

# Les progrès de la modélisation en chimie

L'organisation des atomes à l'échelle microscopique résulte des forces attractives associées à leurs cortèges d'électrons. Sans ces derniers, la répulsion entre les noyaux porteurs de charges positives rendrait en effet impossible la formation des édifices complexes qui constituent l'objet de la chimie. Par conséquent, la **modélisation** de ces structures nécessite en principe de décrire les électrons, tâche difficile compte tenu de leur nombre et surtout de leur caractère **quantique**. Le chimiste est alors confronté à un dilemme. Soit il s'efforce de calculer les énergies des configurations atomiques à partir de l'**équation de Schrödinger**, ce qui n'est réalisable que pour un petit nombre d'atomes, soit la nature du problème lui impose de prendre en compte un grand nombre d'atomes, auquel cas il doit renoncer à un calcul quantique et recourir à des potentiels classiques, c'est-à-dire des expressions analytiques seules à même de garantir un temps de calcul acceptable. Une troisième possibilité consiste à élaborer des modèles prédictifs à partir de données expérimentales, sans passer par une description détaillée du système à l'échelle microscopique. Tous les domaines d'activité de la chimie au CEA utilisent largement ces approches en modélisation, que ce soit pour le nucléaire, les nanosciences, les applications militaires ou les sciences de la vie.

## Simulations par dynamique moléculaire de solutions aqueuses concentrées

Dans le **cycle du combustible nucléaire**, la partie qui consiste à **traiter le combustible usé** passe par une dissolution dans

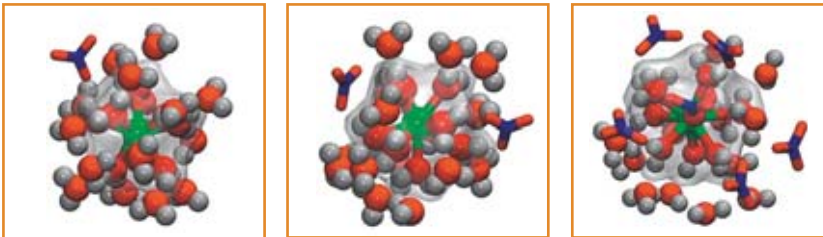


Figure 2. Vues instantanées de la structure locale autour d'un ion dysprosium(III) dans des solutions aqueuses de  $\text{Dy}(\text{NO}_3)_3$  à 0,5 mol/kg, 1 mol/kg et 3 mol/kg d'eau ; couleur des atomes : H en blanc, O en rouge, N en bleu, Dy en vert.

l'**acide nitrique** ( $\text{HNO}_3$ ) et diverses étapes de séparation par extraction liquide-liquide. Au cours de ce procédé, de nombreux **cations** métalliques se trouvent dans des solutions aqueuses fortement concentrées. Pour connaître et décrire correctement la chimie de ces cations, il est nécessaire de pouvoir caractériser à la fois la structure et la **thermodynamique** des espèces qui y sont présentes.

Une des méthodes de choix pour la caractérisation de ces solutions est la **dynamique moléculaire**. Cette technique donne les moyens de représenter les atomes et les molécules en prenant en compte l'agitation thermique qui est indispensable pour une représentation pertinente des effets de **solvatation**. Il est possible d'effectuer ces **simulations** au niveau quantique [simulations Car-Parrinello]. Si les temps de simulation accessibles actuellement (quelques dizaines de **picosecondes**) autorisent à rendre compte de chemins réactionnels à cinétique rapide, ils ne permettent toutefois pas d'obtenir un échantillonnage conformationnel suffisant pour des systèmes dans lesquels les degrés de liberté sont

importants. Par conséquent, ces méthodes rendent également très ardu l'accès aux données thermodynamiques. À un niveau de représentation moins fin de la liaison chimique, les simulations basées sur une représentation analytique de l'énergie d'interaction (issue de la mécanique classique) offrent la possibilité de traiter un grand nombre d'atomes de façon explicite, et donc de rendre compte des molécules à étudier et du **solvant** l'entourant avec le même formalisme (figure 1). Des simulations peuvent alors être réalisées sur des temps bien plus longs (quelques dizaines de **nanosecondes**), autorisant l'étude de l'influence de la solvation sur la forme et le comportement des objets chimiques auxquels le chimiste s'intéresse (figure 2). Le couplage de ces méthodes avec des techniques telles que celles regroupées sous le nom de « **modèles gros-grains** » – fondées sur les interactions entre paires d'**ions**, avec un modèle de solvant implicite – permet ensuite d'accéder à des données thermodynamiques, comme les coefficients d'activité indispensables pour la description de la thermodynamique dans les milieux concentrés.

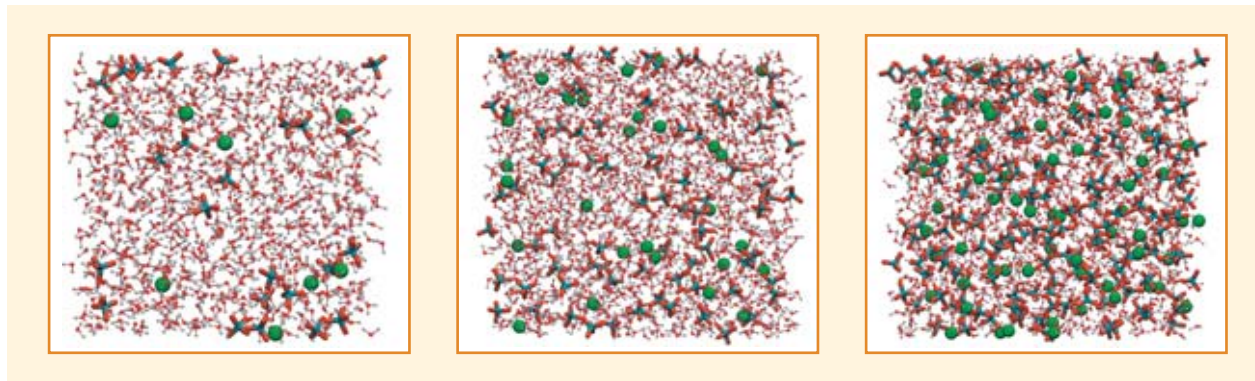


Figure 1. Vues instantanées de simulations de dynamique moléculaire de solutions de perchlorate de dysprosium(III) à 0,5 mol/kg, 1 mol/kg et 3 mol/kg d'eau ; couleur des atomes : H en blanc, O en rouge, Cl en cyan, Dy en vert.

## MÉMO A

## Propriétés des composés d'éléments f

Au cours de ces dernières années, les domaines d'application des éléments f (voir *Les spécificités chimiques des actinides*, p. 10) se sont multipliés. Cela concerne essentiellement les composés de lanthanides avec des applications liées aux propriétés optiques, chimiques et structurales ou magnétiques. Les actinides restent, quant à eux, plutôt associés aux sciences du nucléaire. La chimie expérimentale des éléments f est aujourd'hui soutenue par la simulation numérique. Celle-ci est encore en pleine expansion et demeure un véritable défi scientifique en raison de la nature chimique des milieux étudiés et du caractère des éléments lanthanides et actinides. Ces conditions particulières ne permettent pas toujours d'exploiter les outils théoriques «standard» de la simulation. Des développements méthodologiques sont indispensables. Ce n'est que récemment, grâce aux progrès des moyens informatiques et à la mise en œuvre de nouveaux algorithmes dans les codes de calcul, que des composés de taille réaliste ont pu être étudiés.

L'objectif général des travaux menés au CEA est en premier lieu la modélisation et la compréhension approfondie du comportement chimique des radionucléides dans les domaines du traitement du combustible nucléaire usé, du conditionnement et du stockage des déchets radioactifs, et de la toxicologie nucléaire. Dans une deuxième étape, la recherche de relations entre les grandeurs calculées et les propriétés mesurées doit permettre

d'orienter qualitativement le choix d'une ou plusieurs molécules dans une famille mais aussi, à partir d'un nouveau motif moléculaire, de conduire à évaluer *a priori* ses propriétés. Un des exemples les plus frappants est la chimie du traitement des combustibles nucléaires usés, tant dans les procédés actuels que dans une perspective de procédés futurs. Les outils théoriques à disposition sont principalement la chimie quantique et la dynamique moléculaire classique et *ab initio*. Les études sont réalisées au CEA en utilisant les outils théoriques existants, mais également en assurant les développements méthodologiques nécessaires. Ces derniers concernent l'analyse de la liaison chimique, la construction de champs de forces incluant les effets non additifs pour des simulations de dynamique moléculaire classique et l'élaboration de pseudopotentiels adaptés aux éléments f pour des simulations de dynamique moléculaire *ab initio*. Par exemple, les développements effectués sur les champs de forces polarisables, dans un premier temps sur les lanthanides, ont rendu possibles les premières simulations quantitatives des propriétés dynamiques de l'ion Gd(III) hydraté et complexé à un polyaminocarboxylate (application en imagerie par résonance magnétique). Aujourd'hui, les développements sont menés en vue de la simulation des propriétés dynamiques et thermodynamiques de composés d'actinides solvatés et/ou complexés avec des molécules organiques.

Un autre aspect beaucoup plus prospectif de l'emploi des outils théoriques est

l'imagination de nouveaux composés d'éléments f à propriétés chimiques, optiques, magnétiques ou électroniques contrôlées. Par exemple, grâce à la chimie théorique, un nouveau principe à 32 électrons en chimie basé sur les éléments f a été énoncé pour la première fois; il est analogue à la règle des 18 électrons pour les éléments d. Il permet de concevoir des composés très stables d'actinides (figure 3), alors que les composés analogues de lanthanides ne possèdent pas des propriétés aussi intéressantes.

Cependant, malgré des progrès récents, un long chemin reste à parcourir pour une description quantitative des propriétés physico-chimiques des composés de lanthanides ou d'actinides et l'élaboration de nouveaux systèmes à propriétés spécifiques. L'ensemble de ces recherches fait l'objet de collaborations nationales et internationales.

## Des matériaux organiques explosifs

Au contraire des composés précédents, les matériaux organiques présentent des structures électroniques simples. En revanche, leur modélisation se heurte à des difficultés de nature combinatoire résultant du nombre élevé de configurations possibles pour les molécules. Ces difficultés sont encore accrues dès lors que le chimiste s'intéresse à la réactivité de ces matériaux, du fait des nombreux mécanismes envisageables. C'est notamment le cas pour les explosifs. Ces matériaux fournissent un terrain d'application privilégié de nouvelles techniques conciliant les avantages de la chimie quantique et de la modélisation moléculaire classique, à savoir l'aptitude à décrire des réactions chimiques d'une part, et la prise en compte de nombreux degrés de liberté d'autre part. En effet, une explosion est le plus souvent initiée par une onde de choc. Si les premiers effets de celle-ci dans le matériau peuvent être simulés par des calculs *ab initio* (figure 4), décrire les étapes ultérieures implique en revanche de disposer d'un potentiel non seulement réactif – c'est-à-dire capable de décrire la rupture et la formation de liaisons chimiques – mais également efficace, autrement dit semi-analytique. Comme les potentiels classiques de la mécanique moléculaire, les potentiels réactifs sont définis par des expressions explicites de l'énergie en fonction de variables géométriques. Cependant, au contraire des potentiels non réactifs, ils ne sont pas en mesure

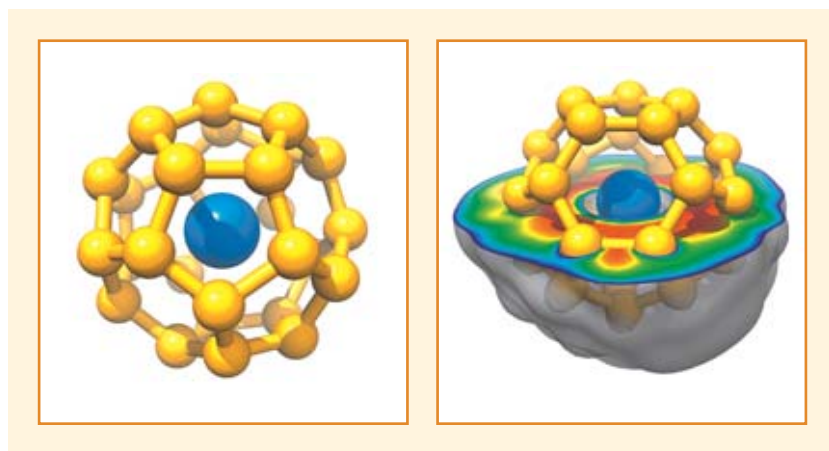


Figure 3. Nouvelles familles de composés très stables à base d'actinides. À gauche, complexe de symétrie tétraédrique constitué d'une cage de carbone encapsulant du  $\text{Pu}^{4+}$  ( $\text{Pu}^{4+}@\text{C}_{28}$ ). À droite, visualisation de la fonction de localisation électronique dans  $\text{Pu}^{4+}@\text{C}_{28}$ . La couleur rouge correspond à un maximum de densité électronique. Les calculs montrent que les orbitales 7s, 7p, 6d et 5f de l'élément f central s'hybrident avec celles de la cage pour former un système à 32 électrons.

CEA/DSM

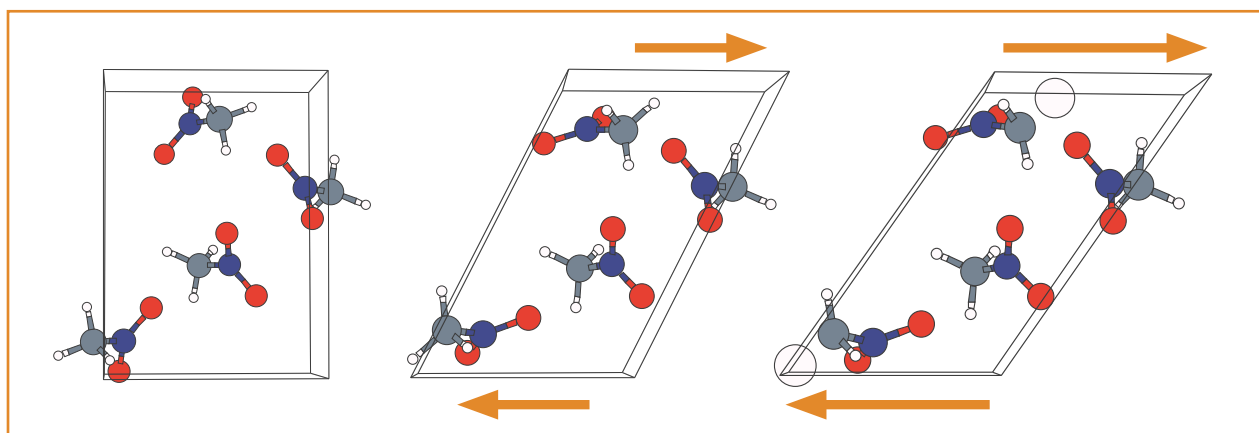


Figure 4. Évolution de la maille d'un cristal de nitrométhane (explosif modèle) soumis à une contrainte croissante de cisaillement qui finit par arracher aux molécules des atomes d'hydrogène (représentés à droite par deux grosses sphères blanches).

de faire intervenir des constantes associées aux liaisons chimiques, puisque la notion de liaison est mal définie pour des configurations hors-équilibre. Ces constantes sont alors remplacées par des fonctions qui dépendent d'un ordre de liaison continu, calculé pour chaque paire d'atomes en fonction de la distance les séparant et de leur environnement. Ces expressions doivent, en outre, être couplées à un modèle de charges variables, afin de décrire les modifications de la distribution électronique au cours des réactions. La recherche de modèles toujours plus fiables et moins empiriques fait l'objet, depuis une dizaine d'années, d'une intense activité.

### Étude des lésions de l'ADN

Les modifications structurales de l'ADN (les lésions) sont des processus chimiques particulièrement fréquents dans le noyau des cellules. Elles sont en général efficacement réparées par des mécanismes enzymatiques. Néanmoins, il arrive que la division cellulaire (mitose) précède la réparation des lésions. Dans ce cas, la cellule fille présente la même lésion de l'ADN que la cellule mère. Il est alors question de mutation. La mutation est à l'origine du vieillissement cellulaire et peut être le point de départ d'un processus de cancérisation. Il est donc crucial d'en comprendre les mécanismes microscopiques.

Le chimiste théoricien dispose de nombreux outils différents pour modéliser une réaction chimique. Parmi toutes les méthodes disponibles, la DFT conceptuelle est un paradigme de choix pour comparer la réactivité et la sélectivité de molécules chimiquement proches. L'essence de cette méthode consiste à évaluer les variations de l'énergie

et de la densité électronique en tout début de réaction pour prédire l'état de transition le plus probable et, par conséquent, le produit cinétique majoritaire. L'estimation des variations de l'énergie ou de la densité électronique est effectuée à l'aide d'un jeu d'indices qui traduisent numériquement les caractéristiques chimiques de la molécule étudiée. Les indices les plus fréquemment déterminés sont l'électrophilie – attirance pour les espèces chargées négativement – ou la nucléophilie – attirance pour les espèces chargées positivement – globale d'une molécule (réactivité) et leurs distributions locales (sélectivité).

Cette approche peut être illustrée en considérant une lésion, dite tandem, entre la thymine et une base purique adjacente d'un nucléotide. Lors de la formation de cette lésion, une liaison covalente est créée entre le groupement méthyle (CH<sub>3</sub>) de la thymine et le carbone C8 d'une guanine ou d'une adénine voisine. Les résultats

expérimentaux montrent que la guanine est cinq fois plus souvent impliquée que l'adénine. Le radical issu de la thymine, qui intervient au cours de la génération de cette lésion, est électrophile. Il faudra donc rechercher la base purique dont le carbone C8 est le plus nucléophile. Dans ce cadre, l'indice le plus efficace est le descripteur dual grand canonique développé au CEA en 2005-2006, qui est une fonction spatiale dont le signe positif ou négatif indique respectivement le caractère électrophile ou nucléophile de la zone concernée. Cette fonction est représentée pour l'adénine et la guanine sur la figure 5. Il apparaît que le carbone C8 de l'adénine est électrophile, tandis que celui de la guanine est nucléophile. L'interaction avec la guanine est donc plus forte qu'avec l'adénine, démontrant ainsi la plus grande occurrence des lésions tandem thymine-guanine. Cet exemple est typique de l'utilisation possible de la DFT conceptuelle en réactivité.

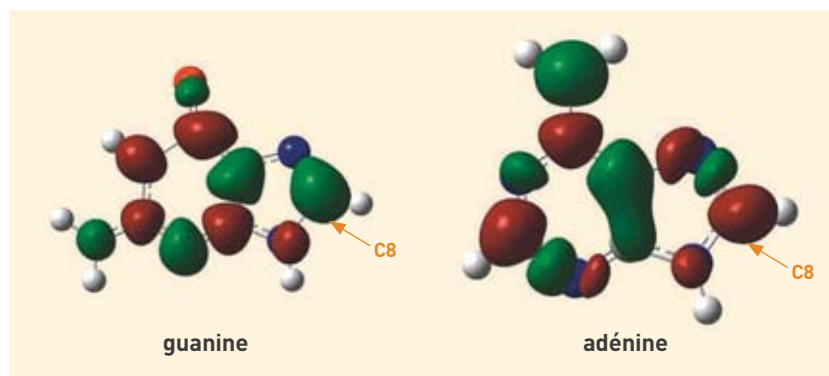


Figure 5. Descripteurs duals grands canoniques  $f^{(2)}(\vec{r})$  pour la guanine et l'adénine. En rouge sont représentées les zones positives (ou électrophiles) et en vert les zones négatives (ou nucléophiles). Le carbone C8 est indiqué par une flèche.

## MÉMO A

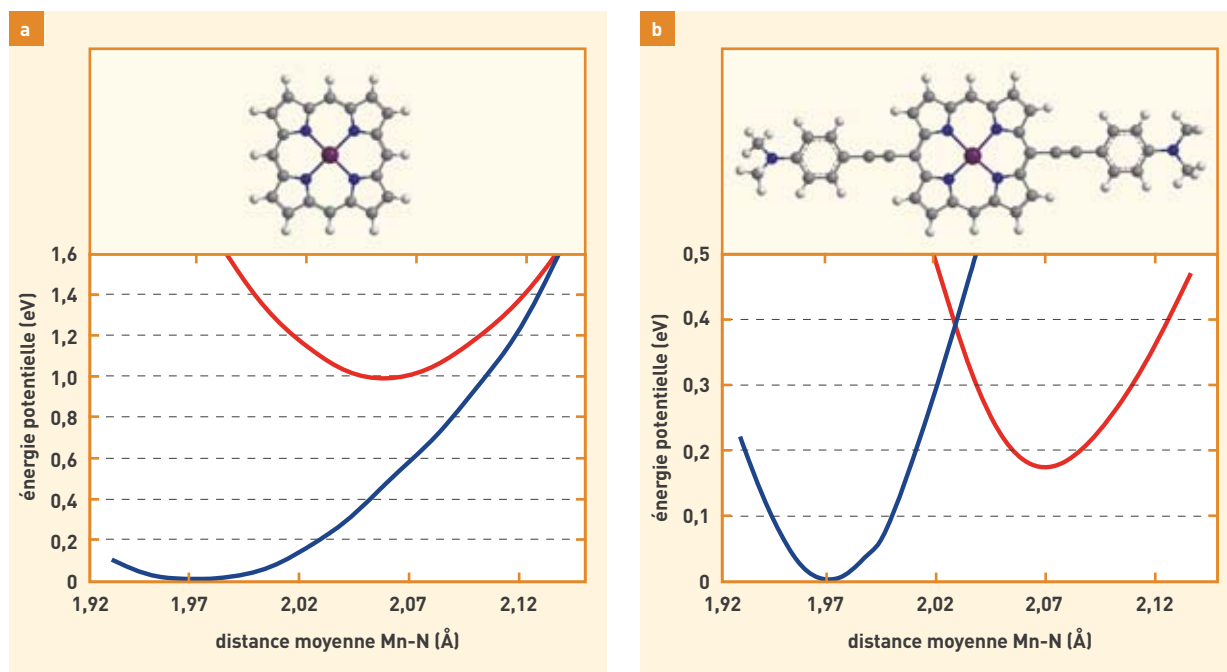


Figure 6.

Courbes d'énergie potentielle [eV] de porphyrines (notées P) de Mn oxydées avec différentes localisations de la charge, en fonction de la distance moyenne entre l'atome de Mn central et les 4 atomes d'azote de la porphyrine, Mn-N (Å). En bleu : état  $[Mn^{III}P^{2-}]^+$  ( $S=2$ ) ; en rouge : état  $[Mn^{IV}P^{3-}]^+$  ( $S=3$ ). En a, porphyrine sans substituant. Il existe un seul minimum quelle que soit la distance Mn-N. En b, porphyrine avec substituant. Il existe deux minima, un pour chaque état, précurseurs de bistabilité.

### La chimie théorique pour les nanosciences

Les molécules greffées sur des nano-objets offrent la possibilité de contrôler ou d'enrichir les propriétés de ces nanomatériaux, avec des applications importantes en imagerie, pour la nanostructuration, les capteurs ou le stockage de l'information. Le premier enjeu est de calculer la propriété clé au niveau moléculaire : émission de lumière, transition magnétique, transfert de charge... Le deuxième enjeu concerne la modélisation du couplage entre la molécule et le nano-objet. Ces questions sont illustrées ici par la modélisation de « mémoires moléculaires » où des molécules présentant une activité redox sont greffées sur silicium (Si) pour assurer le stockage de l'information.

Les molécules étudiées dans ce contexte sont des porphyrines « métallées » comportant un métal redox (Mn, Fe, Co). Un stockage efficace d'information (via une charge sur la molécule) nécessite une bistabilité, propriété qui se traduit par l'existence de deux minima d'énergie potentielle. Dans le cas des porphyrines de Mn(III), des calculs *ab initio* poussés pour deux états de spin  $S$  différents

(collaboration avec l'ENS de Lyon) révèlent qu'un choix judicieux des substituants permet d'obtenir une telle bistabilité (figure 6). Cela entraîne l'existence d'un décalage entre les potentiels d'oxydation et de réduction de la molécule, condition indispensable pour « stocker » une charge. Lorsque la molécule est greffée de façon covalente – via un lien chimique appelé espaceur – au substrat de Si, se pose alors la question des transferts électroniques entre la molécule et le Si, qui sont gouvernés par le positionnement relatif de leurs niveaux électroniques. Le calcul d'une molécule redox greffée sur un agrégat de Si de taille finie montre qu'il existe très peu d'hybridation entre les niveaux électroniques de la molécule et les états du Si. Plus significatif, les écarts entre les niveaux moléculaires et ceux du Si sont modulés essentiellement par l'espaceur. Ainsi, un espaceur court (fonction vinyle) conduit à un *gap* d'énergie de transfert molécule-Si faible, tandis qu'un espaceur long ( $\geq 6$  atomes de carbone) produit un *gap* plus grand. Ces résultats, valables pour toutes les molécules redox utilisées dans l'étude, ont été corroborés par des expériences d'électrochimie et de capacitance sur des substrats de

silicium greffés (collaboration avec l'Institut Leti – Laboratoire d'électronique et de technologie de l'information – du CEA). La validité des modèles d'agrégats de Si a également été confortée par une approche quantique périodique, qui mène aux mêmes décalages de niveaux que l'approche moléculaire (collaboration avec l'Institut Leti).

> Philippe Guilbaud<sup>1</sup>,  
Jean-Pierre Dognon<sup>2</sup>,  
Didier Mathieu<sup>3</sup>, Christophe Morell<sup>4</sup>,  
André Grand<sup>4</sup> et Pascale Maldivi<sup>4</sup>

<sup>1</sup>Département radiochimie  
et procédés  
Direction de l'énergie nucléaire  
CEA Centre de Marcoule

<sup>2</sup>Institut rayonnement matière  
de Saclay (Iramis)  
Direction des sciences de la matière  
CEA Centre de Saclay

<sup>3</sup>Direction des applications militaires  
CEA Centre du Ripault

<sup>4</sup>Institut nanosciences  
et cryogénie (Inac)  
Direction des sciences de la matière  
CEA Centre de Grenoble