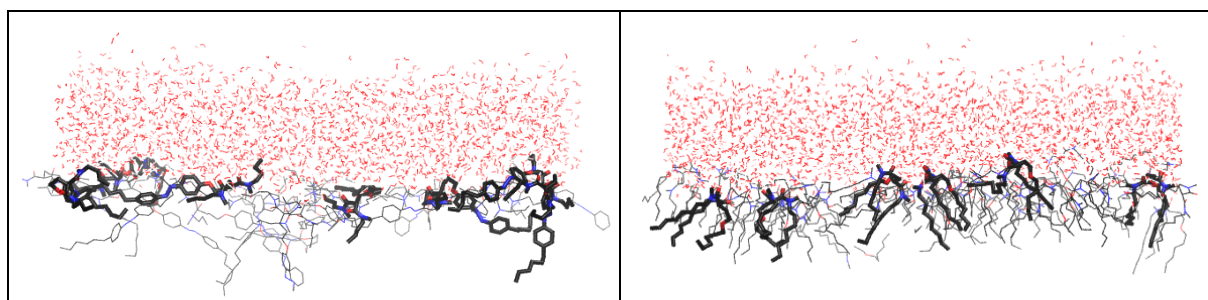


Figure 4.3.5.8 Prises d'un instantané représentatif de l'interface vue de côté d'une boîte de simulation à gauche pour le MAD 0,3 et à droite pour le DMDOHEMA 0,3.

Il apparaît très clairement que l'organisation des extractants dans les deux cas est différente ; Dans le cas du de MAD 0.3, plus de 50% des chaînes comportant la fonction chromophore et plus polaire semblent sur une prise de 1 ps orientées dans le plan de l'interface alors que pour le DMDOHEMA, les longues chaînes aliphatiques centrales semblent plutôt être orientées selon l'axe Y. En fait si on suit l'orientation des chaînes au cours du temps (voir Annexe 11) on s'aperçoit que pour le DMDOHEMA, leurs orientations fluctuent entre 0 et 90° (et donc une moyenne proche de 45°) alors que celle du MAD on trouve des molécules pour lesquelles l'évolution de leur orientation est similaire (et donc une moyenne proche de 45°) et d'autres pour lesquels les fluctuations sont plutôt autour ou proche de 90° et donc qui restent plus ou moins proche du plan de l'interface. A nouveau le taux de recouvrement pour le DMDOHEMA est 30% plus élevé donc un effet encombrement stérique différent peut être à l'origine de cette organisation différente.

Si l'on regarde l'équivalent pour les systèmes à 0.5M de référence et pour lesquels le taux de recouvrement est similaire alors on observe de nouveau des différences (voir Figure 4.3.5.9, présentant l'interface vue de côté et vue de dessus). Dans le cas du DMDOHEMA, les extractants apparaissent relativement bien orientés dans leur ensemble avec la tête polaire vers la phase eau et les chaînes aliphatiques tournées vers la phase organique. Il est important de noter que pour certains des extractants les deux oxygènes les plus près de l'interface ne sont pas automatiquement ceux des diamides mais que celui de la chaîne centrale peut s'y trouver forçant l'orientation de la tête diamide à apparaître plus ou moins couchée à l'interface. Néanmoins la distribution de cet extractant à l'interface est relativement homogène et ce quel que soit la concentration et le temps de prise du snapshot. Par contre pour le système MAD, dès lors que

l'on augmente la concentration on retrouve deux populations à l'interface : Une population d'extractants qui reste « couchés » avec la fonction chromophore plutôt dans le plan de l'interface et occupant une grande aire par molécule. Une population d'extractant qui se sont redressés mais formant alors de petits clusters et créant ainsi une inhomogénéité de répartition à l'interface. Il est intéressant de noter que sur les deux dernières ns d'équilibration, la répartition des deux populations n'a pas l'air de beaucoup évoluer mais ceci reste à vérifier et à quantifier sur des temps d'équilibration bien plus long. Les molécules qualifiées de « couché » semblent si elles ont la place fluctuer dans cette configuration.

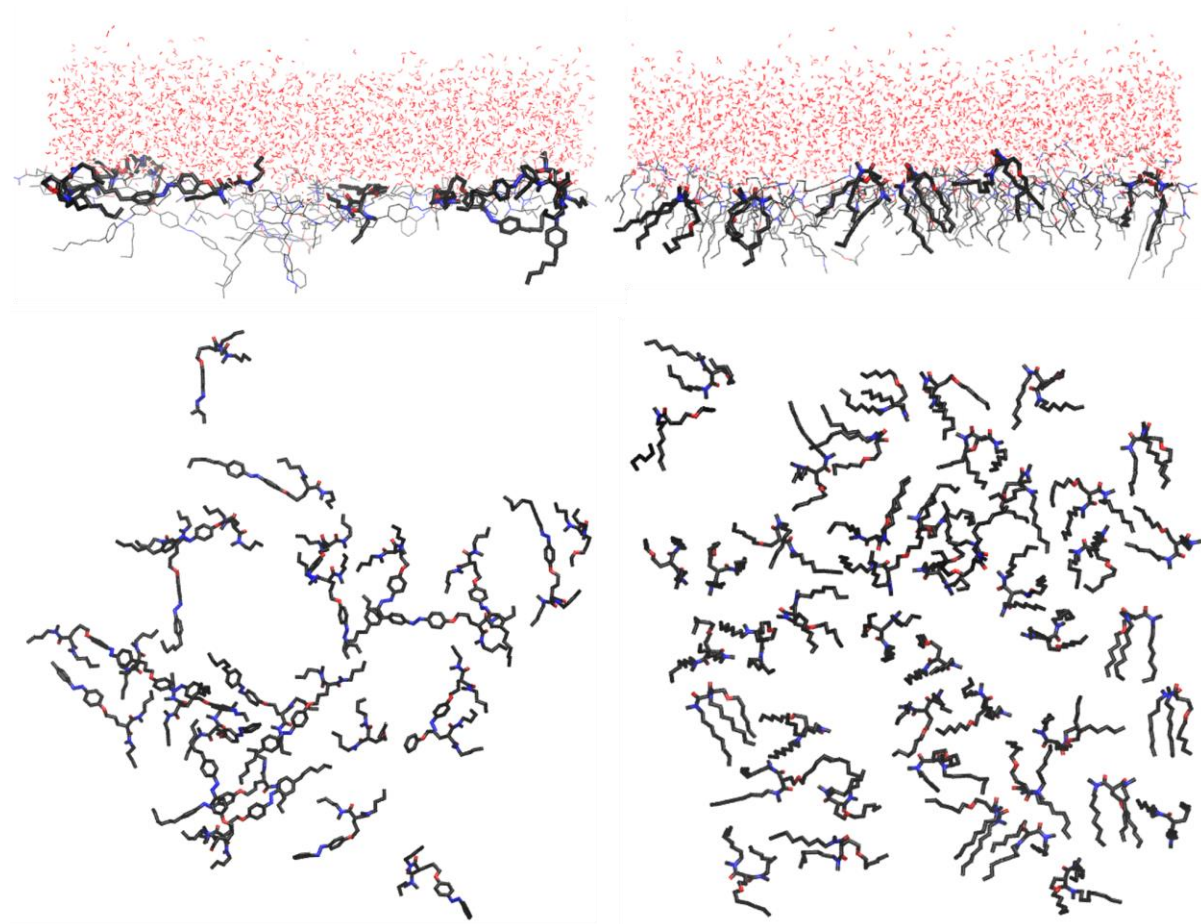


Figure 4.3.5.9 Prises d'un instantané représentatif de l'interface vue de côté (haut) et de face (bas) d'une boîte de simulation à gauche pour le MAD 0,3 et à droite pour le DMDOHEMA 0,3.

4.3.5.4 Agrégation de l'extractant MAD

Comme pour le DMDOHEMA, nous nous sommes intéressés à l'évolution de l'agrégation du MAD dans la phase organique et les fonctions de corrélation radiales sur le C1 (comparées à celle du C4 pour le DMDOHEMA) sont montrées Figure 4.3.5.10 et superposées en fonction de la concentration en MAD sur la Figure 4.3.5.11.

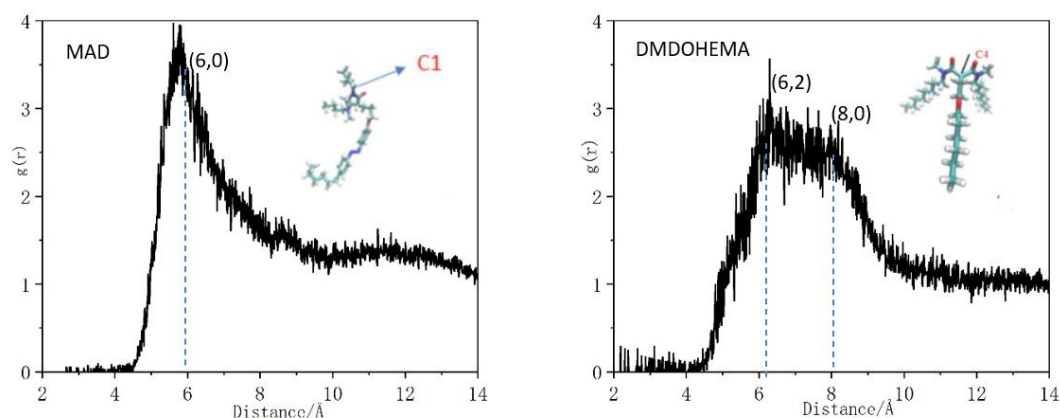


Figure 4.3.5.10 RDF sur l'atome C1 des extractants MAD et l'atome C4 pour DMDOHEMA à 0,4 M

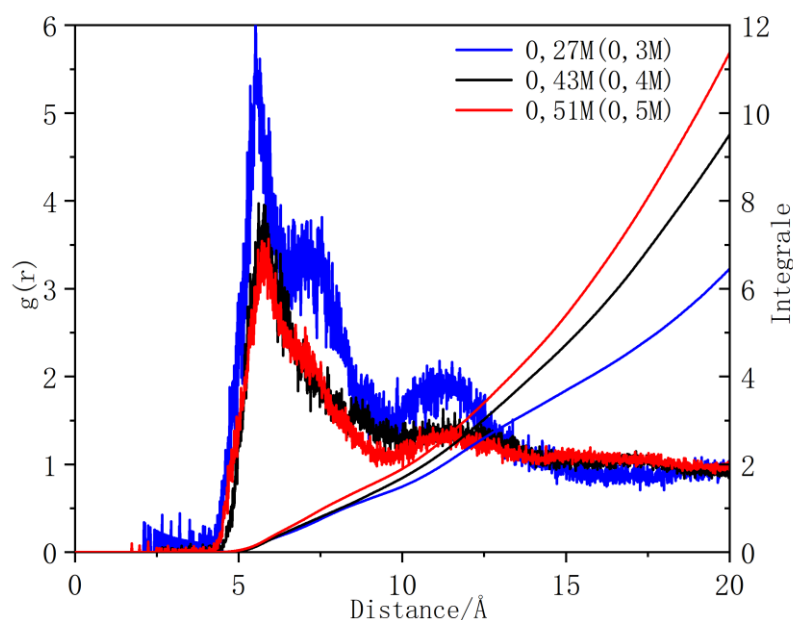


Figure 4.3.5.11 RDF de l'atome C1 à C1 des extractants MAD pour trois concentrations

Résultats

Les résultats de l'étude des RDFs montrent une forme de la fonction de corrélation assez différentes de celles du DMDOHEMA. Elles soulignent que les atomes de carbone centraux des molécules de MAD ont tout d'abord une forte probabilité d'être distants de 5,7 Å les uns des autres. Cela correspond à la distance entre deux MAD dans un dimère. C'est cependant une distance plus courte que celle déterminée pour le DMDOHEMA, peut-être dû à un encombrement stérique des chaînes aliphatiques latérales plus faible. Le second pic correspond à une distance probable de 6.8 Å qui s'estompe lorsque la concentration en MAD augmente de plus et correspondrait à une distance d'extractants en seconde sphère. Enfin une caractéristique nouvelle avec une oscillation à plus grande distance est visible sur les fonctions de corrélation et qui n'a pas été attribué à une signature d'interaction entre MAD. Afin d'analyser la spéciation supramoléculaire comme pour le système DMDOHEMA nous avons choisi de garder la valeur de coupure de 10 Å en dessous de laquelle la fonction de corrélation est maximale. Donc comme précédemment nous avons déterminé le pourcentage des divers agrégats que nous avons reporté dans le (Tableau 4.3.5.4) et comparé au système DMDOHEMA.

Tableau 4.3.5.4 Spéciation supramoléculaire pour les systèmes simulés MAD/méthylcyclohexane en contact avec de l'eau. Les pourcentages correspondent à la fraction d'extractant de la phase organique dans un monomère ou un multimère sur un total de 81, 148 et 188 pour respectivement les systèmes à 0,3, 0,4 et 0,5 M d'extractant MAD.

	Concentration référence	Concentration volume	Mono- mère	Di- mère	Tri- mère	Tétra- mère	Pen- ta- mère	Hexa- mère	7 – 11
DMDO	0,3 M	0,17 M	38%	21%	10%	7%	0%	0%	24%
	0,4 M	0,32 M	25%	15%	11%	11%	5%	0%	33%
	0,5M	0,46 M	25%	14%	10%	11%	9%	3%	28%
MAD	0,3 M	0,27 M	26%	12%	7%	10%	6%	7%	32%
	0,4 M	0,43 M	16%	8%	8%	8%	7%	8%	45%
	0,5 M	0,51 M	15%	4%	5%	4%	5%	3%	64%

Les différences sont très marquées. Tout d'abord la quantité de monomères comparable à faible concentration chute beaucoup plus fortement et tombe à 15% pour le système 0.5 M. Les

Résultats

effets sont plus marqués pour dimères trimères jusqu'à hexamères qui descendent tous en dessous de 5% lorsque la concentration en volume augmente. Par contre la proportion d'extractants dans les gros agrégats augmentent très fortement et c'est peut-être leur signature que l'on observe sur l'oscillation de la fonction de corrélation au-delà de 10 Å. Mais cela reste à quantifier avec une analyse plus fine. La baisse de l'intensité des fonctions de corrélation avec la concentration d'extractant suit bien la diminution d'agrégats de taille moyenne au profit de beaucoup plus gros. La question se pose alors de savoir si la présence de ces gros agrégats est liée à la présence d'eau dans la phase organique. En effet si on calcule le rapport molaire eau/extractant dans la zone organique (toujours hors zone interfaciale) on trouve des rapports encore supérieurs à ceux déterminés pour le DMDOHEMA (Tableau 4.3.5.5) :

Tableau 4.3.5.5 Rapport molaire eau/extractant pour les 6 systèmes étudiés dans la zone phase organique, hors zone interfaciale.

Concentration	0.3 M		0.4 M		0.5 M	
Extractant	DMDO	MAD	DMDO	MAD	DMDO	MAD
Concentration Extractant moyenne en volume hors zone interfaciale (M)	0.17	0.27	0.32	0.43	0.46	0.51
Rapport molaire eau/extractant	0.7	0.7	0.5	1.5	0.3	0.9

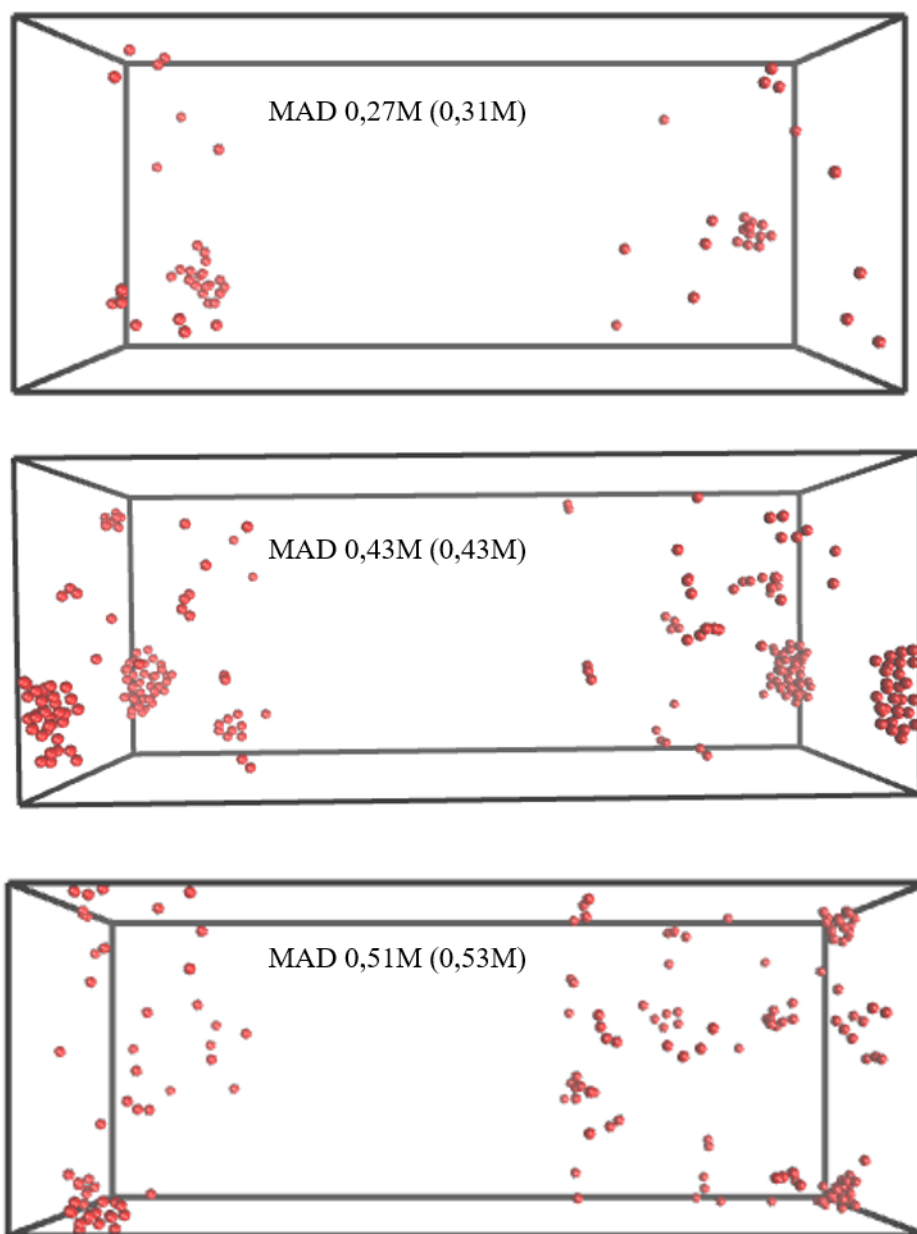


Figure 4.3.5.12 Images instantanées de trois boîtes de simulation prises au cours de la dernière ns sur les trois systèmes MAD, présentant la position des molécules d'eau dans la phase organique.

Il apparaît assez clairement (figure 4.3.5.12) que contrairement à ce qui a été observé avec le système DMDOHEMA de nombreux clusters d'eau sont présents, en particulier pour le système 0.4M qui présente par ailleurs un rapport molaire eau/extractant élevé. Est-ce toujours un problème de n'être pas totalement à l'équilibre thermodynamique ou à la particularité du MAD de former des agrégats dont les cœurs polaires assez large favoriseraient la formation de nano gouttelettes d'eau ? Je n'ai pas encore de réponse sur ce point.

4.4 SHG

4.4.1 Etude du signal SHG résolu en polarisation

Comme indiqué dans le chapitre 3.3.6, les expériences de SHG ont été menées sur un système diphasique huile sur eau, la partie huileuse contenant le MAD à différentes concentrations entre 0,8 et 10 mM, en dessous de la CAC qui est de 45 mM lorsque l'eau est pure. Cette gamme a été choisi pour éviter d'avoir une contribution HRS trop forte des molécules en volume qui contribuent au bruit de fond collecté en SHG. Les Figures 4.4.1.1 jusqu'à 4.4.1.7 présentent l'évolution du signal SHG S, P et 45 en fonction de l'angle γ de la polarisation du laser incident et ce pour 7 concentrations. Les courbes pleines correspondent aux meilleurs ajustements en considérant la chiralité de surface comme explicité dans le chapitre 3 (équations 39, 40 et 41). On s'attendrait normalement à une variation de l'intensité proportionnelle à la concentration de MAD au carré. Ce n'est visiblement pas le cas ici. En effet les différentes mesures ont été effectuées en plusieurs fois avec un laser qui a dû être changé en fin de thèse. Il n'est donc pas possible de normaliser le signal mesuré.

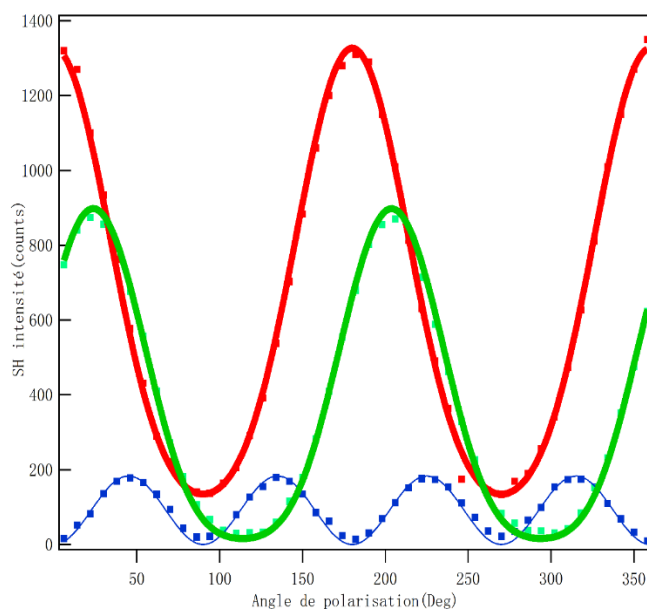


Figure 4.4.1.1 Evolution du signal SHG (S (bleu), P (rouge) et 45° (vert) en fonction de l'angle γ de la polarisation incidente pour une concentration de MAD=0,8 mM

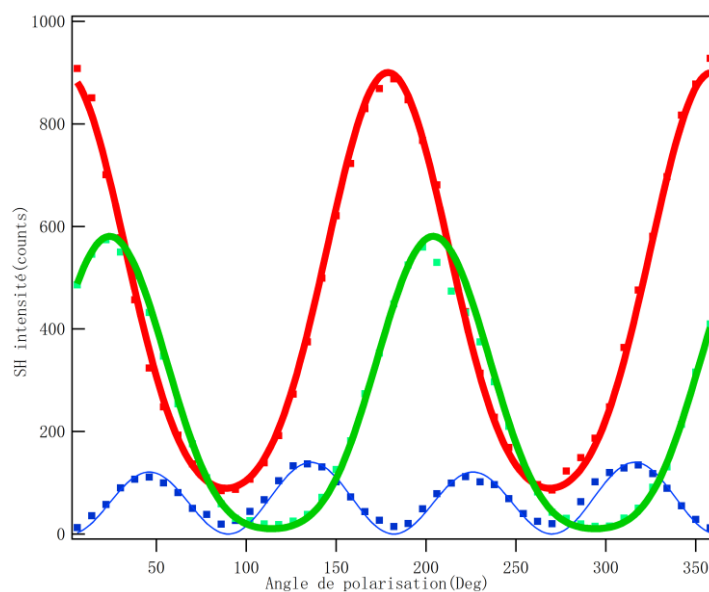


Figure 4.4.1.2 Evolution du signal SHG (S (bleu), P (rouge) et 45° (vert)) en fonction de l'angle γ de la polarisation incidente pour une concentration de MAD=1 mM

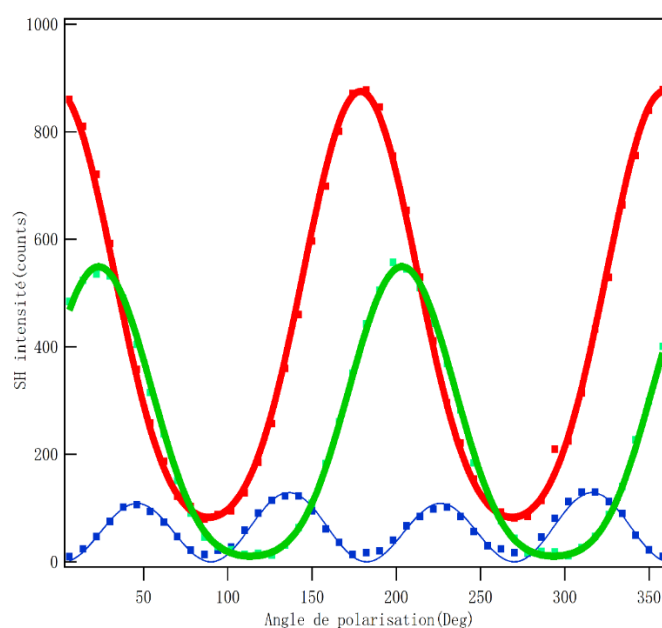


Figure 4.4.1.3 Evolution du signal SHG (S (bleu), P (rouge) et 45° (vert)) en fonction de l'angle γ de la polarisation incidente pour une concentration MAD=2 mM

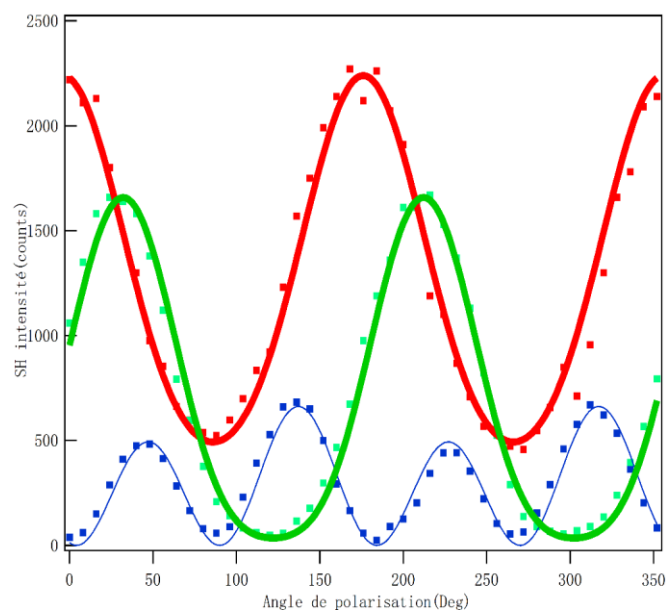


Figure 4.4.1.4 Evolution du signal SHG (S (bleu), P (rouge) et 45° (vert)) en fonction de l'angle γ de la polarisation incidente pour une concentration MAD=4 mM

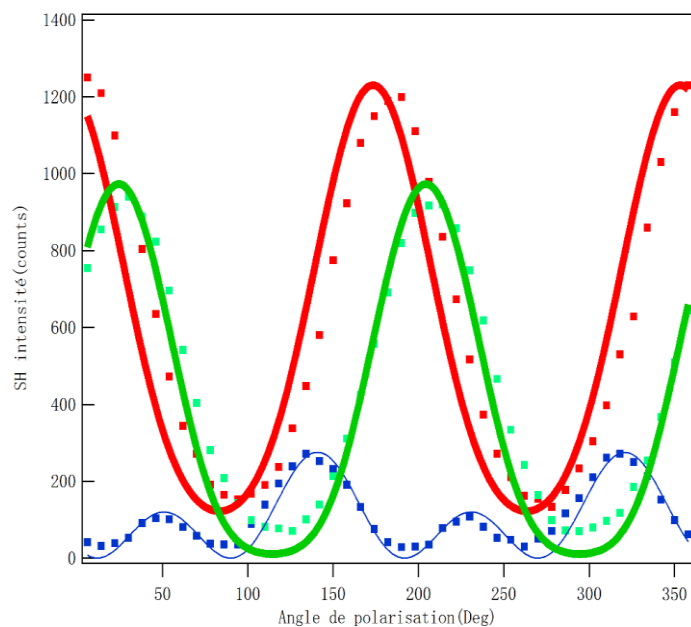


Figure 4.4.1.5 Evolution du signal SHG (S (bleu), P (rouge) et 45° (vert)) en fonction de l'angle γ de la polarisation incidente pour une concentration MAD=6 mM

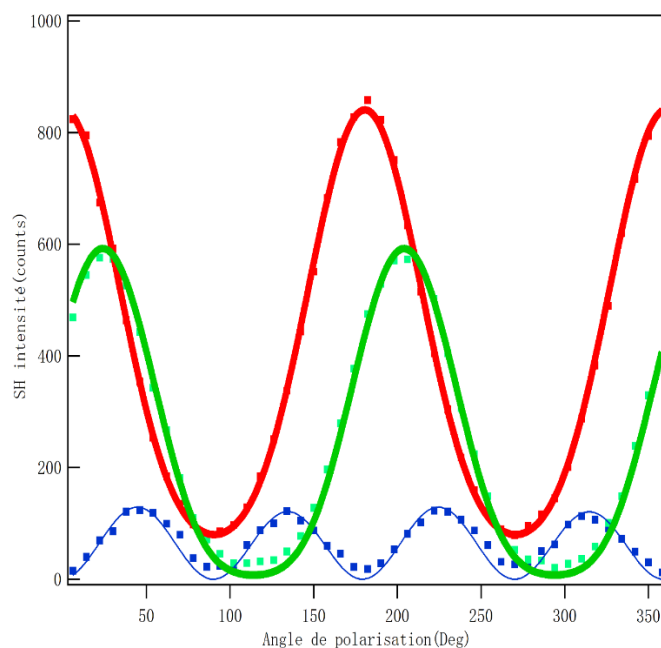


Figure 4.4.1.6 Evolution du signal SHG (S (bleu), P (rouge) et 45° (vert)) en fonction de l'angle γ de la polarisation incidente pour une concentration MAD=8 mM

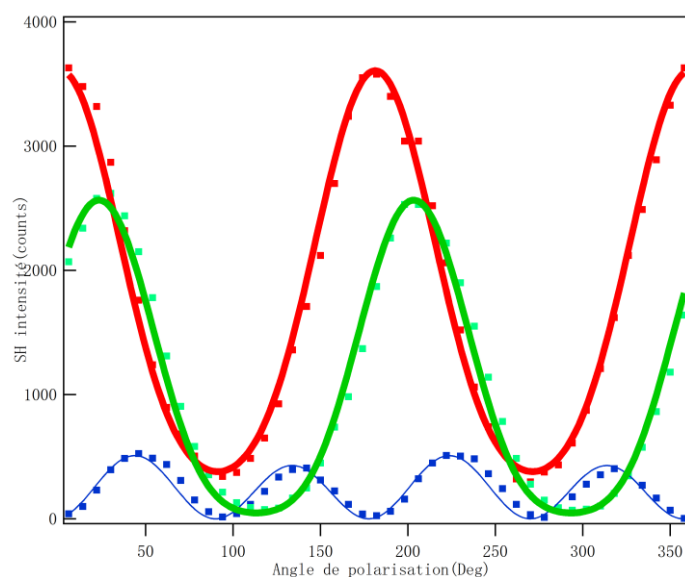


Figure 4.4.1.7 Evolution du signal SHG (S (bleu), P (rouge) et 45° (vert)) en fonction de l'angle γ de la polarisation incidente pour une concentration MAD=10 mM

L'ensemble des χ sont assemblés dans le tableau suivant en fonction des concentrations volumiques et surfaciques. On peut constater qu'à faible concentration volumique de MAD de 0.8 mM, correspondant à une densité surfacique de 0,005 nM/cm² (ou 3322 Å² par molécule), une valeur extrapolée de la courbe de tension de surface, les 4 oscillations sur la S ont la même amplitude, ainsi que les 2 pour la P et la 45. Un ajustement de S et P permet de déterminer

plusieurs valeurs de χ_{ijk} de signes opposés dont le choix est levé avec la polarisation 45.

Tableau 4.4.1.1 L'ensemble des χ pour différentes concentrations de MAD

Concentration (mM)	Densité surfacique (nM/cm ²) / aire (Å ²) par molécule	K	χ_{xxz}	χ_{zxx}	χ_{zzz}	χ_{xyz}	zzz/xxz	zxx/xxz	Angle(°)
0.8	0.005 / 3322	1	5.4	4.7	19.6	0	3.6	0.9	35.7
1.0	0.007 / 2373	1	4.6	3.8	16.1	-0.7	3.5	0.8	35.8
2.0	0.013 / 1278	1	4.4	3.7	15.9	-0.7	3.6	0.8	35.4
4.0	0.027 / 615	1	9.6	9	25.5	-2.8	2.7	0.9	40.5
6.0	0.040 / 415	1	5.4	4.6	18.7	-4.5	3.4	0.8	36.2
8.0	0.053 / 313	1	4.5	3.6	15.6	-0.3	3.5	0.8	35.7
10.0	0.067 / 248	1	8.68	7.83	32,2	1.47	3.7	0.9	35.8

On observe, au fur et à mesure que la concentration en volume de MAD augmente, que les amplitudes du signal SHG en polarisation S sont tout d'abord caractérisé par 4 lobes identiques et ensuite qu'une asymétrie apparait, la premier et la troisième devenant plus faible que la 2eme et la 4eme. Cette asymétrie s'accroît d'abord avec l'augmentation de la concentration jusqu'à 6 mM et ensuite s'atténue fortement pour la concentration 8 mM, expérience qui a été réalisée plusieurs fois. Pour la concentration maximale de 10 mM et pour laquelle nous avons aussi répété 2 fois la mesure, c'est la première et la 3eme amplitude de S qui sont les plus intenses et la 2nde et la 4eme devenant alors plus faibles.

Cette variation d'amplitude peut se traduire par un coefficient de chiralité χ_{xyz} (voir Figure 4.4.1.8) qui d'abord croît en valeur absolue dans un premier temps puis décroît au-delà de 6 mM pour changer de signe. Cette variation a déjà été observé sur des chromophores amphiphiles comme dans les travaux de Gaëlle Gassin, avec une analyse sous compression de surface¹⁸⁹ faisant apparaitre une signature de chiralité. Nous avons aussi analysé les rapports des χ_{ijk} sur la Figure 4.4.1.8 en fonction de la densité surfacique afin d'être discuté en rapport avec

la littérature.

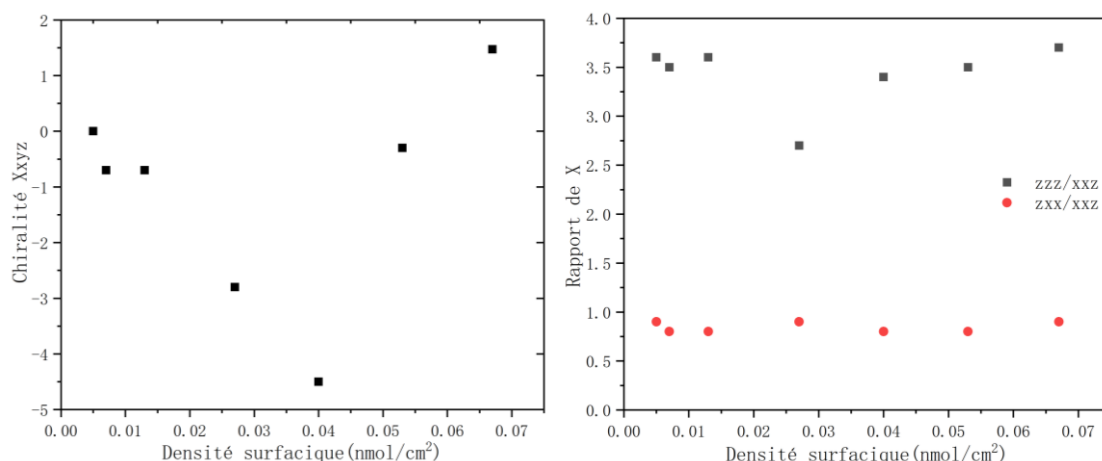


Figure 4.4.1.8 Chiralité et rapport de χ_{ijk} en fonction de densité surfacique en nmol/cm^2 .

On peut remarquer dans un premier temps que :

i) Les rapports des χ sont quasi constants en fonction de la concentration en MAD avec les mêmes rapports qu'à faible concentration sans chiralité de surface apparente.

ii) Quel que soit la concentration, on trouve que χ_{xxz} et χ_{zxx} sont du même ordre de grandeur et que χ_{zzz} est environ 3 fois plus élevé et donc que la règle de symétrie de Kleinman est respectée^{189, 190}. Ceci est attendu pour un composé où un seul composant d'hyperpolarisabilité moléculaire domine, ici suivant l'axe z , l'axe du chromophore.

iii) Par contre, on observe bien la variation du coefficient de chiralité qui a un comportement qui peut sembler étrange. Il est tout d'abord de plus en plus négatif pour s'annuler entre 0,05 et 0,06 nmol/cm^2 et devenir fortement positif comme mentionné précédemment. Il est clair que des points expérimentaux intermédiaires devront être collectés.

Il est alors défini 2 paramètres, un paramètre R qui traduit le caractère uniaxial de la réponse non-linéaire de la molécule :

$$R = \frac{2(\chi_{zxx} - \chi_{xxz})}{\chi_{zzz} + 2\chi_{xxz}} \quad (\text{Equation 63})$$

et le paramètre D qui quantifie l'orientation moyenne de la molécule par rapport à la normale à la surface :

$$D = \frac{\chi_{zzz} - \chi_{zxz} + \chi_{xxz}}{\chi_{zzz} - \chi_{zxz} + 3\chi_{xxz}} \text{ (Equation 64)}$$

R est toujours négatif et varie entre -0,05 et -0,07, une valeur très faible, signe de l'uniaxialité de la réponse. D varie autour de 0,64 qui correspond à un angle ϕ' de l'orientation du groupe chromophore de $35 - 38^\circ$, D étant égal à $\cos^2(\phi')$ si on considère une distribution très piquée (un Dirac) de l'orientation¹⁸⁹, un point que nous devrions reconsidérer dans le futur au vue des conclusions des simulations.

Il est difficile de comparer cet angle avec celui déterminé au travers des simulations par DM des interfaces liquide/liquide eau/méthylcyclohexane à des concentrations surfaciques plus élevées. En effet, si tout d'abord on considère la surface par molécule au cours de la variation de concentration surfacique (ou volumique) pour nos expériences de SHG, celle-ci varie de 3000 à $250 \text{ \AA}^2$ en moyenne, la surface à la CAC ayant été mesurée par tension de surface et estimé à $120 \text{ \AA}^2$. Il peut donc apparaitre surprenant d'observer un effet de chiralité à des surfaces par tête polaire moyenne environ 10 fois plus grande que la valeur minimale mesurée sans compression. Néanmoins, dernièrement des travaux sur une étude par SHG concernant une molécule amphiphile ont été publiés, le 5-octadécyloxy-2-(2-pyridylazo) phénol ou PARC18 à l'interface eau/1,2-dichloroethane¹⁹¹. Les auteurs ont observé les mêmes effets en fonction de la concentration volumique et en ont déduit, par rapport à la concentration surfacique assez faible, une organisation structurale achirale ou chirale particulière sous forme d'agrégats circulaires. Ce type d'organisation répond à la fois à l'évolution de chiralité et à la faible densité surfacique qui, à première vue, paraît incompatible avec les distances d'interaction de type liaisons Π ou liaisons hydrogènes pouvant créer un ordre chirale à longue distance. Nous avons repris le schéma dans la figure ci-dessous de leurs travaux pour une meilleure compréhension.

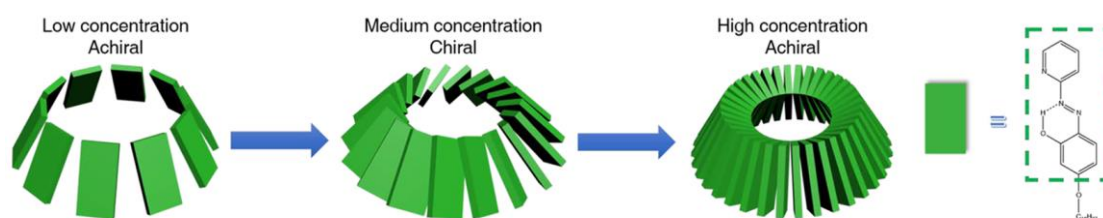


Figure 4.4.1.9: Illustration schématique de la chiralité supramoléculaire PARC18 à l'interface (copie de la figure 6 de la référence^[91]). Les blocs verts représentent les chromophores conjugués du PARC18.

A faibles et fortes concentrations, les molécules PARC18 s'inclinent à l'interface avec un angle voisin de 30° et forment des structures achirales. À des concentrations moyennes, les molécules PARC18 s'inclinent davantage à l'interface autour de 35° et forment des assemblages chiraux. Dans l'étude que nous avons fait en simulation, nous avons observé que le MAD en surface pouvait s'organiser sous la forme de 2 populations, l'une sous la forme de monomères dans le plan de l'interface et d'autres plutôt agrégés en étant redressés par rapport au plan de l'interface. Ainsi l'angle de 36-38° estimé à partir des mesures pourrait être interprété comme un angle moyen mais dans ce cas l'hypothèse d'une distribution piquée n'est plus valable et nous devrions reconsidérer l'analyse de D en θ .

Le caractère chiral des agrégats observés en surface par la simulation nous semble difficile à évaluer de par le faible nombre d'extractants par agrégats, inférieur à 5.

4.5 Bilan

Dans ce chapitre, nous avons réussi à synthétiser un ligand de type diamide, le MAD, pour sonder une interface liquide-liquide active en utilisant une technique de génération de seconde harmonique (SHG). Cette sonde moléculaire a les avantages suivants :

- i) un comportement amphiphile à l'interface eau/huile tout en étant lipophile même le choix du solvant est contraint.
- ii) une capacité à extraire des ions d'une phase aqueuse vers la phase organique même si elle est loin d'être exceptionnelle.
- iii) Une bonne réponse en optique non linéaire avec une hyperpolarisabilité par nm² 10 fois plus élevée que celle de l'eau.

Cette nouvelle molécule d'extraction répond donc aux critères requis pour sonder l'extraction à l'interface liquide-liquide. Seulement nous avons observé des différences de comportement par rapport à une diamide de référence dans l'extraction des lanthanides qui semblent aux vues

des simulations réalisées avec des temps d'équilibration qui peuvent être discuté être lié à l'organisation supramoléculaire de l'extractant en volume ET à l'interface.

Si la DMDOHEMA se comporte apparemment comme une molécule amphiphile assez classique à l'interface avec une orientation proche de celle d'une monocouche plus ou moins dense, l'extractant MAD se répartit d'une façon non homogène avec deux types d'orientation : normale et planaire. Par contre il existe une continuité de distribution entre l'interface et le volume organique plus douce pour le MAD que pour le DMDOHEMA avec lequel une zone pauvre adjacente ou zone de déplétion semble s'établir au-delà de la couche de surface. Enfin dans la phase organique le MAD se comporte plus comme un monomère en solution en équilibre avec quelques gros agrégats alors que le DMDOHEMA présente un équilibre monomères-multi-mères beaucoup plus dispersé. Contrairement aux précédentes simulations d'extractants aux interfaces liquide/liquide nous montrons au travers de ces travaux qu'un équilibre de spéciation supramoléculaire peut s'établir entre une interface et le volume. Malgré la faible statistique de conformation structurale que nos boîtes de simulation peuvent afficher, les distributions des différentes espèces observées ne sont pas très éloignées de ceux estimées au travers des expériences. Néanmoins un des points difficiles à atteindre pour une comparaison encore plus réaliste entre simulations et expériences est de pouvoir i) travailler à suffisamment faible concentration et ii) travailler à activités interfaciales et volumiques équivalentes aux expériences.

Chapitre 5 : Conclusion et perspectives

5.1 Conclusions

Comme mentionné dans l'introduction générale, nous avons trois l'objectives dans cette thèse. Un premier objectif était de réussir à synthétiser un ligand comportant un chromophore et bien entendu de caractériser son pouvoir d'extraction à l'interface eau/huile. Nous avons atteint ce premier objectif avec la synthèse de l'extractant MAD de type diamide contenant un chromophore suivant deux voies de synthèse de rendement assez similaire mais dont l'une était plus rentable économiquement. Ensuite, nous avons pu caractériser le MAD sur ses propriétés d'amphiphile lipophile et son pouvoir d'extraction d'ions multivalent à l'interface eau/huile. Ces caractérisations sont restées assez succinctes mais l'idée n'était pas d'optimiser un ligand d'extraction spécifique en tant que tel. Sa particularité de comporter 2 isomères¹ par rapport à la configuration de sa chaîne centrale nous est apparu intéressante et restera à explorer et peut-être à exploiter. Cependant sa réponse en optique non-linéaire était aussi une propriété sine qua non à cette étude que nous avons réussi à obtenir, sachant que c'était un objectif de l'équipe il y a plus de 7 ans. Cette molécule a néanmoins des caractéristiques faibles comme sa faible solubilité dans des solvants organiques classiques tels que les alcanes, une faible efficacité à extraire du Nd³⁺ (par rapport à d'autres diamides). C'est peut-être rédhibitoire à la fonction chromophore relativement plus polaire qu'une chaîne aliphatique et qui certainement joue sur la fonction complexante du diamide mais aussi l'agrégation entre plusieurs extractants, nécessaire à l'extraction de la paire d'ions hydratées.

Un second objectif était d'avoir une information locale sur la structure interfaciale et sur la cinétique de transfert d'un soluté en couplant les mesures de tension de surface et celle de SHG résolues en temps. Nous avons réalisé une étude SHG sur différentes concentrations de MAD et obtenu des données exploitables. Je n'ai malheureusement pas pu réaliser ces expériences en cinétique bien qu'ayant au cours de mon stage de master remis en opération un programme d'analyse de cinétique développé au cours de la thèse de P-M. Gassin. Nous nous sommes

¹ Il en existe beaucoup plus si on prend en compte les conformations des fonctions amides et l'orientation des chaînes latérales

néanmoins intéressés à la propriété chirale et achirale du MAD qui a soulevé certains questionnements car elles n'étaient pas attendues. Un modèle utilisé par d'autres scientifiques dont G. Gassin-Martin nous a permis d'analyser les données obtenues en SHG mais ne permet pas encore à ce stade d'infirmier que ce modèle est unique, c'est-à-dire qu'il est le seul à permettre l'ajustement des courbes de polarisation enregistrées.

Le troisième objectif de la thèse était de pouvoir réaliser des simulations par dynamique moléculaire d'un extractant dans un système biphasique eau/huile en essayant de prendre en compte un équilibre entre interface et spéciation supramoléculaire dans le volume de la phase organique. Nous avons pu réaliser ces simulations à partir de conditions qui nous ont semblées optimales pour atteindre un équilibre peut-être pas thermodynamique car nous ne l'avons pas caractérisé en tant que tel (densité, volume molaire, activités...) mais au moins structurelle même s'il reste la difficulté de pouvoir comparer expériences et résultats de simulation dans des conditions thermodynamiques strictement équivalentes. Les informations structurelle issues des simulations sont néanmoins comparables avec celles déduites des données expérimentales ou du moins pas orthogonales. Pour ce troisième objectif il était question de pouvoir exploiter ces simulations afin de quantifier les signaux SHG comme cela avait été fait par T. Pham sur des interfaces eau/thiophène. Sur ce point, je pense que nous en sommes encore un peu loin. Les simulations ont leurs avantages et leurs limites. L'idéal serait de travailler avec un nombre d'extractants plus important sans trop développé de l'interface qui par adsorption des extractants modifie assez fortement la concentration en volume ce qui n'est pas le cas en réalité. Néanmoins les premiers résultats extraits de nos simulations nous montrent des structures et équilibres surface/volume raisonnable même à concentration effective pour les simulations il est difficile de faire une comparaison directe avec les expériences. De plus nos simulations ont permis de mettre en évidence des caractéristiques différentes entre ces deux types de diamide et principalement aux interfaces. Dans le cadre du DMDOHEMA, cet amphiphile lipophile s'organisent à l'interface huile/eau comme il est attendu pour un tensioactif c'est-à-dire en augmentant la concentration en volume un équilibre existe entre surface et volume et le tensioactif forme une monocouche homogène à l'interface avec les têtes polaires orientées vers la phase aqueuse et les chaînes vers la phase organique. Il est intéressant d'avoir observé une zone de déplétion de 1 à 2 nm entre l'interface et l'organisation de ces amphiphiles dans le volume de

la partie organique, une zone d'appauvrissement en ligands qui avait été suggéré depuis longtemps par T. Zemb (voir figure 1 et référence 1). Cette zone peut aussi expliquer la barrière énergétique de 3 à 4 $k_B T$ pour le transfert ionique et estimée pour ce même diamide à partir d'expérience de réflectivité du rayonnement⁸ et que nous avons plutôt attribué à l'organisation très monocouche et donc très orienté des extractants à l'interface. Peut-être est-ce l'association de la monocouche et de la zone de déplétion qui peut renforcer le phénomène cinétique du transfert ionique ?

Par contre pour la Chromodiamide, l'organisation en surface est très différente, plus hétérogène (que l'on peut caractériser par 2 populations d'orientation moyenne distincte) et avec une zone de déplétion bien moins marquée. Cela indique que l'analyse SHG est plus complexe mais doit être reconsidérée.

5.2 Perspectives

Il est évident aux vues des résultats obtenus qu'il reste beaucoup à faire déjà juste au niveau des analyses des données obtenues mais aussi sur de nombreuses expériences ou simulations complémentaires.

Sur la partie synthèse et plus particulièrement sur le sujet de la solubilité du Chromodiamide on pourrait par exemple tenter de travailler sur un diamide avec des chaînes aliphatiques latérales légèrement plus longue afin de pouvoir travailler dans des alcanes plus classiques ou encore de travailler sur la base de la DMDBTDMA qui ne comporte pas d'oxygène sur la chaîne centrale mais une chaîne plus longue dans laquelle pourrait être inséré le chromophore. Ensuite nous devons penser à étudier l'isomérisation possible de la molécule et quantifier les populations respectives par RMN. Si la forme gauche existe en forte proportion alors nous devrions la prendre en compte dans nos simulations par dynamique moléculaire (en l'imposant structurellement). Nous avons aussi suggéré une interaction pouvant induire un effet chiral en surface. Il serait utile de vérifier si cette propriété est elle-même liée à une caractéristique structurale chimique inhérente à la molécule en essayant par exemple de faire une analyse par dichroïsme circulaire.

Concernant la partie caractérisation de l'extractant en tant que tel, nous avons à analyser plus finement l'extraction de l'eau, l'acide et les ions sur des gammes de concentrations plus larges, quantifier l'organisation supramoléculaire visible par SAXS. Sa particularité de passer de la forme isomère *trans* à *cis* en UV pourrait être aussi étudiée sur l'aspect extraction et agrégation, ainsi que le mélange des deux isomères qui pourrait apporter de l'entropie au système et parfois favorable à une meilleure extraction, les deux populations pouvant travailler en synergie sur l'agrégation.

Concernant la partie simulation, nous pouvons considérer que ce n'est qu'une première avancée qui ouvre de nombreuses perspectives d'études. Le premier point serait sur cet exemple du DMDOHEMA de changer les conditions initiales – taille de boîte, température, peut-être revenir à un mélange homogène initialement - afin de vérifier si l'état stationnaire atteint dans ce manuscrit correspond à une organisation de relativement basse énergie. Le changement de thermostat semble intéressant à conserver comme approche pour accélérer la diffusion des espèces.

Il faudrait peut-être le quantifier en analysant le coefficient de diffusion de quelques molécules prises au hasard. Le problème est aussi le piégeage de quelques molécules d'eau qui ont du mal ensuite à s'échanger avec la phase aqueuse une fois prise sous forme gouttelette dans la phase organique. Mais influencent-elles vraiment la structure des ligands à l'interface ? La question reste ouverte et seule une statistique sur ces simulations est nécessaire me semble-t-il ? Une analyse manquante et qui permettrait de valider la structure à l'interface est le calcul de la tension de surface ayant accès à la concentration en excès à l'interface par rapport à la concentration moyenne dans le bulk. Nous avons aussi déterminé des valeurs moyennes d'orientation des extractants à l'interface, il serait intéressant de déterminer des corrélations d'orientation afin de déterminer s'il existe des interactions en ces molécules et en particulier pour la chromodiamide pour laquelle les mesures de SHG semblent indiquer une corrélation d'orientation avec peut-être un ordre chiral à la surface. Il est bien entendu impossible de le déterminer à partir des simulations au vue du faible nombre de molécules à l'interface mais le simple fait qu'il pourrait exister une corrélation entre-elles serait un bon indicateur.

Il existe dans la littérature de nombreux résultats d'expériences qui mettent en évidence des différences de comportement en volume et aux interfaces entre le DMDOHEMA et le DMDBTDMA, en particulier une interface ressemblant plus à une interphase pour le second. Une série de simulations en suivant les mêmes protocoles que ceux utilisés dans la thèse afin de vérifier si les différences sont aussi suggérées par les simulations permettraient de valider notre démarche. Enfin comme il a été mentionné au début du manuscrit, nous n'avons pas exploité l'évolution temporelle des trajectoires de chaque molécule et par exemple la mesure des temps de vie des agrégats, dimères, trimères et autres multimères ainsi que leur diffusion seraient intéressants à analyser pour caractériser les équilibres que l'on espère avoir atteint.

Concernant les expériences SHG que je n'ai pas réalisées car de nombreux problèmes techniques liés à la puissance du laser ont été difficile à résoudre, nous pourrions dans ce cas aussi étendre la gamme de concentration de part et d'autre de la CAC et surtout travailler en cinétique comme lors de la thèse de P-M. Gassin en suivant le transfert de proton ou que l'on pourra étendre à d'autres ions. L'idée est en effet de mesurer de nouveau les fluctuations de concentration (ou d'orientation) à l'interface et les temps caractéristiques associés afin de déterminer les processus structurelles et hydrodynamiques qui prédominent dans le transfert ionique. Il est

au clair que l'analyse des résultats en ne supposant qu'une orientation piquée autour d'une valeur moyenne n'est pas appropriée et que soit nous devons prendre une distribution plus large ou considérer 2 populations d'orientation bien distinctes. Enfin si la méthode de simulation par MD est validée alors nous pourrions nous servir des distributions en concentration et orientationnelles pour estimer la réponse SHG, c'est-à-dire le rapport des susceptibilités du second ordre pour les comparer aux expériences.

Références

1. Zemb, T.; Bauer, C.; Bauduin, P.; Belloni, L.; Déjugnat, C.; Diat, O.; Dubois, V.; Dufrêche, J. F.; Dourdain, S.; Duvail, M.; Larpent, C.; Testard, F.; Pellet-Rostaing, S., Recycling metals by controlled transfer of ionic species between complex fluids: en route to "ionics". *Colloid Polym. Sci.* **2015**, *293*, 1-22.
2. Testard, F.; Berthon, L.; Zemb, T., Liquid-liquid extraction: An adsorption isotherm at divided interface? *Comptes Rendus Chimie* **2007**, *10* (10-11), 1034-1041.
3. Baaden, M.; Burgard, M.; Wipff, G., TBP at the Water-Oil Interface: The Effect of TBP Concentration and Water Acidity Investigated by Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B* **2001**, *105* (45), 11131-11141.
4. Gassin, P.-M.; Martin-Gassin, G.; Prelot, B.; Zajac, J., How to distinguish various components of the SHG signal recorded from the solid/liquid interface? *Chemical Physics Letters* **2016**, *664*, 50-55.
5. Gassin, P. M.; Girard, L.; Martin-Gassin, G.; Brusselle, D.; Jonchere, A.; Diat, O.; Vinas, C.; Teixidor, F.; Bauduin, P., Surface activity and molecular organization of metal-lacarboranes at the air-water interface revealed by nonlinear optics. *Langmuir* **2015**, *31* (8), 2297-303.
6. GASSIN-MARTIN, G., Etude statique et dynamique par réflectance linéaire et Génération de Second Harmonique de films de molécules et de nanoparticules métalliques à l'interface air / eau. *These* **2007**. Université Claude Bernard Lyon 1.
7. Scoppola, E., Extraction par solvant : étude d'une interface liquide/liquide contenant des ligands en associant des mesures de réflectivité de rayons X et de neutrons. *Thesis* **2015**. Université de Montpellier
8. Scoppola, E.; Watkins, E. B.; Campbell, R. A.; Konovalov, O.; Girard, L.; Dufreche, J. F.; Ferru, G.; Fragneto, G.; Diat, O., Solvent Extraction: Structure of the Liquid-Liquid Interface Containing a Diamide Ligand. *Angew Chem Int Ed Engl* **2016**, *55* (32), 9326-30.
9. Pham, T. T.; Jonchere, A.; Dufreche, J. F.; Brevet, P. F.; Diat, O., Analysis of the second harmonic generation signal from a liquid/air and liquid/liquid interface. *J Chem Phys* **2017**, *146* (14), 144701.

10. Marcus, Y.; Kertes, A. S.; S, K. A., *Ion Exchange and Solvent Extraction of Metal Complexes*. Wiley-Interscience: 1969.
11. Michaël Lecomte, B. B., Traitement-recyclage du combustible nucléaire usé : La séparation des actinides - Application à la gestion des déchets. *CEA Saclay; Groupe Moniteur* **2008**.
12. Hudson, M. J.; Harwood, L. M.; Laventine, D. M.; Lewis, F. W., Use of Soft Heterocyclic N-Donor Ligands To Separate Actinides and Lanthanides. *Inorganic Chemistry* **2013**, 52 (7), 3414-3428.
13. A. P. Paiva, P. M., Recent advances on the chemistry of solvent extraction applied to the reprocessing of spent nuclear fuels and radioactive wastes. **2004**.
14. V.K. Manchanda, P. N. P., Amides and diamides as promising extractants in the back end of the nuclear fuel cycle: an overview. *Separation and Purification Technology* **2004**, 35 (2), 85-103.
15. Ansari, S. A.; Pathak, P.; Mohapatra, P. K.; Manchanda, V. K., Aqueous Partitioning of Minor Actinides by Different Processes. *Separation & Purification Reviews* **2011**, 40 (1), 43-76.
16. Madic, C.; Blanc, P.; Condamines, N.; Baron, P.; Berthon, L.; Nicol, C.; Pozo, C.; Lecomte, M.; Philippe, M.; Masson, M.; Hequet, C. *Actinide partitioning from high level liquid waste using the Diamex process*; France, 1994; p 20.
17. Duvail, M.; Dumas, T.; Paquet, A.; Coste, A.; Berthon, L.; Guilbaud, P., UO₂²⁺ structure in solvent extraction phases resolved at molecular and supramolecular scales: a combined molecular dynamics, EXAFS and SWAXS approach. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2019**, 21 (15), 7894-7906.
18. Kanduč, M.; Kim, W. K.; Roa, R.; Dzubiella, J., Aqueous Nanoclusters Govern Ion Partitioning in Dense Polymer Membranes. *ACS Nano* **2019**, 13 (10), 11224-11234.
19. Iqbal, M.; Huskens, J.; Verboom, W.; Sypula, M.; Modolo, G., Synthesis and Am/Eu extraction of novel TODGA derivatives. *Supramolecular Chemistry* **2010**, 22, 827-837.
20. Teklebrhan, R. B.; Ge, L.; Bhattacharjee, S.; Xu, Z.; Sjoblom, J., Initial partition and aggregation of uncharged polyaromatic molecules at the oil-water interface: a molecular dynamics simulation study. *J Phys Chem B* **2014**, 118 (4), 1040-51.

21. Dam, H. H.; Reinhoudt, D. N.; Verboom, W., Multicoordinate ligands for actinide/lanthanide separations. *Chem Soc Rev* **2007**, *36* (2), 367-77.
22. Lewis, F.; Hudson, M.; Harwood, L., Development of highly selective ligands for separations of actinides from lanthanides in the nuclear fuel cycle. *Synlett* **2011**, *2011*, 2609-2632.
23. Kolarik, Z.; Mullich, U.; Gassner, F., Extraction of Am(III) and Eu(III) nitrates by 2-6-DI-(5,6-dipropyl-1,2,4-triazin-3-yl)pyridines. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1999**, *17* (5), 1155-1170.
24. Magnusson, D.; Christiansen, B.; Foreman, M.; Geist, A.; Glatz, J.-P.; Malmbeck, R.; Modolo, G.; Serrano Purroy, D.; Sorel, C., Demonstration of a SANEX Process in Centrifugal Contactors using the CyMe4-BTBP Molecule on a Genuine Fuel Solution. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2009**, *27*, 97-106.
25. Siddall, T. H., Effects of Structure of N,N-Disubstituted Amides on Their Extraction of Actinide and Zirconium Nitrates and of Nitric Acid. *Journal of Physical Chemistry* **1960**, *64* (12), 1863-1866.
26. Bull, W. E.; Ziegler, R. G., Metal Complexes of N,N,N',N'-Tetramethylmalonamide. *Inorganic Chemistry* **1966**, *5* (4), 689-&.
27. Siddall, T. H.; Good, M. L., Proton Magnetic Resonance Studies and Extraction Properties of Some Simple Diamides. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1967**, *29* (1), 149-&.
28. Good, M. L.; Siddall, T. H., Metal Chelates of Some Simple Diamides. *Journal of Inorganic & Nuclear Chemistry* **1968**, *30* (10), 2679-&.
29. Condamines, N.; Musikas, C., The extraction by Dialkylamides HNO₃ and other inorganic acids. *Solvent Extraction and Ion Exchange*. **1988**, *6* (6), 1007-1034.
30. Cuillerdier, C.; Musikas, C.; Hoel, P.; Nigond, L.; Vitart, X., Malonamides as New Extractants for Nuclear Waste Solutions. *Separation Science and Technology* **1991**, *26* (9), 1229-1244.
31. Condamines, N.; Musikas, C., The Extraction by N,N-Dialkylamides .2. Extraction of Actinide Cations. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1992**, *10* (1), 69-100.
32. Cuillerdier, C.; Musikas, C.; Nigond, L., Diamides as Actinide Extractants for Various Waste Treatments. *Separation Science and Technology* **1993**, *28* (1-3), 155-175.
33. Musikas, C., Potentiality of Nonorganophosphorus Extractants in Chemical Separations of

- Actinides. *Separation Science and Technology* **1988**, 23 (12-13), 1211-1226.
34. Byers, P.; Drew, M. G. B.; Hudson, M. J.; Isaacs, N. S.; Madic, C., The Structure of the Complex Formed by Tetraethylmalondiamide and Lanthanum(III) Nitrate. *Polyhedron* **1994**, 13 (3), 349-352.
35. Nigond, L.; Musikas, C.; Cuillerdier, C., Extraction by N,N,N',N'-Tetraalkyl-2-Alkyl-Propane-1,3-Diamides.1.H₂O,HNO₃ and HClO₄. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1994**, 12 (2), 261-296.
36. Nigond, L.; Musikas, C.; Cuillerdier, C., Extraction by N,N,N',N'-Tetraalkyl-2-Alkyl-Propane-1,3-Diamides .2. U(VI) and Pu(IV). *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1994**, 12 (2), 297-323.
37. Hiratani, K.; Taguchi, K.; Ohhashi, K.; Nakayama, H., Highly selective solvent extraction of copper(II) from transition-metal ions with Dibutyl N,N'-Bis(8-Quinolyl) malonamide. *Chemistry Letters* **1989**, (11), 2073-2076.
38. Gan, X. M.; Liang, Z. J.; Tang, N.; Tan, M. Y.; Yu, K. B.; Tan, G. Z., Studies on Lanthanide Complexes with Open-Chain Multidentate Ligands .9. Synthesis, Characterization and Structure of the Complexes of Lanthanide Nitrates with N,N'-Bis(4-Methoxyphenyl)Tetraglycollic Diamide. *Polyhedron* **1993**, 12 (15), 1927-1931.
39. Nair, G. M.; Prabhu, D. R.; Mahajan, G. R.; Shukla, J. P., Tetra-butyl-malonamide and Tetra-isobutyl-malonamide as extractants for Uranium(VI) and Plutonium(IV). *Solvent Extraction and Ion Exchange* **1993**, 11 (5), 831-847.
40. Tian, Q.; Hughes, M. A., The Mechanism of Extraction of Hno₃ and Neodymium with Diamides. *Hydrometallurgy* **1994**, 36 (3), 315-330.
41. Tian, Q. Z.; Hughes, M. A., Synthesis and Characterization of Diamide Extractants for the Extraction of Neodymium. *Hydrometallurgy* **1994**, 36 (1), 79-94.
42. Nakamura, T.; Miyake, C., Coordination Structure of Lanthanide(III)(NO₃)(3)-Diamide Complexes. *Journal of Alloys and Compounds* **1995**, 225 (1-2), 334-337.
43. Ruikar, P. B.; Nagar, M. S., Synthesis and Characterization of Some New Monoamide and Diamide Complexes of Plutonium(IV) and Dioxouranium(VI) Nitrates. *Polyhedron* **1995**, 14 (20-21), 3125-3132.
44. Ruikar, P. B.; Nagar, M. S.; Subramanian, M. S.; Gupta, K. K.; Varadarajan, N.;

- Singh, R. K., Extraction Behavior of Uranium(VI), Plutonium(IV), Zirconium(IV), Ruthenium(III) and Europium(III) with Gamma-Pre-Irradiated Solutions of N,N'-Methylbutyl Substituted Amides in N-Dodecane. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry-Letters* **1995**, *201* (2), 125-134.
45. Shimada, A.; Yaita, T.; Narita, H.; Tachimori, S.; Kimura, T.; Okuno, K.; Nakano, Y., Extraction of Am(III) and lanthanide(III) ions from HNO₃ solutions using N,N'-dimethyl-N,N'-diphenylpyridine-2,6-dicarboxamide. *Solvent Extraction Research and Development-Japan* **2004**, *11*, 1-10.
46. Shashilov, V. A.; Ermolenkov, V. V.; Levitskaia, T. G.; Lednev, I. K., Metal ion binding by a bicyclic diamide: Deep UV Raman spectroscopic characterization. *Journal of Physical Chemistry A* **2005**, *109* (32), 7094-7098.
47. Alyapyshev, M. Y.; Babain, V. A.; Borisova, N. E.; Kiseleva, R. N.; Safronov, D. V.; Reshetova, M. D., New systems based on 2,2'-dipyridyl-6,6'-dicarboxylic acid diamides for Am-Eu separation. *Mendeleev Communications* **2008**, *18* (6), 336-337.
48. Yaita, T.; Narita, H.; Suzuki, S.; Tachimori, S.; Shiwaku, H.; Motohashi, H., Structural study of holmium(III) and uranium(VI) organic ligand complexes by extended x-ray absorption fine-structure spectroscopy. *Journal of Alloys and Compounds* **1998**, *271*, 184-188.
49. Tachimori, S.; Sasaki, Y.; Suzuki, S., Modification of TODGA-n-dodecane solvent with a monoamide for high loading of lanthanides(III) and actinides(III). *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2002**, *20* (6), 687-699.
50. Nave, S.; Modolo, G.; Madic, C.; Testard, F., Aggregation properties of N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA) in n-dodecane. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2004**, *22* (4), 527-551.
51. Suzuki, H.; Sasaki, Y.; Sugo, Y.; Apichaibukol, A.; Kimura, T., Extraction and separation of Am(III) and Sr(II) by N,N,N',N'-tetraoctyl-3-oxapentanediamide (TODGA). *Radiochimica Acta* **2004**, *92* (8), 463-466.
52. Ansari, S. A.; Pathak, P. N.; Husain, M.; Prasad, A. K.; Parmar, V. S.; Manchanda, V. K., Extraction of actinides using N,N,N',N'-tetraoctyl diglycolamide (TODGA): a thermodynamic study. *Radiochimica Acta* **2006**, *94* (6-7), 307-312.
53. Pecheur, O.; Dourdain, S.; Guillaumont, D.; Rey, J.; Guilbaud, P.; Berthon, L.;

- Charbonnel, M. G.; Pellet-Rostaing, S.; Testard, F., Synergism in a HDEHP/TOPO Liquid-Liquid Extraction System: An Intrinsic Ligands Property? *Journal of Physical Chemistry B* **2016**, *120* (10), 2814-2823.
54. Blake, C.; Baes, C.; Brown, K., Solvent Extraction with Alkyl Phosphoric Compounds. *Industrial & Engineering Chemistry* **1958**, *50* (12), 1763-1767.
55. Ellis, R. J.; Anderson, T. L.; Antonio, M. R.; Braatz, A.; Nilsson, M., A SAXS Study of Aggregation in the Synergistic TBP-HDBP Solvent Extraction System. *The Journal of Physical Chemistry B* **2013**, *117* (19), 5916-5924.
56. Spadina, M.; Bohinc, K.; Zemb, T.; Dufreche, J. F., Synergistic Solvent Extraction Is Driven by Entropy. *Acs Nano* **2019**, *13* (12), 13745-13758.
57. Narita, H.; Tanaka, M.; Yaita, T.; Tachimori, S., Dominant factors governing the extraction of strontium, barium and lanthanides with multidentate diamides. *Solvent Extraction Research and Development-Japan* **2004**, *11*, 53-61.
58. Narita, H.; Yaita, T.; Tachimori, S., Extraction of lanthanides with N,N'-dimethyl-N,N'-diphenyl-malonamide and -3,6-dioxaoctanediamide. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2004**, *22* (2), 135-145.
59. Carrot, M. J.; Gregson, C. R.; Taylor, R. J., Neptunium Extraction and Stability in the GANEX Solvent: 0.2 M TODGA/0.5 M DMDOHEMA/Kerosene. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2013**, *31* (5), 463-482.
60. Van Hecke, K.; Modolo, G., Separation of actinides from Low Level Liquid Wastes (LLW) by extraction chromatography using novel DMDOHEMA and TODGA impregnated resins. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **2004**, *261* (2), 269-275.
61. Testard, F.; Bauduin, P.; Martinet, L.; Abecassis, B.; Berthon, L.; Madic, C.; Zemb, T., Self-assembling properties of malonamide extractants used in separation processes. *Radiochimica Acta - RADIOCHIM ACTA* **2008**, *96*, 265-272.
62. Bauduin, P.; Testard, F.; Berthon, L.; Zemb, T., Relation between the hydrophile/hydrophobe ratio of malonamide extractants and the stability of the organic phase: investigation at high extractant concentrations. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2007**, *9* (28), 3776-3785.
63. Meridiano, Y., Organisation des molécules extractantes de type diamide: lien avec les propriétés extractantes? *These* **2009**. Université de Paris Sud.

64. CEA-R-6099, L. B. R., Etude thermodynamique et cinétique de l'extraction des nitrates de lanthanides par un malonamide. **2006**.
65. Eicke, H.-F. In *Surfactants in nonpolar solvents*, Micelles, Berlin, Heidelberg, 1980//; Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 1980; pp 85-145.
66. Hunsel JV, B. G., Joos P, Adsorption Kinetics at the Oil/Water Interface. *J. Colloid Interface Sci* **1986**, *114*:432.
67. Gassin, P. M.; Martin-Gassin, G.; Meyer, D.; Dufreche, J. F.; Diat, O., Kinetics of Triton-X100 Transfer Across the Water/Dodecane Interface: Analysis of the Interfacial Tension Variation. *Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (24), 13152-13160.
68. Watarai, H.; Saitoh, Y., Total Internal Reflection Fluorescence Measurements of Ion-Association Adsorption of Water-Soluble Porphyrins at Liquid/Liquid Interface. *Chemistry Letters - CHEM LETT* **1995**, 283-284.
69. Sperline, R. P.; Freiser, H., Adsorption at the liquid-liquid interface analyzed by in situ infrared attenuated total reflection spectroscopy. *Langmuir* **1990**, *6* (2), 344-347.
70. Martin-Gassin, G.; Gassin, P. M.; Couston, L.; Diat, O.; Benichou, E.; Brevet, P. F., Nitric acid extraction with monoamide and diamide monitored by second harmonic generation at the water/dodecane interface. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2012**, *413*, 130-135.
71. Martin-Gassin, G.; Gassin, P. M.; Couston, L.; Diat, O.; Benichou, E.; Brevet, P. F., Second harmonic generation monitoring of nitric acid extraction by a monoamide at the water–dodecane interface. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2011**, *13* (43), 19580-19586.
72. Chowdhury, A.; Watson, B.; Ma, Y.-Z.; Sacci, R.; Lutterman, D.; Calhoun, T.; Doughty, B., A new approach to vibrational sum frequency generation spectroscopy using near infrared pulse shaping. *Review of Scientific Instruments* **2019**, *90*, 033106.
73. Bell, A. J.; Frey, J. G.; VanderNoot, T. J., Second harmonic generation by p-nitrophenol at water/air and water/heptane interfaces. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1992**, *88* (14), 2027-2030.
74. Tamburello-Luca, A. A.; Hébert, P.; Brevet, P. F.; Girault, H. H., Resonant-surface second-harmonic generation studies of phenol derivatives at air/water and hexane/water interfaces. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions* **1996**, *92* (17), 3079-3085.

75. Kim, S. G. G. a. M. W., Orientation of Molecular Monolayers at the Liquid-Liquid Interface As Studied by Optical Second Harmonic Generation. *Langmuir* **1988**, 4, 452-454.
76. Frey, J. G., Second harmonic generation from the air/water interface of an aqueous solution of the dipeptide Boc-Trp-Trp. *Chemical Physics Letters* **1994**, 229, 260-264.
77. Alfio A. Tamburello-Luca, P. H., Pierre F. Brevet and Hubert H. Girault*, Resonant-surface second-harmonic generation studies of phenol derivatives at air/water and hexane/water interfaces. *J. Chem. SOC., Faraday Trans* **1996**, 92(17), 3079-3085.
78. Zhang, Y.; Feller, S. E.; Brooks, B. R.; Pastor, R. W., Computer simulation of liquid/liquid interfaces. I. Theory and application to octane/water. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, 103 (23), 10252-10266.
79. FUKUNISHI, Y., Octane/Water Interfacial Tension Calculation by Molecular Dynamics Simulation. *Journal of Colloid and Interface Science* **1996**, 180, 188–192.
80. Shi, B.; Sinha, S.; Dhir, V. K., Molecular dynamics simulation of the density and surface tension of water by particle-particle particle-mesh method. *J Chem Phys* **2006**, 124 (20), 204715.
81. Chang, T.-M.; Dang, L. X., Transfer of chloroform across the water–carbon tetrachloride liquid–liquid interface. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 108 (2), 818-819.
82. Feller, S. E.; Zhang, Y.; Pastor, R. W.; Brooks, B. R., Constant pressure molecular dynamics simulation: The Langevin piston method. *The Journal of Chemical Physics* **1995**, 103 (11), 4613-4621.
83. Aldert R. van Buuren, S.-J. M., and Herman J. C. Berendsen, A Molecular Dynamics Study of the Decane/Water Interface. *J. Phys. Chem* **1993**, 97, 9206-9212.
84. Benjamin, I., Theoretical study of the water/1,2-dichloroethane interface: Structure, dynamics, and conformational equilibria at the liquid–liquid interface. *The Journal of Chemical Physics* **1992**, 97 (2), 1432-1445.
85. Jorgensen, J. G. a. W. L., Theoretical Examination of Hexanol-Water Interfaces. *J. Phys. Chem* **1988**.
86. Moreira, N. H.; Skaf, M. S., Structural characterization of the H₂O/CCl₄ liquid interface using molecular dynamics simulations. In *Surface and Colloid Science*, 2004; pp 81-85.
87. Rivera, J. L.; McCabe, C.; Cummings, P. T., Molecular simulations of liquid-liquid interfacial properties: water-n-alkane and water-methanol-n-alkane systems. *Phys Rev E Stat Nonlin*

Soft Matter Phys **2003**, 67 (1 Pt 1), 011603.

88. Karl J. Schweighofer, I. B., Electric field effects on the structure and dynamics at a liquid I liquid interface. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **1995**, 391, 1-10.

89. Dominguez, H., Interaction of the interleukin 8 protein with a sodium dodecyl sulfate micelle: A computer simulation study. *J Mol Model* **2017**, 23 (7), 210.

90. Luo, M.; Dai, L. L., Molecular dynamics simulations of surfactant and nanoparticle self-assembly at liquid–liquid interfaces. *Journal of Physics: Condensed Matter* **2007**, 19 (37).

91. Naujok, R. R.; Paul, H. J.; Corn, R. M., Optical Second Harmonic Generation Studies of Azobenzene Surfactant Adsorption and Photochemistry at the Water/1,2-Dichloroethane Interface. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100 (25), 10497-10507.

92. Cnossen, G.; Drabe, K. E.; Wiersma, D. A.; Schoondorp, M. A.; Schouten, A. J.; Hulshof, J. B. E.; Feringa, B. L., Nonlinear optical properties of azo dye monolayers: the effect of tilt angle on the local field. *Langmuir* **1993**, 9 (8), 1974-1977.

93. Loucif-Saibi, R.; Nakatani, K.; Delaire, J. A.; Dumont, M.; Sekkat, Z., Photoisomerization and second harmonic generation in disperse red one-doped and -functionalized poly(methyl methacrylate) films. *Chemistry of Materials* **1993**, 5 (2), 229-236.

94. Sekkat, Z.; Dumont, M., Photoassisted poling of azo dye doped polymeric films at room temperature. *Applied Physics B* **1992**, 54 (5), 486-489.

95. Lin, Y. Y.; Qiao, Y.; Tang, P. F.; Li, Z. B.; Huang, J. B., Controllable self-assembled laminated nanoribbons from dipeptide-amphiphile bearing azobenzene moiety. *Soft Matter* **2011**, 7 (6), 2762-2769.

96. Moradi-e-Rufchahi, E. O. I., Synthesis of 6-chloro and 6-fluoro-4-hydroxyl-2-quinolone and their azo disperse dyes. *Chinese Chemical Letters* **2010**, 21 (5), 542-546.

97. Förster, H., UV/VIS Spectroscopy. In *Characterization I: -/-*, Karge, H. G.; Weitkamp, J., Eds. Springer Berlin Heidelberg: Berlin, Heidelberg, 2004; pp 337-426.

98. Gassin, P.-M., Interfaces Liquides/Liquides Actives: Apport de l'Optique Non Linéaire et de la Tensiométrie. *Thèse* **2013**. Université Claude Bernard Lyon 1.

99. Dufrêche, J. F.; Zemb, T., Effect of long-range interactions on ion equilibria in liquid–liquid extraction. *Chemical Physics Letters* **2015**, 622, 45-49.

100. Osseo-Asare, K., Aggregation, reversed micelles, and microemulsions in liquid-liquid

extraction: the tri-n-butyl phosphatediluent-water-electrolyte system. *Advances in Colloid and Interface Science* **1991**, 37 (1), 123-173.

101. Jensen, M. P.; Yaita, T.; Chiarizia, R., Reverse-Micelle Formation in the Partitioning of Trivalent f-Element Cations by Biphasic Systems Containing a Tetraalkyldiglycolamide. *Langmuir* **2007**, 23 (9), 4765-4774.

102. Lou, Y. Comportement des silices mésoporeuses sous irradiations ioniques. 2016.

103. Clays, K.; Persoons, A., Hyper-Rayleigh scattering in solution. *Physical Review Letters* **1991**, 66 (23), 2980-2983.

104. S. Henon, J. M., Ellipsometry and reflectivity at the Brewster angle: tools to study the bending elasticity and phase transitions in monolayers at liquid interfaces. *Thin Solid Films* **1993**, 234, 471-474.

105. Wüstneck, R., An experimental study of the surface rheology of adsorbed protein layers. *Colloid and Polymer Science* **1984**, 262 (10), 821-826.

106. James, H. S.; Watt, W. W. In *Two-photon excitation in laser scanning fluorescence microscopy*, Proc.SPIE, 1991.

107. Franken, P. A.; Hill, A. E.; Peters, C. W.; Weinreich, G., Generation of Optical Harmonics. *Physical Review Letters* **1961**, 7 (4), 118-119.

108. Kleinman, D. A.; Ashkin, A.; Boyd, G. D., Second-Harmonic Generation of Light by Focused Laser Beams. *Physical Review* **1966**, 145 (1), 338-379.

109. Bloembergen, N.; Pershan, P. S., Light Waves at the Boundary of Nonlinear Media. *Physical Review* **1962**, 128 (2), 606-622.

110. Giordmaine, J. A., Nonlinear Optical Properties of Liquids. *Physical Review* **1965**, 138 (6A), A1599-A1606.

111. Bloembergen, N.; Chang, R. K.; Jha, S. S.; Lee, C. H., Optical Second-Harmonic Generation in Reflection from Media with Inversion Symmetry. *Physical Review* **1968**, 174 (3), 813-822.

112. Brown, F.; Matsuoka, M., Effect of Adsorbed Surface Layers on Second-Harmonic Light from Silver. *Physical Review* **1969**, 185 (3), 985-987.

113. Brown, F.; Parks, R. E.; Sleeper, A. M., Nonlinear Optical Reflection from a Metallic Boundary. *Physical Review Letters* **1965**, 14 (25), 1029-1031.

114. Sipe, J. E.; So, V. C. Y.; Fukui, M.; Stegeman, G. I., Analysis of second-harmonic generation at metal surfaces. *Physical Review B* **1980**, *21* (10), 4389-4402.
115. Shen, Y. R., Principles Of Nonlinear Optics **1984**.
116. Eiseenthal, K. B., Second Harmonic Spectroscopy of Aqueous Nano- and Microparticle Interfaces. *Chemical Reviews* **2006**, *106* (4), 1462-1477.
117. Zimdars, D.; Dadap, J. I.; Eiseenthal, K. B.; Heinz, T. F., Anisotropic Orientational Motion of Molecular Adsorbates at the Air–Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry B* **1999**, *103* (17), 3425-3433.
118. Liu, J.; Subir, M.; Nguyen, K.; Eiseenthal, K. B., Second Harmonic Studies of Ions Crossing Liposome Membranes in Real Time. *The Journal of Physical Chemistry B* **2008**, *112* (48), 15263-15266.
119. Girault, H. H.; Schiffrin, D. J., Thermodynamic surface excess of water and ionic solvation at the interface between immiscible liquids. *Journal of Electroanalytical Chemistry and Interfacial Electrochemistry* **1983**, *150* (1), 43-49.
120. Li, Q.; Xie, S.; Liang, Z.; Meng, X.; Liu, S.; Girault, H. H.; Shao, Y., Fast Ion-Transfer Processes at Nanoscopic Liquid/Liquid Interfaces. *Angewandte Chemie International Edition* **2009**, *48* (43), 8010-8013.
121. Peljo, P.; Vladimirova, E.; Smirnov, E.; Gschwend, G.; Rivier, L.; Girault, H. H., Effect of Chaotropes on the Transfer of Ions and Dyes across the Liquid–Liquid Interface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122* (32), 18510-18519.
122. Peljo, P.; Bichon, M.; Girault, H. H., Ion transfer battery: storing energy by transferring ions across liquid–liquid interfaces. *Chemical Communications* **2016**, *52* (63), 9761-9764.
123. Fang, P.-P.; Chen, S.; Deng, H.; Scanlon, M. D.; Gumy, F.; Lee, H. J.; Momotenko, D.; Amstutz, V.; Cortés-Salazar, F.; Pereira, C. M.; Yang, Z.; Girault, H. H., Conductive Gold Nanoparticle Mirrors at Liquid/Liquid Interfaces. *ACS Nano* **2013**, *7* (10), 9241-9248.
124. Roy, D.; Liu, S.; Woods, B. L.; Siler, A. R.; Fourkas, J. T.; Weeks, J. D.; Walker, R. A., Nonpolar Adsorption at the Silica/Methanol Interface: Surface Mediated Polarity and Solvent Density across a Strongly Associating Solid/Liquid Boundary. *The Journal of Physical Chemistry C* **2013**, *117* (51), 27052-27061.

125. Gassin, P.-M.; Martin-Gassin, G.; Benichou, E.; Brevet, P.-F., Tracking Molecular Aggregates at a Liquid Interface by Nonlinear Correlation Spectroscopy. *The Journal of Physical Chemistry C* **2014**, *118* (2), 1135-1141.
126. G. Martin-Gassin, E. B., G. Bachelier, I. Russier-Antoine, Ch. Jonin, and P. F. Brevet, Compression Induced Chirality in Dense Molecular Films at the Air-Water Interface Probed by Second Harmonic Generation. *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 12958–12965.
127. Boyd, R. W., Nonlinear Optics. *Academic, San Diego* **1992**.
128. Hora, H., Y. R. Shen, The Principles of Nonlinear Optics, John Wiley & Sons, New York, 1984, 576 pages. *Laser and Particle Beams* **1986**, *4* (2), 318-319.
129. Mizrahi, V.; Sipe, J. E., Phenomenological treatment of surface second-harmonic generation. *J. Opt. Soc. Am. B* **1988**, *5* (3), 660-667.
130. Peljo, P. a. G., H.H., Liquid/Liquid Interfaces, Electrochemistry at Update based on the original article by Frédéric Reymond, Hubert H. Girault, Encyclopedia of Analytical Chemistry, © 2000, John Wiley & Sons, Ltd. In *Encyclopedia of Analytical Chemistry*, 2012.
131. Eriksson, T.; Björkman, S.; Roth, B.; Fyge, Å.; Höglund, P., Stereospecific determination, chiral inversion in vitro and pharmacokinetics in humans of the enantiomers of thalidomide. *Chirality* **1995**, *7* (1), 44-52.
132. Mesnil, H., Etude théorique et expérimentale des propriétés d'optique non linéaire dans une solution de molécules chirales : dichroïsme circulaire non linéaire. *These* **2001**. Université Paris-Saclay
133. Manaka, T.; Taguchi, D.; Nakamura, D.; Higa, H.; Iwamoto, M., Orientation of liquid crystal molecules on command surface LB monolayer studied by the surface potential and SHG technique. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2005**, *257-258*, 319-323.
134. Matteini, P.; Ratto, F.; Rossi, F.; Cicchi, R.; Stringari, C.; Kapsokalyvas, D.; Pavone, F. S.; Pini, R., Photothermally-induced disordered patterns of corneal collagen revealed by SHG imaging. *Opt. Express* **2009**, *17* (6), 4868-4878.
135. Scoppola, E.; Watkins, E.; Li Destri, G.; Porcar, L.; Campbell, R. A.; Konovalov, O.; Fragneto, G.; Diat, O., Structure of a liquid/liquid interface during solvent extraction combining X-ray and neutron reflectivity measurements. *Phys Chem Chem Phys*

2015, *17* (23), 15093-7.

136. Allen, M. P., Introduction to Molecular Dynamics Simulation. *Computational Soft Matter: From Synthetic Polymers to Proteins* **2004**, Vol. 23.

137. T P Straatsma, a.; McCammon, J. A., Computational Alchemy. **1992**, *43* (1), 407-435.

138. Alejandre, J.; Rivera, J. L.; Mora, M. A.; de la Garza, V., Force Field of Monoethanolamine. *The Journal of Physical Chemistry B* **2000**, *104* (6), 1332-1337.

139. Rahman, A., Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon. *Physical Review* **1964**, *136* (2A), A405-A411.

140. Verlet, L., Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. *Physical Review* **1967**, *159* (1), 98-103.

141. Warshel, A.; Kato, M.; Pislakov, A. V., Polarizable Force Fields: History, Test Cases, and Prospects. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2007**, *3* (6), 2034-2045.

142. Yesylevskyy, S. O.; Schäfer, L. V.; Sengupta, D.; Marrink, S. J., Polarizable Water Model for the Coarse-Grained MARTINI Force Field. *PLOS Computational Biology* **2010**, *6* (6), e1000810.

143. Grossfield, A.; Ren, P.; Ponder, J. W., Ion Solvation Thermodynamics from Simulation with a Polarizable Force Field. *Journal of the American Chemical Society* **2003**, *125* (50), 15671-15682.

144. Shi, Y.; Xia, Z.; Zhang, J.; Best, R.; Wu, C.; Ponder, J. W.; Ren, P., Polarizable Atomic Multipole-Based AMOEBA Force Field for Proteins. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2013**, *9* (9), 4046-4063.

145. Borodin, O., Polarizable Force Field Development and Molecular Dynamics Simulations of Ionic Liquids. *The Journal of Physical Chemistry B* **2009**, *113* (33), 11463-11478.

146. Anisimov, V. M.; Lamoureux, G.; Vorobyov, I. V.; Huang, N.; Roux, B.; MacKerell, A. D., Determination of Electrostatic Parameters for a Polarizable Force Field Based on the Classical Drude Oscillator. *Journal of Chemical Theory and Computation* **2005**, *1* (1), 153-168.

147. Hairer, E.; Lubich, C.; Wanner, G., Geometric numerical integration illustrated by the Störmer–Verlet method. *Acta Numerica* **2003**, *12*, 399-450.

148. Grubmüller, H.; Heller, H.; Windemuth, A.; Schulten, K., Generalized Verlet Algorithm for Efficient Molecular Dynamics Simulations with Long-range Interactions. *Molecular Simulation* **1991**, *6* (1-3), 121-142.
149. Walter, Q. S. a. M., Classical Molecular Dynamics Simulation with the Velocity Verlet Algorithm at Strong External Magnetic Fields. *Journal of Computational Physics* **1999**, *152*, 102–119.
150. Grønbech-Jensen, N.; Farago, O., A simple and effective Verlet-type algorithm for simulating Langevin dynamics. *Molecular Physics* **2013**, *111* (8), 983-991.
151. David A. Pearlman , D. A. C., James W. Caldwell AMBER, a package of computer programs for applying molecular mechanics, normal mode analysis, molecular dynamics and free energy calculations to simulate the structural and energetic properties of molecules. **1995**.
152. Cornell, W. D.; Cieplak, P.; Bayly, C. I.; Gould, I. R.; Merz, K. M.; Ferguson, D. M.; Spellmeyer, D. C.; Fox, T.; Caldwell, J. W.; Kollman, P. A., A Second Generation Force Field for the Simulation of Proteins, Nucleic Acids, and Organic Molecules. *Journal of the American Chemical Society* **1995**, *117* (19), 5179-5197.
153. Case, D. A.; Cheatham, T. E., 3rd; Darden, T.; Gohlke, H.; Luo, R.; Merz, K. M., Jr.; Onufriev, A.; Simmerling, C.; Wang, B.; Woods, R. J., The Amber biomolecular simulation programs. *J Comput Chem* **2005**, *26* (16), 1668-88.
154. Kunz, W.; Belloni, L.; Bernard, O.; Ninham, B. W., Osmotic Coefficients and Surface Tensions of Aqueous Electrolyte Solutions: Role of Dispersion Forces. *The Journal of Physical Chemistry B* **2004**, *108* (7), 2398-2404.
155. Fox, T.; Kollman, P. A., Application of the RESP Methodology in the Parametrization of Organic Solvents. *The Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102* (41), 8070-8079.
156. Bayly, C. I.; Cieplak, P.; Cornell, W.; Kollman, P. A., A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges: the RESP model. *The Journal of Physical Chemistry* **1993**, *97* (40), 10269-10280.
157. Duvail, M.; Ruas, A.; Venault, L.; Moisy, P.; Guilbaud, P., Molecular Dynamics Studies of Concentrated Binary Aqueous Solutions of Lanthanide Salts: Structures and Exchange Dynamics. *Inorganic Chemistry* **2010**, *49* (2), 519-530.
158. Sukhbaatar, T.; Duvail, M.; Dumas, T.; Dourdain, S.; Arrachart, G.; Solari, P. L.;

- Guilbaud, P.; Pellet-Rostaing, S., Probing the existence of uranyl trisulfate structures in the AMEX solvent extraction process. *Chemical Communications* **2019**, 55 (53), 7583-7586.
159. Coste, A.; Poulesquen, A.; Diat, O.; Dufrêche, J.-F.; Duvail, M., Investigation of the Structure of Concentrated NaOH Aqueous Solutions by Combining Molecular Dynamics and Wide-Angle X-ray Scattering. *The Journal of Physical Chemistry B* **2019**, 123 (24), 5121-5130.
160. Meng, E. C.; Kollman, P. A., Molecular Dynamics Studies of the Properties of Water around Simple Organic Solutes. *The Journal of Physical Chemistry* **1996**, 100 (27), 11460-11470.
161. Darden, T.; York, D.; Pedersen, L., Particle mesh Ewald: An $N \cdot \log(N)$ method for Ewald sums in large systems. *The Journal of Chemical Physics* **1993**, 98 (12), 10089-10092.
162. Martínez, L.; Andrade, R.; Birgin, E. G.; Martínez, J. M., PACKMOL: A package for building initial configurations for molecular dynamics simulations. *Journal of Computational Chemistry* **2009**, 30 (13), 2157-2164.
163. Roe, D. R.; Cheatham, T. E., 3rd, PTRAJ and CPPTRAJ: Software for Processing and Analysis of Molecular Dynamics Trajectory Data. *J Chem Theory Comput* **2013**, 9 (7), 3084-95.
164. Humphrey, W.; Dalke, A.; Schulten, K., VMD: Visual molecular dynamics. *Journal of Molecular Graphics* **1996**, 14 (1), 33-38.
165. Paquet, A. Multi-scale characterization of concentrated organic solutions. Université de montpellier, 2019.
166. Berthon, L.; Martinet, L.; Testard, F.; Madic, C.; Zemb, T., Solvent Penetration and Sterical Stabilization of Reverse Aggregates based on the DIAMEX Process Extracting Molecules: Consequences for the Third Phase Formation. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2007**, 25 (5), 545-576.
167. Bízek, V.; Horáček, J.; Koušová, M., Amine extraction of citric acid: effect of diluent. *Chemical Engineering Science* **1993**, 48 (8), 1447-1457.
168. Matsumoto, M.; Takahashi, T.; Fukushima, K., Synergistic extraction of lactic acid with alkylamine and tri-n-butylphosphate: effects of amines, diluents and temperature. *Separation and Purification Technology* **2003**, 33 (1), 89-93.

169. Patil, A. B.; Pathak, P.; Shinde, V. S.; Godbole, S. V.; Mohapatra, P. K., Efficient solvent system containing malonamides in room temperature ionic liquids: actinide extraction, fluorescence and radiolytic degradation studies. *Dalton Transactions* **2013**, 42 (5), 1519-1529.
170. Poirot, R.; Le Goff, X.; Diat, O.; Bourgeois, D.; Meyer, D., Metal Recognition Driven by Weak Interactions: A Case Study in Solvent Extraction. *ChemPhysChem* **2016**, 17 (14), 2112-2117.
171. Déjugnat, C.; Dourdain, S.; Dubois, V.; Berthon, L.; Pellet-Rostaing, S.; Dufrière, J.-F.; Zemb, T., Reverse aggregate nucleation induced by acids in liquid-liquid extraction processes. *Physical chemistry chemical physics : PCCP* **2014**, 16.
172. Wang, J.; Arrachart, G.; Giusti, F.; Martin-Gassin, G.; Gassin, P.-M.; Jonchere, A.; Diat, O.; Girard, L., Synthesis and Characterization of a Chromo-Extractant to the Probe Liquid–Liquid Interface in a Solvent Extraction Process. *The Journal of Physical Chemistry C* **2020**, 124 (20), 10916-10923.
173. Blayo, C.; Houston, J. E.; King, S. M.; Evans, R. C., Unlocking Structure–Self-Assembly Relationships in Cationic Azobenzene Photosurfactants. *Langmuir* **2018**, 34 (34), 10123-10134.
174. Bosland, L., Étude thermodynamique et cinétique de l'extraction des nitrates de lanthanides par un malonamide : N,N-diméthyl-N,N-dioctyl-hexyléthoxy-malonamide ou DMDOHEMA. **2005**.
175. Kongsted, J.; Osted, A.; Mikkelsen, K. V.; Christiansen, O., Second harmonic generation second hyperpolarizability of water calculated using the combined coupled cluster dielectric continuum or different molecular mechanics methods. *J Chem Phys* **2004**, 120 (8), 3787-98.
176. Kaatz, P.; Donley, E. A.; Shelton, D. P., A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements. *The Journal of Chemical Physics* **1998**, 108 (3), 849-856.
177. Levine, B. F.; Bethea, C. G., Effects on hyperpolarizabilities of molecular interactions in associating liquid mixtures. *The Journal of Chemical Physics* **1976**, 65 (6), 2429-2438.
178. Ward, J. F.; Miller, C. K., Measurements of nonlinear optical polarizabilities for twelve small molecules. *Physical Review A* **1979**, 19 (2), 826-833.

179. Martin-Gassin, G.; Arrachart, G.; Gassin, P.-M.; Lascoux, N.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.; Benichou, E.; Pellet-Rostaing, S.; Diat, O.; Brevet, P.-F., PalmitateLuciferin: A Molecular Design for the Second Harmonic Generation Study of Ion Complexation at the Air–Water Interface. *The Journal of Physical Chemistry C* **2012**, *116* (13), 7450-7456.
180. Abécassis, B.; Testard, F.; Zemb, T.; Berthon, L.; Madic, C., Effect of n-Octanol on the Structure at the Supramolecular Scale of Concentrated Dimethyldioctylhexylethoxy-malonamide Extractant Solutions. *Langmuir* **2003**, *19* (17), 6638-6644.
181. Diss, R.; Wipff, G., Lanthanide cation extraction by malonamide ligands: from liquid–liquid interfaces to microemulsions. A molecular dynamics study. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2005**, *7* (2), 264-272.
182. Pathak, P. N.; Kumbhare, L. B.; Manchanda, V. K., Effect of structure of N,N dialkyl amides on the extraction of U(VI) and Th(IV): a thermodynamic study. *Radiochimica Acta* **2001**, *89* (7), 447-452.
183. Condamines, N.; Musikas, C., Extraction by N,N-dialkylamides. II. Extraction of actinide cations. **1992**.
184. Bley, M., Simulating Osmotic Equilibria by Molecular Dynamics – From Vapor-Liquid Interfaces to Thermodynamic Properties in Concentrated Solutions. *These* **2018**.
185. Paquet, A.; Diat, O.; Berthon, L.; Guilbaud, P., Aggregation in organic phases after solvent extraction of uranyl nitrate: X-ray scattering and molecular dynamic simulations. *Journal of Molecular Liquids* **2019**, *277*, 22-35.
186. Qiao, B.; Ferru, G.; Olvera de la Cruz, M.; Ellis, R. J., Molecular Origins of Mesoscale Ordering in a Metalloamphiphile Phase. *ACS Cent Sci* **2015**, *1* (9), 493-503.
187. Gowers, R. J., MDAnalysis: A Python Package for the Rapid Analysis of Molecular Dynamics Simulations. In *Proc of the 15th Python in science conf*, 2016.
188. Meridiano, Y.; Berthon, L.; Crozes, X.; Sorel, C.; Dannus, P.; Antonio, M. R.; Chiarizia, R.; Zemb, T., Aggregation in Organic Solutions of Malonamides: Consequences for Water Extraction. *Solvent Extraction and Ion Exchange* **2009**, *27* (5-6), 607-637.
189. Martin-Gassin, G.; Benichou, E.; Bachelier, G.; Russier-Antoine, I.; Jonin, C.;

- Brevet, P. F., Compression Induced Chirality in Dense Molecular Films at the Air–Water Interface Probed by Second Harmonic Generation. *The Journal of Physical Chemistry C* **2008**, *112* (33), 12958-12965.
190. Revillod, G.; Russier-Antoine, I.; Benichou, E.; Jonin, C.; Brevet, P.-F., Hyper Rayleigh Scattering of Molecular Aggregates. *Nonlinear Optics Quantum Optics* **2006**, *35*, 135.
191. Lin, L.; Zhang, Z.; Guo, Y.; Liu, M., Fabrication of Supramolecular Chirality from Achiral Molecules at the Liquid/Liquid Interface Studied by Second Harmonic Generation. *Langmuir* **2018**, *34* (1), 139-146.
192. Robert F. Fedors ; A Method for Estimating Both the Solubility Parameters and Molar Volumes of liquids. *Polymer Engineering and Science*, 1974, Vol.14, No.2
193. Rémi POIROT, Extraction du palladium par un malonamide : comportement et spécificités par rapport aux lanthanides. Thèse 2014. Université de Montpellier.

Chapitre 6 : Annexes

6.1 Annexe 1 : Calcul les valeurs des coefficients de Fresnel a_i pour l'analyse des courbes de polarisation en SGH

a^i ($i = 1 - 7$) désigne les coefficients de Fresnel, qui peuvent être exprimés sous la forme :

$$a_1 = L_{yy}(2\omega)L_{zz}(\omega)L_{yy}(\omega) \sin \beta \quad (\text{Equation 65})$$

$$a_2 = -2L_{xx}(2\omega)L_{zz}(\omega)L_{xx}(\omega)\cos^2\beta \sin \beta \quad (\text{Equation 66})$$

$$a_3 = L_{zz}(2\omega)L_{xx}(\omega)L_{xx}(\omega)\cos^2\beta \sin \beta \quad (\text{Equation 67})$$

$$a_4 = L_{zz}(2\omega)L_{zz}(\omega)L_{zz}(\omega)\sin^3\beta \quad (\text{Equation 68})$$

$$a_5 = L_{zz}(2\omega)L_{yy}(\omega)L_{yy}(\omega)\sin\beta \quad (\text{Equation 69})$$

$$a_6 = 2L_{xx}(2\omega)L_{zz}(\omega)L_{yy}(\omega)\cos\beta \sin \beta \quad (\text{Equation 70})$$

$$a_7 = 2L_{yy}(2\omega)L_{zz}(\omega)L_{xx}(\omega)\cos\beta \sin \beta \quad (\text{Equation 71})$$

avec

$$L_{xx}(\omega_i) = \frac{2n_1(\omega_i)\cos\gamma}{n_1(\omega_i)\cos\gamma + n_2(\omega_i)\cos\beta} \quad (\text{Equation 72})$$

$$L_{yy}(\omega_i) = \frac{2n_1(\omega_i)\cos\beta}{n_1(\omega_i)\cos\beta + n_2(\omega_i)\cos\gamma} \quad (\text{Equation 73})$$

$$L_{zz}(\omega_i) = \frac{2n_2(\omega_i)\cos\beta}{n_1(\omega_i)\cos\gamma + n_2(\omega_i)\cos\beta} \left(\frac{n_1(\omega_i)}{n'(\omega_i)}\right)^2 \quad (\text{Equation 74})$$

Dans les équations ci-dessus, n_1 et n_2 sont les indices de réfraction de l'eau et de la phase organique, n' est l'indice de réfraction de la couche interfaciale, β est l'angle d'incidence, et γ est l'angle de réfraction angle.

Ici, nous choisissons $n_1(\omega_i) = n_1(2\omega_i) = 1.43$ et $n_2(\omega_i) = n_2(2\omega_i) = 1.33$ et $\beta=64$ pour l'angle d'incidence par rapport à la normale à la surface.

6.2 Annexe 2 : Evolution temporelle sur 2ns en dynamique moléculaire d'une boîte de simulation d'un système biphasique contenant un extractant en phase organique

L'équivalent de « 4 boîtes colées ensemble » de l'état initial à l'état final sur 2ns en NVT=298K pour 0,3 M DMDOHEMA dans la phase organique d'heptane en contact avec de l'eau. Les dimensions de la boîte sont données dans le tableau suivant.

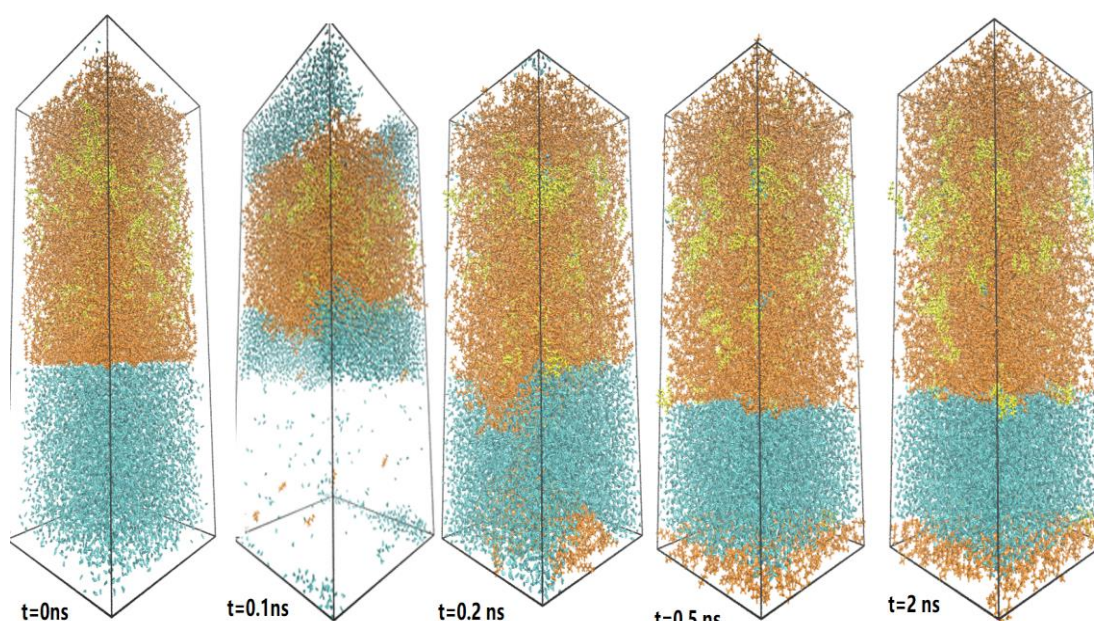


Figure Annexe 2 : Evolution de l'état initial à l'état final pour 0,3M DMDOHEMA pendant 2ns avec quelques snapshots sélectionnés (l'eau en bleu, l'heptane en orange et DMDOHEMA en jaune)

Tableau Annexe 2 : La taille de la boîte et le nombre de chaque molécule dans la boîte pour 0,3M DMDOHEMA

	N molécules d'eau	N molécules d'heptane	N molécules d'extractant	Taille initiale X×Z×Y (Å ³), huile + eau	Taille finale X×Z×Y (Å ³)
Boîte B 0,3M	8400	2400	130	74×74×110 + 74×74×70	76×76×166

6.3 Annexe 3 : profils de concentration moyennés sur 1 et 2ns :

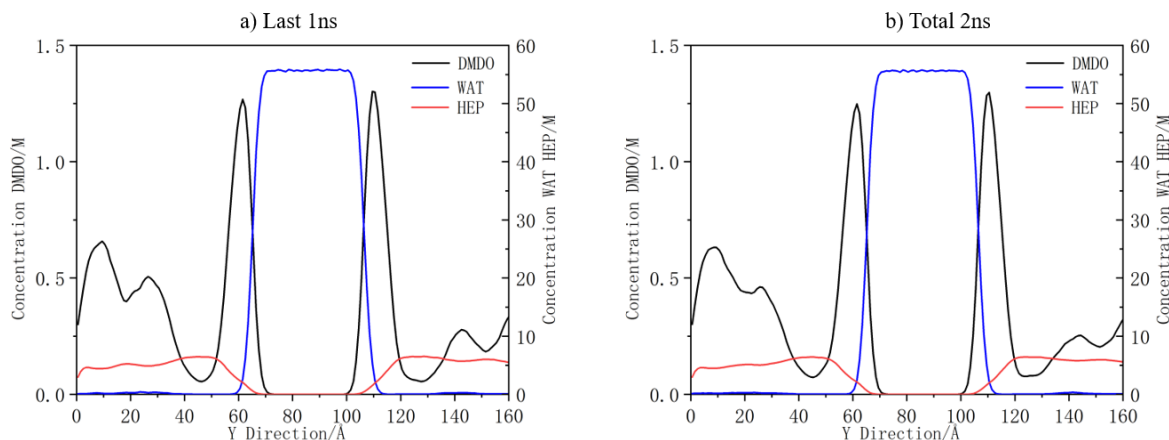


Figure Annexe 3.1 : La concentration de chaque espèce pendant le dernier 1ns (a) et 2ns (b) totale à la concentration 0,4M DMDOHEMA de simulation NPT

De plus, nous avons calculé le nombre moyen d'extractant DMDOHEMA à l'interface pendant le dernier 1ns et 2ns totale à la concentration de 0,4M (Tableau Annexe 3.1) ainsi que le pourcentage d'extractant impliqués dans les divers agrégats dans le bulk (Tableau Annexe 3.2). Les différences sont imperceptibles.

Tableau Annexe 3.1 Le nombre moyen d'extractant à l'interface pendant le dernier 1ns et 2ns totale à la concentration de 0,4M

	Nombre de DMDOHEMA aux interfaces Y1 < Y2 et Y3 < Y4
Le dernier 1ns	45 et 45
2ns total	45 et 45

Tableau Annexe 3.2 Le pourcentage moyen d'extractant dans les divers agrégats dans le bulk pendant le dernier 1ns et 2ns totale à la concentration de 0,4M de DMDOHEMA

	Monomère	Dimère	Trimère	Tétramère	Pentamère	>5
Le dernier 1ns	25%	15%	11%	11%	5%	33%
2ns totale	24%	15%	11%	11%	5%	34%

6.4 Annexe 4 : Profils en fraction volumique

Les profils en fraction volumique de chacune des espèces pour chacune des simulations à 0.3, 0.4M et 0.5M (Figure Annexe 4.1) sont comparés aux profils en concentration molaire.

Les volumes moléculaires sont déterminés à partir des volumes de boîtes de simulation des systèmes pures dans le cas de l'eau, heptane et méthylcyclohexane et en fin d'équilibre pour les extractants dans les systèmes biphasiques considérant que les volumes moléculaires sont restés constants. Les valeurs de volume moléculaire en Å³ sont listées dans le tableau suivant et comparées aux valeurs soient déterminées à partir des densités et masses molaires et de la littérature pour les extractants soit aux valeurs de la littérature ou estimées à partir de la reconstruction des valeurs de fonctions organiques extraites des tables de Fedors¹⁹².

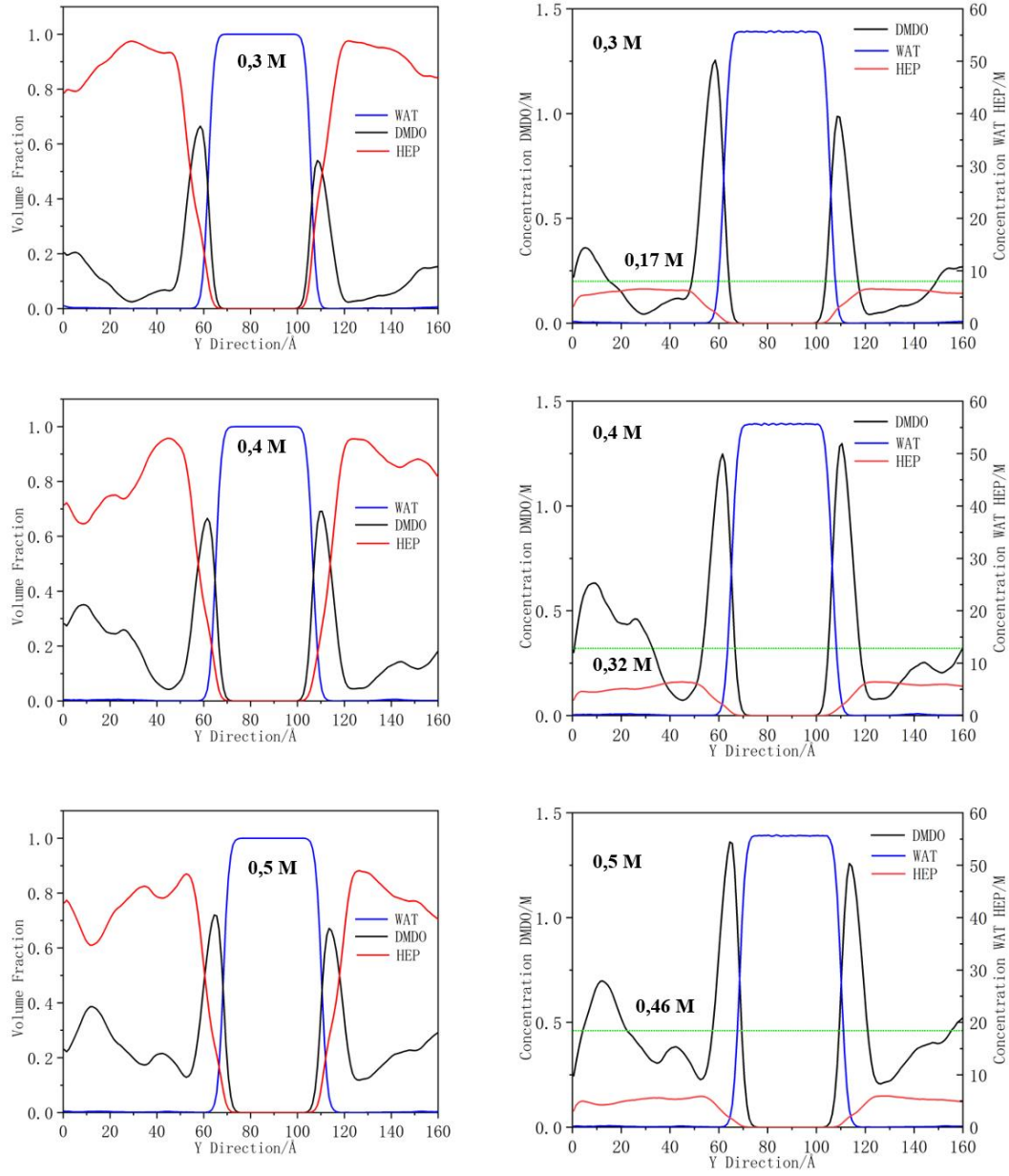


Figure Annexe 4.1 : (Gauche) Profils en fraction volumique suivant l'axe y à l'état final d'un système eau/heptane/DMDOHEMA à 0,3, 0,4 et 0,5 M de haut en bas après un protocole NPT (2 ns), NVT (2 ns) et NPT (2 ns). (Droite) Les mêmes profils mais en concentration.

Tableau Annexe 4.1 Volume moléculaire de chaque espèce étudiée en simulation

	Densité	MW g/mole	V (Å ³) ⁽³⁾	V (Å ³) ⁽⁴⁾	V (Å ³) ⁽⁵⁾	V (Å ³) ⁽⁶⁾	V (Å ³) ⁽⁷⁾
Eau	1	18	29,90	29,83	29,9	872,3	877,6
Heptane	0,684	100,2	243,34	249,53	242,9		
DMDO	0,92 ⁽¹⁾	454	819,73		935		
MCH	0,77	98,2	211,85	211,32	211,4		
MAD		565,4 ⁽²⁾			986,9		

(1) densité extraite de la thèse de R. Poirio¹⁹³ ; (2) masse volumique déterminé par la spectrométrie de masse ; (3) volume moléculaire calculé à partir de la masse volumique et la densité ; (4) volume moléculaire calculé à partir de boîte de simulation à l'équilibre de système monophasique ; (5) volume moléculaire calculé à partir de boîte de simulation à l'équilibre de système biphasique ; (6) volume moléculaire extrait de la thèse de Y. Meridiano⁶³ ; (7) volume moléculaire calculé à partir des table de Fedors¹⁸⁴ basé sur des données de solubilité.

Les profils en fraction volumique ont été calculés à partir des volumes moléculaires surlignés en gris.

6.5 Annexe 5 : Définition des critères Y

Le domaine phase aqueuse est déterminée par la zone entre Y2 et Y3 pour laquelle la densité est >0.99 . Le domaine phase organique est défini pour des valeurs comprises entre 0 et Y1 (respectivement Y4 et 170), cette dernière valeur étant celle où la concentration en huile est la plus élevée entre $50 < Y < 80$ (respectivement entre $110 < Y < 130$) (Figure Annexe 5).

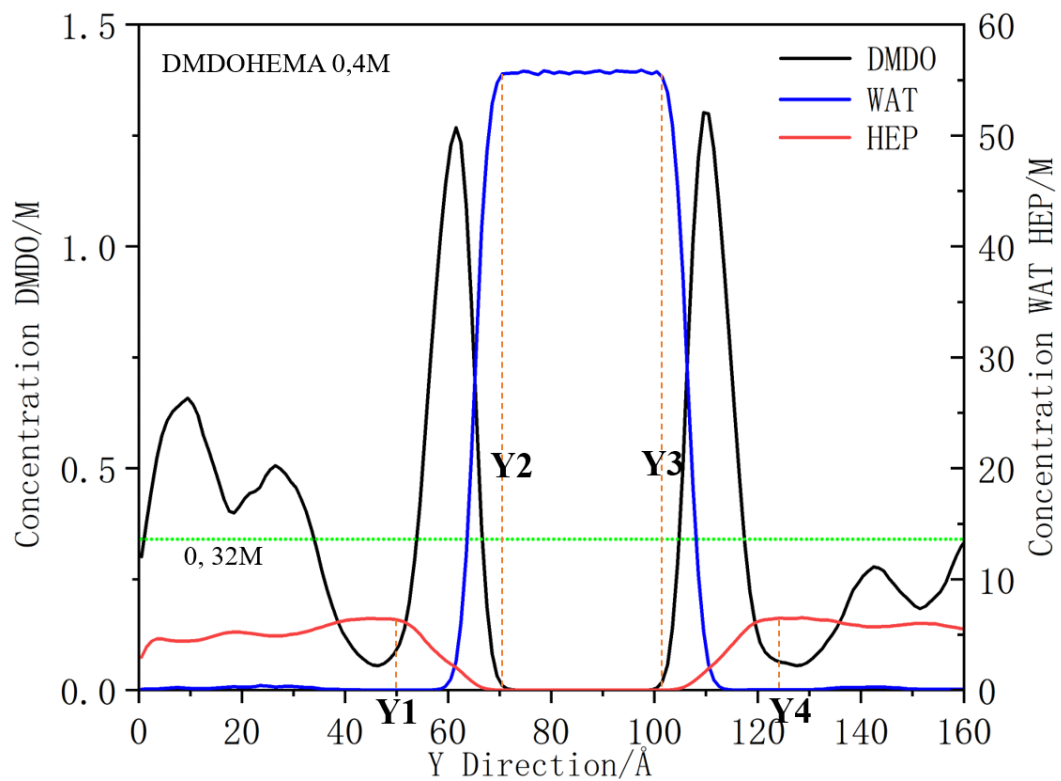


Figure Annexe 5.1 : La définition des critères Y à la concentration initiale de 0,4M DMDOHEMA

6.6 Annexe 6 : Calcul des concentrations réelles

Tableau annexe 6.1: Dimension de la phase organique après simulation et calcul des concentrations en molécules d'extractant

	Nombre d'extrac- tant	Dimension finale de la phase or- ganique / Å³	Volume / ×10⁻³ Å³	Concentra- tion calculée / mol/L	Concentration donnée dans le texte / mol/L
DMDOHEMA	130	76×76×131	756,7	0,285	0,3
	200	78×78×138	839,6	0,396	0,4
	260	78×78×146	888,3	0,486	0,5
MAD	130	72×73×134	704,3	0,307	0,3
	200	74×74×155	848,8	0,391	0,4
	260	72×72×165	855,4	0,505	0,5

6.7 Annexe 7 : Isomères de la DMDOHEMA

Isomères *gauche* et *trans* de la diamide DMDOHEMA, deux formes de structure chimique autour du carbone central C4 mais d'autres « sous » isomérisations existent autour de chacun des azotes de la tête polaire.

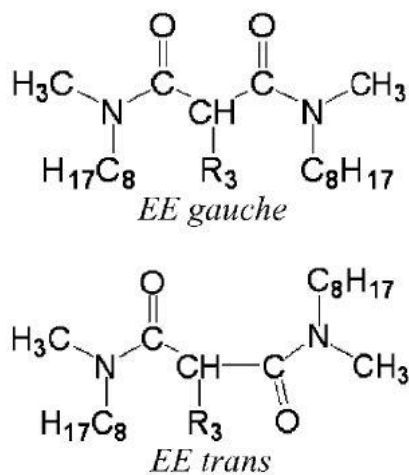


Figure Annexe 7.1 : structures isomères *gauche* et *trans* de la DMDOHEMA, extraites de la référence

174. $R_3 = C_2H_4-O-C_6H_1$.

6.8 Annexe 8 : Distribution de l'orientation moyenne de la partie polaire de l'extractant en fonction de sa position moyenne sur 2ns

Ici nous avons représenté (Figure Annexe 8.1) l'orientation moyenne (angle ϕ - Abscisse de gauche) de chaque molécule de DMDOHEMA (0,4 M) suivant l'axe Y. Concentration de DMDOHEMA (Abscisse de droite) suivant l'axe Y. A chaque point correspond la moyenne des angles associé à la position des extractants dans sa position moyenne pendant 2ns.

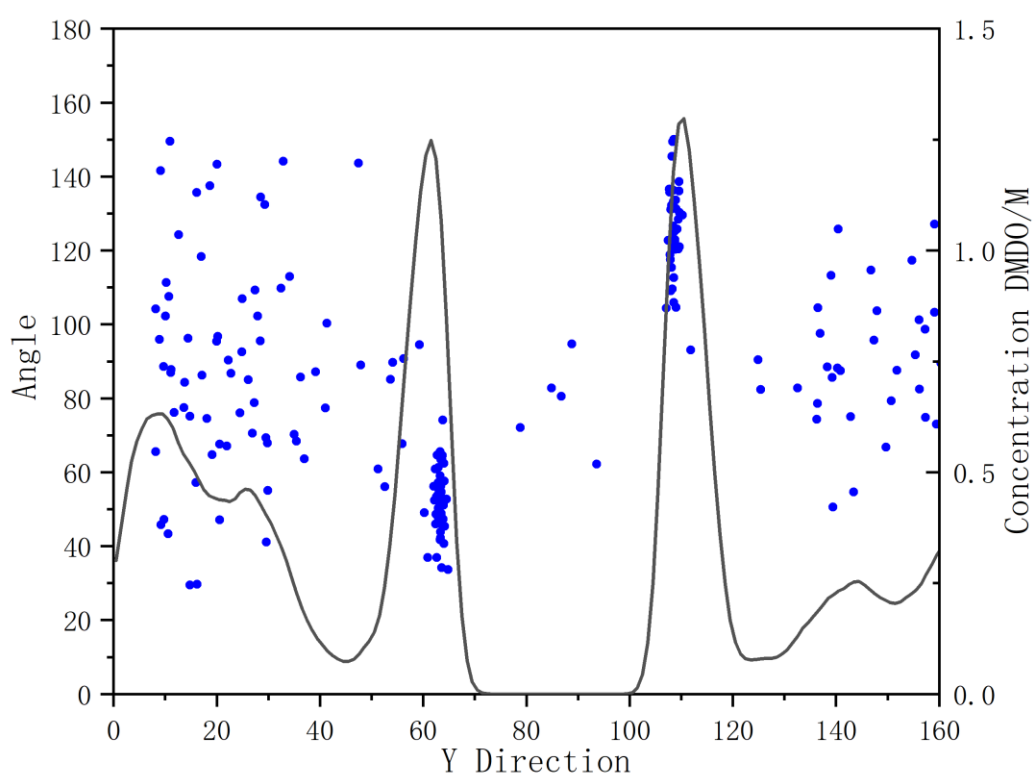


Figure Annexe 8.1 : L'orientation (angle ϕ - Abscisse de gauche) de chaque molécule de DMDOHEMA (0,4 M) suivant l'axe Y. Concentration de DMDOHEMA (Abscisse de droite) suivant l'axe Y. A chaque point correspond la moyenne des angles associé à la position des extractants dans la position moyenne pendant 2ns

Une représentation équivalente pour l'orientation de la tête polaire du MAD (0,4 M) pendant

les 2 dernière ns est présentée Figure Annexe 8.2.

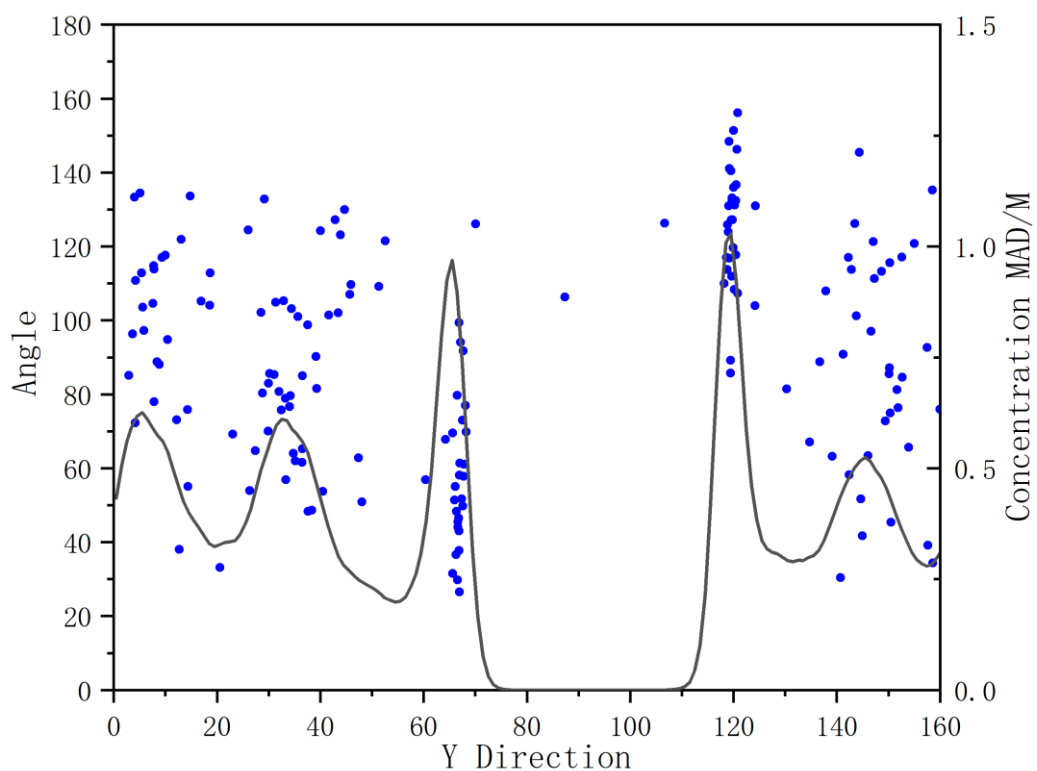


Figure Annexe 8.2 : L'orientation (angle ϕ - Abscisse de gauche) de chaque molécule de MAD (0,4 M) suivant l'axe Y. Concentration de MAD (Abscisse de droite) suivant l'axe Y. A chaque point correspond la moyenne des angles associé à la position des extractants dans leur position moyenne pendant 2ns

6.9 Annexe 9 : L'orientation et l'alignement d'un extractant à l'interface liquide/liquide

Une autre méthode pour caractériser l'orientation et l'alignement d'un vecteur est de calculer les valeurs moyenne des polymères de Legendre d'ordre 1 et 2, que sont P_1 et P_2 et définies comme :

$$P_1 = \langle \cos \phi \rangle \text{ (Equation 75)}$$

Le paramètre d'orientation ou de direction, positif quand parallèle à Y ou négatif quand antiparallèle ainsi que :

$$P_2 = \langle \frac{3}{2} \cos^2 \phi - \frac{1}{2} \rangle \text{ (Equation 76)}$$

Le paramètre d'alignement suivant l'axe Y (tends vers 1) ou dans le plan (devient négatif et tends vers -0.5.

ϕ est l'angle du vecteur par rapport à une direction privilégiée, la direction Y dans notre étude.

Nous avons tracé les coefficients P_1 et P_2 moyens en fonction de la direction Y déterminé sur un snapshot de 1ps. Sur la Figure suivante Annexe 9.1, nous présentons donc P_1 et P_2 pour le système DMDO 0.5M sur la dernière conformation à la fin du refroidissement et non pas sur l'angle f de la tête mais sur l'angle f' de la chaîne qui nous semblait plus parlant en terme d'orientation.

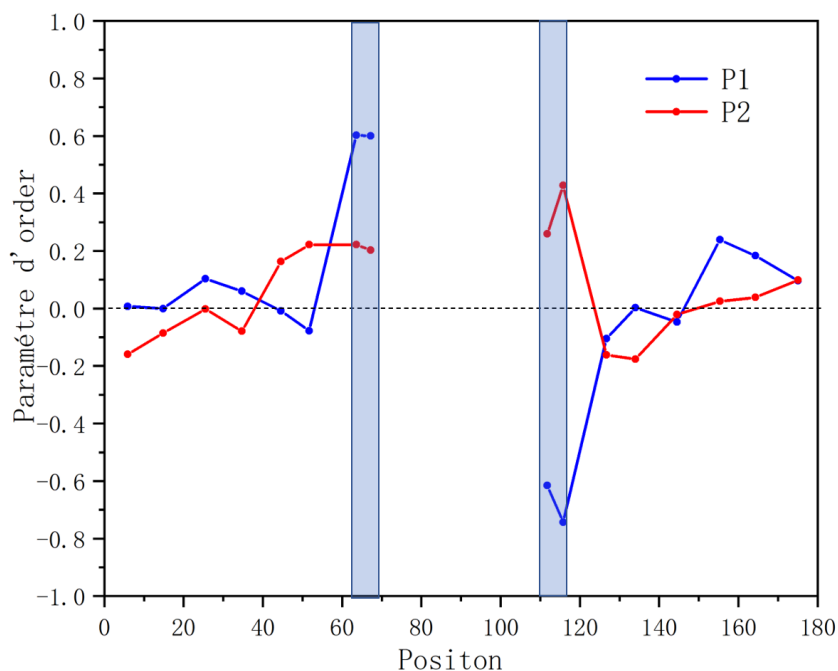
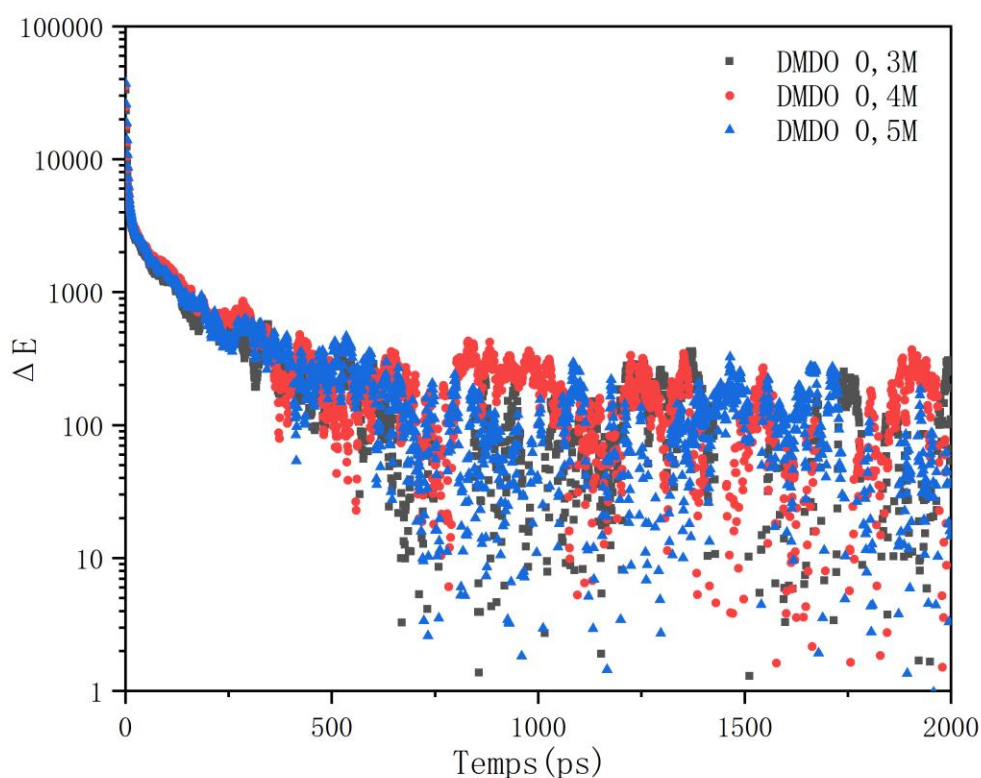


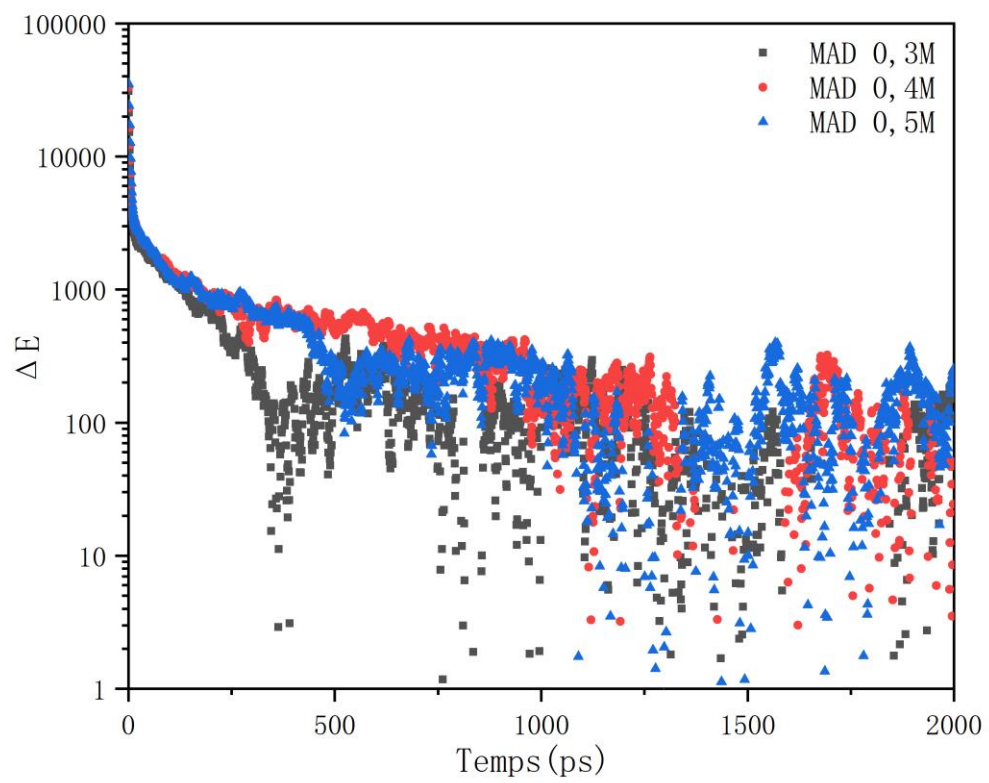
Figure Annexe 9.1 : Variation selon la direction Y des paramètres d'ordre P_1 d'orientation et P_2 d'alignement pour la chaîne de l'extractant DMDOHEMA à 0.5M en concentration cible et dans la dernière ps de la simulation

La résolution est faible selon la direction Y car aux vues du faible nombre de molécules nous avons intégré les valeurs sur des tranches 1 nm. Les résultats correspondent aux conclusions précédentes à savoir que l'orientation de l'extractant aux interfaces est bien marquée avec une valeur moyenne de P_1 atteignant 0.6-0.7 en valeur absolue et proche de 0 dans les zones de phase organique. De même le paramètre d'alignement reste autour de 0 dans la phase organique et une valeur proche de 0.2 aux interfaces. Il serait utile de faire une moyenne de ces 2 paramètres sur toute la dernière nanoseconde.

6.10 Annexe 10 : Variation de l'écart de l'énergie totale du système au cours des 2 dernières ns pendant le refroidissement de la boîte de simulation

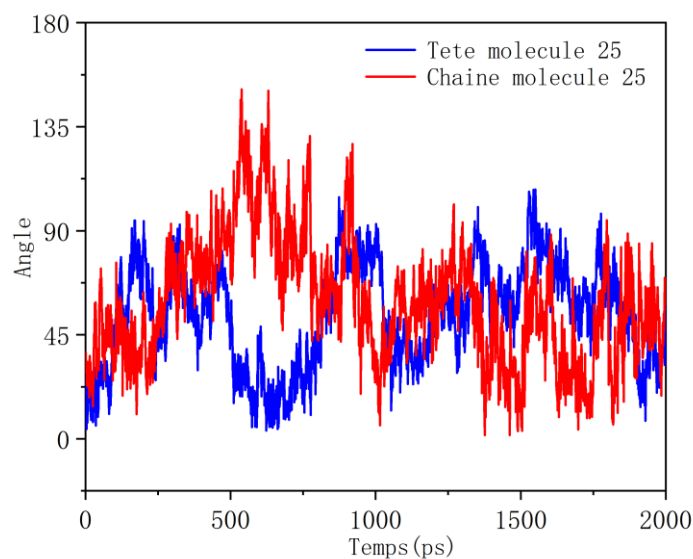
Dans cette annexe nous avons représenté un peu différemment l'évolution de l'énergie totale de la boîte de simulation pendant les 2 dernières ns du refroidissement en soustrayant une valeur asymptotique arbitraire mais ceci afin de montrer qu'au cours de la dernière nanoseconde il ne semble pas exister une dérive mais une oscillation de l'énergie autour d'une valeur d'équilibre. la figure annexe 10.1 correspond à l'écart en énergie en fonction du temps pour le DMDOHEMA alors que la figure annexe 10.2 correspond au MAD.



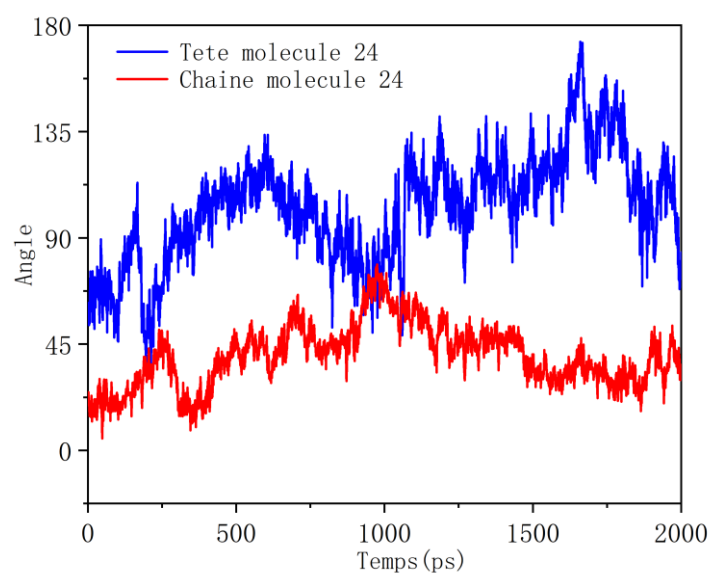


6.11 Annexe 11 : Evolution résolue en temps des orientations d'extractant sélectionné à l'interface.

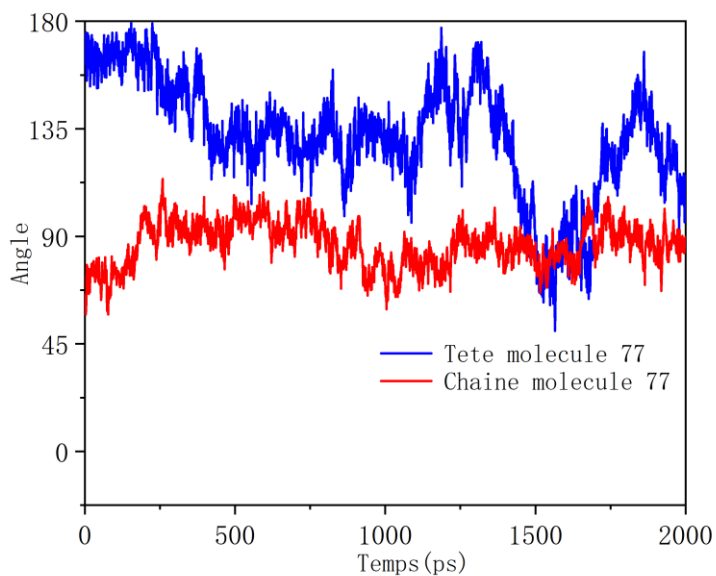
Cinétique d'orientation de la tête et de la chaîne centrale pour la molécule 25 de DMDOHEMA (0.4 M) à l'interface. Les deux angles ϕ et ϕ' oscillent entre 0 et 90° au cours de la dernière nanoseconde, une moyenne voisine de 45°.



Sur la figure suivante est présentée la cinétique d'orientation de la tête et de la chaîne centrale pour la molécule 24 de MAD (0.5 M) à l'interface. Contrairement à l'exemple du DMDOHEMA, les deux angles ϕ et ϕ' oscillent bien moins pour la chromodiamide avec une particularité, la chaîne étant plutôt relevée dans la direction Y alors que la tête reste plutôt couchée dans le plan de l'interface.



Par contre si on suit une autre molécule, celle qui appartient à la seconde population – molécule 77 de MAD 0.5 à l'interface, nous observons alors que la chaîne reste relativement « couchée » à l'interface alors que la tête oscille entre 0 et 90° ou plutôt 90 et 180°, la molécule 77 appartenant à l'interface supérieure.



6.12 Annexe 12 : Les Beta de l'eau.

Le bêta de l'eau est très dépendant de l'environnement chimique (local) de la molécule et donc qu'on peut difficilement prendre un bêta arbitraire calculé en phase gaz (ou même en phase liquide) pour calculer la réponse SHG.

$$\beta=1 \text{ au (atomic units)}=3.20636.10^{-53} \text{ C}^3 \text{ m}^3 \text{ J}^{-2} = 8.6392.10^{-33} \text{ esu}$$

$\beta_{\text{eau au}}$	$\beta_{\text{eau}} \cdot 10^{30} \text{ esu}$	Gaz ou Liquide	Réf. Expérimentales ou théoriques	Value	Réf
			Expérimental		
+19,2	0,17	Liquide	EFISH	1064	B. F. Levine and C. G. Bethea, J. Chem. Phys. 65, 2429 (1976)
-22,0	-0,17	Gaz	EFISH	694,3	J. F. Ward and C. K. Miller, Phys. Rev. A 19, 826 (1979)
-18		Gaz			D.P. Shelton, J.E. Rice, Chem. Rev. 94 (1994) 3.
-19.2±0.9	-0,17	Gaz	EFISH		P. Kaatz, E.A. Donley, D.P. Shelton, A comparison of molecular hyperpolarizabilities from gas and liquid phase measurements J. Chem. Phys.
			Théorique		
-11.0	-0,095		SCF		G. Maroulis, J. Chem. Phys. 94, 1182 (1991)
- 17.3	-0,149		MP2		
- 16.8	-0,145		SDQ		

Annexes

-21.1	-0,183		CCSD(T)	694,3	H. Sekino, R.J. Bartlett, J. Chem. Phys. 98 (1993) 3022
-20,8	-0,18		MCSCF	694,3	Y. Luo, H. Agren, O. Vahtras, P. Jørgensen, V. Spirko, H. Hettema, J. Chem. Phys. 98 (1993) 7159
-19,6	-0,169		DFT LDA	694,3	J. Guan et al., J. Chem. Phys. 98, 4753, 1993
-24.8	0,214		DFT LDA	static	R. M. Dickson and A. D. Becke, J. Phys. Chem. 100, 16105, 1996
-13,1	-0,113		MCSCF	1064	E. K. Dalskov, H. J. Aa. Jensen, and J. Oddershede, Mol. Phys. 90, 3 1997
1,53	0,013	Liquide			Solvent Fluctuations and Nuclear Quantum Effects Modulate the Molecular Hyperpolarizability of Water C Liang, G Tocci, D M. Wilkins, A Grisafi, S Roke, and M Ceriotti Physical Review B · May 2017