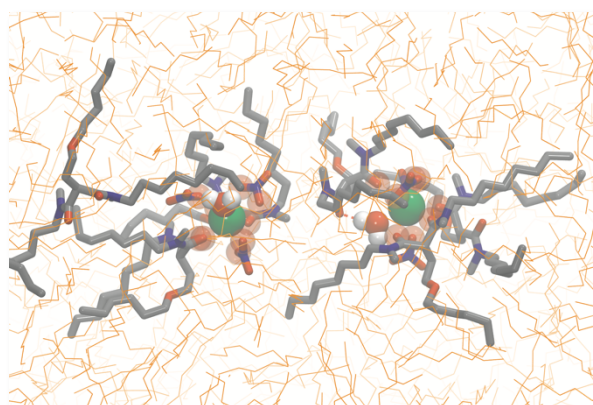


Thèse de doctorat à
Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), Bagnols-sur-Cèze, France
Ecole doctorale 459 Sciences Chimiques Balard (Université de Montpellier)

Stabilité des dispersions organiques colloïdales
prédite par modélisation multi-échelle

Date de début : Octobre 2023

Le sujet de thèse proposé a pour objectif de quantifier, par des approches théoriques, les phénomènes à l'origine de **l'instabilité de dispersions organiques colloïdales** afin de pouvoir prédire les **propriétés macroscopiques thermodynamiques** de dispersions rencontrées dans un grand nombre de domaines : en chimie séparative tout d'abord, par exemple pour le recyclage de métaux stratégiques, mais aussi dans le domaine de la formulation par micro-émulsification utilisée dans l'industrie pharmaceutique pour la préparation des médicaments ou dans les cosmétiques. Les dernières années ont vu l'essor de nouvelles méthodes de modélisations moléculaires, permettant de décrire ces systèmes complexes sur des tailles nanométriques. La structure est ainsi de mieux en mieux caractérisée. Néanmoins, la **modélisation de leurs propriétés thermodynamiques** reste une tâche ardue en raison des divers phénomènes mis en jeu : complexation, solvatation, interactions électrostatiques, forces de polarisation, etc., comme il a été souligné dans un article récent¹. Ce projet de thèse a ainsi pour but de modéliser ces propriétés thermodynamiques par une **approche multi-échelle originale reposant sur une description moléculaire**. Un tel programme est rendu nécessaire car les phénomènes interviennent à des échelles de temps et de distance variées.



En **chimie séparative** et plus précisément pour des systèmes de type Winsor II (correspondant à une dispersion colloïdale organique en équilibre avec une phase aqueuse), des expériences et des simulations récentes ont mis en évidence la **présence d'agrégats supramoléculaires**, similaires à des micelles inverses, dont la taille caractéristique de plusieurs nanomètres laisse entrevoir un processus d'extraction complexe reposant sur la formation sélective de ces composés. Dans chaque agrégat, un cœur polaire est entouré d'une interface courbe plus ou moins étirée et constituée de molécules extractantes amphiphiles. La modélisation de la stabilité de telles solutions nécessitera ainsi le **calcul des différentes interactions entre agrégats**. Un terme important sera en particulier l'énergie d'interaction entre chaînes carbonées (agrégats – agrégats et agrégats – diluant) qui sélectionnent spontanément une certaine courbure et un certain étirement, mais dont l'intensité et le rôle sont encore très mal connus.

Nous nous focaliserons sur **l'influence de l'agrégation sur la stabilité de telles solutions**, en allant de la formation spontanée des agrégats en solution jusqu'à leurs interactions. Pour cela, nous mettrons en œuvre des approches multi-échelle couplant des simulations à l'échelle moléculaire, typiquement par dynamique moléculaire, à des simulations à l'échelle mésoscopique « gros-grains ».

Deux approches seront donc proposées au cours de la thèse pour mieux appréhender ces phénomènes :

1. Une première approche consistera à étudier par simulations de **dynamique moléculaire** l'effet de la concentration des composés présents en solution sur la stabilité de ces solutions. Nous pourrions ainsi vérifier si cette méthode de simulation permet d'observer spontanément la formation de séparation de phase, ce qui permet ensuite d'espérer calculer les limites de **stabilités spinodales** des **diagrammes de phase**.

¹ H. Zhang et al. Nature 542, 328–331 (2017). DOI: <http://doi.org/10.1038/nature21041>



2. Une seconde approche consistera à calculer directement par simulations de **dynamique moléculaire biaisées** (de type umbrella-sampling) le **potentiel d'interaction entre agrégats**. Ce potentiel servira par la suite comme paramètre d'entrée à une modélisation à l'échelle mésoscopique « gros-grains » comme par exemple des simulations **Monte Carlo**, cette méthode permettant d'accéder directement à **l'activité en phase organique**.

Dans un contexte de **valorisation de métaux stratégiques** et en lien avec les thématiques développées au Laboratoire de Modélisation mésoscopique et Chimie Théorique de l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule ces dernières années², le sujet de thèse se focalisera sur des suspensions colloïdales organiques dont les agrégats seront composés de sels de lanthanides en présence de molécules extractantes de type diamides.

Les **méthodes théoriques et numériques** développées au cours de la thèse pourront être **adaptées et transférées à d'autres applications industrielles impliquant des suspensions colloïdales**. Au cours de la thèse, le/la doctorant(e) sera amené(e) à diffuser ses résultats scientifiques par le biais de publications dans des revues scientifiques et de communications dans des conférences nationales et internationales.

Profil : Nous recherchons un(e) candidat(e) motivé(e) ayant de solides connaissances théoriques en chimie-physique. Vous êtes titulaire d'un master en chimie, chimie-physique, chimie théorique ou physique, ou équivalent. Vous avez un intérêt pour la programmation et l'informatique et vous avez idéalement déjà une connaissance de base du code (par exemple, langages Python, Fortran, ..., environnement Linux, scripts Shell ...). Vous avez également de bonnes capacités de communication écrite et orale. Vous avez la capacité de travailler en équipe tout en ayant l'autonomie nécessaire pour mener à bien votre propre sujet de recherche.

Financement garanti : La thèse est financée par le CEA DRF (Direction de la Recherche Fondamentale).

Salaire net : ~1650 € / mois (Salaire brut : ~2100 € / mois)

Informations complémentaires : Le/La candidat(e) rejoindra le groupe LMCT de l'ICSM et sera inscrit(e) à l'école doctorale ED459 Sciences Chimiques Balard de l'Université de Montpellier (France).

Contact : Pour postuler, veuillez envoyer une lettre de motivation, un CV détaillé et des références à Dr. Magali Duvail (magali.duvail@cea.fr) et Pr. Jean-François Dufrêche (jean-francois.dufreche@icsm.fr) avant le 26 avril 2023.

Laboratoire de Modélisation Mésoscopique
et Chimie Théorique (LMCT)
ICSM UMR 5257 – BP 17171
Site de Marcoule
F-30207 Bagnols sur Cèze
<http://www.icsm.fr/lmct.html>

² M. Špadina et al. Langmuir 37, 10637–10656 (2021). DOI: <http://doi.org/10.1021/acs.langmuir.1c00673>