Amélioration d'un champ de force pour la description des bordures de particules argileuses

Maxime Pouvreau

▶ **To cite this version:**

Maxime Pouvreau. Amélioration d'un champ de force pour la description des bordures de particules argileuses. Chimie théorique et/ou physique. Ecole des Mines de Nantes, 2016. Français. NNT : 2016EMNA0291 . tel-01486576

HAL Id: tel-01486576
https://theses.hal.science/tel-01486576

Submitted on 10 Mar 2017

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.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

MINES Nantes

Thèse de Doctorat

Maxime POUVREAU

Mémoire présenté en vue de l'obtention du

grade de Docteur de l'École des Mines de Nantes

sous le sceau de l'Université Bretagne Loire

École doctorale : 3MPL

Discipline : Chimie théorique, physique et analytique

Spécialité : Modélisation moléculaire

Unité de recherche : Laboratoire Subatech, UMR 6457

Soutenue le : 13 décembre 2016

Thèse N° : 2016EMNA0291

Amélioration d'un champ de force pour modéliser les bordures de particules argileuses

JURY

Rapporteurs : **Mme. Virginie MARRY**, Professeur, Université Pierre et Marie Curie

M. Konstantin SMIRNOV, Chargé de recherche CNRS, Université de Lille 1

Examinateurs : **M. Sergey CHURAKOV**, Professeur, Université de Berne

M. Rémi MAURICE, Chargé de recherche CNRS, Ecole des Mines de Nantes

M. Jean-Christophe SOETENS, Professeur, Université de Bordeaux

Directeur de Thèse : **M. Andrey KALINICHEV**, Professeur, Ecole des Mines de Nantes

Remerciements

Cette thèse s'est déroulée au sein du laboratoire Subatech (laboratoire de physique subatomique et de technologies associées) de l'Ecole des Mines de Nantes, et a été financée par la chaire industrielle "Stockage et entreposage des déchets radioactifs", financée par l'ANDRA, Areva et EDF. Je tiens à remercier M. Bernd Grambow, directeur du laboratoire Subatech et responsable de la chaire, et M. Gilles Montavon et Mme. Catherine Landesman pour m'avoir accueilli au sein du groupe radiochimie dont ils sont responsables.

J'adresse ma gratitude à M. Andrey Kalinichev, mon directeur de thèse, pour m'avoir guidé au long de ces trois années, pour ses nombreux conseils et pour avoir su me laisser la liberté nécessaire à l'accomplissement d'un travail de recherche. Son expertise dans le domaine de la modélisation moléculaire des matériaux et de la dynamique moléculaire m'ont permis d'étendre mes connaissances, et sa passion de la recherche est communicative.

Je remercie MM. Jeffery A. Greathouse et Randall T. Cygan, de *Sandia National Laboratories*, Etats-Unis, pour m'avoir fait confiance dans l'amélioration du champ de force CLAYFF pour l'application aux bordures d'argile, pour leur suivi attentif et leurs conseils avisés.

Je remercie également MM. Benjamin Rotenberg et Konstantin Smirnov, membres du comité de suivi de thèse, pour avoir suivi le déroulement de mes travaux, et Mme. Virginie Marry, qui a bien voulu accepter d'être rapporteur de cette thèse avec M. Konstantin Smirnov. Je remercie aussi mes examinateurs, M. Sergey Churakov, M. Rémi Maurice et M. Jean-Christophe Soetens.

Le centre de calcul intensif des Pays de la Loire (CCIPL), le grand équipement national de calcul intensif (GENCI) et le très grand centre de calcul du CEA (TGCC) sont enfin remerciés pour leurs généreuses allocations de temps de calcul, qui ont été indispensables à la réalisation de mes travaux de thèse.

Résumé

Le champ de force CLAYFF est largement employé pour modéliser les interfaces basales de minéraux argileux avec la phase aqueuse, et les particules d'argile sont typiquement représentées par des feuillets semi-infinis. Cette simplification est valable dans une certaine mesure, mais les feuillets d'argile sont en réalité de taille nanométrique et sont terminés par des surfaces latérales ou bordures. Celles-ci peuvent non seulement adsorber les espèces en solution mais sont aussi sujettes aux transferts de proton, et tous les processus physico-chimiques liés à l'acidité de la phase aqueuse se produisent de façon prédominante au niveau des bordures. En ajoutant au champ de force CLAYFF un terme de déformation angulaire métal-O-H dont les paramètres sont correctement ajustés, les simulations des interfaces de bordure devient possible. Les paramètres des termes Al-O-H et Mg-O-H sont obtenus à partir de calculs DFT sur des modèles structuraux de *bulk*, de surfaces basales et de bordures de gibbsite $Al(OH)_3$ et de brucite $Mg(OH)_2$, dont les feuillets peuvent être considérées comme le « squelette » des minéraux argileux et des autres phyllosilicates. De plus, le terme Si-O-H est paramétré à partir d'un modèle de bordure de la kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Les propriétés structurales et dynamiques issues de simulations de dynamique moléculaire DFT et classiques basées sur CLAYFF avec et sans terme métal-O-H sont comparées. Le champ de force modifié améliore nettement la description de l'orientation, de la dynamique librationnelle, et des liaisons hydrogène des groupes hydroxyles, et limite la désorption des molécules d'eau des bordures.

Mots-clés

Argile, eau, interface, bordure, champ de force, terme de déformation angulaire, groupes hydroxyles, liaison hydrogène, eau

Abstract

The CLAYFF force field is widely used to model the interfaces of clay minerals and related layered materials, and clay particles are typically represented by semi-infinite layers. This simplification is acceptable to a certain extent, but clay layers are really nanosized and are terminated by lateral surfaces or edges. These surfaces can not only adsorb solvated species but are also subject to proton transfers, and all physico-chemical processes related to the aqueous phase acidity predominantly occur at the edges. By adding to the CLAYFF force field a Metal-O-H bending term whose parameters are correctly adjusted, the simulations of edge interfaces become possible. The parameters of Al-O-H and Mg-O-H terms are obtained from DFT calculations on *bulk*, basal surface and edge structural models of gibbsite $Al(OH)_3$ and brucite $Mg(OH)_2$, whose layers can be considered as the backbones of clay minerals and other phyllosilicates. In addition, the Si-O-H term is parametrized from an edge model of kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Molecular dynamics simulations based on DFT and on CLAYFF with and without Metal-O-H term were performed. The modified force field clearly improves on the orientation, the librational dynamics, and the hydrogen bonding of hydroxyl groups, and limits the desorption of water molecules from the edges.

Keywords

Clay, water, interface, edges, force field, bending term, hydroxyl groups, hydrogen bonding, water

Table des matières

REMERCIEMENTS **3**

RESUME **4**

ABSTRACT **5**

TABLE DES MATIERES **6**

LISTE DES TABLEAUX **9**

LISTE DES FIGURES **10**

LISTE DES ANNEXES **12**

1. INTRODUCTION : ARGILES ET MINERAUX ARGILEUX **13**

1.1. CONTEXTE 14

1.1.1. Gestion des déchets radioactifs ultimes en France *14*

1.1.2. Stockage en couche profonde *16*

1.1.3. Autres applications *18*

1.2. STRUCTURE DES ARGILES ET MINERAUX ARGILEUX 19

1.2.1. Définitions *19*

1.2.2. Couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) *19*

1.2.3. Charge de feuillet et classification des phyllosilicates *20*

1.2.4. Morphologie des argiles et particule primaire *22*

1.3. PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES DANS LES ARGILES 25

1.3.1. Gonflement et capacité d'échange cationique *25*

1.3.2. Bordures des feuillets et acidité *26*

1.4. METHODES DE CARACTERISATION DES ARGILES 28

1.4.1. Méthodes basées sur l'interaction rayonnement-matière *28*

1.4.2. Méthodes spécifiques aux matériaux finement divisés *29*

1.4.3. Apport de la modélisation moléculaire *30*

1.5. OBJECTIFS DE LA THESE 32

2. MODELISATION MOLECULAIRE 35

2.1. DYNAMIQUE MOLECULAIRE 37

2.1.1. Généralités 37

2.1.2. Ensembles thermodynamiques 40

2.2. CHAMPS DE FORCE 43

2.2.1. Généralités 43

2.2.2. Champs de force pour les argiles 45

2.2.3. Le champ de force CLAYFF 50

2.3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) 55

2.3.1. Principe 55

2.3.2. Bases et pseudopotentiels 58

2.3.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation : LDA, GGA et approche hybride 60

2.3.4. Performances de quelques fonctionnelles GGA 62

2.3.5. Dynamique moléculaire ab initio 65

3. DEVELOPPEMENT ET VALIDATION DU TERME METAL-O-H : METHODOLOGIE 69

3.1. MODELES STRUCTURAUX 71

3.1.1. Bulk, surface basale et surface de bordure 71

3.1.2. Terminaison des bordures 74

3.2. CALCULS STATIQUES PRELIMINAIRES 76

3.2.1. Contexte 76

3.2.2. Méthode pour obtenir les paramètres k et θ_0 78

3.2.3. Application de la méthode 81

3.3. SIMULATIONS : METHODOLOGIE ET OUTILS D'ANALYSE 84

3.3.1. Thermalisation et production 84

3.3.2. Outils d'analyse 87

4. ANALYSE STRUCTURALE 89

4.1. PARAMETRES DE MAILLE 90
4.1.1. Brucite *90*
4.1.2. Gibbsite *91*
4.2. DFT : TRANSFERT DE PROTON ET PRISE EN COMPTE DANS L'ANALYSE 95
4.3. ANGLE METAL-O-H ET ORIENTATION DES GROUPES HYDROXYLES 97
4.3.1. Brucite *97*
4.3.2. Gibbsite *101*
4.4. GROUPES OH_2 DES BORDURES 107
4.4.1. Coordination métal-OH_2 ..... *107*
4.4.2. Angle H-O-H *110*
4.4.3. Orientation des groupes OH_2 ..... *111*
4.5. LIAISONS HYDROGENE DES GROUPES HYDROXYLES 113
4.5.1. Brucite *116*
4.5.2. Gibbsite *120*
5. ANALYSE SPECTRALE : GIBBSITE 127
5.1. ÉLONGATION DES GROUPES HYDROXYLES 128
5.1.1. Bulk *128*
5.1.2. Surface basale *132*
5.1.3. Surface de bordure *138*
5.2. LIBRATION DES GROUPES HYDROXYLES DES MODELES DE GIBBSITE 139
5.2.1. Décomposition des modes librationnels : méthodologie *139*
5.2.2. Bulk *141*
5.2.3. Surface basale *146*
5.2.4. Surface de bordure *149*
CONCLUSIONS ET PERSPECTIVES 151
BIBLIOGRAPHIE 155
ANNEXES 167

Liste des Tableaux

Tableau 1. Solutions de stockage des déchets radioactifs en France 16

Tableau 2. Composition moyenne des trois séquences de la couche d'argilite du Callovo-Oxfordien sur le site de Meuse/Haute-Marne[5,6] 18

Tableau 3. Types de cations dans les feuillets de phyllosilicates 22

Tableau 4. Classification des phyllosilicates planaires[13] 23

Tableau 5. Morphologie des argiles de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique 24

Tableau 6. Paramètres de champ de force utilisés dans nos simulations 54

Tableau 7. Récapitulatif des principaux paramètres DFT dans nos calculs 65

Tableau 8. Énergies de désorption DFT à 0 K dans le vide d'une molécule d'eau à partir d'un site de bordure de la gibbsite et de la brucite. 75

Tableau 9. Récapitulatif des paramètres des simulations de dynamique moléculaire classique (DM-C) et DFT (DM-DFT) 86

Tableau 10. Paramètres de maille de la gibbsite (a) et de la brucite (b) remis à l'échelle de la maille unitaire pour la DFT, CLAYFF-orig (C-orig) et CLAYFF-MOH (C-MOH) 92

Tableau 11. Paramètres métal-O-H 109

Tableau 12. Nombre moyen de liaisons hydrogène (*NLH*) pour toutes les paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ des surfaces de brucite 119

Tableau 13. Nombre moyen de liaisons hydrogène (*NLH*) pour toutes les paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ des surfaces de gibbsite 125

Tableau 14. Fréquences d'élongation O-H (cm^{-1}) des groupes hydroxyles du *bulk* de la gibbsite 130

Tableau 15. Fréquences d'élongation O-H (cm^{-1}) des groupes hydroxyles de la surface basale de la gibbsite par DM-DFT, et décalages par rapport au *bulk* en termes de fréquences, de longueurs de liaisons hydrogène (*LLH*) et de nombres de liaisons hydrogène (*NLH*) 135

Tableau 16. Attribution du spectre de libration des groupes hydroxyles du *bulk* de la gibbsite obtenu par DM-DFT 144

Liste des Figures

Figure 1. Couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) – vue de dessus 21

Figure 2. Échange d'ions au niveau des surfaces de bordure en fonction du pH 27

Figure 3. Potentiel d'interaction entre l'atome d'Aluminium d'un site octaédrique et l'atome d'Oxygène appartenant à un groupe hydroxyle (CLAYFF) 45

Figure 4. Cristaux de brucite et de gibbsite et terminaisons des bordures 72

Figure 5. Modèles de gibbsite : différences moyennes en nombre d'onde et en orientations O-H entre DFT et CLAYFF-MOH en fonction des deux paramètres du terme angulaire Al-O-H 82

Figure 6. Modèles de brucite : différences moyennes en nombre d'onde et en orientations O-H entre DFT et CLAYFF-MOH en fonction des deux paramètres du terme angulaire Mg-O-H 83

Figure 7. Brucite : petits modèles 93

Figure 8. Gibbsite : petits modèles et types des groupes hydroxyles 94

Figure 9. Bordure de la gibbsite, DM-DFT : évolution de la distance (Å) entre un atome d'hydrogène et les deux plus proches atomes d'oxygène en fonction du temps (ps), pour une sélection de huit atomes d'hydrogène 96

Figure 10. Groupes OH du *bulk* et de la surface basale de la brucite : distribution de l'angle ∠Mg-O-H et distribution du vecteur O-H dans le plan basal *xy* 99

Figure 11. Groupes OH de la bordure de la brucite : distribution de l'angle ∠Mg-O-H et distribution des vecteurs O-H 101

Figure 12. Groupes OH du *bulk* de la gibbsite : distribution de l'angle ∠Al-O-H et distribution des vecteurs O-H 103

Figure 13. Groupes OH de la surface basale de la gibbsite : distribution de l'angle ∠Al-O-H et distribution des vecteurs O-H 105

Figure 14. Groupes OH de la bordure de la gibbsite : distribution de l'angle ∠Al-O-H et distribution des vecteurs O-H 107

Figure 15. Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination cumulés pour les paires M-O_{OH2+w} des bordures de (a) la brucite et de (b) la gibbsite 109

Figure 16. Distributions de l'angle ∠H-O-H pour les groupes OH_2 (lignes pleines) des bordures de la brucite et de la gibbsite. 111

Figure 17. Groupes OH_2 des bordures de la gibbsite (a) et de la brucite (b) : distribution du vecteur O-H dans le plan *xz* 112

Figure 18. Clichés des simulations DM-DFT illustrant les liaisons hydrogène (LH) à l'interface des bordures et des surfaces basales de brucite et de gibbsite 115

Figure 19. Fonction de distribution radiale $H_{OH(i)}$-$O_{OH(j)}$ et distribution de l'angle $\angle O_{OH(i)}$-$H_{OH(i)}$-$O_{OH(j)}$ dans le *bulk* de la brucite 117

Figure 20. Fonctions de distribution radiale pour quelques paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ des surfaces de brucite 118

Figure 21. Fonctions de distribution radiale (FDR) pour quelques paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ dans le *bulk* de la gibbsite 121

Figure 22. Fonctions de distribution radiale pour quelques paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ des modèles de surface de gibbsite 124

Figure 23. Spectres d'élongation O-H des groupes hydroxyles dans le cristal de gibbsite 131

Figure 24. Spectre d'élongation O-H des groupes hydroxyles de la surface basale de la gibbsite par DM-DFT 134

Figure 25. Spectres d'élongation O-H des groupes hydroxyles des surfaces de gibbsite par DM-DFT et DM-C 137

Figure 26. Décomposition des modes de libration O-H 140

Figure 27. Région 0-1300 cm^{-1} du spectre du *bulk* de la gibbsite par DM-DFT 143

Figure 28. Spectre de libration des groupes hydroxyles du *bulk* de la gibbsite par DM-DFT et DM-C 146

Figure 29. Spectre de libration des groupes hydroxyles des surfaces de gibbsite par DM-DFT et DM-C 148

Liste des Annexes

ANNEXES.....167

ANNEXE 1. PARAMETRES DE MAILLE DE MINERAUX : COMPARAISON DE SEPT FONCTIONNELLES DFT.....168

ANNEXE 2. PROPRIETES STRUCTURALES DU MODELE DE BORDURE DE LA KAOLINITE 170

Annexe 2.1. *Modèle de la bordure (010) de la kaolinite obtenu par optimisation de géométrie DFT. 170*

Annexe 2.2. *Distributions de l'angle ∠Si-O-H pour les deux côtés du modèle de bordure (010) de la kaolinite. 170*

Annexe 2.3. *Distribution du vecteur O-H des groupes OH dans le plan yz pour les deux côtés du modèle de bordure (010) de kaolinite. 171*

Annexe 2.4. *Fonctions de distribution radiale pour quelques paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ du modèle de bordure (010) de la kaolinite 172*

Annexe 2.5. *Nombre moyen de liaisons hydrogène (NLH) pour les liaisons hydrogène impliquant les groupes Si-O-H du modèle de bordure de la kaolinite..... 173*

ANNEXE 3. SPECTRES VIBRATIONNELS 174

Annexe 3.1. *Spectres de libration et d'élongation des groupes hydroxyles des surfaces de brucite par DM-DFT et DM-C..... 174*

Annexe 3.2. *Spectres de libration des groupes hydroxyles des bordures de kaolinite par DM-DFT et DM-C 175*

1. Introduction : argiles et minéraux argileux

1. INTRODUCTION : ARGILES ET MINERAUX ARGILEUX 13

1.1. CONTEXTE 14

1.1.1. Gestion des déchets radioactifs ultimes en France 14

1.1.2. Stockage en couche profonde 16

1.1.3. Autres applications 18

1.2. STRUCTURE DES ARGILES ET MINERAUX ARGILEUX 19

1.2.1. Définitions 19

1.2.2. Couches tétraédriques (T) et octaédriques (O) 19

1.2.3. Charge de feuillet et classification des phyllosilicates 20

1.2.4. Morphologie des argiles et particule primaire 22

1.3. PHENOMENES PHYSICO-CHIMIQUES DANS LES ARGILES 25

1.3.1. Gonflement et capacité d'échange cationique 25

1.3.2. Bordures des feuillets et acidité 26

1.4. METHODES DE CARACTERISATION DES ARGILES 28

1.4.1. Méthodes basées sur l'interaction rayonnement-matière 28

1.4.2. Méthodes spécifiques aux matériaux finement divisés 29

1.4.3. Apport de la modélisation moléculaire 30

1.5. OBJECTIFS DE LA THESE 32

1.1. Contexte

1.1.1. Gestion des déchets radioactifs ultimes en France

Dans la loi française, selon le Code de l'Environnement (art. L541-1), un déchet au sens large est « *tout résidu d'un processus de production*, *de transformation ou d'utilisation*, *toute substance*, *matériau*, *produit ou plus généralement tout bien*, *meuble abandonné ou que son détenteur destine à l'abandon* ». Les déchets ultimes, *« résultant ou non du traitement d'un déchet*, *qui n'est plus susceptible d'être traité dans les conditions techniques et économiques du moment*,

notamment par extraction de la part valorisable ou par réduction de son caractère polluant ou dangereux », doivent être stockés.

Les déchets radioactifs sont des déchets contenant des matières radioactives. En France, l'ANDRA (agence nationale pour la gestion des déchets radioactifs) est l'établissement public chargé de la gestion des déchets radioactifs depuis la loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991.[1] Le Tableau 1 donne la classification des déchets par activité et par période radioactive et la solution proposée par l'ANDRA pour chaque type de déchets, effective ou à l'état de projet. Les déchets de très faible activité à vie très courte (< 100 jours) sont traités comme des déchets ordinaires après décroissance radioactive sur le site de production. Les déchets de très faible activité (< 100 Bq/g) et les déchets de faible et moyenne activité (quelques dizaines à 1 milliard de Bq/g) à vie courte (inférieure à 31 ans) représentaient en 2010 90 % des déchets en volume mais moins de 0,03 % de l'activité de l'ensemble des déchets radioactifs. Étant donnée leur décroissance rapide, ils sont stockés en surface dans des colis en béton dans les centres de stockage de la Manche (qui n'accueille plus de déchets depuis 1994) et de l'Aube. Les déchets de faible activité (quelques dizaines à 10^5 Bq/g) à vie longue représentaient en 2010 7 % du volume et 0,01 % de l'activité totale. Actuellement ils sont stockés sur leur site de production ou dans des sites temporaires, mais une solution plus pérenne de stockage à faible profondeur (20-30 m) est à l'étude. Des investigations géologiques des couches argileuses ont été réalisées dans l'Aube à proximité du site de stockage de faible profondeur.

Les déchets de haute activité et les déchets de moyenne activité à vie longue, malgré leur faible volume (respectivement 3 et 0,2 % du volume total fin 2013), représentent l'immense majorité de l'activité totale, respectivement 2 et 98 % fin 2013.[2] Les déchets de haute activité sont constitués de combustibles usés pour la plupart, dont ils représentent environ 4 %.[2] Les déchets de moyenne activité à vie longue proviennent principalement des matériaux hors combustibles ayant été irradiés. Une solution envisagée dans un certain nombre de pays, dont la France, pour ces deux classes de déchets, est le stockage en couche géologique profonde (Tableau 1).

Activité des déchets	Vie courte Période radioactive ≤ 31 ans	Vie longue Période radioactive > 31 ans
Très faible activité < 100 Bq/g	V=30% V, A < 0,000004% Stockage de surface (Aube)	
Faible activité quelques dizaines à 10^5 Bq/g	V=60%, A=0,02% Stockage de surface (Manche et Aube)	V=6%, A=0,01% Stockage à faible profondeur
Moyenne activité 10^6 à 10^9 Bq/g		V=3%, A=2% Stockage profond (Cigéo)
Haute activité quelques 10^9 Bq/g	V=0,2%, A=98% Stockage profond (Cigéo)	

Tableau 1. Solutions de stockage des déchets radioactifs en France

Les déchets sont classés en fonction de leur activité et leur période radioactive d'après l'arrêté 9 octobre 2008[3]. Le volume (V) et l'activité (A) de l'ensemble des déchets de chaque type à la fin 2013[2] est donnée en % du volume total et de l'activité de la totalité des déchets radioactifs.

1.1.2. Stockage en couche profonde

1.1.2.1. Historique du projet Cigéo

Après des études géologiques préliminaires, un laboratoire de recherche souterrain est construit sur le site de Bure (à la limite des départements de la Meuse et de la Haute-Marne) à partir de 2000, dans le but d'évaluer les propriétés de confinement de la couche géologique et de concevoir les barrières artificielles pour contenir les futurs déchets. À la suite des premières conclusions des études, le dossier de faisabilité d'un stockage géologique est remis par l'ANDRA au gouvernement en 2005, et la loi de programme du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs retient le stockage en couche géologique profonde comme solution à long terme pour la gestion des déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue. Le stockage en couche géologique profonde des déchets radioactifs est *« le stockage de ces substances dans une installation souterraine spécialement aménagée à cet effet, dans le respect du principe de réversibilité »*.[4] En 2009 et 2010 l'ANDRA propose une zone souterraine de 30 km² pour la construction du futur site et présente des options pour la conception, la sûreté et la réversibilité du stockage. En 2011 la phase de conception industrielle de Cigéo est lancée. En

2013 a lieu un débat public sur le projet Cigéo, organisé par la Commission nationale du débat public. Selon le plan de développement des composants du projet Cigéo (octobre 2014), le projet Cigéo est actuellement au stade de la « faisabilité démontrée ». L'ANDRA prévoit de déposer en 2017 une demande d'autorisation de création, en 2025 de démarrer l'installation par une phase industrielle pilote avec des essais sans radioactivité, et en 2035 de démarrer l'exploitation courante.

1.1.2.2. La couche d'argilite du Callovo-Oxfordien

Le système de confinement d'un stockage de déchets radioactifs en couche profonde est constitué des trois barrières suivantes :

(i) les colis de déchets. Les déchets sont immobilisés dans un matériau (verre, bitume, béton, ou acier) entouré d'acier ou de béton

(ii) les alvéoles accueillant les colis de déchets

(iii) la couche géologique

La couche géologique est dans le cadre du projet Cigéo la couche d'argilite du Callovo-Oxfordien, située à une profondeur d'environ 500 m à l'est du bassin parisien.[5]

La couche du Callovo-Oxfordien a une très faible perméabilité qui limite les circulations d'eau à travers la couche et donc la possibilité d'altération des colis de déchets nucléaires puis de transport des radionucléides. Mécaniquement, la couche du Callovo-Oxfordien amortit les perturbations (fissuration) dues au creusement des installations souterraines.

Au niveau du site de Bure, la couche d'argilite est située entre 422 et 552 m. La couche a été déposée par les courants marins il y a 155 millions d'années environ, et trois séquences sédimentaires peuvent être distinguées au niveau de la composition minéralogique (Tableau 2). Le laboratoire souterrain a été construit au niveau de la séquence médiane, située à 490 m à l'aplomb du laboratoire, en raison de sa composition en argile élevée (en moyenne 55 %). Les minéraux argileux les plus abondants sont des interstratifiés illite-smectite et des phases d'illite[6]. La teneur en eau des argilites est de l'ordre de 7 à 8%, son pH est neutre voire légèrement basique, et comporte principalement des ions Na^+ et Ca^{2+}. Dans ces conditions les actinides

notamment présentent une faible solubilité dans le milieu aqueux et forment des précipités de taille microscopique, limitant ainsi la possibilité de leur transport par convection.[5]

	Séquence supérieure épaisseur 34 m	Séquence médiane épaisseur 80 m	Séquence inférieure épaisseur 18 m
Carbonates	42 %	23 %	28 %
Argiles	25 %	55 %	41%
Quartz et feldspaths	31%	20 %	29 %
Pyrite, chlorite, matière organique et autres		2 à 3%	

Tableau 2. Composition moyenne des trois séquences de la couche d'argilite du Callovo-Oxfordien sur le site de Meuse/Haute-Marne[5,6]

1.1.3. Autres applications

Du fait de leur abondance les argiles ont une importance fondamentale dans les phénomènes géochimiques. De plus, elles ont possiblement joué un rôle dans l'apparition des premières formes de vie par catalyse de la formation de macromolécules, et les microorganismes peuvent assister la formation de minéraux argileux.[7]

Les applications industrielles sont largement liées à leurs propriétés de sorption et à leur morphologie multi-échelles. L'emploi des argiles dans la catalyse industrielle a un avantage du point de vue environnemental. En effet, la catalyse de réactions en phase liquide par des substrats solides (catalyse hétérogène) permet de réduire les déchets. La forte capacité d'adsorption des surfaces argileuses et la faible dimensionnalité (inférieure à 3) des argiles facilite la rencontre des molécules et donc les réactions.[8] Du fait de leur capacité d'adsorption, les argiles sont utilisées dans le traitement de l'eau, pour éliminer les polluants tels que les métaux lourds, les hydrocarbures ou les pesticides.[9] Dans le domaine de la santé, la kaolinite, le talc, et les smectites sont utilisés dans les formulations pharmaceutiques en tant que principes actifs, par exemple en tant que protecteurs gastro-intestinaux, dermatologiques, et excipients dans les cosmétiques ou pour encapsuler les molécules actives pour retarder leur libération.[10] Des nanocomposites d'argile et de polymères peuvent être synthétisées par dispersion de particules d'argile dans des

polymères ou intercalation de polymères dans des feuillets d'argiles, et ainsi offrir des propriétés intéressantes en termes mécaniques, électrochimiques et de retardateur de flamme.[11]

1.2. Structure des argiles et minéraux argileux

1.2.1. Définitions

Selon la CNMMN (*Commission on New Minerals and Mineral Names*), un minéral *est « un élément ou un composé chimique normalement cristallin et dont la formation est le résultat d'une suite de processus géologiques ».*

Les silicates sont des minéraux formés d'un assemblage de tétraèdres SiO_4. Les phyllosilicates sont des minéraux silicatés formés d'un empilement de feuillets formés eux-mêmes d'un empilement de couches dites tétraédriques (T) et de couches dites octaédriques (O).[12]

Le terme « argile » est parfois assimilé avec « minéral argileux ». Guggenheim et al.[13] donnent une définition macroscopique de l'argile qui est un matériau *« composé de minéraux finement divisés, généralement plastique lorsque la teneur en eau est appropriée et qui durcissent au séchage ou à la cuisson. Bien que l'argile contienne des phyllosilicates, elle peut contenir d'autres matériaux qui lui transmettent de la plasticité et durcissent au séchage et à la cuisson. Les phases associées incluent des matériaux qui ne transmettent pas de la plasticité, et de la matière organique ».*[13] Les minéraux argileux sont définis comme *« des phyllosilicates et des minéraux qui transmettent de la plasticité à l'argile et qui durcissent au séchage et à la cuisson ».*[13]

1.2.2. Couches tétraédriques (T) et octaédriques (O)

Les phyllosilicates sont structurés en feuillets, qui sont eux-mêmes des empilements de couches. Les feuillets "T-O" (ou 1:1) sont constitués de l'assemblage d'une couche tétraédrique (T) et d'une couche octaédrique (O), les feuillets "T-O-T" (ou 2:1) sont constitués d'une couche octaédrique située entre deux couches tétraédriques. Les structures des couches sont représentées dans la Figure 1.

La couche tétraédrique est formée d'un assemblage bidimensionnel de tétraèdres dont les sommets sont des atomes d'oxygène. Dans le cas de feuillets neutres, les tétraèdres sont occupés par un atome tétravalent de silicium. Les tétraèdres partagent entre eux trois atomes d'oxygène (oxygènes basaux) sur quatre, et le quatrième est situé au sommet d'un octaèdre (oxygène apical), formant ainsi un lien avec la couche octaédrique.

La couche octaédrique est composée d'un assemblage bidimensionnel d'octaèdres partageant un côté. Les couches octaédriques peuvent être de deux types :

(i) les couches **trioctaédriques**, où chaque oxygène est le sommet de 3 octaèdres. Les octaèdres pavent entièrement le plan.

(ii) les couches **dioctaédriques**, où chaque oxygène est le sommet de 2 octaèdres. Comme 2/3 des octaèdres sont occupés, ils forment des cavités pseudo-hexagonales.

1.2.3. Charge de feuillet et classification des phyllosilicates

La neutralité électrique du feuillet est satisfaite dans les conditions où la couche tétraédrique est occupée par des cations Si^{4+}, et la couche octaédrique est occupée par des cations divalents pour la couche trioctaédrique ou par des cations trivalents pour la couche dioctaédrique. Les phyllosilicates avec feuillets T-O neutres appartiennent au groupe serpentine-kaolinite, ceux avec feuillets T-O-T neutres appartiennent au groupe talc-pyrophyllite (Tableau 4). Les autres phyllosilicates ont des feuillets T-O-T de charge non nulle. Cette charge non nulle est obtenue par des substitutions dites isomorphiques, où une partie des cations est remplacée par des cations de taille similaire et de valence inférieure sans changer la structure cristalline. La charge du cation substituant étant plus faible que celle du cation substitué, la charge totale du feuillet est donc négative. Dans l'espace entre feuillets (interfoliaire), des cations compensent cette charge négative, accompagnés d'eau en quantité variable. Les phyllosilicates substitués sont classés par charge de feuillet et par affinité des cations interfoliaires pour l'eau (Tableau 4).

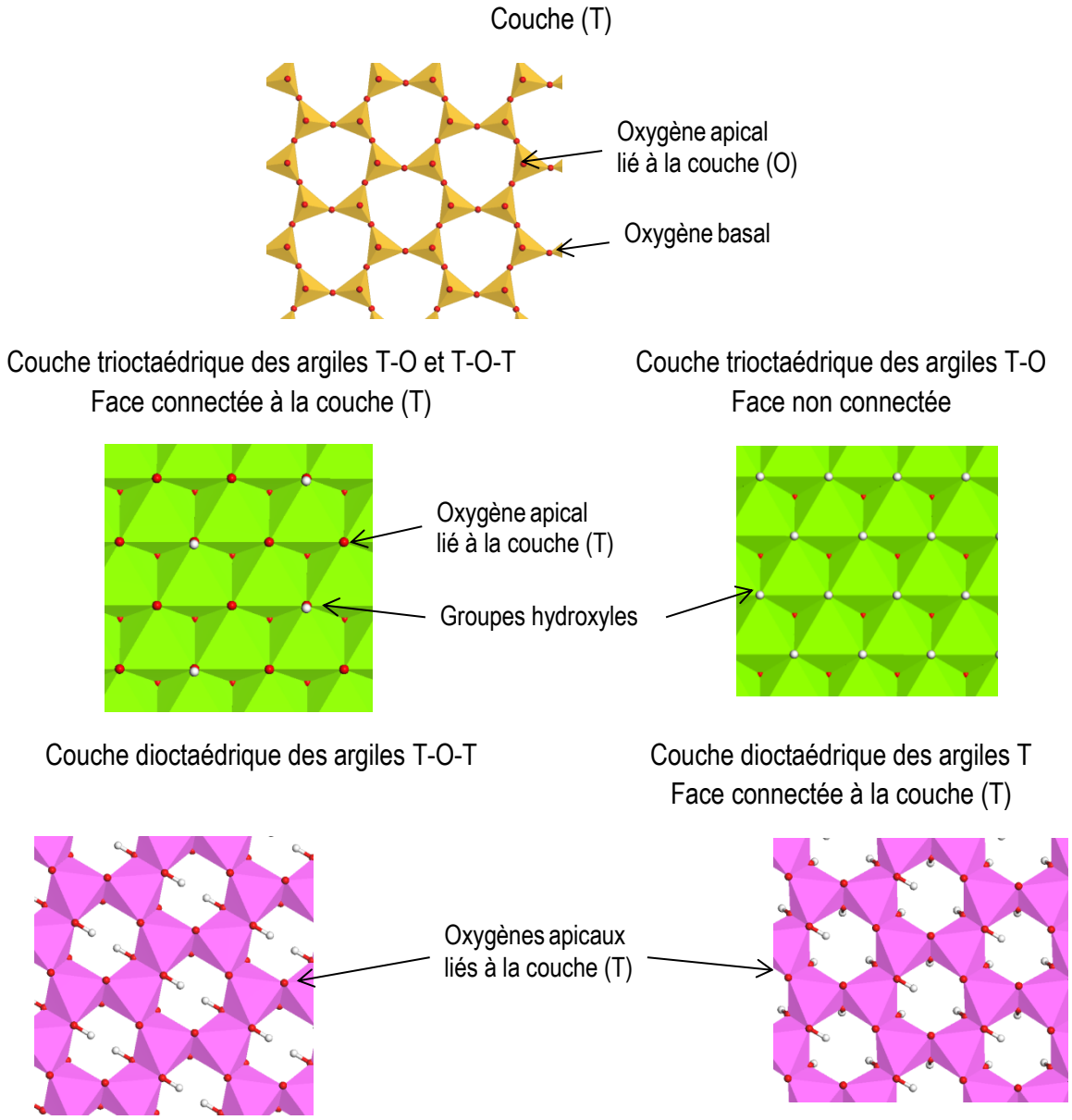


Figure 1. Couches octaédriques (O) et tétraédriques (T) – vue de dessus

Feuillet	*Q*=0	*Q* < 0
Trioctaédrique	100% cations divalents **Mg^{2+}**, Fe^{2+}, Mn^{2+}	Cations divalents Cations monovalents : Li^{+}
Dioctaédrique	100% cations trivalents **Al^{3+}**, Fe^{3+}	Cations trivalents Cations divalents : **Mg^{2+}**, Fe^{2+}
Tétraédrique	100% **Si^{4+}**	Si^{4+} Cations trivalents : **Al^{3+}**

Tableau 3. Types de cations dans les feuillets de phyllosilicates

Les cations les plus fréquents sont indiqués en gras.

1.2.4. Morphologie des argiles et particule primaire

1.2.4.1. Une structure multi-échelle

Le Tableau 2 illustre schématiquement la nature et l'échelle de grandeur des assemblages typiques dans les argiles : feuillet, particule primaire et agrégat. Les feuillets sont la plus petite unité morphologique indissociable dans les argiles et sont constitués d'un empilement de couches. À l'échelle du micromètre, les assemblages de particules primaires forment des agrégats. La stabilité des particules ou agrégats dépend des interactions entre surfaces de bordure et surfaces basales, entre surfaces basales et entre surfaces de bordure.

Feuillet	Groupe	Exemples
	***Q*=0, pas de substitution isomorphique—$M^{DI.}$=Al, $M^{TRI.}$=Mg**	
T-O	**Kaolinite-Serpentine** (TRI/DI)*	TRI : Lizardite $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_4$ DI : Kaolinite $Al_2Si_4O_{10}(OH)_4$
T-O-T	**Talc-pyrophyllite** (TRI/DI)*	TRI : Talc $Mg_3Si_4O_{10}(OH)_2$ DI : Pyrophyllite $Al_2Si_4O_{10}(OH)_2$
	***Q* < 0 - substitution isomorphique**	
T-O-T	**Smectite** (TRI)* $Q \in [-1,20; -0,40]$ Interfoliaire : - Cations hydratables - Gonflement	TRI : Hectorite DI : Montmorillonite
T-O-T	**Vermiculite** (TRI/DI)* $Q \in [-0,90; -0,60]$ Interfoliaire : - Cations hydratables - Gonflement	Vermiculite (TRI/DI)
T-O-T	**Illite** (TRI)* $Q \in [-0,85; -0,60]$ Interfoliaire : - Cations non hydratables (K^+) - peu d'eau mais plus que dans les micas - pas de gonflement	Illite (TRI)
T-O-T	**Mica** (TRI/DI) - '*true mica*' : $Q \in [-1,00 ; -0,85]$; interfoliaire : K^+ - '*brittle mica'* : $Q \in [-2,00 ; -1,80]$; interfoliaire : Ca^{2+} - Pas de gonflement	'*true mica*' : phlogopite (TRI), muscovite (DI) '*brittle mica'* : clintonite (TRI), margarite (DIO)
T-O-T-O'	**Chlorite** (TRI/DI) Couche d'hydroxyde (O') intercalée entre les feuillets T-O-T	Clinochlore (DI), donbassite (TRI) Couche O' : brucite $Mg(OH)_2$, gibbsite $AlOH_3$, etc.

Tableau 4. Classification des phyllosilicates planaires[13]

(T) : feuillet tétraédrique, (O) : feuillet octaédrique, DI : dioctaédrique, TRI : trioctaédrique. Charges en |e| par unité de formule $M^{DIO}{}_4Si_40_{10}$ ou $M^{DIO}{}_3Si_40_{10}$. Les groupes sont indiqués en gras. (*) Minéral argileux.

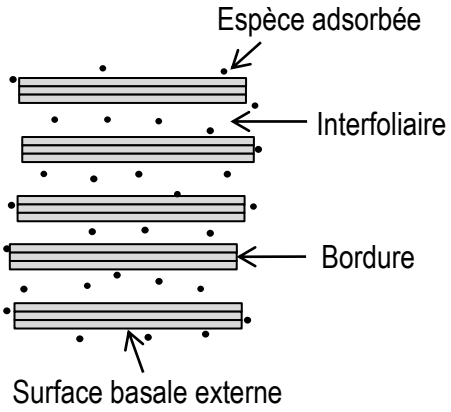
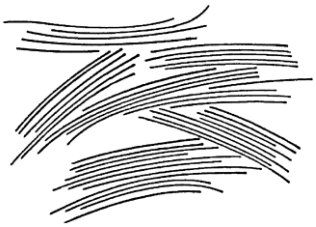
Type	Taille	Schéma
Feuillet Empilement de couches	Epaisseur : 0,7-1 nm	
Particule primaire ou tactoïde Empilement de feuillets Différents degrés de désordre en fonction de la nature de l'argile : - ordonné, - semi-ordonné - turbostratique (smectites) Pore : espace interfoliaire	1-10 nm	
Agrégat* Assemblage de particules primaires Pore : espace entre particules	100 nm-10 μm	

Tableau 5. Morphologie des argiles de l'échelle nanométrique à l'échelle micrométrique

*Le schéma de l'agrégat est tiré de la réf. [14]

1.2.4.2. Particule primaire

Les particules primaires peuvent avoir différents degrés d'ordre en fonction de la force d'interaction entre feuillets :

(i) État ordonné : seules les translations selon un axe orienté dans le plan du feuillet sont autorisées.

(ii) État semi-ordonné : seules les translations selon 3 axes orientés à 120° l'un de l'autre dans le plan basal sont autorisées.

(iii) État turbostratique : toutes les translations dans le plan basal sont autorisées

Les degrés d'ordre (i) et (ii) ont été observés par diffraction pour la saponite et la beidellite (smectites) et les vermiculites, alors que les montmorillonites (smectites) adoptent plutôt un ordre turbostratique[14,15].

1.3. Phénomènes physico-chimiques dans les argiles

1.3.1. Gonflement et capacité d'échange cationique

1.3.1.1. Gonflement

La force d'interaction entre surfaces basales, et donc la stabilité des particules primaires, dépend de la charge issue des substitutions isomorphiques, qui sont inhérentes à la structure cristalline du minéral argileux. Plus la charge des feuillets est importante, plus de cations sont présents dans l'interfoliaire, plus les feuillets sont liés entre eux, plus l'énergie requise pour séparer les feuillets et introduire de l'eau dans l'interfoliaire est importante. L'énergie requise est d'autant plus faible que l'affinité des cations pour l'eau est importante. Les minéraux argileux substitués (smectites, vermiculites), les feuillets de faible charge négative, comprise entre -1,2 et -0,4 (Tableau 4), requièrent peu d'énergie pour séparer les feuillets et que l'eau s'y introduise. L'expansion des minéraux argileux par l'eau est appelé gonflement. Les feuillets ayant une interaction suffisamment faible entre eux—cations facilement hydratés et/ou feuillets faiblement chargés—se dissocient.

1.3.1.2. Échange d'ions

Bien sûr, la neutralité électrique impose que l'introduction de cations étrangers à un échantillon d'argile dans l'interfoliaire ou la complexation sur les surfaces externes soit nécessairement accompagnée du départ des cations présents dans l'échantillon. La capacité des argiles à échanger des ions est certainement leur propriété la plus importante. Les réactions d'échange d'ions sont caractérisées par un coefficient de sélectivité, qui donne la préférence des surfaces pour certains types de cations par rapport à d'autres. La préférence des argiles pour certains cations est liée à une compétition entre l'hydratation des ions adsorbés sur les surfaces et l'hydratation de ces ions en solution, à l'interaction électrostatique cation-surface et cation-cation, et à l'interaction des molécules d'eau avec la surface. L'ensemble des propriétés des cations—valence, rayon atomique, polarisabilité, état d'oxydation, électronégativité—est à prendre en compte pour expliquer l'affinité d'une argile pour un cation donné.

Les argiles sont caractérisées par une haute capacité d'échange cationique (CEC). La CEC d'un échantillon est le nombre de cations être échangés à un pH donné[16] et est souvent exprimée par unité de masse. La CEC est une mesure de la charge de feuillet si tous les cations compensateurs sont échangeables, ce qui est généralement le cas pour les argiles de type smectite et vermiculite.[16] Pour les illites—et *a fortiori* les micas—les ions potassium dans l'espace interfoliaire sont non échangeables, et donc leur CEC est inférieure à celle des smectites.

1.3.2. Bordures des feuillets et acidité

En considérant les feuillets indépendamment les uns des autres, la superficie totale de leur surface basale est très supérieure à celle de leur surface de bordure. Cependant, en se plaçant à l'échelle de la particule primaire et au-delà (Tableau 2), la superficie totale des bordures est du même ordre de grandeur que celle des surfaces basales externes (hors interfoliaire). Un site de bordure AH reste plutôt protoné si son pKa est supérieur au pH de la solution. La complexation des ions aux bordures est largement influencée par la protonation des surfaces, donc par le pH et le pKa. Alors que la topologie des surfaces basales (inertes) est toujours connue, il est beaucoup plus difficile de connaître celle des surfaces de bordure.

La coordination des cations des feuillets au niveau des bordures est complétée par des molécules d'eau et des ions H_3O^+ et OH^- selon le pH (Figure 2). En simplifiant, les réactions de protonation et de déprotonation entre l'eau et les sites de bordure MOH s'écrivent[16] :

$$\mathrm{MOH} + \mathrm{H_2O} \rightleftharpoons \mathrm{MO^-} + \mathrm{H_3O^+} \quad (1)$$

$$\mathrm{MOH} + \mathrm{H_3O^+} \rightleftharpoons \mathrm{MOH_2^+} + \mathrm{H_2O} \quad (2)$$

Du fait des surfaces de bordure, la CEC est d'autant plus faible que le milieu est acide : en effet, quand pH < pKa, les bordures des particules d'argile se chargent en protons. Étant donné que l'échange d'ions entre l'interfoliaire et le milieu est plus lent que l'échange d'ions entre les bordures et le milieu, les particules peuvent acquérir une charge permanente positive. Cette charge repousse les cations dans la solution et empêchent leur insertion dans les pores entre particule primaires et agrégats.[14] Ainsi la complexation d'espèces chargées positivement au niveau des surfaces de bordure n'intervient qu'à pH suffisamment élevé, typiquement supérieur à 4 ou 5 pour les smectites.[17] Pour des milieux très acides, l'échange d'anions doit être considéré.

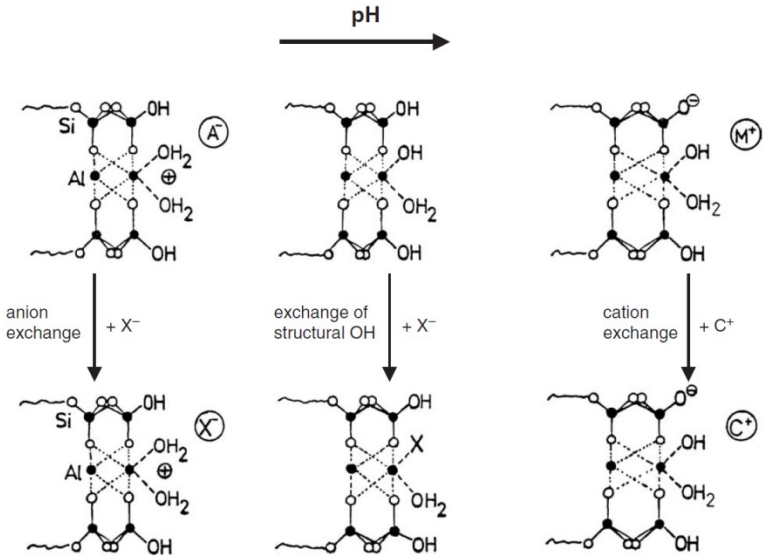


Figure 2. Échange d'ions au niveau des surfaces de bordure en fonction du pH

Schéma tiré de la réf.[14]

La dissolution des feuillets d'argile, en particulier des feuillets T-O-T, a lieu presque exclusivement et prioritairement au niveau des bordures.[18—22] En effet, la rupture des liaisons Métal-O par hydrolyse acide est très peu favorisée au niveau des surfaces basales formées

par les couches tétraédriques, du fait de l'extrême stabilité des liaisons siloxane (Si-O-Si), et n'intervient que dans les étapes finales de la dissolution. Les argiles sont d'ailleurs elles-mêmes les produits de la dissolution de minéraux présents dans les roches granitiques (feldspath, minéraux Fe-Mg, mica) et basaltiques (feldspath, minéraux Fe-Mg).

Les bordures ont une importance fondamentale dans les processus colloïdaux (floculation, coagulation) des argiles.[23,24] En effet ces processus sont gouvernés par les interactions entre particules (bordure-surface basale, bordure-bordure, surface basale-surface basale), qui dépendent de la charge des surfaces basales (spécifique au type de minéral argileux) et de la charge des bordures, dépendante du pH.

1.4. Méthodes de caractérisation des argiles

1.4.1. Méthodes basées sur l'interaction rayonnement-matière

1.4.1.1. Rayons X, RMN

Les rayons X sont sensibles aux nuages électroniques. La technique de base pour obtenir la structure cristalline d'un matériau est la diffraction des rayons X, qui permet de connaître les positions atomiques en fonction de la déviation des rayons X par les nuages électroniques. Comme la sensibilité de cette technique diminue avec la densité électronique, les positions des atomes les plus légers—principalement l'hydrogène—sont connues avec moins de précision que les positions des atomes plus lourds. La diffraction des neutrons, sensible aux noyaux, est une technique alternative à la diffraction des rayons X et permet de positionner plus précisément les atomes d'hydrogène. Les spectroscopies de photoélectrons X (XPS) d'absorption X (XAS, dont XAFS et XANES) sondent les niveaux électroniques des atomes, elles sont donc employées pour obtenir les compositions atomiques (XPS) mais aussi pour décrire les environnements locaux des atomes ou obtenir des informations orientationnelles (XAS). Pour les argiles, la XAFS (*X-Ray absorption fine structure*) a particulièrement été utilisée dans les études de sorption.[25]

La résonance magnétique nucléaire (RMN) est sensible aux spins nucléaires, eux-mêmes influencés par l'environnement chimique. La RMN des noyaux de Si et de Al peut sonder la

coordination des Al et Si dans les feuillets pour suivre les réactions au sein des argiles. La RMN du proton ou des éléments correspondant aux cations échangeables peut donner une information fine sur les interfaces minéral-liquide, par exemple l'orientation des molécules d'eau proches de la surface, la structure des sphères de solvatation des ions dans l'interfoliaire, et l'échange des cations.[26] De même, la RMN peut être utilisée pour étudier la diffusion de l'eau et des cations dans l'interfoliaire.

1.4.1.2. Spectroscopies vibrationnelles

Les spectroscopies optiques (infrarouge, Raman) fournissent des informations sur les modes de vibration. Les modes de vibration les plus communément étudiés sont les vibrations O-H, qui sont très sensibles aux liaisons hydrogène donc à l'environnement immédiat des groupes hydroxyles des couches octaédriques ou des molécules d'eau.[27] Les techniques de spectroscopie optique dans leurs formes les plus traditionnelles donnent une information globale et moyenne sur le matériau : mêmes si les bandes dues au cristal (dont l'interfoliaire) sont majoritaires, le spectre comprendra également des bandes propres à la surface. Une connaissance de la granulométrie de l'échantillon est donc nécessaire pour attribuer les spectres. Des techniques infrarouge et Raman plus spécifiques peuvent donner des informations locales, telles que la spectroscopie Raman polarisée, la microspectroscopie Raman, la diffusion Raman exaltée par effet de surface (SERS), ou la réflectance totale atténuée infrarouge (ATR).

1.4.2. Méthodes spécifiques aux matériaux finement divisés

Des techniques sont également employées pour caractériser les propriétés spécifiques aux argiles et aux matériaux finement divisés, telles que la surface spécifique, la porosité, le gonflement, et la capacité d'échange d'ions.

1.4.2.1. Surfaces spécifiques

La détermination des surfaces spécifiques se fait par la mesure du volume d'un corps liquide ou gazeux (l'adsorbat) adsorbé par l'échantillon en fonction de la pression partielle de cet adsorbat, à température constante (isothermes d'adsorption). Dans le cas d'argiles non sujettes au

gonflement, la technique la plus utilisée pour déterminer les surfaces spécifiques est basée sur l'absorption de gaz.[28] A partir du volume absorbé par l'échantillon en fonction de la pression, on peut remonter à la surface totale des pores à différentes échelles (du nm au μm). A basse pression, on peut également sonder l'hétérogénéité de surface, distinguer les surfaces basales et de bordure et estimer la forme des particules.[28] Pour les argiles gonflantes, la détermination de la surface spécifique est plus problématique. Elle peut se faire avec un adsorbat induisant un gonflement (typiquement l'eau) ou un adsorbat n'induisant pas de gonflement (typiquement l'argon ou l'azote). La fiabilité de la première méthode est fortement dépendante de la nature de l'échantillon et des conditions expérimentales. L'eau interagit avec l'échantillon, affecte la diffusion des cations échangeables, et l'augmentation de l'espace interfoliaire (gonflement) dépend de l'affinité des cations pour l'eau et de la charge de feuillet et donc de la quantité de substitutions isomorphiques. L'adsorption de gaz sur des argiles gonflantes permet de caractériser les pores les plus grandes (de taille supérieure à 0,1 μm).[28]

1.4.2.2. Capacité d'échange d'ions

La CEC est obtenue en ajoutant à l'échantillon d'argile une solution contenant des ions de nature différente de ceux présents dans l'argile, en suivant la concentration des ions de la solution initiale et/ou des ions libérés par l'argile. Les méthodes traditionnelles de chimie analytique des solutions sont utilisées pour la détermination des concentrations. La CEC peut également être obtenue par l'évolution des propriétés colloïdales de la suspension observées lors du changement d'ions, notamment la mesure du potentiel zêta caractéristique de la stabilité des colloïdes.

1.4.3. Apport de la modélisation moléculaire

1.4.3.1. Complémenter les méthodes expérimentales

Les résultats obtenus par l'expérience peuvent donner des informations non ambigües pour les matériaux à haute cristallinité. Or, nous avons vu que les argiles sont des matériaux de morphologie multi-échelle, avec des pores qui peuvent aller du nanomètre à la dizaine de micromètres selon que l'on considère les feuillets, les particules primaires ou les agrégats. De

plus les échantillons naturels peuvent être constitués de plusieurs phases de minéraux argileux et autres minéraux (quartz, feldspath, etc.), ce qui complique d'autant plus l'accès aux propriétés des argiles. Ainsi, la caractérisation complète et explicite des argiles naturelles est difficile voire impossible, surtout à l'échelle moléculaire. Très souvent, pour pouvoir annoncer la valeur d'une propriété donnée, il est nécessaire de faire appel à des hypothèses et des simplifications, et un grand nombre d'études sur un système donné sont nécessaires pour pouvoir donner des conclusions non ambiguës. On peut néanmoins aider la compréhension des propriétés des argiles naturelles en menant des études sur des argiles synthétiques, dont on peut contrôler la structure.

En ce qui concerne les surfaces de bordure, la nature du (des) clivage(s) ne peut être connue que par microscopie électronique sur des argiles sèches. Des méthodes existent pour l'estimation du pKa, mais elles nécessitent de faire des hypothèses sur les concentrations des sites de bordure de chaque type (silanol, aluminol, etc.), qui sont inconnues puisqu'elles dépendent du plan de clivage.

La modélisation moléculaire permet :

(i) d'aider à l'interprétation des résultats expérimentaux

(ii) de cibler le type d'expériences potentiellement intéressant

(iii) de prédire les résultats si les données expérimentales ne sont pas disponibles, dans l'attente d'une confirmation par l'expérience

Le principal avantage de la modélisation moléculaire par rapport à l'expérience est la maîtrise de l'ensemble des paramètres et l'accès direct aux positions des atomes, aux énergies et le cas échéant aux vitesses des atomes. Dans les simulations moléculaires, on connaît dans la globalité comme dans le détail ce que l'on soumet au calcul, c'est-à-dire les positions initiales des particules.

1.4.3.2. Propriétés couvertes par les simulations des argiles

De nombreuses propriétés des argiles obtenues par l'expérience—à condition d'être explicables à l'échelle moléculaire—ont été également examinées par les simulations moléculaires au cours des trois dernières décennies. Les études ont porté sur les propriétés structurales, énergétiques, dynamiques et réactionnelles suivantes (liste non exhaustive) :

(i) Structure et énergie : la structure cristalline, l'espace interfoliaire, la structure et la mouillabilité des surfaces basales, les énergies et la structure des complexes d'espèces sur les surfaces basales

(ii) Dynamique : les spectres de vibration/libration de l'eau, les coefficients de diffusion de l'eau et des cations interfoliaires

(iii) Réactivité chimique : les réactions de croissance et de dissolution cristallines, la catalyse de réactions par les surfaces argileuses

Différents niveaux de calcul existent, qu'on peut répartir en deux grandes catégories :

(i) les méthodes basées sur la chimie quantique

(ii) les méthodes classiques

Les méthodes de chimie quantique résolvent de façon approchée l'équation de Schrödinger polyélectronique. Les méthodes classiques sont basées sur un ensemble de paramètres empiriques appelé « champ de force », les paramètres étant obtenus par ajustement à des données issues de l'expérience ou de calculs de chimie quantique. Les méthodes classiques sont beaucoup moins coûteuses en temps de calcul—de plusieurs ordres de grandeur—que les méthodes de chimie quantique.

1.5. Objectifs de la thèse

Le réalisme des résultats des simulations basées sur les champs de force dépend, pour une forme fonctionnelle donnée, des valeurs des paramètres du champ de force. Le champ de force CLAYFF[29] est actuellement le champ de force le plus largement utilisé pour simuler les minéraux argileux et apparentés, avec une forme fonctionnelle simple et un petit nombre de termes, et une applicabilité à une large gamme de systèmes. Cependant, dans sa version actuelle il n'est applicable qu'à des simulations de systèmes avec des feuillets infinis dans le plan basal. Comme CLAYFF engendre au niveau des surfaces de bordure un désordre excessif des groupes hydroxyles, Zeitler et al.[30] ont proposé d'ajouter à CLAYFF un terme harmonique de déformation des angles métal-O-H de forme $U_{MOH} = k\,(\theta - \theta_0)^2$ pour les groupes OH. Les deux objectifs de cette thèse sont, d'une part, de poursuivre l'ajustement des paramètres du terme métal-O-H, et

d'autre part de valider son applicabilité via l'analyse de propriétés dérivées de simulations moléculaires.

Très souvent, l'ajustement des paramètres se limite aux propriétés cristallines, ignorant les surfaces et leur interaction avec l'eau. Les bonnes performances du champ de force sont ensuite confirmées (ou infirmées) *a posteriori* à l'issue de simulations ultérieures, indépendamment de l'ajustement des paramètres. Cette démarche est justifiable pour les surfaces basales, dont les modèles structuraux sont directement tirés des mailles cristallines et n'impliquent aucune rupture de liaison. Elle ne l'est pas pour les surfaces de bordure, dont le clivage implique la rupture des liaisons Métal-O, aboutissant à des topologies de surface qui n'ont aucun rapport avec celles des surfaces basales. Alors que les structures cristallines et celles de l'interfoliaire peuvent être connues de façon relativement précise par l'expérience, les propriétés des bordures argileuses sont difficilement connues expérimentalement de façon non ambigüe comme nous avons vu précédemment. Il est donc nécessaire de faire appel à des méthodes de chimie quantique pour ajuster les paramètres du champ de force. La théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT, *Density Functional Theory*) est employée en raison de son coût de calcul raisonnable pour des systèmes de taille nanométrique et de plusieurs centaines d'atomes. Enfin, l'investigation de propriétés dynamiques—notamment les calculs de spectres de vibration—rend nécessaire l'emploi de simulations de dynamique moléculaire.

La partie 2 introduit le principe de la DFT et décrit les champs de force actuels utilisés les argiles et minéraux argileux. La partie 3 rend compte de l'ajustement des paramètres métal-O-H, les parties 4 et 5 reportent l'analyse des résultats de simulations de dynamique moléculaire utilisant le champ de force CLAYFF sans et avec terme métal-O-H et des simulations de dynamique moléculaire DFT.

2. Modélisation moléculaire

2. MODELISATION MOLECULAIRE 35

2.1. DYNAMIQUE MOLECULAIRE 37

2.1.1. Généralités 37

2.1.2. Ensembles thermodynamiques 40

2.2. CHAMPS DE FORCE 43

2.2.1. Généralités 43

2.2.2. Champs de force pour les argiles 45

2.2.3. Le champ de force CLAYFF 50

2.3. THEORIE DE LA FONCTIONNELLE DE LA DENSITE (DFT) 55

2.3.1. Principe 55

2.3.2. Bases et pseudopotentiels 58

2.3.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation : LDA, GGA et approche hybride 60

2.3.4. Performances de quelques fonctionnelles GGA 62

2.3.5. Dynamique moléculaire ab initio 65

Les méthodes de modélisation moléculaire sont capables de fournir une information quantitative directe en ce qui concerne de nombreuses propriétés d'interface et les mécanismes à l'échelle moléculaire.[31] Les simulations Monte-Carlo et de dynamique moléculaire sont des méthodes de mécanique statistique qui sondent l'espace des phases du système étudié. Contrairement aux méthodes basées sur la chimie quantique, les méthodes empiriques ne traitent pas la partie électronique du système de façon explicite mais en représentent seulement les effets, permettant la simulation de très grands systèmes (10^6 atomes) ou des temps de simulation importants (10^{-6} s). Cependant l'application des méthodes de simulation dépend fortement de la qualité des champs de force, dont le développement est souvent basé sur un ajustement empirique de diverses propriétés de matériaux (thermodynamiques, structurales, spectroscopiques) sur les données expérimentales disponibles et/ou les résultats de calculs de chimie quantique.

Les méthodes de chimie quantique sont des solutions de résolution numérique de l'équation de Schrödinger polyélectronique. Trois grandes classes de méthodes existent : les méthodes

ab initio, les méthodes semi-empiriques, et les méthodes basées sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT). Les méthodes *ab initio* (Hartree-Fock, post-Hartree-Fock) cherchent à résoudre l'équation de Schrödinger polyélectronique, sans l'aide de données empiriques. Les méthodes semi-empiriques (MNDO, NDDO, etc.) utilisent le formalisme Hartree-Fock mais introduisent de nombreuses approximations et incluent des paramètres empiriques (tirés de calculs *ab initio* ou d'expériences). La DFT Kohn-Sham est une alternative à Hartree-Fock en tant qu'elle fait dépendre l'équation de Schrödinger d'une fonctionnelle dépendant de la densité électronique, et de forme inconnue : en ce sens, ce n'est pas strictement une méthode *ab initio*. Ce n'est pas une méthode semi-empirique non plus, car même si certaines fonctionnelles peuvent comporter des termes empiriques, leur part est beaucoup plus réduite que dans les méthodes semi-empiriques utilisant le formalisme Hartree-Fock.

2.1. Dynamique moléculaire

2.1.1. Généralités

2.1.1.1. Principe

Une simulation de dynamique moléculaire (DM) permet d'étudier un système de particules en interaction entre elles au cours du temps, modélisant ainsi l'évolution d'un système chimique. La particule peut être un atome ou un groupe d'atomes, ici les particules sont des atomes.

À partir des positions et vitesses recueillies au cours d'une simulation de DM sont calculées un ensemble de propriétés individuelles et collectives des molécules, statiques et dynamiques. En tant que méthode de thermodynamique statistique, le temps de simulation doit être suffisamment grand pour que la moyenne temporelle des grandeurs physiques découlant de la trajectoire soit égale à la moyenne pondérée sur l'ensemble des micro-états du système thermodynamique (ergodicité). Pour calculer des propriétés structurales, la méthode de la DM est équivalente à la méthode de Monte-Carlo. Cette dernière permet aussi d'explorer l'espace des configurations du système, mais le lien entre les positions atomiques de deux configurations successives n'a pas de signification physique. En effet, les positions de la configuration $c + 1$ sont obtenues par un petit déplacement aléatoire des atomes de la configuration c satisfaisant une distribution

thermodynamique donnée, les propriétés dynamiques ne sont donc pas accessibles *via* Monte-Carlo.

Dans un système isolé, le lagrangien d'un système isolé comprend un terme d'énergie cinétique K et un terme d'énergie potentielle U :

$$\mathrm{L}(\boldsymbol{r}, \dot{\boldsymbol{r}}) \;=\; K(\boldsymbol{r}, \dot{\boldsymbol{r}}) - U(\boldsymbol{r}) \tag{3}$$

avec $\boldsymbol{r}$ les coordonnées. À partir de (3) et des équations du mouvement d'Euler-Lagrange on obtient les équations du mouvement de Newton :

$$\boldsymbol{f}_i \;=\; m_i \boldsymbol{a}_i \;=\; -\nabla_{\boldsymbol{r}_i} \boldsymbol{U}(\boldsymbol{r}) \tag{4}$$

avec f_i la force exercée sur une particule i, m_i sa masse et $\boldsymbol{a}_i$ son accélération.

L'énergie potentielle U est calculée à partir des positions $\boldsymbol{r}$ et (i) des paramètres d'un champ de force, ou (ii) d'un calcul de chimie quantique (dynamique moléculaire *ab initio*).

2.1.1.2. Intégration des équations du mouvement

Les vitesses et positions sont obtenues par intégration de l'équation (4). L'algorithme *Velocity Verlet* est une version populaire de l'algorithme de *Verlet* modifiée par Swope et al.[32]. Il est composé de deux étapes, antérieur et postérieur à l'évaluation des forces. Les nouvelles positions à l'instant $t + \delta t$, avec δt le pas de temps, sont calculées à partir des vitesses et des accélérations au pas d'intégration précédent t en utilisant :

$$\boldsymbol{r}(t + \delta t) \;=\; \delta t\, \boldsymbol{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t^2 \boldsymbol{a}(t) \tag{5}$$

Ensuite les vitesses à mi-pas $t + \frac{1}{2}\delta t$ sont calculées à partir des vitesses et accélérations au pas précédent :

$$\boldsymbol{v}\left(t + \frac{1}{2}\delta t\right) \;=\; \boldsymbol{v}(t) + \frac{1}{2}\delta t\, \boldsymbol{a}(t) \tag{6}$$

Les forces et accélérations à l'instant $t + \delta t$ sont calculées en utilisant (8). Après le calcul de l'énergie potentielle U, les vitesses à l'instant $t + \delta t$ sont calculées :

$$\boldsymbol{v}(t+\delta t) \;=\; \boldsymbol{v}\left(t+\frac{1}{2}\delta t\right)+\frac{1}{2}\delta t\,\boldsymbol{a}(t+\delta t) \tag{7}$$

Il en suit le calcul des énergies cinétiques.

2.1.1.3. Pas de temps

Quelle que soit la méthode d'intégration des équations du mouvement, les erreurs numériques sur les positions et les vitesses, et donc l'ensemble des propriétés structurales et dynamiques calculables à partir de ces deux quantités, sera d'autant plus petite que le pas de temps est petit. En utilisant l'algorithme *Velocity Verlet* décrit en 2.1.1.2, l'erreur est proportionnelle à la puissance quatrième du pas de temps.[33] Dans le cas particulier de la dynamique moléculaire Born Oppenheimer, si le pas de temps est choisi raisonnablement petit la dérive de la constante du mouvement sera alors seulement liée aux erreurs numériques issues du calcul des forces (2.3.5).

Une bonne méthode pour échantillonner suffisamment la dynamique du système est de choisir un pas de temps inférieur ou égal au dixième du temps caractéristique du phénomène le plus rapide dans le système. Dans nos modèles structuraux il s'agit des vibrations d'élongation O-H, dont la période est de l'ordre de 5-10 fs, ainsi un pas de temps raisonnable est 0,5 fs.

2.1.1.4. Conditions aux limites

Des conditions dites *aux limites périodiques* sont appliquées pour minimiser l'effet de taille finie. On peut se figurer une boîte orthogonale répliquée à l'infini dans une direction donnée de l'espace et une particule se trouvant dans une des boîtes images, répliques de la boîte centrale. L'application des conditions aux limites périodiques revient à recalculer les coordonnées de la particule en ajoutant ou soustrayant un multiple de la longueur de la boîte dans cette direction de façon à ce qu'elle se retrouve dans la boîte centrale. Les conditions aux limites périodiques sont accompagnées de la *convention d'image minimale*, sur la base de laquelle sont calculées les interactions entre les particules. Selon cette convention, si on considère qu'une particule *i* interagit avec une particule *j*, parmi l'ensemble des images de la particule *j* on considère celle qui donne la distance minimale entre la particule *i* et la particule *j*. Cette distance sera alors considérée pour le calcul de l'interaction entre *i* et *j*. La convention d'image minimale est une

conséquence du fait que l'on puisse négliger les interactions à des distances supérieures ou égales à la moitié de la boîte.

Les conditions aux limites périodiques peuvent être étendues à toutes les formes de boîte permettant de remplir totalement l'espace par opérations de translation. Dans le cas d'une boîte de forme triclinique (parallélépipédique), il faudra ajouter ou retrancher le multiple d'un des vecteurs définissant la boîte.

2.1.2. Ensembles thermodynamiques

2.1.2.1. Ensemble microcanonique *NVE*

La variable conservée en mécanique purement newtonienne pour un système isolé de N particules à l'équilibre thermique est l'énergie totale E, alors appelée *constante du mouvement*. Si en plus le volume est fixé, l'ensemble est dit microcanonique, *NVE*. Selon (3), E est la somme de l'énergie cinétique K et de l'énergie potentielle U.

L'énergie potentielle de chaque particule ne dépend que des positions. D'après le théorème d'équipartition de l'énergie, chaque degré de liberté contribue apporte une contribution $k_B T/2$ à l'énergie cinétique K. L'énergie cinétique moyenne d'un système de N particules pouvant se déplacer dans les 3 directions de l'espace peut être reliée à la température :

$$\langle K \rangle = \left\langle \frac{1}{2} m_i \|\boldsymbol{v_i}\|^2 \right\rangle = \frac{3}{2} N k_B T \tag{8}$$

avec k_B la constante de Boltzmann, T la température, et v_i la vitesse de l'atome i.

Les simulations de dynamique moléculaire dans cet ensemble garantit que les fluctuations d'énergie du système sont non biaisées, et donc les propriétés dynamiques obtenues reflètent directement le potentiel U utilisé. En revanche, une simulation dans l'ensemble *NVE* ne permettra pas d'atteindre l'équilibre thermodynamique si la configuration initiale en est éloignée. Une manière efficace d'atteindre l'équilibre thermodynamique est d'effectuer une simulation sous contraintes, en soumettant le système à une température donnée (2.1.2.2). De même, le volume du système doit correspondre au volume d'équilibre, obtenu en imposant la pression (2.1.2.3).

2.1.2.2. Ensemble canonique *NVT*

Dans l'ensemble canonique la température moyenne est constante et fixée par un réservoir d'énergie thermique ou thermostat. Une des méthodes les plus utilisés pour les simulations dans l'ensemble *NVT* est la méthode de *Nosé-Hoover*, construite par Hoover[34] à partir de la méthode de Nosé.[35] Dans cette méthode, le réservoir de chaleur est traité comme un degré de liberté supplémentaire du système, qui vient s'ajouter aux $^3/_2\ N\mathrm{k_B}T$ degrés de liberté du système de N particules. Le lagrangien du système est modifié pour inclure ce degré de liberté supplémentaire, et les équations du mouvement deviennent :

$$\dot{\boldsymbol{r}} = \frac{\boldsymbol{p}}{m} \tag{9}$$

$$\dot{\boldsymbol{p}} = m\dot{\boldsymbol{v}} = \boldsymbol{f} - \boldsymbol{\xi}(\boldsymbol{r}, \boldsymbol{p}) \tag{10}$$

Ainsi les vitesses incluent le degré de liberté supplémentaire, le coefficient de friction ξ, donné par l'équation différentielle de premier ordre suivante :

$$\dot{\xi} = \frac{3N}{Q}\left(\mathrm{k_B}\mathcal{T} - \mathrm{k_B}T\right) \tag{11}$$

avec Q le paramètre d'inertie thermique, T la température fixe du thermostat et $\mathcal{T}$ la température effective instantanée avec à l'équilibre thermodynamique $\langle\mathcal{T}\rangle = T$. Par échange d'énergie thermique entre les particules du système et ce réservoir de chaleur, les positions et vitesses vont s'ajuster de façon à refléter non seulement le potentiel U mais aussi la température T. Par cette méthode, l'équation dérivée du théorème de l'équipartition de l'énergie (8) est toujours valable, même si les vitesses v_i sont modifiées par les nouvelles équations du mouvement. Le paramètre d'inertie thermique Q de dimension [énergie]·[temps]², fixé par l'utilisateur, contrôle la période des fluctuations de température du thermostat.

Dans la méthode de Martyna et al.[36], *Nosé-Hoover Chains*, dont le formalisme est plus complexe mais dérivé des équations (9) à (11), le système n'échange plus de chaleur avec un seul thermostat mais avec une chaîne de N_{NHC} thermostats. De façon générale, elle garantit une distribution canonique y compris pour les systèmes rigides ou de petite taille, pour lesquels la méthode de Nosé-Hoover produit une distribution non canonique.[36] Ici, les simulations ont été effectuées dans l'ensemble *NVT* pour équilibrer les systèmes, donc le choix de l'une ou de l'autre

des méthodes n'a pas d'importance. Les méthodes de *Nosé-Hoover* et de *Nosé-Hoover Chains* ont été respectivement utilisées pour les simulations classiques et DFT.

Pour équilibrer (thermaliser) efficacement le système, on choisit une période de thermostat de l'ordre du plus petit temps caractéristique du système. Dans nos systèmes, il est associé à la vibration d'élongation O-H des groupes hydroxyles des minéraux et de l'eau. En prenant une fréquence de 3500 cm^{-1} pour cette vibration, le temps caractéristique est de l'ordre de 10 fs, valeur fixée pour la période du thermostat.

2.1.2.3. Ensemble isobare-isotherme *NPT*

Dans l'ensemble isobare-isotherme, la température est fixée ainsi que la pression, par un barostat qu'on peut assimiler à un piston. Andersen et al.[37] ont proposé pour le barostat une méthode basée sur un système étendu, au même titre que la méthode de Nosé pour les simulations à température constante. Le système est cette fois couplé au volume V considéré comme une variable extérieure, qui relie les positions r et vitesses v des particules et les positions s et vitesses $\dot{s}$ dans le système étendu :

$$r = V^{\frac{1}{3}} s \tag{12}$$

$$v = V^{\frac{1}{3}} \dot{s} \tag{13}$$

Les équations du mouvement du système étendu s'écrivent :

$$\ddot{s} = \frac{f}{mV^{\frac{1}{3}}} - \frac{2}{3}\frac{\dot{s}\dot{V}}{V} \tag{14}$$

$$\ddot{V} = \frac{\mathcal{P} - P}{W} \tag{15}$$

avec P la pression fixée par le barostat, $\mathcal{P}$ la pression effective, et W le paramètre d'inertie du barostat, qui peut être vu comme la « masse » du piston, même s'il est homogène à [masse]·[longueur]$^{-4}$. Ainsi W contrôle la période des fluctuations de pression, d'autant plus faible que sa valeur est élevée.

Pour le thermostat Andersen et al. ont utilisé une méthode stochastique qui produit des discontinuités dans la trajectoire dues aux changements soudains des vitesses des particules.

Hoover et al. ont plus tard construit des équations du mouvement dans un système étendu associant la méthode d'Andersen et al. avec leur thermostat dérivé de Nosé et décrit dans le paragraphe précédent. Comme le montrent les équations (12) et (13) le barostat d'Andersen est limité aux changements de volume isotropes, donc à la phase liquide et à des systèmes cristallins cubiques. Le barostat de Parrinello et Rahman[38] étend la méthode d'Andersen aux variations non isotropes de *a*, *b* et *c* ainsi qu'aux variations des angles α, β et γ, et donc peut être utilisée pour l'étude des transitions de phase dans les cristaux, ou dans notre cas pour la relaxation des paramètres de maille, où la boîte de simulation est alors une supercellule construite à partir de la maille cristalline élémentaire.

2.2. Champs de force

2.2.1. Généralités

Le potentiel total d'un champ de force est la somme d'un potentiel dit liant et d'un potentiel dit non liant :

$$U_{\text{total}} = U_{\text{non liant}} + U_{\text{liant}} \tag{16}$$

Le nombre et la nature des termes du potentiel liant sont largement dépendants du champ de force utilisé. Ces termes seront évoqués à travers la description des champs de force pour les argiles. Le potentiel non liant décrit les interactions coulombiennes et les interactions de Van der Waals, toutes deux des interactions électrostatiques.

2.2.1.1. Interactions coulombiennes

Les interactions coulombiennes agissent entre deux charges ponctuelles q_i et q_j, dépendant de la distance entre les deux charges r_{ij} :

$$U_{Coulomb} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \tag{17}$$

Les interactions coulombiennes sont à longue portée, donc la troncature à une distance moyenne n'est pas réaliste. En employant la sommation d'Ewald, qui reste la méthode la plus populaire pour traiter les interactions électrostatiques dans les systèmes périodiques, à courte distance les interactions coulombiennes sont calculées dans l'espace réel et à longue distance elles sont calculées dans l'espace réciproque.

2.2.1.2. Interactions de Van der Waals

Les forces de Van der Waals sont des forces *« attractives ou répulsives entre entités moléculaires (ou entre groupes au sein de la même entité moléculaire) autres que celles dues à la formation de liaisons ou à l'interaction électrostatique d'ions ou de groupes ioniques entre eux ou avec des molécules neutres ».* [39] Elles incluent les interactions attractives ou répulsives entre dipôles permanents, les interactions attractives entre dipôle permanent et dipôle induit (dispersion), et les interactions attractives entre dipôle induit instantané et dipôle induit (polarisation).[39,40] Il est à noter qu'on réduit assez souvent le terme « Van der Waals » à la partie dispersive seulement.

Les interactions de Van der Waals sont le plus souvent décrites comme une somme de termes à deux corps. Le potentiel de Lennard-Jones est un des plus utilisés :

$$U_{\text{Lennard-Jones}} = 4\epsilon \left[\left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{6} \right] \quad (18)$$

r est la distance interatomique, et les paramètres ε et σ respectivement la profondeur du puits de potentiel et la distance finie pour laquelle le potentiel est nul. Un exemple pour illustrer la forme du potentiel de Lennard-Jones est en Figure 3a. Quand $r \to 0$ le potentiel de Lennard-Jones est répulsif conformément au principe d'exclusion de Pauli et varie en $1/r^{12}$, et quand $r \to +\infty$ le potentiel de Lennard-Jones est attractif et varie en $1/r^{6}$, forme exacte de l'interaction de dispersion. L'interaction de dispersion devient négligeable à moyenne portée ($r \sim$ 8-10 Å), distance à laquelle elle est tronquée ou ramenée progressivement à zéro par une fonction d'amortissement.

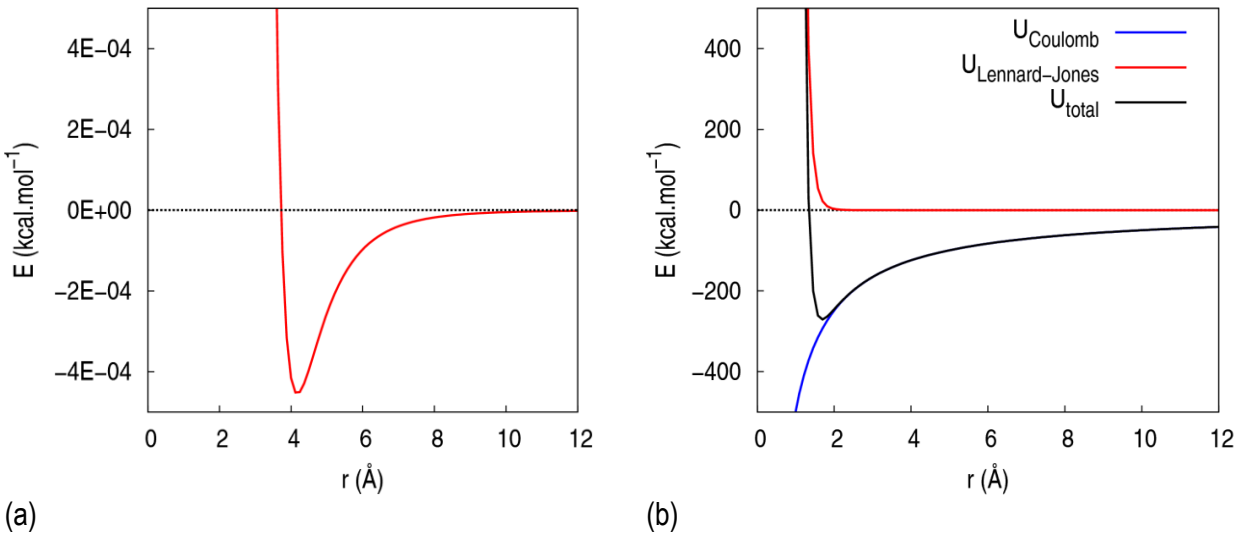


Figure 3. Potentiel d'interaction entre l'atome d'Aluminium d'un site octaédrique et l'atome d'Oxygène appartenant à un groupe hydroxyle (CLAYFF)

D'autres potentiels décrivent plus finement la répulsion, tels que le potentiel de Buckingham et le potentiel exp-6, qui emploient une forme exponentielle à la place de la forme en $1/r^{12}$. Le potentiel de Buckingham s'écrit (avec A, B et C les paramètres) :

$$U_{\text{Buckingham}} = A\left[\exp(-Br) - \frac{C}{r^6}\right] \tag{19}$$

2.2.2. Champs de force pour les argiles

Plusieurs champs de force spécifiquement destinés à la modélisation des argiles et matériaux apparentés ont été développées au cours des trois dernières décennies. Comme nous l'avons vu dans la partie I, le terme « argile » implique le plus souvent la présence d'eau. Les champs de force pour les argiles doivent non seulement inclure des termes d'interaction argile-argile, mais aussi des termes argile-eau, eau-eau et le plus souvent des termes pour les cations aqueux. Les champs de force pour les argiles peuvent être classés en deux groupes : les modèles traitant les feuillets d'argile comme rigides, et ceux traitant les feuillets d'argile comme flexibles.

2.2.2.1. Champs de force avec structure cristalline rigide

Skipper et al.[41–43] ont construit un champ de force destiné à modéliser les interactions entre les argiles T-O-T et des solutions aqueuses. Dans cette approche, les feuillets d'argile sont rigides, les coordonnées atomiques étant obtenus à partir de données expérimentales. Dans sa version originale[41], le champ de force est basé sur le modèle d'eau rigide à 4 sites MCY[44]—avec termes coulombiens et termes de forme exponentielle—non seulement pour traiter l'eau « réelle » mais aussi les atomes du feuillet : les groupes O-Si-O sont traités comme des molécules d'eau, les groupes hydroxyles comme des « moitiés » de molécules d'eau. La forme fonctionnelle de MCY est plus tard conservée mais les charges sur les atomes de silicium et des oxygènes basaux sont modifiées, les paramètres d'interactions argile-eau affinés et le champ de force intègre des termes d'interaction pour les cations aqueux.[42] Enfin, Skipper et al.[43] proposent également une version basée sur le modèle d'eau rigide à 4 sites TIP4P[45]—avec termes coulombiens et termes de Lennard-Jones—pour traiter l'eau, et sur sa forme fonctionnelle pour l'ensemble des interactions, mais privilégient la version MCY en raison d'un meilleur accord des espaces interfoliaires de la montmorillonite et de la vermiculite avec l'expérience. Cependant Boek et al.[46] parviennent à reproduire avec la version TIP4P les courbes expérimentales représentant l'espace interfoliaire de la montmorillonite en fonction de sa teneur en eau.[43] Dans le modèle de Smith et al.[47], le modèle TIP4P est remplacé par le modèle SPC/E, [48] modèle d'eau rigide à 3 sites avec termes coulombiens et termes de Lennard-Jones.

La forme fonctionnelle du champ de force de Delville et al.[49–51] est basée sur des termes coulombiens et des termes de Lennard-Jones. Les charges sont directement tirées de calculs semi-empiriques MINDO sur un ensemble de molécules comportant des atomes de Si, Al, O, et H formant des « fragments d'argile » prenant en compte les substitutions de Si par Al dans le feuillet tétraédrique. Les paramètres de Lennard-Jones argile-eau et argile-cation sont obtenus par ajustement sur l'énergie potentielle en fonction de la distance au plan basal $U(r)$ obtenu par calculs MINDO. De la même manière que pour le champ de force de Skipper, pour les interactions eau-eau le potentiel MCY initial[49] est remplacé plus tard[50,51] par le potentiel TIP4P.

Le fait de considérer les feuillets d'argile comme rigides a un avantage certain du point de vue du temps de calcul. Cependant, le transfert d'énergie entre la phase liquide et la phase minérale par couplage vibrationnel n'est évidemment pas permis dans cette approche. Les modèles rigides sont

donc acceptables pour l'étude des phénomènes se déroulant sur des échelles de temps de plusieurs ordres de grandeur supérieures à l'échelle de temps vibrationnelle (~ 10^{-12} s), par exemple les propriétés de gonflement des argiles [42,46,47]. Le temps caractéristique des vibrations et librations des molécules de l'eau interfoliaire et des ions solvatés dans les argiles smectitiques est du même ordre que celui de la vibration des groupes hydroxyles de surface. Il est vraisemblable que les mouvements des atomes de surface des argiles influencent la structure et la dynamique des couches d'eau les plus proches et des ions solvatés, et notamment freinent leur vitesse de diffusion.[31,52] Ceci limite l'application de champs de force avec mailles cristallines rigides pour l'étude de la dynamique de l'eau sur les surfaces d'argile, ou des propriétés de complexation des surfaces minérales.[31] De plus, seul un modèle flexible permet de prendre en compte la dépendance en température des structures et spectres de minéraux.[52]

Dans les modèles flexibles, les degrés de liberté internes des mailles cristallines ne sont plus gelés, toutes les vibrations sont autorisées. Tous les modèles flexibles incluent des termes non liants pour décrire les interactions de Van der Waals et les interactions coulombiennes, et un terme d'élongation O-H pour les groupes hydroxyles. Ce qui distingue les modèles flexibles entre eux est le nombre et le type des autres termes liants, ou termes de valence, à 2 corps (liaisons), 3 corps (angles) et 4 corps (angles dihédraux ou angles de torsion).

2.2.2.2. Champs de force flexibles avec termes liants à 3 corps et plus

Teppen et al.[52] ont dérivé leur champ de force de celui de Sauer et al. pour les calculs sur des aluminosilicates et notamment les zéolites. Le champ de force de Sauer et al. est basé sur des calculs Hartree-Fock sur des molécules consistant en un ensemble de tétraèdres SiO_4 et AlO_4 se rapprochant de la géométrie des aluminosilicates. Il adopte la forme fonctionnelle du champ de force cff91[53] consistant en un ensemble de termes polynomiaux pour les liaisons et angles (jusqu'à l'ordre 4), de termes de torsion, de termes croisés entre liaisons, angles et torsion, et de termes non liants de type Lennard-Jones et coulombiens, qui constituent au total plusieurs centaines de paramètres. Teppen et al. ont ajouté des termes pour les feuillets octaédriques, adapté les paramètres des termes propres aux feuillets tétraédriques et modifié les charges, obtenues à partir de calculs *ab initio* MP2 par ajustement au potentiel électrostatique (CHELPG[54]). Les paramètres des termes liants du champ de force ont été ajustés aux structures cristallines du quartz, de la gibbsite, de la kaolinite et de la pyrophyllite.

Parallèlement à Teppen et Heinz, Bougeard et al. ont développé leur propre champ de force destiné à la modélisation d'argiles 1:1[55] et 2:1[56] également basé sur des termes de valence. Comme Sauer et al., ils ont basé l'ajustement des paramètres sur une série de molécules constituées des mêmes motifs structuraux que ceux présents dans les minéraux considérés. Les paramètres des champs de force ne sont pas obtenus par ajustement, mais déduits de la matrice des dérivées secondes de l'énergie totale par rapport aux coordonnées issus de calculs Hartree-Fock et MP2. Le champ de force a été validé pour la kaolinite[55] et la vermiculite[56] en comparant les spectres dérivés de simulations avec le champ de force et les spectres expérimentaux.

Pour simuler des minéraux de type mica, Heinz et al.[57] ont basé la forme fonctionnelle de leur champ de force sur celui de Teppen et al. mais l'ont simplifiée en se limitant à l'ordre 2 (forme harmonique) pour les termes de liaisons et d'angles, et en éliminant les termes de torsion et les termes croisés qui contribuent très peu à l'énergie potentielle totale. Les charges sont basées sur des données expérimentales comme les enthalpies d'atomisation, et les potentiels d'ionisation.[58] Les autres paramètres sont obtenus par ajustement à la structure du mica à la structure expérimentale. Heinz et al. ont ainsi pu obtenir un très bon accord avec l'expérience au niveau des énergies de surface du mica.[59,60]

Un certain nombre de champs de force flexibles adoptent une forme fonctionnelle plus simple, aux dépens de la précision mais au profit de la transférabilité.

2.2.2.3. Champs de force flexibles avec termes liants à 2 corps (hors CLAYFF)

Dans ces champs de force, la maille cristalline est traitée comme un système d'atomes indépendants, excepté pour les liaisons des groupes hydroxyles, dont l'élongation nécessite une description explicite étant donnée la petite masse des atomes d'hydrogène, et donc leur grande mobilité par rapport au reste des éléments. Ces champs de force incluent tous des termes coulombiens et un potentiel pour décrire les interactions de Van der Waals.

Ichikawa et al.[61] ainsi que Sato et al.[62] ont utilisé pour leurs simulations de systèmes argileux un potentiel développé à l'origine pour reproduire les propriétés structurales d'oxydes. Pour les interactions non liées un potentiel de type Buckingham est employé, et les liaisons sont traitées par un potentiel de Morse.

Le champ de force CLAYFF[29] (2004) comprend un nombre limité de termes non liants (Lennard-Jones et coulombiens) et un seul terme lié pour les groupes hydroxyles. Il est largement employé aujourd'hui et a démontré sa transférabilité à un grand nombre de systèmes minéraux. Il est décrit en détail dans la partie 2.2.3.

2.2.2.4. Champs de force développés après 2004

Pour modéliser les propriétés physiques/mécaniques de diverses argiles, plus macroscopiques, des champs de force « *coarse-grained* » (à gros grains) flexibles ont été construits, notamment celui de Pandey et al.[63] Ce champ de force modèle les feuillets d'argile comme un réseau de nœuds (représentant un groupe d'atomes) connectés par des liaisons.

Heinz et al.[64] ont mis au point récemment (2013) un champ de force (INTERFACE) de valence applicable à une gamme importante de matériaux inorganiques (argiles, silicates, aluminosilicates, sulfates, phosphates, métaux, etc.). Pour l'ajustement des charges atomiques, les auteurs adoptent la même approche de comparaison avec les résultats expérimentaux décrite en 2.2.2.2 pour les simulations des micas. Les paramètres de Lennard-Jones sont également ajustés à des propriétés expérimentales, y compris des propriétés de surface. En cela l'approche de Heinz et al. est différente de celle qui a été employée pour les autres champs de force et notamment CLAYFF, où les paramètres sont ajustés seulement sur les propriétés de *bulk*.[29] Heinz et al. comparent les performances de leur champ de force avec un grand nombre de champs de force, mais pas avec CLAYFF. Une future comparaison pourrait être utile, et indiquer si les nombreux termes liants de INTERFACE - notamment Métal-O et Métal-O-Métal, absents de CLAYFF - contribuent à améliorer la description des propriétés de surface par rapport à CLAYFF.

Un champ de force développé récemment par Tesson et al.[65], basé sur le champ de force PIM (*polarizable ion model*) comporte uniquement des termes non liants mais inclut la description explicite des interactions d'induction (ou polarisation) dans les interactions de Van der Waals. Concernant les interactions de dispersion et de répulsion, il emploie respectivement une somme de termes en $1/r^6$ et $1/r^8$, et une forme exponentielle. Les interactions de polarisation sont décrites par un potentiel dépendant des polarisabilités et des moments dipolaires induits. Les paramètres sont obtenus par minimisation des erreurs sur les forces et les dipôles par rapport à une série de calculs DFT, où les dipôles sont obtenus par la méthode des fonctions de Wannier localisées.

Tesson et al. ont comparé les performances de CLAYFF et de PIM pour les propriétés structurales de *bulk* et les propriétés de surface.[65] Ces comparaisons sont évoquées en 2.2.3.3.

2.2.3. Le champ de force CLAYFF

2.2.3.1. Version originale (2004)

Le champ de force CLAYFF peut s'écrire :

$$U_{\mathrm{CLAYFF}} = U_{\mathrm{Lennard-Jones}} + U_{\mathrm{Coulomb}} + U_{\mathrm{OH}} \quad (20)$$

Les charges partielles atomiques q_i et q_j ont été déduites de calculs DFT en utilisant une combinaison de l'analyse des populations atomiques de Mulliken[66], basée sur les orbitales atomiques, et de la méthode CHELPG[54,67], qui ajuste les charges atomiques pour reproduire le potentiel électrostatique. Ces calculs ont été basés sur des modèles de clusters de Al et Si en phase gaz, par exemple $Al(OH_2)_6^{3+}$ ou $Si(OH_2)_4^{4+}$. Les charges ont ensuite été modifiées pour assurer une charge totale nulle pour tous les types de minéraux. En particulier, du fait des substitutions isomorphiques dans les argiles 1:1 et 2:1, par exemple le remplacement de Si par Al dans la couche tétraédrique et le remplacement de Al par Mg dans la couche octaédrique, l'apparition d'une charge négative doit être compensée par les atomes d'oxygène adjacents au site substitué pour assurer une charge totale nulle, ces derniers portent alors en valeur absolue une charge plus élevée que les oxygènes adjacents à un site non substitué.

Le potentiel de Lennard-Jones s'applique aux interactions Métal-Métal, Oxygène-Oxygène et Métal-Oxygène du minéral. Les paramètres ε_{OO} et σ_{OO} sont égaux à ceux du modèle d'eau SPC (*simple point charge*) pour l'eau (respectivement 0,1554 kcal·mol^{-1} et 3,1655 Å), quel que soit le type d'oxygène dans le métal.[68] Les paramètres ε_{MM} et σ_{MM} entre métaux de même type ont été ajustés sur la structure expérimentale de divers minéraux. Les charges atomiques, le potentiel O-H, les paramètres ε_{OO} et σ_{OO} sont déjà connus et sont donc gardés constants. Les paramètres de Lennard-Jones entre un atome de type α et un atome de type β ($\alpha \neq \beta$) sont déduits des règles de combinaison suivantes :

$$\sigma_{\alpha\beta} = \frac{1}{2}(\sigma_{\alpha\alpha}+\sigma_{\beta\beta}) \quad (21)$$

$$\varepsilon_{\alpha\beta} = (\varepsilon_{\alpha\alpha}\varepsilon_{\beta\beta})^{1/2} \quad (22)$$

Les paramètres Lennard-Jones pour Al ont été ajustés à la structure d'hydroxydes et oxydes d'aluminium, les paramètres pour Si ont été ajustés à la structure du quartz α-SiO_2 et de la structure de la kaolinite $Al_2Si_2O_5OH_4$, et les paramètres pour Mg ont été obtenus à partir des structures de la brucite $MgOH_2$ et de la périclase MgO. De même, les paramètres pour Fe, Ca, et Li sont dérivés des structures expérimentales des oxydes et hydroxydes du métal correspondant. Des paramètres différents sont assignés à un Métal donné s'il appartient à un site tétraédrique ou s'il appartient à un site octaédrique. À partir du moment où les structures issues de l'ajustement sont proches de l'expérience, l'interaction Métal-O est forcément bien décrite, ce qui élimine le besoin de paramétrer ε_{MO} et σ_{MO} et justifie l'utilisation des règles de combinaison.

Une illustration du potentiel de Lennard-Jones, du potentiel de Coulomb et de leur somme est donnée pour une paire Al-O(OH) dans la Figure 3. Du fait de la très faible profondeur du puits du potentiel de Lennard-Jones - de l'ordre de 10^{-4} kcal·mol^{-1} - le potentiel Lennard-Jones entre Al et O(OH) est en fait essentiellement répulsif. Le potentiel de Coulomb entre Al et O(OH), de charges partielles opposées, est attractif (Figure 3b). Le potentiel total Al-O(OH) est minimal en $r = 1.68$ Å. Évidemment, l'effet de l'environnement chimique du couple Al-O(OH), et celui de l'énergie thermique - dans les simulations - vont jouer le rôle de « perturbations » qui donneront une distance d'équilibre légèrement différente.

Pour l'eau en contact avec les surfaces minérales, le potentiel *simple point charge* (SPC) flexible de Teleman et al.[69] est recommandé par les auteurs. Dans la version originale rigide de Berendsen et al.[68], il consiste simplement en une charge sur l'atome d'oxygène, une charge sur l'atome d'hydrogène, des paramètres de Lennard-Jones pour l'oxygène, et les distances O-H et l'angle H-O-H sont fixés. C'est donc un modèle d'eau dit à 3 sites (O, H, H), sachant que des modèles à 4 sites (tels que TIP4P[45] et MCY[44] mentionnés précédemment), 5 et 6 sites existent. La version de SPC de Teleman et al.[69] est basée sur des termes harmoniques pour la liaison O-H et l'angle H-O-H.

Le terme O-H de SPC est également utilisé pour les groupes hydroxyles appartenant au minéral :

$$U_{\text{quadratique}}^{O-H} = \sum \frac{1}{2} k\left(r_{ij} - r_0\right)^2 \quad (23)$$

2.2.3.2. Améliorations apportées à CLAYFF

Les utilisateurs adaptent parfois les paramètres de CLAYFF selon leurs besoins spécifiques, afin de mieux décrire des systèmes spécifiques. Nous évoquons ici les modifications du champ de force destinées à remplacer les paramètres originaux, hormis bien sûr le terme de déformation angulaire métal-O-H qui fait l'objet de cette thèse.

Un terme d'élongation O-H a été paramétré par Greathouse et al.[70] pour les groupes hydroxyles minéraux, résultant en une longueur de liaison O-H et une fréquence d'élongation O-H plus réaliste que le terme harmonique tiré de SPC, et par suite une meilleure description de la liaison hydrogène au sein du cristal.[70] Ce terme anharmonique a la forme d'un potentiel de Morse :

$$U_{\text{Morse}}^{O-H} = D_0 \left[1 - \mathrm{e}^{-\alpha\left(r_{ij} - r_0\right)}\right]^2 \quad (24)$$

avec D_0 la profondeur du puits de potentiel, le paramètre α qui contrôle la largeur du potentiel, et r_0 la distance O-H d'équilibre. D_0 qui est tiré d'un modèle de l'eau, est gardé tel quel. Les auteurs ont paramétré deux couples de paramètres (α, r_0) destinés à la modélisation des argiles trioctaédriques et des argiles dioctaédriques, à partir des structures cristallines du talc et de la pyrophyllite, respectivement. Les paramètres r_0 ont été ajustés aux longueurs de liaison tirées de calculs DFT, et les paramètres α ont été ajustés aux fréquences d'élongation O-H expérimentales. Par une comparaison des résultats de dynamique moléculaire DFT et classique, Greathouse et al. ont constaté qu'en remplaçant le potentiel harmonique par le potentiel de Morse, les distributions de longueurs de liaison O-H sont bien plus proches de celles obtenues par simulations DFT. Les auteurs ont aussi constaté que les distributions d'angles M-O-H, assez peu réalistes avec le terme O-H harmonique, ne sont pas grandement modifiées par le terme de Morse.

À partir de simulations de smectites bi-hydratées (2 couches d'eau dans l'espace interfoliaire), Ferrage et al. ont proposé une augmentation du paramètre de Lennard-Jones σ de 7% pour l'oxygène des argiles[71] de manière à reproduire le diffractogramme expérimental (rayons X et neutrons). Une telle modification augmente la répulsion entre la couche d'argile et les molécules d'eau, qui sont translatées de 0,15 Å vers le centre de l'espace interfoliaire.

CLAYFF reproduit un certain nombre de propriétés structurales et spectroscopiques des argiles[29,67,69—72] ainsi que les propriétés dynamiques et énergétiques d'interfoliaires et d'interfaces basales avec des solutions aqueuses.[73—78]

2.2.3.3. Comparaison avec le champ de force PIM

Tesson et al. ont comparé dans un article récent[65] les performances de leur champ de force PIM avec celles de CLAYFF en termes de propriétés structurales de *bulk*. PIM et CLAYFF donnent des écarts similaires par rapport à l'expérience pour la plupart des propriétés structurales du talc et de la pyrophyllite, soit les paramètres de maille, les épaisseurs de feuillet et la séparation entre les oxygènes apicaux du feuillet tétraédrique. Tesson et al. ont également examiné le degré de déformation des tétraèdres de silicium obtenu avec les deux champs de force, et l'ont comparé avec la valeur expérimentale. CLAYFF sous-estime cette déformation par rapport à l'expérience, alors que PIM la surestime légèrement.

Dans la thèse de Stéphane Tesson (à paraître), le champ de force PIM est complété de paramètres pour les cations aqueux et l'auteur compare les propriétés de surface obtenues avec CLAYFF et avec PIM. Les propriétés structurales de l'espace interfoliaire obtenues avec les deux champs de force divergent légèrement. La surface argileuse « repousse » davantage les molécules d'eau et les cations avec PIM qu'avec CLAYFF, ce que l'auteur explique par une plus grande déformation des cavités avec PIM qu'avec CLAYFF. Le champ de force n'a pas d'influence sur la diffusion des cations dans l'espace interfoliaire, mais l'eau diffuse plus rapidement avec PIM qu'avec CLAYFF. L'origine de la différence n'est pas expliquée, mais il est vraisemblable qu'elle provienne en grande partie du modèle d'eau utilisé, qui n'est pas le même dans les simulations avec CLAYFF et avec PIM. Les écarts par rapport à l'expérience des coefficients de diffusion de l'eau sont quant à eux comparables pour les deux champs de force. Quant aux propriétés structurales de l'espace interfoliaire, elles ne sont pas comparées à des données expérimentales ou issues de calculs de chimie quantique. Même si la structure des feuillets est plus finement décrite avec PIM qu'avec CLAYFF, la question de savoir si la description explicite des interactions de polarisation améliore la description des propriétés de l'interface minéral/phase aqueuse reste posée.

$U_{\text{non liant}} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0}\sum_{i\neq j}\frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i\neq j} 4\epsilon\left[\left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r_{ij}}\right)^{6}\right]$			
Type d'atome	q (e)	σ (Å)	ε (kcal·mol^{-1})
Mg octaédrique adjacent à OH	1,050	5,2643	9,0298 × 10^{-7}
Al octaédrique	1,575	4,2718	1,3298 × 10^{-6}
Si tétraédrique	2,1000	3,3020	1,8405 × 10^{-6}
O apical	-1,0500	3,1655	0,1554
O de OH	-0,9500	3,1655	0,1554
O de H_2O (SPC)	-0,8200	3,1655	0,1554
H de OH	0,425	0,0000	0,0000
H de H_2O (SPC)	0,410	0,0000	0,0000
$U^{\text{liaison}}_{\text{Morse}} = \sum_{i\neq j} D_0\left[1-\exp\left(-\alpha(r_{ij}-r_0)\right)\right]^2$			
Set	D_0 (kcal·mol^{-1})	α (Å^{-1})	r_0 (Å)
n°1	132,2491	2,1350	0,9572
n°2	132,2491	2,1815	0,9475
$U^{\text{liaison}}_{\text{quadratique}} = \sum_{i\neq j} k\left(r_{ij}-r_0\right)^2$			
Liaison	k (kcal·mol^{-1}.Å^{-2})	r_0 (Å)	
$(O\text{-}H)_{eau}$	554,1	1,00	
$U^{\text{angle}}_{\text{quadratique}} = \sum_i k_i\,(\theta_i-\theta_{0\,i})^2$			
Angle	k (kcal·mol^{-1}·rad^{-2})	θ_0 (°)	
$(H\text{-}O\text{-}H)_{eau}$	45,77	109,47	

Tableau 6. Paramètres de champ de force utilisés dans nos simulations

2.2.3.4. Paramètres dans nos simulations

Tous les paramètres de champ de force, hors les paramètres métal-O-H dont l'ajustement fait partie des objectifs de cette thèse, sont présentés dans le Tableau 6. Les paramètres non liants sont ceux de la publication originale.[29] Les liaisons O-H sont décrites par le potentiel de Morse

développé par Greathouse et al.[70] Les molécules d'eau sont décrites par un modèle SPC flexible[69] comme dans la publication originale. Les groupes OH_2 coordonnés aux atomes de métal sont également modélisés par le potentiel SPC flexible. En effet, modéliser les groupes OH_2 par un potentiel indépendant de celui des molécules d'eau ne permettrait pas de prendre en compte la possible désorption des groupes OH_2.

Le logiciel LAMMPS[82] est utilisé pour les simulations et optimisations de géométrie. Pour L'analyse des modes normaux dans le cadre du développement du terme métal-O-H est effectuée avec le logiciel GULP[83]. La sommation d'Ewald est employée ici non seulement pour les interactions coulombiennes mais aussi pour les interactions de dispersion selon la méthode de Veld et al.[84] Le calcul de ces interactions se fait dans l'espace réel en-deçà d'une distance interatomique de 10 Å et dans l'espace réciproque au-delà de cette distance. La précision sur le calcul des forces dans l'espace réciproque—ratio entre la racine carrée de l'erreur quadratique moyenne sur les forces et une force de référence—est fixée à 10^{-4} pour les simulations de dynamique moléculaire et à 10^{-8} pour les optimisations de géométrie.

2.3. Théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT)

2.3.1. Principe

Diverses approches pour le calcul de la structure électronique existent, telles que la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT), la méthode Hartree-Fock, les méthodes dites « post-Hartree-Fock », et les méthodes semi-empiriques.

Dans la méthode de Hartree-Fock la fonction d'onde multiélectronique est exprimée par le déterminant de Slater, qui est construit à partir d'un ensemble de N fonctions d'onde monoélectroniques (avec N le nombre d'électrons total). La méthode Hartree-Fock implique l'approximation de champ moyen, qui a pour conséquence de prendre en compte la corrélation électronique entre électrons de spins parallèles—corrélation de Fermi—mais de la négliger pour des électrons de spins opposés—corrélation de Coulomb. Les méthodes calculant une fonction d'onde multiélectronique et prenant en compte la corrélation de Coulomb—avec d'autres améliorations—sont appelées méthodes post-Hartree Fock.

La théorie de la fonctionnelle de la densité cherche seulement à estimer l'énergie électronique totale et la distribution de densité électronique, en partant de l'idée que l'énergie électronique totale peut être reliée à la densité électronique. Hohenberg et Kohn[85] ont montré que l'énergie fondamentale du système, ainsi que d'autres propriétés, étaient uniquement définies par la densité électronique, on peut dire aussi que l'énergie est une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(r)$. L'énergie peut être écrite[85] :

$$E[\rho(\boldsymbol{r})] = F[\rho(\boldsymbol{r})]+E_{eZ}[\rho(\boldsymbol{r})] + E_{ZZ} \tag{25}$$

$$E_{eZ}[\rho(\boldsymbol{r})] = \int V_{ext}(\boldsymbol{r})\rho(\boldsymbol{r})d^3r \tag{26}$$

$F[\rho(\boldsymbol{r})]$ traduit l'énergie cinétique des électrons et les interactions entre électrons, sa forme n'est pas connue, $E_{eZ}[\rho(\boldsymbol{r})]$ traduit l'interaction des électrons avec les noyaux, E_{ZZ} traduit l'interaction entre noyaux, indépendante de la densité électronique. Cette forme implique l'approximation de Born-Oppenheimer, selon laquelle les électrons sont tellement plus rapides que les noyaux qu'ils « voient » les noyaux comme fixes et que ceux-ci génèrent un potentiel extérieur V_{ext}. Kohn et Sham[86] ont proposé de représenter $F[\rho(\boldsymbol{r})]$ par une somme de trois termes :

$$F[\rho(\boldsymbol{r})] = E_T[\rho(\boldsymbol{r})] + E_H[\rho(\boldsymbol{r})] + E_{XC}[\rho(\boldsymbol{r})] \tag{27}$$

$E_T[\rho(\boldsymbol{r})]$ est l'énergie cinétique d'électrons qui n'interagiraient pas entre eux (système fictif) mais auraient la même densité que le système réel :

$$E_T[\rho(\boldsymbol{r})] = \sum_{i=1}^{N} \int \psi_i(\boldsymbol{r}) \left(-\frac{\nabla^2}{2}\right) \psi_i(\boldsymbol{r}) d^3\boldsymbol{r} \tag{28}$$

E_H est l'énergie de Hartree électronique, qui est simplement l'énergie d'interaction entre deux densités de charges :

$$E_H[\rho(\boldsymbol{r})] = \frac{1}{2}\iint \frac{\rho(\boldsymbol{r_1})\rho(\boldsymbol{r_2})}{\|\boldsymbol{r_1} - \boldsymbol{r_2}\|} d^3\boldsymbol{r_1} d^3\boldsymbol{r_2} \tag{29}$$

E_{XC} contient les contributions à l'échange et à la corrélation électroniques et la contribution due à la différence entre l'énergie cinétique réelle et $E_T[\rho(\boldsymbol{r})]$. Le terme d'interaction avec les noyaux $E_{eZ}[\rho(\boldsymbol{r})]$ de l'équation (26) peut aussi s'exprimer :

$$E_{eZ}[\rho(\boldsymbol{r})] = -\sum_{A=1}^{M} \int \frac{Z_A}{\|\boldsymbol{r} - \boldsymbol{R_A}\|} \rho(\boldsymbol{r}) d^3\boldsymbol{r} \tag{30}$$

avec M le nombre de noyaux, Z_A la charge du noyau et $\boldsymbol{R_A}$ les coordonnées nucléaires. La densité électronique est calculée à partir de fonctions monoélectroniques ψ_i:

$$\rho(r) = \sum_{i=1}^{N} |\psi_i(r)|^2 \tag{31}$$

En injectant (31) dans (25) et en employant la méthode variationnelle, on obtient les équations de Kohn-Sham, avec ϵ_i les énergies des orbitales ψ_i:

$$\left\{ -\frac{\nabla^2}{2} - \sum_{A=1}^{M} \frac{Z_A}{\boldsymbol{r_{1A}}} + \int \frac{\rho(\boldsymbol{r_2})}{\boldsymbol{r_{12}}} d^3\boldsymbol{r_2} + V_{XC}[\boldsymbol{r_1}] \right\} \psi_i(\boldsymbol{r_1}) = \epsilon_i \psi_i(\boldsymbol{r_1}) \tag{32}$$

Ainsi le problème insoluble à N corps d'électrons interagissant entre eux en mouvement dans un potentiel électrostatique extérieur statique est transformé en un problème d'électrons n'interagissant pas en mouvement dans un potentiel effectif.

Le potentiel d'échange-corrélation s'exprime en fonction de l'énergie d'échange-corrélation :

$$V_{XC} = \left(\frac{\delta E_{XC}[\rho(\boldsymbol{r})]}{\delta \rho(\boldsymbol{r})} \right) \tag{33}$$

Une première approximation de la densité électronique est injectée dans l'équation (32), ce qui permet d'obtenir les orbitales, qui à leur tour permettent d'obtenir *via* (31) une meilleure approximation de la densité électronique, et ce cycle est répété jusqu'à convergence de la densité électronique. Cette procédure est appelée méthode du champ auto-cohérent (*self-consistent field*, SCF). Le niveau de convergence obtenu à l'issue d'un calcul SCF a une importance critique dans la dérive de l'énergie totale lors d'une simulation de dynamique moléculaire Born-Oppenheimer.

La forme du potentiel d'échange-corrélation V_{XC} n'est pas connue et donc V_{XC} ne peut qu'être approximé. Les types d'approximations de V_{XC} et particulièrement l'approximation GGA qui a été employée dans nos calculs seront décrites en 2.3.3 et 2.3.4. L'ensemble des paramètres sont récapitulés dans le Tableau 7.

2.3.2. Bases et pseudopotentiels

Pour résoudre les équations de Kohn-Sham (32) différentes approches peuvent être utilisées, qui se distinguent principalement par la base dans laquelle les orbitales ψ_i et la densité électronique $\rho(\boldsymbol{r})$ sont développées. Une base correspond à un ensemble de fonctions de base. Pour les systèmes non périodiques, en général les fonctions de bases sont centrées sur les atomes et de forme gaussienne. Pour les systèmes périodiques, notamment pour l'état solide, il est plus évident de faire appel à des bases d'ondes planes, qui sont par définition des fonctions périodiques.

Nous avons effectué tous nos calculs DFT avec le code CP2K, qui utilise l'approche hybride GPW (*Gaussian and plane waves*)[108], c'est-à-dire que les fonctions d'onde sont représentées par une base de gaussiennes et la densité est représentée par une base d'ondes planes. Même si dans le cas le plus simple une orbitale est représentée par une seule fonction de base, ici les fonctions de base sont contractées, c'est-à-dire qu'une orbitale est une combinaison linéaire de fonctions de base gaussiennes g_i avec $c_{i\mu}$ les coefficients de contraction :

$$\phi_u(\boldsymbol{r}) = \sum c_{i\mu} \boldsymbol{g_i}(\boldsymbol{r}) \tag{34}$$

La densité électronique est développée dans une base d'ondes planes, appelée *base auxiliaire :*

$$\tilde{\rho}(\boldsymbol{r}) = \frac{1}{V} \sum_{\boldsymbol{G}}^{N_{PW}} \tilde{\rho}(\boldsymbol{G}) \exp(i\boldsymbol{G}.\boldsymbol{r}) \tag{35}$$

avec V le volume de la cellule et $\boldsymbol{G}$ les vecteurs de la maille réciproque.

Les bases d'ondes planes sont accompagnées de pseudopotentiels pour décrire l'interaction des électrons avec le noyau. Alors que les calculs tous-électrons prennent en compte explicitement les électrons de cœur au même titre que les électrons de valence, les pseudopotentiels représentent l'interaction des électrons de valence avec les noyaux de façon effective.

Leur emploi est justifié par le fait que pour décrire une large gamme de phénomènes chimiques tels que la rupture et la formation des liaisons, seuls les électrons de valence jouent un rôle. Puisque les ondes planes sont dans l'espace réciproque, le choix de la taille de la base N_{PW} dépend de la fonction de base la plus localisée. Ainsi ne pas traiter les électrons de cœur explicitement permet de réduire considérablement le temps de calcul. Une autre raison pour

l'utilisation des pseudopotentiels (indépendamment du type de base) est qu'ils peuvent représenter les effets relativistes, qui vont être d'autant plus importants que les éléments sont lourds. Plusieurs approches existent pour les pseudopotentiels, la méthode implémentée dans CP2K est celle de Goedecker-Tetter-Hutter (GTH).

Dans CP2K un ensemble de grilles (multigrille) est utilisé pour intégrer la densité électronique et les fonctions gaussiennes dans l'espace réel. Les fonctions gaussiennes étendues - variant lentement dans l'espace - sont représentées sur une grille plus grossière que les gaussiennes plus étroites, qui varient rapidement. La densité électronique, elle, est toujours représentée sur la grille la plus fine. La finesse de la grille la plus fine est contrôlée par la taille de la base d'ondes planes N_{PW} via une énergie de coupure, dont la valeur est choisie par l'utilisateur. Comme les ondes planes sont définies dans l'espace réciproque, la grille la plus fine —dans l'espace réel—sera d'autant plus fine que l'énergie de coupure (*cutoff*) des ondes planes est grande. Une fois que le *cutoff* et le nombre de grilles est défini, le *cutoff relatif* définit quelles gaussiennes sont représentées sur quel niveau de la multigrille. Ainsi, si le *cutoff relatif* choisi est trop petit, toutes les gaussiennes seront représentées sur le niveau de la multigrille le plus grossier.

Nous avons utilisé les bases gaussiennes contractées « DZVP-SR-MOLOPT-GTH » de VandeVondele et al. [87] pour l'ensemble des éléments (Al, Mg, Si, O et H). Ces bases double-zêta pour les électrons de valence avec l'addition de fonctions de polarisation (DZVP) Elles sont destinées pour l'utilisation avec des pseudopotentiels GTH et ont été optimisées pour un ensemble de molécules, et sont performantes pour l'état solide. Elles incluent un nombre relativement limité de fonctions primitives diffuses comme le dénote l'acronyme SR (*shorter-range*) sachant qu'elles ont une BSSE (*basis set superposition error*) relativement petite et que les propriétés calculées par VandeVondele et al. ne sont que légèrement affectées par le choix de bases plus diffuses. Le nombre de grilles pour l'intégration dans l'espace réel a été choisi égal à 5 comme recommandé par les auteurs.[87] Les *cutoff* et *cutoff relatif* optimaux vont dépendre des pseudopotentiels utilisés et des coefficients des bases gaussiennes. Les pseudopotentiels GTH requièrent des *cutoffs* de 200 à 1200 Ry selon l'élément. On peut déterminer une valeur optimale pour le *cutoff* à partir d'une série de calculs de l'énergie totale sur un système donné avec différentes valeurs de *cutoff/cutoff relatif*. Nous avons fixé $E_{cutoff} =$ 350 Ry et $E_{cutoff\ \text{relatif}} =$ 50 Ry, ce qui aboutit à une erreur maximale sur l'énergie de 10^{-7} Ha par atome.

2.3.3. Fonctionnelles d'échange-corrélation : LDA, GGA et approche hybride

Même si les méthodes post-Hartree Fock sont les seules méthodes de chimie quantique prenant en compte complètement et exactement la corrélation électronique, la fonctionnelle d'échange-corrélation contient les effets approchés de la corrélation, y compris celle entre électrons de spins opposés, en ce sens la DFT peut être avantageuse par rapport à la méthode Hartree-Fock. La forme exacte de la fonctionnelle d'échange-corrélation V_{XC} n'est pas connue et est donc issue d'une approximation. Plusieurs niveaux d'approximation existent, qui du moins au plus sophistiqué, sont : LDA, GGA, méta-GGA, les fonctionnelles hybrides, et les fonctionnelles méta-hybrides-GGA. Nous évoquerons ici les approches LDA, GGA et l'approche hybride.

2.3.3.1. Approximation LDA

Dans l'approximation LDA (*local density approximation*), l'énergie d'échange-corrélation totale s'écrit :

$$E_{XC}^{LDA} = \int \rho(\boldsymbol{r})\, \epsilon_{XC}^{unif}[\rho(\boldsymbol{r})] d\boldsymbol{r} \tag{36}$$

ϵ_{XC}^{unif} est fonction d'une densité électronique fictive qui serait constante sur tout l'espace, assimilable à un « gaz uniforme d'électrons ». La densité électronique réelle entourant un élément de volume situé en $\boldsymbol{r}$ est alors remplacée par une densité électronique constante avec la même valeur qu'en $\boldsymbol{r}$. Une forme de l'approximation LDA (LSDA) inclut les spins électroniques. L'approximation LDA/LSDA amène à des résultats réalistes pour un grand nombre de systèmes, notamment pour la structure atomique et propriétés vibrationnelles, mais en général elle surestime les énergies de liaison, et donc est peu réaliste en ce qui concerne la réactivité.

2.3.3.2. Approximation GGA

L'approximation GGA (*generalized gradient approximation*) apporte des améliorations sur ces aspects. L'énergie d'échange-corrélation totale dans l'approximation GGA dépend non seulement de la densité mais aussi de son gradient $\nabla\rho(\boldsymbol{r})$, c'est donc une approche dite semi-locale. En incluant les densités de spin et les gradients de densité de spin, l'énergie d'échange corrélation GGA s'exprime :

$$E_{XC}^{GGA} = \int \rho(\boldsymbol{r})\, f[\rho_{\uparrow}(\boldsymbol{r}), \rho_{\downarrow}(\boldsymbol{r}), \nabla\rho_{\uparrow}(\boldsymbol{r}), \nabla\rho_{\downarrow}(\boldsymbol{r})]d\boldsymbol{r} \quad (37)$$

Elles sont séparées en deux parties, une fonctionnelle pour l'échange et une fonctionnelle pour la corrélation.

Un certain nombre de fonctionnelles GGA sont aujourd'hui largement utilisées, dont les plus connues sont probablement BLYP[88,89] et PBE[90] ou encore PW91[91]. Les trois fonctionnelles se distinguent notamment par leur approche plutôt semi-empirique (BLYP[88,89]) ou *ab initio* (PW91[91], PBE[90]) pour construire *f* dans (37). La fonctionnelle PBE est essentiellement une forme simplifiée de PW91 dans laquelle les termes les plus importants énergétiquement ont été retenus.[90]

2.3.3.3. Au-delà de l'approximation GGA

Par rapport à l'approximation GGA, l'approximation méta-GGA inclut le laplacien de la densité électronique ou le laplacien des orbitales monoélectroniques. Une autre méthode pour améliorer la qualité des résultats est l'approche hybride DFT/Hartree-Fock. Bien que la limite de la méthode Hartree-Fock soit l'absence de corrélation électronique entre électrons de spins opposés, contrairement à la DFT aux niveaux LDA et GGA qui traite l'échange de façon approchée à travers la partie échange de V_{XC}, Hartree-Fock traite l'échange électronique de façon exacte. Les fonctionnelles hybrides combinent l'échange exact Hartree-Fock avec les parties « échange » et « corrélation » dans l'approximation LDA et/ou GGA. Ces fonctionnelles, dont la plus populaire est certainement B3LYP, donnent des résultats plus exacts que les fonctionnelles GGA mais sont également plus coûteuses en temps de calcul. Ainsi, elles ne peuvent aujourd'hui pas être utilisées pour des simulations de dynamique moléculaire de systèmes de plusieurs centaines d'atomes tels que ceux qui font l'objet de notre étude.

2.3.3.4. Interactions de dispersion

Bien que la correction électronique soit bien approximée à courte portée par les approches semi-locales, les corrélations électroniques à moyenne et longue portée responsables des forces de dispersion de Van der Waals ne sont pas prises en compte par la DFT aux niveaux LDA et GGA. En effet si un terme dédié aux interactions de dispersion n'est pas inclus, les interactions de

dispersion sont relativement bien rendus à moyenne portée—mais pas à longue portée—par certaines fonctionnelles méta-GGA et hybrides.[92] Différentes classes de méthodes existent pour inclure explicitement les interactions de dispersion et reproduire le comportement asymptotique approprié, parmi lesquelles les méthodes empiriques. Dans la méthode de Grimme et al. (D2[93] et D3[94]) un terme correctif empirique en $1/r^6$ est simplement ajouté à l'énergie obtenue par la fonctionnelle :

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N_{at}-1} \sum_{j=i+1}^{N_{at}} \frac{c_6^{ij}}{r_{ij}^6} f_{amort.}(r_{ij}) \quad (38)$$

avec $f_{amort.}$ une fonction d'amortissement, s_6 et c_6 des coefficients optimisés par les auteurs pour plusieurs fonctionnelles sur un ensemble de complexes moléculaires. On peut aussi mentionner l'approche VdW-DF[95] où le traitement des interactions de dispersion est inclus dans la fonctionnelle-même. Ces fonctionnelles sont basées sur l'approximation LDA/GGA pour l'échange et la corrélation et incluent un terme non local. Elles sont un peu plus coûteuses en temps de calcul que les fonctionnelles GGA mais beaucoup moins que les fonctionnelles hybrides, et le traitement des interactions de Van der Waals est plus exact que pour les corrections empiriques.

2.3.4. Performances de quelques fonctionnelles GGA

2.3.4.1. Minéraux

Dans le cadre de l'amélioration du champ de force CLAYFF, le choix de la fonctionnelle DFT devrait avant tout être guidé par sa performance en termes de la structure de *bulk* des minéraux. Dû à l'absence de données expérimentales non ambigües de la structure de surface en ce qui concerne la gibbsite, la brucite et la kaolinite, on fait l'hypothèse raisonnable que la bonne performance d'une fonctionnelle DFT en termes de structure de *bulk* a pour conséquence une bonne performance en termes de structure de surface.

Pour les systèmes minéraux, l'accord des fonctionnelles PW91 et PBE corrigées des interactions de dispersion (D2[93]) avec l'expérience en termes de structure cristalline de divers minéraux (kaolinite, pyrophyllite, talc, lizardite) est excellent, de plus l'écart entre les résultats produits par

les deux fonctionnelles est très réduit voire négligeable.[96] Les écarts relatifs des paramètres de maille par rapport à l'expérience sont inférieurs à 1,0 % pour les 3 fonctionnelles alors que les écarts relatifs des distances Métal-Oxygène par rapport à l'expérience sont inférieurs à 1,5 % à l'exception des distances Métal-O au sein de la kaolinite (écarts inférieurs à 4,0 %). Alors que les distances Métal-Oxygène sont peu affectées par les corrections de dispersion, leur apport en termes de paramètres de maille est considérable puisque sans correction de dispersion l'écart relatif avec l'expérience peut aller jusqu'à 10 %.

2.3.4.2. Systèmes moléculaires, dont l'eau

D'après Zhao et al. les performances de BLYP, PW91 et PBE pour les hauteurs de barrière et énergie d'atomisation d'un ensemble représentatif de molécules par rapport à des méthodes post Hartree-Fock, sont très similaires.[97] Zhang et al.[98] ont également montré que les trois fonctionnelles résultent dans des gaps HOMO-LUMO quasiment identiques. Concernant la description des interactions plus faibles, PW91 et PBE donnent des résultats toujours très proches voire identiques et plus sensiblement différents des résultats obtenus par BLYP. En effet Tsuzuki et al. ont montré que l'accord de PW91 avec les méthodes post Hartree-Fock est meilleur que BLYP en ce qui concerne les énergies des liaisons hydrogène de douze complexes moléculaires.[99]

Concernant des clusters d'eau du dimère au pentamère, le plus faible écart absolu des énergies de dissociation par rapport à la méthode MP2 est obtenu avec PBE, suivie par PW91 et BLYP.[100] Les deux premières fonctionnelles sous-estiment les énergies, alors que BLYP les surestime. En ce qui concerne l'eau liquide à température ambiante, en utilisant PBE et BLYP la fonction de distribution radiale $g_{OO}(r)$ est trop structurée, c'est-à-dire que la hauteur du premier pic est plus importante que celle obtenue par l'expérience, et l'eau est trop peu diffusive. Ces effets sont plus marqués avec PBE qu'avec BLYP,[101,102] l'ajout de la correction des interactions de dispersion de Grimme et al. (D2[93]) n'améliorant pas les fonctions $g_{OO}(r)$.[102]

2.3.4.3. Choix de la fonctionnelle

À notre connaissance aucune comparaison directe entre les propriétés de l'eau sur des surfaces minérales obtenues à partir d'une simulation de dynamique moléculaire DFT-GGA et

l'expérience n'a été publiée. Dans le cadre du développement d'un champ de force pour les minéraux, il semble naturel que la fonctionnelle soit d'abord choisie en fonction de ses performances connues en matière de structure minérale. La fonctionnelle BLYP a été utilisée par plusieurs auteurs dans des simulations de dynamique moléculaire DFT pour des surfaces de minéraux hydratés[103—106] en raison de sa bonne performance pour décrire l'eau liquide. Cependant la justesse des résultats obtenus par des calculs BLYP sur des minéraux argileux en termes de propriétés de *bulk* n'a pas été suffisamment prouvée, à notre connaissance.

Dans nos calculs nous avons utilisé la fonctionnelle PW91 (Perdew-Wang 1991)[91] en raison de sa bonne performance en termes de structure minérale et de son utilisation par Zeitler et al. pour le développement du terme Mg-O-H[30]. Zeitler et al. l'ont utilisé sans correction de dispersion, dans cette thèse nous utilisons la correction de dispersion D3 de Grimme et al.[94] En raison de la limitation des fonctionnelles GGA pour décrire l'eau liquide, l'analyse des trajectoires de dynamique moléculaire DFT sera limitée au *bulk* et à la surface minérale. Les groupes de surface sont bien sûr influencés par l'eau, mais on peut raisonnablement penser que la performance d'une fonctionnelle GGA pour les interactions minéral-eau est meilleure que pour les interactions eau-eau.

2.3.4.4. Une autre fonctionnelle aurait-pu-t-elle être préférée ?

Le choix de la fonctionnelle s'est initialement fait parmi les fonctionnelles GGA les plus populaires, en raison de leur performance largement démontrée depuis deux décennies. Cependant, nous reconnaissons qu'une recherche bibliographique plus approfondie—qui s'est seulement faite après que la majorité des simulations ait été effectuée—aurait permis de faire le choix d'une fonctionnelle plus adaptée aux interfaces minéral/eau.

Deux révisions de la fonctionnelle PBE, revPBE[107] et RPBE[108] (où seule la partie échange est modifiée), donnent une meilleure description de $g_{OO}(r)$ et de $g_{OH}(r)$ par rapport à BLYP et PBE[102] et l'accord avec l'expérience est encore meilleur avec la correction D3.[94] Avec corrections de dispersion D2, la fonctionnelle RPBE produit selon Tunega et al. des résultats très similaires voire identiques à PBE et PW91 en termes de structure de divers minéraux.[96] La fonctionnelle optB88-VdW—où les interactions de dispersion sont prises en compte dans la fonctionnelle—

produit un très bon accord avec l'expérience pour ces mêmes propriétés, tout en donnant des énergies de liaison de clusters d'eau plus proches des énergies post-Hartree-Fock que revPBE.[109]

Les résultats d'une série de calculs d'optimisation de maille de la gibbsite, la brucite, la kaolinite, la pyrophyllite et du talc avec les fonctionnelles PW91, BLYP, PBE, RPBE, revPBE, optB88-vdW et optPBE-vdW sont reportés en Annexe 1. La somme des erreurs des paramètres de maille par rapport aux valeurs expérimentales est de 9,17% pour la fonctionelle revPBE, entre 6,64% et 7,38% pour les fonctionnelles PW91, PBE, BLYP, et RPBE, et respectivement à 5,85% et 5,55% pour les fonctionnelles optPBE-vdW et optB88-vdW. Cette dernière aurait donc été le meilleur choix pour nos simulations, étant donné sa bonne performance également pour la description de l'eau liquide.

Code	CP2K (module *Quickstep*)[110]
Fonctionnelle GGA	PW91 (tous les modèles structuraux) PBE (bordures de la kaolinite) pour évaluer les effets de la fonctionnelle sur l'interface
Correction des interactions de dispersion	Grimme et al. (2010)[94]
Pseudopotentiels	GTH (Goedecker-Tetter-Hutter)[111]
Base de gaussiennes et d'ondes planes GPW = *Gaussian and plane waves*	Base de gaussiennes : DZVP-MOLOPT-SR-GTH[87] *Cutoff* des ondes planes : 350 Ry *Cutoff* relatif des ondes planes : 50 Ry
Seuil de convergence SCF	10^{-6} à 10^{-7} en fonction du modèle structural (DM) 10^{-8} (analyse des modes normaux)
Zone de Brillouin	Point Γ (densité électronique et modes normaux)

Tableau 7. Récapitulatif des principaux paramètres DFT dans nos calculs

2.3.5. Dynamique moléculaire *ab initio*

2.3.5.1. Distinction empirique / *ab initio*

Nous avons vu qu'en dynamique moléculaire, les forces sur les atomes sont obtenues en calculant la dérivée du potentiel $U(r)$ par rapport à r. Si on utilise une méthode empirique, $U(r)$ est

directement obtenu à partir des positions r, puisque les paramètres du champ de force sont prédéfinis. Si on utilise une méthode de chimie quantique, $U(r)$ dépend de la fonction d'onde du système.

Employer la mécanique newtonienne en utilisant une méthode de chimie quantique suppose que l'approximation de Born-Oppenheimer est raisonnable, ce qui est le cas ici. L'approximation de Born-Oppenheimer est l'application de l'approximation adiabatique (utilisée en thermodynamique) à la chimie quantique. Dans cette approximation, en raison de leurs masses respectives les électrons sont tellement plus rapides que les noyaux que les deux mouvements peuvent être découplés. Le problème électronique est alors résolu quantiquement et la trajectoire des noyaux est traitée par les équations de Newton. Souvent, la mécanique newtonienne est appelée mécanique classique. Dans la suite nous emploierons le terme « classique » pour désigner les méthodes empiriques.

Les deux principales méthodes mêlant dynamique moléculaire et calculs de chimie quantique, appelées méthodes de dynamique moléculaire *ab initio*, sont la méthode de Car-Parrinello et la méthode de Born-Oppenheimer.

2.3.5.2. Car-Parrinello

Dans l'approche de dynamique moléculaire Car-Parrinello[112], la densité électronique est traitée comme une variable dans les équations du mouvement, au même titre que les positions atomiques. Le système dynamique de Car-Parrinello comprend alors deux sous-systèmes découplés—au sens adiabatique—, les degrés de liberté électroniques « froids » et les degrés de liberté nucléaires « chauds ». En pratique les deux systèmes ne sont jamais totalement découplés. Les degrés de liberté électroniques sont associés à une masse fictive μ, choisie conjointement au pas de temps de telle manière à assurer un découplage maximal tout en maintenant un temps de calcul raisonnable. En effet, le pas de temps maximal pour l'intégration des équations du mouvement est proportionnel à $\mu^{1/2}$, et la dérive de la constante du mouvement sera d'autant plus faible que le découplage est marqué.[113]

2.3.5.3. Born-Oppenheimer

Dans la méthode Born-Oppenheimer (BO), employée dans cette thèse, les forces sur les atomes sont calculées à chaque pas de la dynamique à partir de la surface d'énergie potentielle de Born-Oppenheimer obtenue par minimisation de la fonction d'onde. Même si la dynamique moléculaire BO a été utilisée dans le cadre de la méthode Hartree-Fock et de méthodes semi-empiriques,[113] aujourd'hui elle est essentiellement basée sur les méthodes issues de la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT).

L'état fondamental électronique U est le résultat de la minimisation de l'énergie électronique par rapport à la fonction d'onde ou par rapport à la densité électronique :

$$U(r) = \min_{\rho(r)}\{ E\big(r, \rho(r)\big) \} \tag{39}$$

Contrairement à la dynamique moléculaire Car-Parrinello, le choix du pas de temps est uniquement dicté par la vibration la plus rapide dans système atomique et pas par la partie électronique, ce qui justifie le choix d'un pas de temps 0,5 fs (2.1.1.3).

Pour la dynamique moléculaire BO la dérive de la constante du mouvement trouve son origine dans le calcul des forces. La dérive est strictement nulle si les forces sont les dérivées exactes de l'énergie par rapport à r. Cette condition est respectée si la dérivée de l'énergie par rapport aux éléments de la matrice densité électronique est strictement nulle.[110] Ce n'est le cas que si on fixe un du seuil de convergence SCF ε_{SCF} infiniment petit, ce qui bien sûr est impossible dans la réalité. Dans nos simulations nous avons choisi des seuils ε_{SCF} de 10^{-6} à 10^{-7} de façon à obtenir une dérive de la constante du mouvement inférieure à 10^{-6} Ha·ps^{-1} par atome, valeur généralement admise en dynamique moléculaire *ab initio*.

3. Développement et validation du terme métal-O-H : méthodologie

3. DEVELOPPEMENT ET VALIDATION DU TERME METAL-O-H : METHODOLOGIE 69

3.1. MODELES STRUCTURAUX 71

3.1.1. Bulk, surface basale et surface de bordure 71

3.1.2. Terminaison des bordures 74

3.2. CALCULS STATIQUES PRELIMINAIRES 76

3.2.1. Contexte 76

3.2.2. Méthode pour obtenir les paramètres k et θ_0 78

3.2.3. Application de la méthode 81

3.3. SIMULATIONS : METHODOLOGIE ET OUTILS D'ANALYSE 84

3.3.1. Thermalisation et production 84

3.3.2. Outils d'analyse 87

3.1. Modèles structuraux

Comme on l'a vu dans le chapitre 1, les feuillets des minéraux argileux et les phyllosilicates en général sont constitués d'un empilement de couches octaédriques, qui contiennent des groupes OH, et de couches tétraédriques, qui n'en contiennent pas. Les couches octaédriques sont elles-mêmes divisées en deux groupes : les couches dioctaédriques et les couches trioctaédriques. On rencontre assez souvent dans la littérature les termes anglais « *gibbsite-like sheets* » (couches de type gibbsite) et « *brucite-like sheets* » (couches de type brucite) pour désigner respectivement ces deux types de couches. En effet, la gibbsite $Al(OH)_3$ est un minéral constitué uniquement de couches dioctaédriques et la brucite $Mg(OH)_2$ est un minéral constitué uniquement de couches trioctaédriques. Ils constituent donc un choix naturel pour l'amélioration du champ de force au niveau de la couche octaédrique. Même si les couches tétraédriques ne contiennent pas de groupes hydroxyles au sein du *bulk*, ils en contiennent nécessairement à pH modéré au niveau des bordures[104,114]. Les structures cristallines de la brucite et de la gibbsite ainsi que les terminaisons des bordures, obtenues par optimisations de géométrie DFT, sont représentées dans la Figure 4.

La kaolinite ($Al_2Si_4O_{10}(OH)_4$), qui comprend une couche dioctaédrique et une couche tétraédrique, a été choisie pour l'amélioration du champ de force au niveau des silanols de bordure de la couche tétraédrique. Le travail relatif au développement et à la validation du terme Si-O-H n'étant pas terminé au moment de la publication de cette thèse, les résultats préliminaires sont reportés en annexe.

3.1.1. *Bulk*, surface basale et surface de bordure

Trois modèles structuraux sont envisagés pour chaque minéral : un modèle pour le *bulk*, un modèle pour la surface basale et un modèle pour la surface de bordure. Les modèles de *bulk* sont des supercellules obtenues en répétant la maille cristalline selon les trois directions de l'espace. Les modèles des surfaces basales sont construits en clivant le cristal parallèlement aux feuillets selon le plan (001), et les modèles des surfaces de bordure sont construits en clivant le cristal selon le plan de la bordure considérée. Le plus souvent plusieurs clivages de bordure sont observés expérimentalement. Ici il faut faire le choix d'un type de clivage parmi les plus

probables pour limiter le nombre et donc le coût total des calculs DFT. On supposera que les paramètres du champ de force déterminés pour un plan de clivage donné sont applicables aux autres clivages, applicabilité qui devra bien sûr être vérifiée par des études ultérieures.

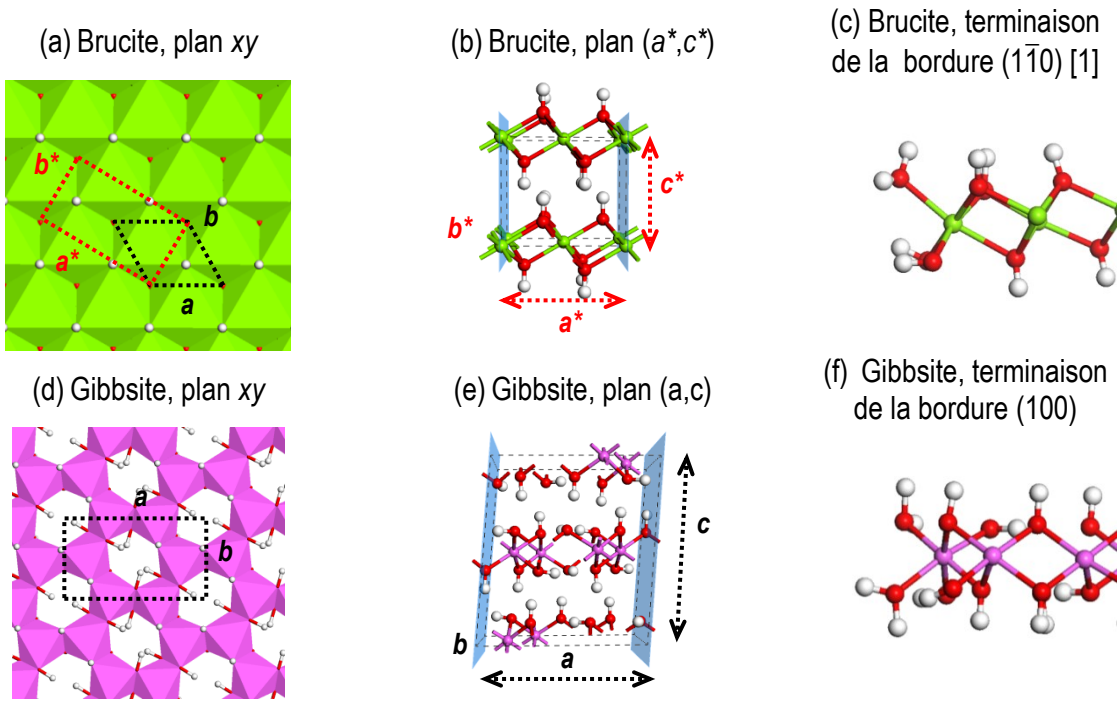


Figure 4. Cristaux de brucite et de gibbsite et terminaisons des bordures

Les structures sont obtenues par optimisations DFT à partir des structures expérimentales[112–114]. *z* est la direction normale aux feuillets. (a), (d) Les mailles primitives sont représentées par une ligne pointillée noire ; les supercellules ont été répliquées pour une meilleure visualisation des cristaux. (a) la maille orthorhombique obtenue à partir de la maille trigonale grâce aux transformations ***a***= **a**-**b*** et ***b***= **a**+**b*** est représentée par une ligne pointillée rouge. (b), (e) Les plans de clivage des bordures sont indiqués en bleu. [1] Notation du plan de clivage selon la maille trigonale.

En ce qui concerne les calculs statiques sur les modèles de surface pour l'obtention des paramètres angulaires métal-O-H, dans la dimension perpendiculaire au plan de clivage un espace vide de 30 Å est ajouté pour assurer une interaction négligeable entre un bloc de cristal et son image (les blocs sont neutres électriquement). Pour les simulations des modèles de surface, l'espace vide est remplacé par un bloc d'eau liquide tiré de simulations classiques à $P = 1$ bar et $T = 300$ K avec le modèle SPC flexible de Teleman et al., de dimension 15 Å pour les petits modèles (DM-DFT) et de 30 Å pour les grands modèles (DM-C).

Deux tailles de modèles structuraux sont considérées :

(i) les modèles de petite taille, ou “petits modèles” (côté 9-14 Å) sont destinés à la détermination des paramètres du champ de force et aux simulations de dynamique moléculaire DFT (DM-DFT)

(ii) les modèles de grande taille, ou “grands modèles” (côté 19-26 Å) sont destinés aux simulations de dynamique moléculaire classique (DM-C)

3.1.1.1. Brucite

La brucite, le seul polymorphe de l’hydroxyde de magnésium $Mg(OH)_2$, est un minéral formé uniquement de couches trioctaédriques. On rappelle qu’on retrouve des couches trioctaédriques (donc de type brucite) dans tous les groupes de phyllosilicate (Figure 4) mais aussi dans les hydroxydes doubles lamellaires. Le modèle initial du *bulk* est basé sur les données de diffraction des neutrons, qui fournissent une maille élémentaire de paramètres 3,15 × 3,15 × 4,77 $Å^3$, $\alpha = \beta = 90°$, $\gamma = 120°$ (symétrie trigonale). Pour faciliter le calcul et l’analyse des résultats, on définit une maille orthorhombique à partir de cette maille trigonale, en définissant les vecteurs de maille $\boldsymbol{a^*}$ et $\boldsymbol{b^*}$ comme $\boldsymbol{a^* = a - b}$ et $\boldsymbol{b^* = a + b}$. La cellule orthorhombique obtenue a les dimensions 5,46 × 3,15 × 4,77 $Å^3$ et un volume double de celui de la maille unitaire. Les modèles de *bulk* sont des supercellules construites à partir de cette cellule orthorhombique. Pour le modèle de bordure, la surface $(1\bar{1}0)$, observée expérimentalement,[118] est considérée, conformément à la première étude sur le terme Mg-O-H.[30] En ce qui concerne les petits modèles, (i) une supercellule 2×3×2 (120 atomes) est utilisée pour le modèle de *bulk* et comme base pour le modèle de la surface basale (001), et (ii) une supercellule 2 × 3 × 3 (180 atomes) est utilisée comme base pour le modèle de la surface de bordure. Des supercellules 4 × 7 × 5 (1400 atomes) sont utilisées pour les modèles de grande taille.

3.1.1.2. Gibbsite

La gibbsite, le polymorphe le plus stable et le plus abondant de l’hydroxyde d’aluminium $Al(OH)_3$[116—118], est un minéral formé uniquement de couches dioctaédriques. Le modèle initial de *bulk* de la gibbsite est basé sur des données de diffraction des rayons X, qui fournissent les paramètres de maille de 8,68 × 5,08 × 9,74 $Å^3$, $\alpha = \gamma = 90°$, $\beta = 94{,}54°$ (symétrie

monoclinique).[116] Les groupes OH de la gibbsite adoptent deux orientations dans le *bulk*, soit dans le plan basal (001) soit selon la direction [001].[119,122,123]

Les supercellules 1×2×1 et 3×5×3 sont utilisées respectivement comme base pour les trois petits modèles (*bulk*, surface basale, bordure) et les trois grands modèles, de plus la supercellule 2×4×2 est utilisée pour mesurer la performance de la DFT en termes de paramètres de maille. La surface (100), observée expérimentalement[124], est choisie comme modèle de bordure. Enfin, l'effet de taille finie des simulations DM-DFT est estimé en considérant en plus une supercellule 1×4×1 pour le modèle de bordure.

3.1.2. Terminaison des bordures

Le clivage selon le plan $(1\bar{1}0)$ de la maille trigonale de la brucite coupe 2 liaisons Mg-O par maille unitaire, aboutissant à 1 atome Mg lié à 5 groupes OH au lieu de 6 groupes OH dans le *bulk* et 1 groupe OH lié à 2 atomes de Mg au lieu de 3 atomes de Mg dans le *bulk*. Le clivage (100) du cristal de gibbsite coupe 3 liaisons Al-O par maille unitaire, qui laisse 2 atomes Al liés à 5 groupes OH chacun au lieu de 6 groupes OH dans le *bulk* et 1 groupe OH lié à 1 atome d'Al au lieu de 2 atomes Al dans le *bulk*. Pour un modèle de surface neutre électriquement, les liaisons pendantes doivent être satisfaites par la sorption—dissociative ou non dissociative—de molécules d'eau, que nous appellerons « groupes OH_2 » à l'état sorbé. Si tous les sites de bordure sont identiques, le métal est nécessairement coordonné à un groupe OH et un groupe OH_2 en plus des 4 groupes OH de *bulk*. La désorption non dissociative d'une molécule d'eau d'une surface de bordure neutre de brucite ou de gibbsite avec sites identiques peut s'écrire:

$$\mathrm{M(OH)(OH_2)} \rightleftharpoons \mathrm{M(OH)} + \mathrm{H_2O} \qquad (40)$$

Liu et al.[105] ont calculé par métadynamique au niveau DFT (BLYP) que l'enthalpie libre de désorption d'une molécule d'eau dans l'eau liquide à température ambiante à partir d'un site $Al(OH_2)(OH_2)$—forme protonée de $Al(OH)(OH_2)$—est de +10 kcal·mol^{-1}.

Nous avons déterminé par calculs statiques DFT (PW91) que la désorption d'une molécule d'eau dans le vide d'un site de gibbsite identique est de +20,0 kcal·mol^{-1} (Tableau 8). On peut supposer que la différence entre les deux valeurs du point de vue enthalpique provient des interactions

stabilisantes par liaison hydrogène d'une molécule d'eau au sein de l'eau liquide, auxquelles il faut évidemment ajouter l'ensemble des contributions entropiques non prises en compte dans un calcul statique. De même, nous avons également déterminé que l'énergie dans le vide de la désorption d'une molécule d'eau d'un site $Mg(OH)(OH_2)$ de brucite est de +25,9 kcal·mol^{-1}, et qu'elle est de +41,9 kcal·mol^{-1} pour un site $Al(OH)(OH_2)$ de gibbsite (Tableau 8).

En admettant que les effets de l'eau liquide sur la surface ont le même ordre de grandeur pour ces surfaces de bordure, il est raisonnable de prédire que l'enthalpie libre de désorption d'une molécule d'eau dans l'eau liquide à partir d'un site métal$(OH)(OH_2)$ de brucite ou de gibbsite est supérieure à +10 kcal·mol^{-1}. Ceci rend plus probable la terminaison des surfaces de bordure de brucite et de gibbsite en contact avec l'eau liquide par un groupe OH et un groupe OH_2 (Al ou Mg hexacoordonné) que par un groupe OH (Al ou Mg pentacoordonné), à température ambiante.

	Brucite, bordure $(1\bar{1}0)$	Gibbsite, bordure (100)	
Terminaison A	18 $Mg(OH)(OH_2)$	8 $Al(OH)(OH_2)$	7 $Al(OH)(OH_2)$ 1 $Al(OH_2)(OH_2)$
Terminaison B	17 $Mg(OH)(OH_2)$ 1 $Mg(OH)$	7 $Al(OH)(OH_2)$ 1 $Al(OH)$	7 $Al(OH)(OH_2)$ 1 $Al(OH_2)$
$E_B+E_{H_2O}-E_A$ (kcal·mol^{-1})	+25,9	+41,9	+20,0

Tableau 8. Énergies de désorption DFT à 0 K dans le vide d'une molécule d'eau à partir d'un site de bordure de la gibbsite et de la brucite.

La terminaison B est obtenu à partir de la terminaison A en ôtant une des molécules d'eau coordonnées au métal (Al ou Mg). E_{H_2O} : énergie d'une molécule d'eau isolée.

3.2. Calculs statiques préliminaires

3.2.1. Contexte

3.2.1.1. CLAYFF est-il applicable aux modèles de bordures sans modification ?

Le clivage d'un minéral argileux selon le plan du feuillet (001) n'implique pas de rupture de liaisons, et en considérant uniquement les atomes de métal et d'oxygène, la topologie de la face tétraédrique—et octaédrique pour les argiles T-O—est conservée après clivage. Ceci rend *a priori* raisonnable les simulations des interfaces basales en utilisant un champ de force développé pour reproduire la structure de *bulk*.[31] Cette hypothèse est vérifiée, puisque nous avons vu qu'un bon accord de CLAYFF avec l'expérience était obtenu pour les propriétés liées à l'interfoliaire (2.2.3).

Tout clivage d'un cristal selon un plan différent du plan (001) implique la rupture des liaisons du feuillet. Par conséquent il n'y a aucune raison de croire qu'un champ de force développé pour reproduire des structures cristallines, et dédié à la simulation de feuillets semi-infinis, soit applicable sans modification aux surfaces de bordure. Toutefois de rares études reportent l'utilisation de CLAYFF sans terme métal-O-H—que nous appellerons CLAYFF-orig—pour des surfaces de bordure, mais la plupart[122—129] ne sont pas accompagnées de l'indispensable preuve du réalisme des surfaces ainsi obtenues. À notre connaissance, seules deux études récentes rendent compte d'une comparaison entre résultats obtenus avec CLAYFF et des résultats expérimentaux ou issus de calculs de chimie quantique. Martins et al.[133] et Newton et al.[134] rendent compte de comparaisons directes entre des propriétés de surface de la pyrophyllite issues de calculs empiriques basés sur CLAYFF et celles issues de calculs DFT. Martins et al. reportent des déviations de 3 à 30 %[133] en termes d'énergies de surface de diverses bordures de la pyrophyllite. En comparant les distances métal-Oxygène au niveau d'interfaces bordures de pyrophyllite/eau obtenues avec CLAYFF avec celles obtenues par les simulations DFT de Churakov et al.[114], Newton et al.[134] ont trouvé que les distances Si-O étaient sous-estimées de 2 à 5 % et les distances Al-O surestimées de 1 à 5 %. Cependant, étant donné que les surfaces de bordure sont hydroxylées, la comparaison des structures obtenues avec CLAYFF et celles obtenues avec DFT ne doit évidemment pas être limitée aux distances Métal-O. De plus, même si

dans ces études les modèles comportent des molécules d'eau chimisorbées sur les bordures, leurs modèles structuraux n'incluent pas les molécules d'eau en interaction avec la surface mais non coordonnées aux atomes de métal, qui jouent probablement un rôle très important pour stabiliser davantage les surfaces de bordure dans les argiles.

3.2.1.2. Études publiées

Pour simuler des particules d'hydrotalcite ($Mg_6Al_2(OH)_{16}CO_3,4H_2O$), Yu et al. [135]ont proposé de modifier le champ de force original en y ajoutant un terme harmonique $E_{MOH} = k\,(\theta - \theta_0)^2$ de déformation pour les angles Mg-O-H, et ajusté les paramètres en comparant les spectres de phonon obtenus par la DFT et par CLAYFF. À l'issue de ces modifications un meilleur accord est obtenu avec les résultats DFT en termes d'énergie de surface.

Zeitler et al. ont poursuivi cette idée en employant une méthode plus fine pour l'ajustement des paramètres du terme angulaire Mg-O-H, basée sur des modèles structuraux de la brucite et des calculs DFT avec la fonctionnelle PW91 (GGA)[30]. Les auteurs ont tiré l'angle d'équilibre θ_0 (120,0°) de la structure de la brucite obtenue par diffraction des neutrons[137]. Ils ont ajusté la constante de force k sur les positions atomiques et les fréquences de vibration des modèles structuraux en employant le logiciel GULP[83], mais ont finalement retenu la valeur de Yu et al., c'est-à-dire 6,35 $kcal \cdot mol^{-1} \cdot rad^{-2}$. Ils ont obtenu un très bon accord avec les données issues de calculs DFT pour les distributions angulaires Mg-O-H et les spectres vibrationnels de surfaces basales et les surfaces de bordure. Cependant, cette version modifiée du champ de force, que nous appelons CLAYFF-MOH (M : métal), n'a été validée que sur des surfaces sèches et une gamme restreinte de propriétés. Le développement du terme MOH au cours de cette thèse se situe dans le cadre d'une collaboration avec des membres du groupe de modélisation moléculaire des laboratoires *Sandia*, à Albuquerque, États-Unis, Jeff Greathouse et Randall Cygan, coauteurs de l'article avec Todd Zeitler[30]. Randall Cygan est l'auteur avec Andrey Kalinichev et Jian-Jie Liang de l'article de 2004 présentant le champ de force CLAYFF[29].

3.2.2. Méthode pour obtenir les paramètres k et θ_0

Le potentiel d'interaction du champ de force modifié CLAYFF-MOH s'écrit simplement :

$$U_{\text{CLAYFF-MOH}} = U_{\text{CLAYFF-orig}} + k(\theta - \theta_0)^2 \quad (41)$$

Ainsi le principe de l'ajustement de k et θ_0 consiste à faire varier k et θ_0 de façon à minimiser l'écart entre les propriétés de systèmes minéraux obtenues via le champ de force CLAYFF-orig et celles obtenues par une méthode de référence, en gardant inchangés les paramètres de CLAYFF-orig. Le terme métal-O-H est appliqué à tous les groupes OH, et bien que les bordures soient également terminées par des groupes OH_2, le terme métal-O-H n'agit pas sur ces groupes, qui comme cela sera mentionné dans la partie 4.4 sont susceptibles d'être désorbés au cours des simulations.

3.2.2.1. Faut-il ajuster θ_0 ?

Zu et al.[135] et Zeitler et al.[30] ont choisi d'appliquer aux groupes Mg-O-H un terme angulaire avec un angle d'équilibre θ_0 fixe, en ajustant uniquement la constante de force k. Ils ont affecté à θ_0 l'angle Mg-O-H tiré de la structure obtenue par diffraction des neutrons (120°), ce qui peut sembler logique. Cependant :

(i) Cette technique expérimentale ne sonde que la structure cristalline. Étant donné qu'aux bordures les Mg sont coordonnés à 5 O et pas à 6 O comme dans le *bulk*, il n'y a aucune raison pour que la valeur réelle de l'angle ∠Mg-O-H soit identique au niveau des bordures.

(ii) Les autres paramètres du champ de force influencent évidemment la valeur de l'angle, et cette influence est d'autant plus grande que le puits de potentiel associé à la déformation de l'angle Mg-O-H est large, c'est à dire que la valeur de k est faible. Or k = 6,35 kcal·mol^{-1}·rad^{-2} est particulièrement faible : par exemple, la valeur de k pour le terme H-O-H du modèle SPC flexible de Teleman et al.[69] est de 45,77 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}.

Il est donc nécessaire de considérer θ_0 comme une variable de l'ajustement, au même titre que k. Les méthodes automatisées pour l'ajustement d'un ensemble de paramètres $\{p_1, p_2, \ldots, p_N\}$ telle que celle utilisée par Zeitler et al. et implémentée dans le logiciel GULP sont basées sur la minimisation locale de la somme des différences élevées au carré, D :

$$D(p_1, \ldots, p_{N_{par}}) = \sum_{i=1}^{N_{obs}} w_i (A_i^{FF} - A_i^{réf.})^2 \quad (42)$$

avec $p_1, \ldots, p_{N_{par}}$ le jeu de paramètres du champ de force, N_{obs} le nombre d'observables, w_i le poids attribué à l'observable A_i, A_i^{FF} la valeur de l'observable tirée de l'ajustement et $A_i^{réf.}$ la valeur de l'observable obtenue par une méthode de référence, c'est-à-dire une méthode expérimentale ou une méthode de chimie quantique. Après plusieurs tests, nous avons fait le choix de ne pas employer cette méthode. En effet, c'est une méthode de minimisation locale, donc qui requiert un jeu initial de paramètres lié à une valeur de D déjà proche du minimum global. Or, nous avons constaté que le résultat de l'ajustement dépendait fortement des valeurs initiales de k et θ_0—surtout pour les modèles de surface—ce qui suggère une surface $D(k,\theta_0)$ complexe.

3.2.2.2. Description

Nous avons employé la procédure suivante pour déterminer les paramètres du terme angulaire à partir d'un ensemble de critères.

(i) DFT : les positions atomiques sont optimisées par minimisation de l'énergie et les modes normaux harmoniques sont calculés avec le logiciel CP2K.

(ii) CLAYFF-MOH : à partir de la structure obtenue par la DFT, les positions atomiques sont optimisées par minimisation de l'énergie et les modes normaux sont calculés, respectivement avec les logiciels LAMMPS et GULP[83]. Cette procédure est répétée pour chaque valeur de θ_0 dans l'intervalle 90-130° ($\delta\theta_0 = 1°$), et pour chaque valeur de k dans l'intervalle 0-40 kcal·mol^{-1}·rad^{-2} range ($\delta k = 1$ kcal·mol^{-1}·rad^{-2}). Tous les autres paramètres—ceux de CLAYFF-orig—sont maintenus constants.

(iii) À partir des structures finales et des modes normaux obtenus pour chaque couple de paramètres $\{\theta_0, k\}$, les différences absolues $\Delta A = \left| A^{DFT} - A_{k,\theta_0}^{CLAYFF-MOH} \right|$ entre les propriétés obtenues par la DFT et celles obtenues par CLAYFF-MOH sont calculées.

(iii.a) La différence moyenne en termes de fréquences vibrationnelles. Pour chaque mode DFT noté u, le mode CLAYFF-MOH noté v0 correspondant à la valeur maximale du

recouvrement avec le mode u, S_{u,v_0} est obtenu (43). Le recouvrement S_{u,v_0} est ensuite utilisé pour pondérer les différences fréquentielles $\left|\bar{\nu}_{\mathrm{u}} - \bar{\nu}_{v_0}\right|$ dans le calcul de leur moyenne (44).

$$S_{u,v_0} = \max_{\text{modes } v} \left\{ \sum_{i=1}^{N_{\text{atoms}}} \boldsymbol{e}_{u,i} \cdot \boldsymbol{e}_{v,i} \right\} \tag{43}$$

$$\langle |\Delta\bar{\nu}| \rangle = \frac{1}{\sum_{i=1}^{N_{\text{modes}}} S_{u,v_0}} \sum_{i=1}^{N_{\text{modes}}} S_{u,v_0} \left|\bar{\nu}_u - \bar{\nu}_{v_0}\right| \tag{44}$$

(iii.b) La différences moyenne en termes d'orientation O-H :

$$\langle |\Delta\text{orientation } O\text{-}H| \rangle = \frac{1}{N_{\text{OH}}} \sum_{i=1}^{N_{\text{atoms}}} \cos^{-1}\left(\frac{\overrightarrow{OH}_{u,i} \cdot \overrightarrow{OH}_{v,i}}{\left\|\overrightarrow{OH}_{u,i}\right\| \cdot \left\|\overrightarrow{OH}_{v,i}\right\|} \right) \tag{45}$$

Dans les Figures 5 et 6 on représente les différences entre les résultats des calculs statiques DFT et CLAYFF-MOH en termes de nombres d'onde, $\langle |\Delta\bar{\nu}| \rangle$, et d'orientation O-H, $\langle \left|\Delta\text{orientation } O\text{-}H\right| \rangle$, en fonction des paramètres angulaires métal-O-H θ_0 et k, pour chaque valeur de θ_0 dans la gamme 90-130° ($\delta\theta = 1°$), et pour chaque valeur de k dans la gamme 0-40 kcal·mol^{-1}·rad^{-2} ($\delta k = 1°$). Dans les graphes on détermine à chaque point I, défini par les coordonnées (θ_0 , k, $\langle |\Delta\bar{\nu}| \rangle$) ou (θ_0, k, $\langle \left|\Delta\text{orientation } O\text{-}H\right| \rangle$), si :

$$\langle |\Delta A_I| \rangle - ETM(|\Delta A_I|) < \langle \left|\Delta A_{I_0}\right| \rangle - ETM(\Delta A_{I_0}) \tag{46}$$

avec ETM l'erreur-type de la moyenne et I_0 le point correspondant à la valeur minimale de la différence moyenne en nombre d'ondes ou en orientations O-H sur tout le domaine (θ_0 , k). Dans les graphiques des Figures 5 et 6, on superpose à chaque point obéissant à la relation (46) un petit cercle de couleur blanche.

3.2.2.3. Limites

Cette méthode impose le choix de modèles structuraux identiques pour les calculs DFT et les calculs classiques, donc nécessairement des petits modèles (3.1.1). On ajoute une couche d'eau à $d \approx 1$ Å de la surface de bordure puis les positions sont équilibrées avec une simulation DM-C pendant 50 ps à $T = 300$ K puis une simulation DM-DFT à la même température, avant de débuter la procédure décrite ci-dessus. Il est souvent suffisant d'effectuer des calculs statiques lorsqu'on veut décrire la structure et la dynamique vibrationnelle de la partie *bulk* des minéraux et des solides cristallins en général. Cependant, les calculs statiques ne peuvent pas décrire le désordre dynamique des groupes hydroxyles au niveau des surfaces, où les réorientations sont plus amples que dans le *bulk* du fait de la perte du confinement. De plus, ils ne prennent évidemment pas en compte les effets de l'eau liquide, système intrinsèquement dynamique. Ainsi, les valeurs—ou les gammes de valeurs—proposées à l'issue de l'examen des graphiques des Figures 5 et 6 seront confirmées (ou infirmées) par les simulations de dynamique moléculaire, pour pouvoir obtenir des paramètres plus fiables et définitifs.

3.2.3. Application de la méthode

Tous les atomes sont pris en compte dans le calcul de la différence moyenne en ce qui concerne les modèles de *bulk*. Concernant les modèles de *bulk*, seule la couche d'atomes la plus proche de la surface, pour chaque type d'atomes, est prise en compte dans le calcul de la différence moyenne : les atomes de métal, les atomes d'oxygène et d'hydrogène des groupes hydroxyles, et pour les modèles de bordure, les atomes d'oxygène et d'hydrogène des groupes OH_2. Les zones optimales sont suffisamment grandes pour permettre des compromis aisés entre les différents modèles structuraux dans la sélection des paramètres finaux, et une précision à l'entier est suffisante pour les valeurs sélectionnées des paramètres. Enfin, on précise

3.2.3.1. Al-O-H

Du point de vue de l'orientation O-H la valeur $\theta_0 = 110°$ est un bon choix pour les trois modèles de gibbsite (Figure 5), et du point de vue de la différence en nombre d'onde le graphe très bruité

obtenu pour la bordure de gibbsite pour ne permet pas de conclure (Figure 5c), tandis que la valeur k = 15 kcal·mol^{-1} est un bon choix pour le *bulk* et la surface basale (Figures 5a, 5b).

En ce qui concerne les résultats tirés des calculs avec CLAYFF-MOH et exposés dans les parties 4 et 5, la constante de force pour les groupes AlOH est maintenue à $\boldsymbol{k_{AlOH}}$ **= 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}** pour tous les modèles structuraux, mais la performance de CLAYFF-MOH avec $\boldsymbol{\theta_{0\text{AlOH}}}$ **= 110°** est comparée à celle CLAYFF-MOH avec $\boldsymbol{\theta_{0\text{AlOH}}}$ **= 116°** et avec $\boldsymbol{\theta_{0\text{AlOH}}}$ **= 100°**, également dans les limites de la zone optimale pour k_{AlOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}. L'angle ∠Al-O-H expérimental n'est pas connu puisque les études publiées sur la structure de la gibbsite sont limitées à la diffraction des rayons X, technique qui ne localise pas précisément les atomes d'hydrogène, mais la valeur $\theta_{0\text{AlOH}}$ = 116° correspond à l'angle ∠Al-O-H moyen obtenu par nos simulations DM-DFT, tous types d'hydroxyles confondus (4.3).

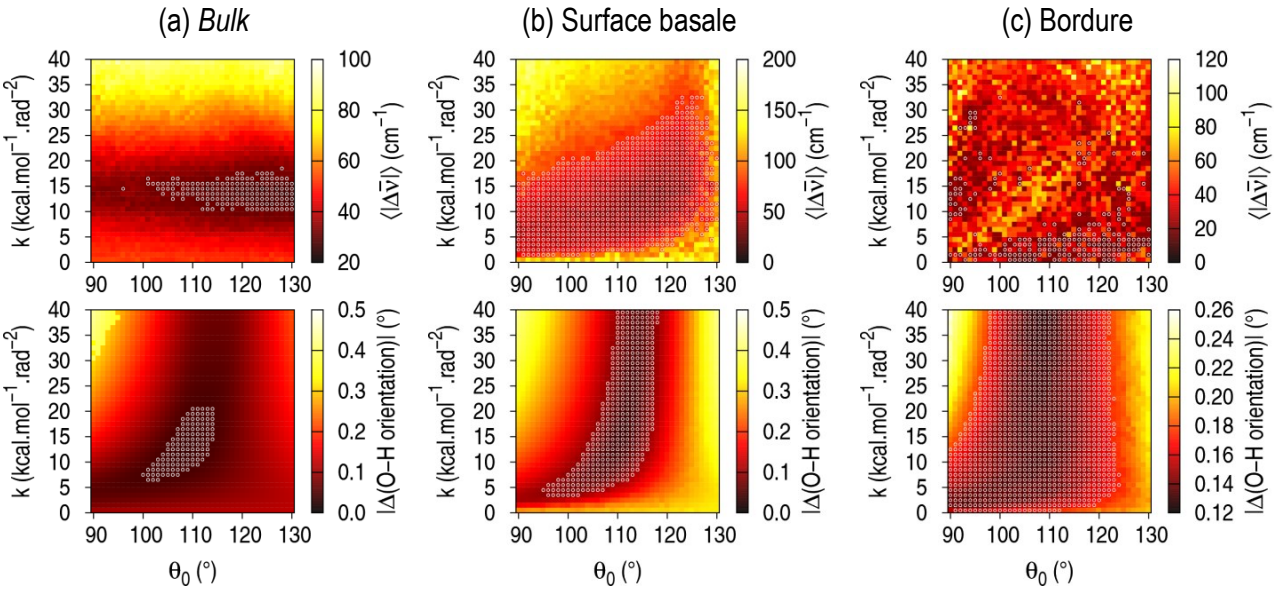


Figure 5. Modèles de gibbsite : différences moyennes en nombre d'onde et en orientations O-H entre DFT et CLAYFF-MOH en fonction des deux paramètres du terme angulaire Al-O-H

La signification des motifs circulaires est détaillée en 3.2.2.2

3.2.3.2. Mg-O-H

La dépendance en θ_0 des différences moyennes est faible (Figure 6), ce qui nous permet de sélectionner $\theta_{0\text{MgOH}}$ = 110°, et donc une valeur identique à celle du terme Al-O-H. En revanche tous les graphiques de la Figure 6 privilégient une plus faible valeur de k que celle sélectionnée

pour le terme Al-O-H. Zeitler et al.[30] ont sélectionné respectivement k = 5,08 et 5,81 kcal·mol^{-1}·rad^{-2} pour le *bulk* et la surface basale, et ont finalement retenu la valeur k = 6,35 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}, originellement obtenue par Yu et al.[135]. On peut sélectionner ici la constante de force k_{MgOH} = 6 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}, qui à $\theta_{0\mathrm{MgOH}}$ = 110° se situe à l'intérieur des zones optimales pour les trois modèles de brucite et pour les deux types de différences moyennes.

On peut donc sélectionner $\boldsymbol{\theta_{0\mathrm{MgOH}} = 110°}$ et $\boldsymbol{k_{\mathrm{MgOH}} = 6}$ **kcal·mol^{-1}·rad^{-2}** pour le *bulk* et les deux modèles de surface de brucite. Dans les simulations DM-C, les performances de CLAYFF-MOH avec $\theta_{0\mathrm{MgOH}} = 110°$ seront comparées à celles de CLAYFF-MOH avec $\boldsymbol{\theta_{0\mathrm{MgOH}} = 120°}$ **et** $\boldsymbol{\theta_{0\mathrm{MgOH}} = 100°}$. La valeur de $\theta_{0\mathrm{MgOH}} = 120°$ correspond à la valeur ∠MgOH expérimentale obtenue par diffraction de neutrons[115], a été employée précédemment par Yu et al.[135] et Zeitler et al.[30], et est également située dans la zone optimale pour k_{MgOH} = 6 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}, comme l'est également $\theta_{0\mathrm{MgOH}} = 100°$ (Figure 6).

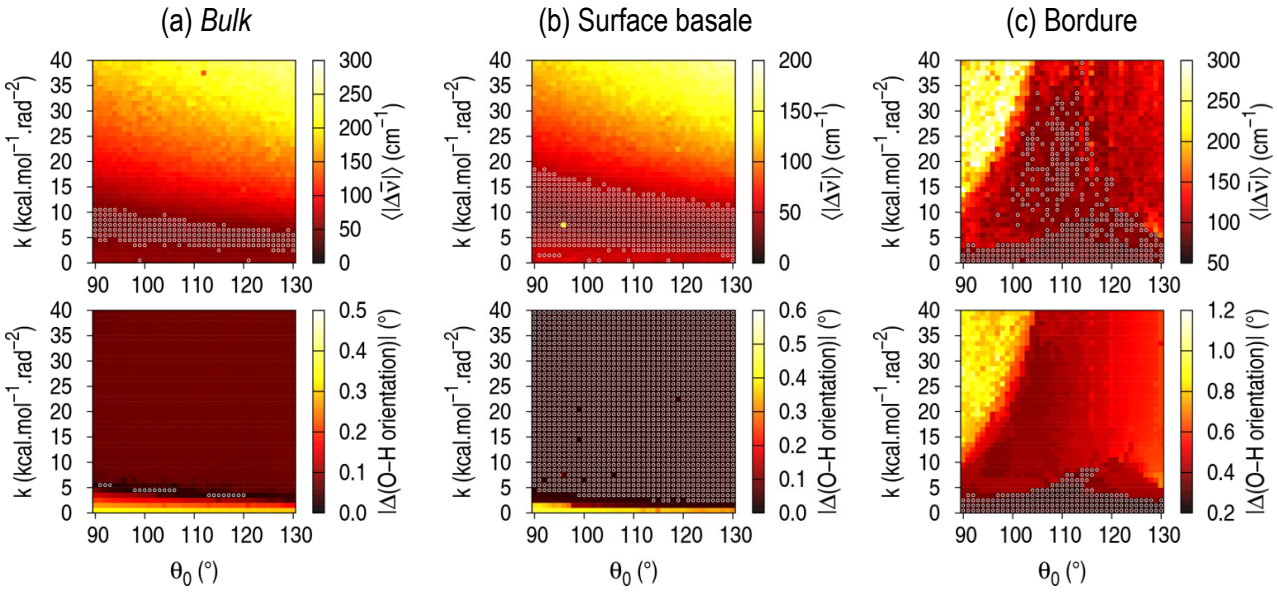


Figure 6. Modèles de brucite : différences moyennes en nombre d'onde et en orientations O-H entre DFT et CLAYFF-MOH en fonction des deux paramètres du terme angulaire Mg-O-H

La signification des motifs circulaires est détaillée en 3.2.2.2

3.3. Simulations : méthodologie et outils d'analyse

L'ensemble des paramètres des simulations est récapitulé dans le Tableau 9.

3.3.1. Thermalisation et production

3.3.1.1. Application du terme angulaire MOH

Pour faciliter l'assignement des angles M-O-H et prendre en compte la possibilité de déshydroxylation des groupes OH, Zeitler et al. ont proposé un module LAMMPS pour activer ou désactiver le terme angulaire MOH en fonction de critères de distance Métal-O et Métal-H[30]. Cependant la succession d'activations et de désactivations discontinues crée une dérive de l'énergie totale au cours des simulations *NVE*, comme nous l'avons vérifié. Cette dérive est absente des simulations *NVT* sous l'effet de l'amortissement des discontinuités par le thermostat. Évidemment, l'activation permanente du terme MOH n'est valide que s'il n'y a pas de déshydroxylation, ce qui est le cas à température ambiante lorsque le terme MOH est correctement paramétré et bien sûr si les structures de départ ne sont pas trop éloignées des structures d'équilibre.

3.3.1.2. Relaxation des modèles structuraux

Les paramètres de maille des grands modèles de *bulk* (3.1.1) sont relaxés par DM-C dans l'ensemble *NPT*. Les paramètres de maille des petits modèles de *bulk* sont obtenus par optimisation de maille DFT. Les types des paramètres de maille relaxés (a, b, c, α, β, γ) dépendent de la symétrie de la maille. Pour les mailles orthorhombiques, a, b et c sont relaxés, pour les mailles monocliniques a, b, c et β sont relaxés, et pour les mailles tricliniques tous les paramètres sont relaxés. Les simulations *NPT* se font à $P = 1$ bar et $T = 300$ K pendant 500 ps, les paramètres de maille finaux sont les valeurs moyennes à l'équilibre.

La longueur perpendiculaire au plan de clivage est relaxée par simulations *NPT* à $P = 1$ bar et $T = 300$ K durant 10 ps pour la DM-DFT. Pour la DM-C le temps de relaxation est d'au moins 100 ps, de façon à tenir compte de la désorption des molécules d'eau des surfaces de bordure. La

valeur moyenne de cette dimension à l'équilibre est prise comme dimension finale pour les simulations ultérieures.

Après avoir obtenu les paramètres de maille finaux des boîtes de simulation, des simulations *NVT* sont effectuées à $T = 300$ K pendant 5-10 ps (DM-DFT) et 50-100 ps (DM-C) et jusqu'à convergence de l'énergie totale.

3.3.1.3. Phase de production : simulations *NVE*

Une fois le système équilibré, on poursuit la dynamique avec une phase dite de production, où on recueille les positions et vitesses à intervalles réguliers, dans notre cas tous les deux pas, soit à chaque fs. Les simulations de production sont effectuées dans l'ensemble *NVE* pendant 30 à 100 ps (DM-DFT) et 100 ps (DM-DFT) en recueillant les positions et vitesses toutes les 1 fs, ce qui permet de s'affranchir de l'interférence éventuelle du thermostat sur les propriétés dynamiques comme les spectres de vibration.

En effet les propriétés dynamiques comme les spectres de vibration peuvent être influencées par le thermostat s'il est trop couplé aux modes de vibration du système, c'est-à-dire si sa période est trop proche d'un des temps caractéristiques du système.

Les configurations des simulations *NVE* à $t = t_0$ sont les dernières configurations des simulations *NVT*. Pendant les simulations *NVE* la température fluctue autour d'une valeur constante qui ne dévie pas de 300 K de plus de 6 K. Pour les simulations classiques des surfaces de bordure on s'assure de la stabilité de celles-ci en poursuivant les simulations pendant 2 ns en recueillant les positions toutes les 100 fs.

Modèles structuraux (3.1)	DM-DFT : petits modèles DM-C : grands modèles
Méthode d'intégration (2.1.1.2)	Velocity Verlet
Pas de temps (2.1.1.3)	0,5 fs
Relaxation des positions (3.3.1.2) Ensemble NVT	Thermostat : Nosé-Hoover (C) ; Nosé-Hoover chains (DFT) T=300 K, $\tau_{thermostat}$=10 fs Temps d'équilibration DM-DFT : 10-15 ps DM-C : 100 ps, et 2 ns supplémentaires pour tester la stabilité structurale des modèles de bordure
Relaxation des paramètres de maille (3.3.1.2) DM-C seulement Ensemble NPT	Thermostat : Nosé-Hoover (C) ; Nosé-Hoover chains (DFT) Barostat : Parrinello P = 1 bar, $\tau_{barostat}$=600 fs Bulk : les dimensions et angles relaxés dépendent de la symétrie du cristal Surface : relaxation suivant la direction normale au clivage
Production (3.3.1.3) Ensemble NVE	Positions initiales = positions finales de la phase d'équilibration Vitesses initiales = vitesses finales de la phase d'équilibration remises à l'échelle à T = 300 K DM-DFT : 30-100 ps DM-C : 100 ps

Tableau 9. Récapitulatif des paramètres des simulations de dynamique moléculaire classique (DM-C) et DFT (DM-DFT)

3.3.1.4. DM-DFT : température de la phase aqueuse

Pour simuler l'eau liquide avec la DFT (GGA), il a été suggéré[136] d'effectuer des simulations à des températures de 330 K à 350 K selon la fonctionnelle pour simuler de l'eau à 300 K, afin de limiter la sur-structuration de l'eau liquide. Cependant, pour les interfaces entre des surfaces hydroxylées et de l'eau, le comportement des groupes hydroxyles (au même titre que celui de l'eau) serait inévitablement affecté par une augmentation de 30 à 50 K de la température, ce qui fausserait la comparaison avec les résultats des simulations classiques à $T = 300$ K. La température pour les simulations des modèles de surface est donc fixée à $T = 300$ K pour les

simulations DFT comme pour les simulations classiques. On attribue aux modèles de surface hydratés les paramètres de maille du *bulk*.

3.3.2. Outils d'analyse

Nous décrivons ici des outils communément employés dans l'analyse des trajectoires de dynamique moléculaire.

3.3.2.1. Fonction de distribution radiale et nombre de coordination

La fonction de distribution radiale $g_{ab}\,(r)$ est la probabilité de trouver l'atome *b* à la distance *r* de l'atome *a*. Considérons un atome *a* entouré d'atomes *b,* pour chaque atome *b*, la distance r entre *a* et *b* peut être calculée. La fonction de distribution radiale de paire g_{ab} dans l'intervalle $(r;\ r+\delta r)$ est le nombre de paires *ab* rapporté au nombre idéal d'atomes *b* dans ce même intervalle:

$$g_{ab}(r) = \frac{N_{ab}(r)}{N_b^{\text{idéal}}\,(r)} \tag{1}$$

Le décompte des atomes se fait par intervalles successifs $[r;\ r+\delta r]$. $N_b^{\text{idéal}}$ est le nombre des atomes *b* s'ils étaient répartis de façon homogène et isotrope avec la même densité ρ_b que dans le système réel :

$$N_b^{\text{idéal}}(r) = \rho_b dV = \frac{4\pi}{3}\frac{N_b^{total}}{V_{\text{boîte}}}[(r+\delta r)^3 - r^3] \tag{2}$$

Une autre propriété intéressante est le nombre de coordination (NC), correspondant de façon générale à l'intégrale de $N_{ab}(r)$ sur un intervalle $[r_1; r_2]$ de $N_{ab}(r)$. Dans la suite, nous nous limitons au *NC* correspondant à la première sphère de coordination, où $r_1 = 0$ et $r_2 = r_{min_1}$, minimum de g_{ab} après le premier pic :

$$NC_{ab} = \int_0^{r_{min_1}} N_{ab}(r)\,dr \tag{3}$$

Toutes ces quantités sont moyennées pour l'ensemble des paires *ab* considérées et sur un nombre de configurations suffisantes pour obtenir un rapport signal sur bruit satisfaisant. Pour nos simulations DM-DFT, étant donné la petite taille des systèmes, les fonctions de distribution radiales sont moyennées sur l'ensemble des configurations. Les fonctions de distribution radiales sont utilisées pour les paires métal-O_{OH2+w} (4.4.1) et pour les paires H-O impliquées dans une liaison hydrogène O-H···O (4.5).

3.3.2.2. Densité d'états vibrationnelle

La région spectrale la plus susceptible d'être influencée par le terme angulaire M-O-H est celle correspondant à la libration des groupes hydroxyles, à $\bar{\nu}$ < 1500 cm^{-1}. Comme nous le verrons dans la partie 4.5 le terme angulaire a une influence sur les liaisons hydrogène, la région d'élongation O-H du spectre ($\bar{\nu}$ > 3000 cm^{-1}) est donc nécessairement influencée par le terme angulaire et donc sera examinée. La densité d'états vibrationnelle est définie ici comme le carré du module de la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation de la vitesse fenêtrée :

$$P(\nu) = \int [(f'(t)\cos(\omega t))^2 + (f'(t)\sin(\omega t))^2]\, dt \tag{4}$$

$$\text{avec } f'(t) = f(t)\sqrt{1 - \frac{t}{t_{fenêtre}}} \tag{5}$$

$$\text{et } f(t) = \langle \dot{\boldsymbol{r}}(\tau) \cdot \dot{\boldsymbol{r}}(t+\tau) \rangle_\tau \tag{6}$$

On se limitera aux spectres des atomes d'hydrogène, qui contiennent l'essentiel de l'information vibrationnelle pour les modes d'élongation et de libration des groupes hydroxyles en raison de leur faible masse par rapport aux atomes d'oxygène. La fonction d'autocorrélation de la vitesse est bornée à $t_{fenêtre}$ = 1,0 ps, où la fonction d'autocorrélation des vitesses des atomes d'hydrogène est très proche de 0. Le fenêtrage dans (5) permet d'assurer que $f'(t)$ vaut exactement 0 en $t = t_{fenêtre}$, ce qui permet de limiter le bruit des spectres.

4. Analyse structurale

4. ANALYSE STRUCTURALE.....89

4.1. PARAMETRES DE MAILLE.....90

4.1.1. Brucite.....90

4.1.2. Gibbsite.....91

4.2. DFT : TRANSFERT DE PROTON ET PRISE EN COMPTE DANS L'ANALYSE.....95

4.3. ANGLE METAL-O-H ET ORIENTATION DES GROUPES HYDROXYLES.....97

4.3.1. Brucite.....97

4.3.2. Gibbsite.....101

4.4. GROUPES OH_2 DES BORDURES.....107

4.4.1. Coordination métal-OH_2.....107

4.4.2. Angle H-O-H.....110

4.4.3. Orientation des groupes OH_2.....111

4.5. LIAISONS HYDROGENE DES GROUPES HYDROXYLES.....113

4.5.1. Brucite.....116

4.5.2. Gibbsite.....120

4.1. Paramètres de maille

Pour les calculs DFT les paramètres de maille sont tirés d'une optimisation de géométrie avec maille flexible, pour les calculs classiques les paramètres de maille sont les valeurs moyennes tirées de simulations dans l'ensemble *NPT* (300 K, 1 bar). Les différences par rapport à l'expérience et à la DFT sont basées sur les vecteurs de maille :

$$\text{Diff. (\%)} = \frac{\sum_{i=1}^{i=3}\left\|\vec{u}_i - \vec{u}_{iexp}\right\|}{\sum_{i=1}^{i=3}\left\|\vec{u}_{iexp}\right\|} \text{ avec } a{=}\|\vec{u}_1\|,\ b{=}\|\vec{u}_2\|,\ c{=}\|\vec{u}_3\| \qquad (47)$$

4.1.1. Brucite

Zeitler et al.[30] ont observé que le terme angulaire n'affectait pas les paramètres de maille. D'après nos simulations *NPT* en effet, le terme Mg-O-H ne diminue pas l'erreur sur les paramètres de

maille de la brucite par rapport à l'expérience : avec CLAYFF-orig, CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 110°$, CLAYFF-MOH-120° on obtient une erreur de 2,35-2,39 % par rapport à l'expérience, alors que CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 100°$ mène à une erreur de 4,00% (Tableau 10).

4.1.2. Gibbsite

Les valeurs respectives de *a*, *b* et *c* ne sont pas significativement influencées par la paramétrisation, cependant la valeur de θ_0 influence largement l'angle β. CLAYFF-orig surestime β de 5,9° avec $\beta = 100,6°$ au lieu de la valeur expérimentale $\beta = 94,5°$ (Tableau 10). Lorsque le terme M-O-H est appliqué, l'angle β est de 93,8°, 91,5° et 97,9° en fixant θ_0 à 116°, $\theta_0 = 110°$ et $\theta_0 = 100°$, respectivement. L'erreur par rapport à l'expérience diminue de 5,42% (CLAYFF-orig) à 3,66 % ($\theta_0 = 100°$), 3,29 % ($\theta_0 = 110°$) et 1,73 % ($\theta_0 = 116°$).

(a) Brucite						
	Exp.[115]	DFT	C-orig	C-MOH θ_0 = 120°	C-MOH θ_0 = 110°	C-MOH θ_0 = 100°
Supercellule	-	2×4×3[1]		4×7×5[1]		
a	3,15	3,20	3,27	3,27	3,27	3,33
c	4,77	4,62	4,74	4,74	4,74	4,69
V	41,00	40,90	43,78	43,80	43,76	45,07
Diff. exp. (%)	-	2,26	2,39	2,37	2,35	4,00
Diff. DFT (%)	-	-	2,37	2,39	2,36	3,11
(b) Gibbsite						
	Exp.[116]	DFT	C-orig	C-MOH θ_0 = 116°	C-MOH θ_0 = 110°	C-MOH θ_0 = 100°
Supercellule	-	2×4×2		3×5×3		
a	8,68	8,66	8,87	8,84	8,83	8,85
b	5,08	5,05	5,13	5,16	5,17	5,19
c	9,74	9,56	9,81	9,84	9,83	9,79
β	94,5	94,1	100,6	93,8	91,5	97,9
V	428,0	417,2	439,0	447,9	448,6	445,4
Interfoliaire	4,85	4,77	4,82	4,91	4,91	4,85
Diff. exp. (%)	-	1,02	5,42	1,73	3,29	3,66
Diff. DFT (%)	-	-	6,10	2,45	3,46	4,38

Tableau 10. Paramètres de maille de la gibbsite (a) et de la brucite (b) remis à l'échelle de la maille unitaire pour la DFT, CLAYFF-orig (C-orig) et CLAYFF-MOH (C-MOH)

Les longueurs sont en Å, les angles en degrés et les volumes en Å^3. [1] Supercellule obtenue par réplication d'une maille orthorhombique elle-même construite à partir de la maille trigonale originale suivant $\boldsymbol{a}^* = \boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{b}^* = \boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$. Pour les résultats théoriques, l'incertitude statistique est inférieure à la précision décimale donnée (longueurs : 0,01 Å, angles : 0,1°).

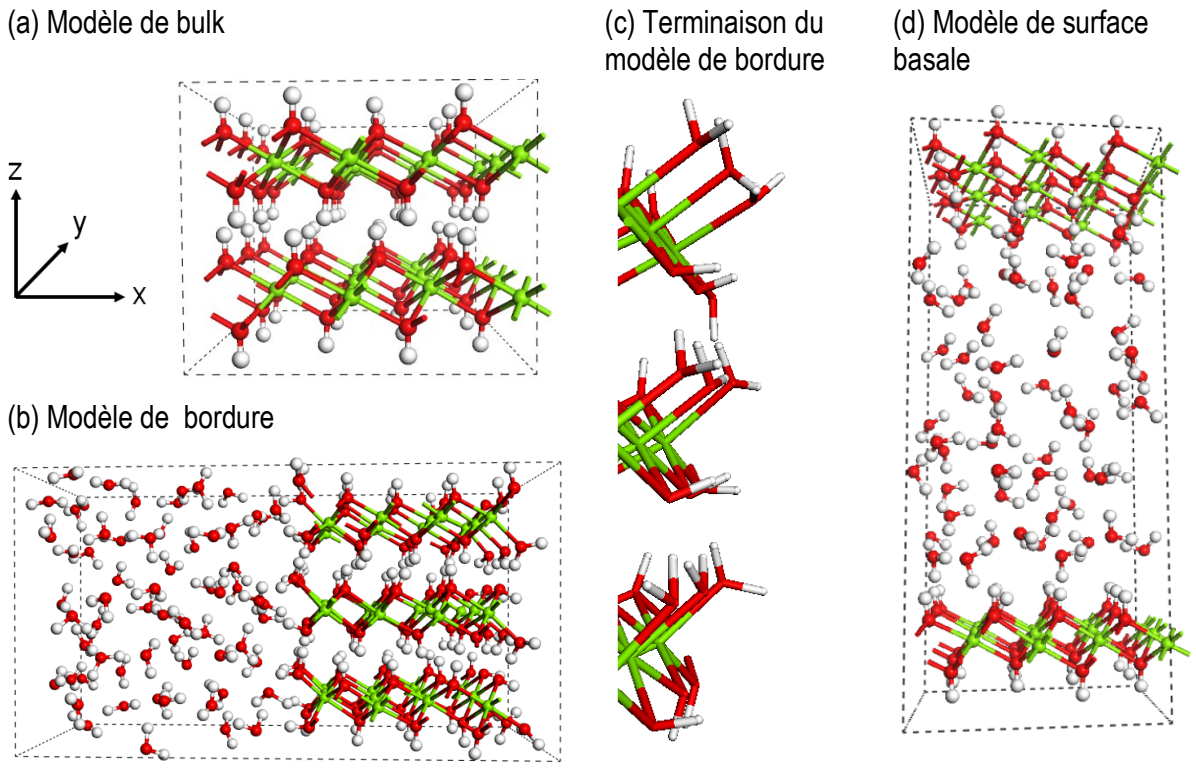


Figure 7. Brucite : petits modèles

(a) Modèle de *bulk* par optimisation de géométrie DFT. (b) à (d) Clichés tirés des simulations DM-DFT ; les modèles sont orientés suivant le repère montré en (a). (c) Les molécules d'eau de la phase liquide ne sont pas représentées pour plus de clarté.

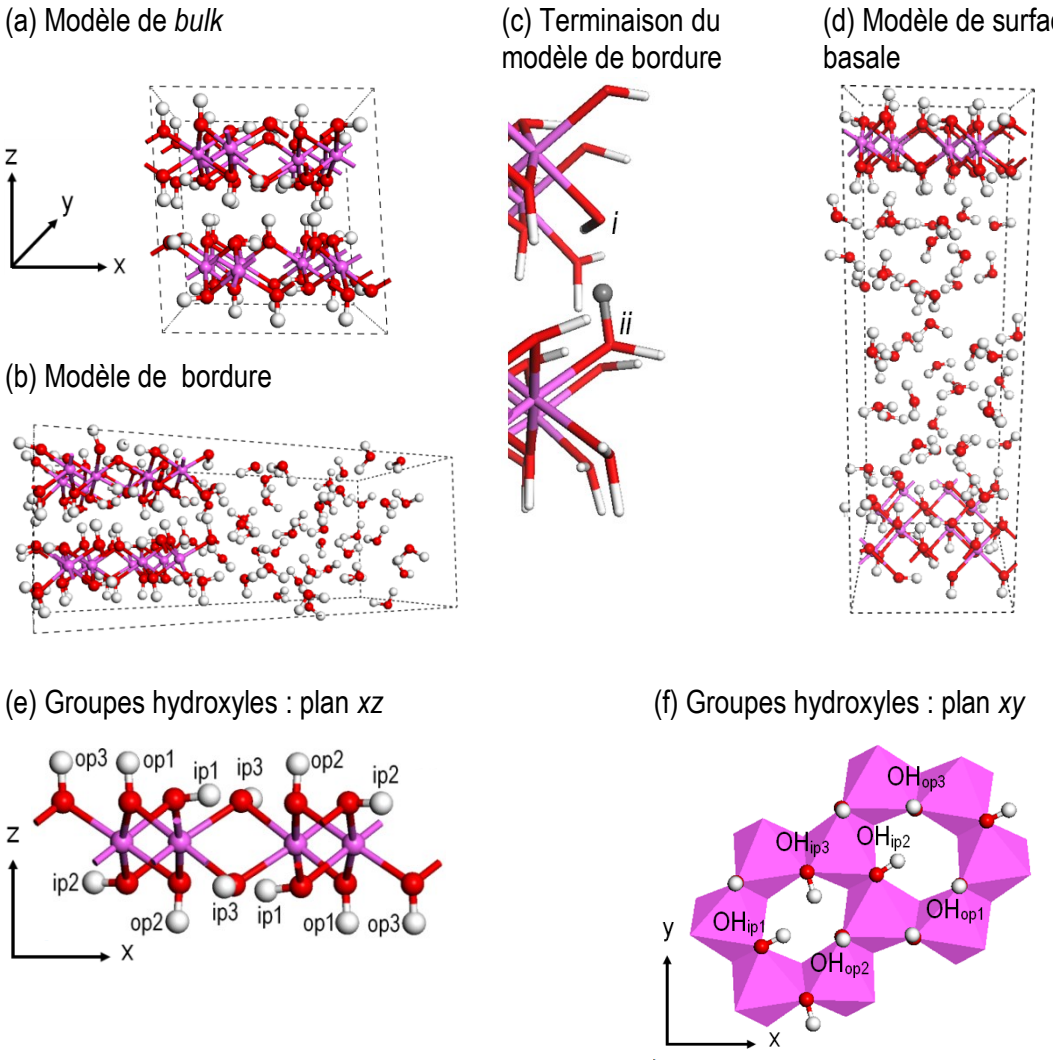


Figure 8. Gibbsite : petits modèles et types des groupes hydroxyles

(a) Modèle de *bulk* par optimisation DFT. (b) à (d) Clichés tirés des simulations DM-DFT ; les modèles sont orientés suivant le repère montré en (a). (c) Les molécules d'eau de la phase liquide ne sont pas représentées pour plus de clarté; le proton montré en gris est lié à l'oxygène n° *i* à $t = t_0$ et est transféré sur l'oxygène *ii* pendant la simulation. (e) et (f) Les six types de groupes hydroxyles orientés dans le plan basal (OH_{ip}, ip : *« in-plane »*) et hors du plan basal (OH_{op}, op : *« out-of-plane »*) ; structures obtenues par optimisations de géométrie DFT.

4.2. DFT : transfert de proton et prise en compte dans l'analyse

Alors qu'aucun échange de proton n'est observé entre les groupes OH de surface et l'eau physisorbée, de multiples transferts de proton ont lieu à la surface de bordure de la gibbsite et de la brucite entre des groupes OH_2 et des groupes OH appartenant à des feuillets voisins au cours des simulations DFT.

De tels événements n'ont pas été reportés par la précédente étude de DM-DFT sur la surface de bordure de gibbsite de Liu et al.[105] probablement parce que la répartition des protons entre différents sites de bordure, différente de la nôtre, ne favorisait pas le transfert de proton. Le transfert de proton est direct, ce n'est pas un mécanisme concerté avec un transfert intermédiaire vers les molécules d'eau de la phase aqueuse, mais il est facilité par les interactions avec celles-ci puisqu'il n'a pas été observé dans nos simulations-tests avec des surfaces de bordures sèches. Ces événements doivent être pris en compte pour la comparaison avec les simulations DM-C avec le champ de force CLAYFF, qui n'est pas un champ de force réactif et ne peut donc pas modéliser la rupture de la liaison O-H. La grande majorité de ces événements sont de très courts sauts, typiquement à l'échelle de temps de l'élongation O-H, de l'un des protons d'un groupe OH_2 sur l'oxygène d'un groupe OH voisin, suivi d'un saut où le proton revient s'attacher sur l'oxygène du groupe OH_2.

Pour la bordure de la gibbsite—le temps de simulation total est de 100 ps—une dizaine de ces sauts sont « réussis », en ce que le proton reste sur l'oxygène voisin durant plus d'1 ps, alors que toutes les tentatives de saut sont infructueuses pour la bordure de la brucite. Les sauts de proton sur la surface de gibbsite sont illustrés par l'évolution temporelle de la distance entre les protons et les deux plus proches oxygènes dans la Figure 9. Un cliché tiré de la simulation DM-DFT de la bordure de gibbsite en Figure 8c montre la terminaison de la bordure après un transfert de proton. Pour calculer les propriétés structurales tirées de la DM, pour chaque configuration appartenant à la trajectoire les groupes OH et OH_2 sont identifiés en fonction d'un seuil de distance O-H de 1,2 Å, valeur déterminée à partir du graphe en Figure 9.

.

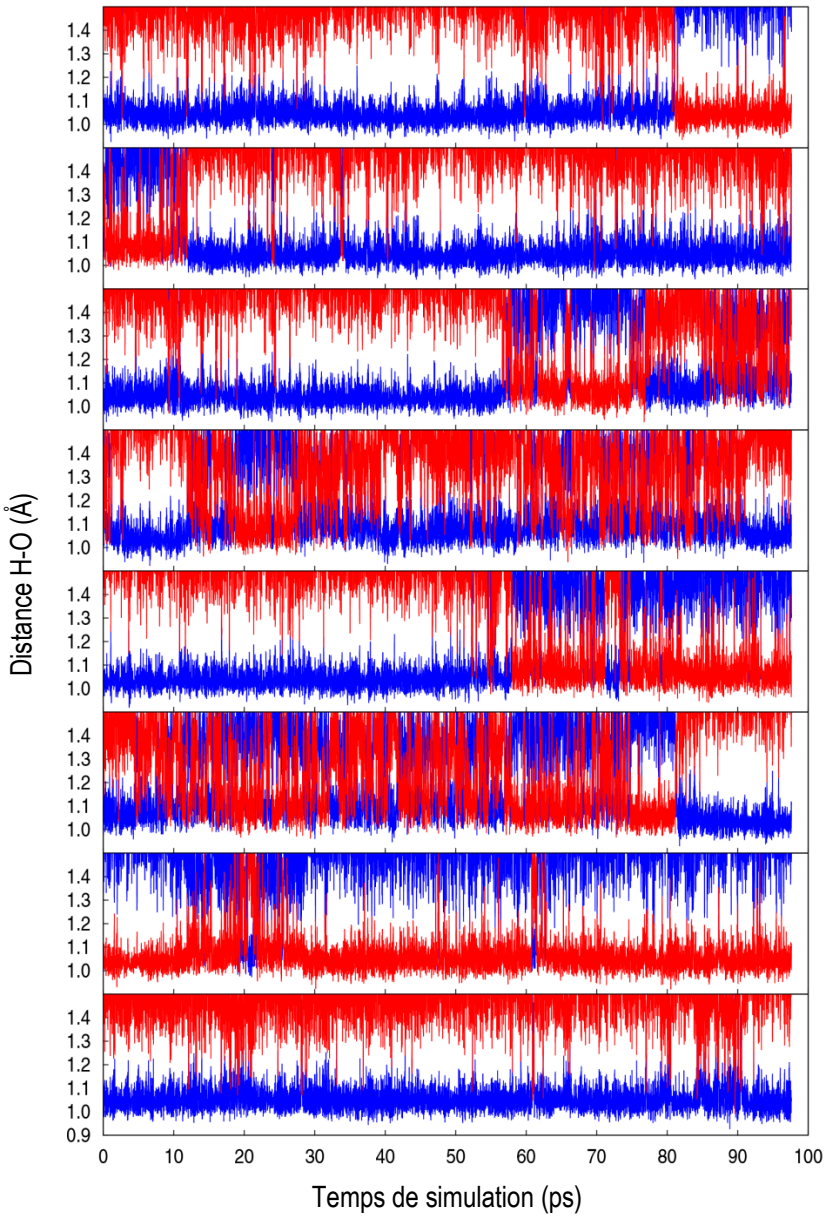


Figure 9. Bordure de la gibbsite, DM-DFT : évolution de la distance (Å) entre un atome d'hydrogène et les deux plus proches atomes d'oxygène en fonction du temps (ps), pour une sélection de huit atomes d'hydrogène

Ces deux atomes d'oxygène appartiennent à différents feuillets et sont aussi liés de façon permanente à un autre atome d'hydrogène. Dans chacun des graphes, chaque atome d'oxygène est associé à une couleur unique.

4.3. Angle métal-O-H et orientation des groupes hydroxyles

Les distributions des angles ∠M-O-H sont les propriétés les plus immédiates pour analyser l'influence du terme angulaire MOH. CLAYFF-orig surestime largement, typiquement par un facteur 2, l'écart-type des angles ∠M-O-H par rapport aux résultats DFT. D'une manière générale, l'introduction du terme angulaire MOH améliore systématiquement la performance de CLAYFF en réduisant les largeurs de ces distributions angulaires. Par conséquent, les largeurs à mi-hauteur (*LMH*) issues de la DM-C avec CLAYFF-MOH ne diffèrent pas de plus de 3,0° des *LMH* issues de la DM-DFT.

Des graphes 3D illustrent la probabilité—représentée par un nuancier de couleurs—de trouver deux des trois composants du vecteur O-H. Pour décrire l'orientation des groupes de surface, ce type de graphe est plus explicite que les traditionnels profils de densité atomique qui par définition réduisent une information 3D à un graphe 1D. Pour le *bulk* et les surfaces basales, les composants *x* et *y* des vecteurs sont choisis, *x* et *y* définissant le plan basal. En ce qui concerne les surfaces de bordure de la gibbsite et de la brucite, le plan le plus significatif pour l'analyse de la distribution du vecteur O-H est le plan *xz*, avec *x* la direction perpendiculaire an plan de la bordure et *z* la direction perpendiculaire au plan basal. En raison de la similarité entre les distributions obtenues par CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 100°$, $\theta_0 = 110°$, $\theta_0 = 116°$ et $\theta_0 = 120°$ en ce qui concerne la distribution du vecteur O-H, les distributions issues de CLAYFF-MOH dans les figures suivantes sont obtenues avec $\theta_0 = 110°$. Comme pour les distributions de l'angle ∠M-O-H, les distributions du vecteur O-H sont plus resserrées, ce qui amène à un meilleur accord avec les résultats DFT.

4.3.1. Brucite

4.3.1.1. *Bulk* et surface basale

Il a été montré par diffraction des neutrons[134—136] et confirmé par des calculs DFT statiques[140] que sous une haute pression les groupes hydroxyles de la brucite ne sont pas localisés exactement

selon l'axe [001], et que la déviation de l'orientation des groupes hydroxyles par rapport à cet axe augmente avec la pression. Les expériences n'ont pas clairement montré si cette déviation se produisait à pression atmosphérique, mais des simulations DFT[141] ont déjà prédit qu'à $T = 300$ K et $P = 1$ bar l'orientation la plus probable des groupes OH de la brucite est exactement selon l'axe [001] (ici z), soit à r=0, r étant égal à la norme de la projection du vecteur O-H dans le plan xy:

$$r^2 = OH_x{}^2 + OH_y{}^2 \tag{48}$$

avec OH_x et OH_y les composants du vecteur O-H selon x et selon y, respectivement.

Nos résultats DM-DFT confirment cette orientation préférentielle des groupes hydroxyles du *bulk* (Figure 10b1). La distribution atteint également son point maximal à $r = 0$ pour les groupes OH de la surface basale, mais elle est plus étalée (Figure 10d1). Par conséquent l'écart-type de ∠Mg-O-H augmente de 9,6° pour le *bulk* à 13,9° pour la surface basale hydratée, comme illustré par l'élargissement des distributions (Figure 10, a et c). L'hydratation seule explique cet élargissement, puisque la largeur de la distribution ∠Mg-O-H de la surface basale est identique à celle du *bulk*[30].

Contrairement à la DM-DFT la distribution orientationnelle des groupes hydroxyles du *bulk* issue des simulations DM-C avec CLAYFF-orig prédit de façon incorrecte trois orientations préférentielles à l'écart de l'axe z (Figure 10b2). Cela explique le fait que $\angle\text{Mg-O-H}^{max}$ soit seulement de 109,4°, valeur inférieure à la valeur DFT de 118,3° (Figure 10a). Pour la surface basale, $\angle\text{Mg-O-H}^{max}$ est de 115,8° avec CLAYFF-orig, plus proche de la valeur DFT qui est de 119,0° (Figure 10c). Ceci est cohérent avec la distribution orientationnelle des groupes OH dans le *bulk*, dont le maximum coïncide avec l'axe z (Figure 10b2), même si elle n'est pas isotrope dans le plan xy comme pour la distribution DFT.

En ce qui concerne les groupes hydroxyles du *bulk*, l'ajout du terme angulaire Mg-O-H permet d'obtenir une orientation préférentielle du vecteur O-H le long de l'axe z, comme pour la DFT même si la distribution est moins étalée (Figure 10b3).

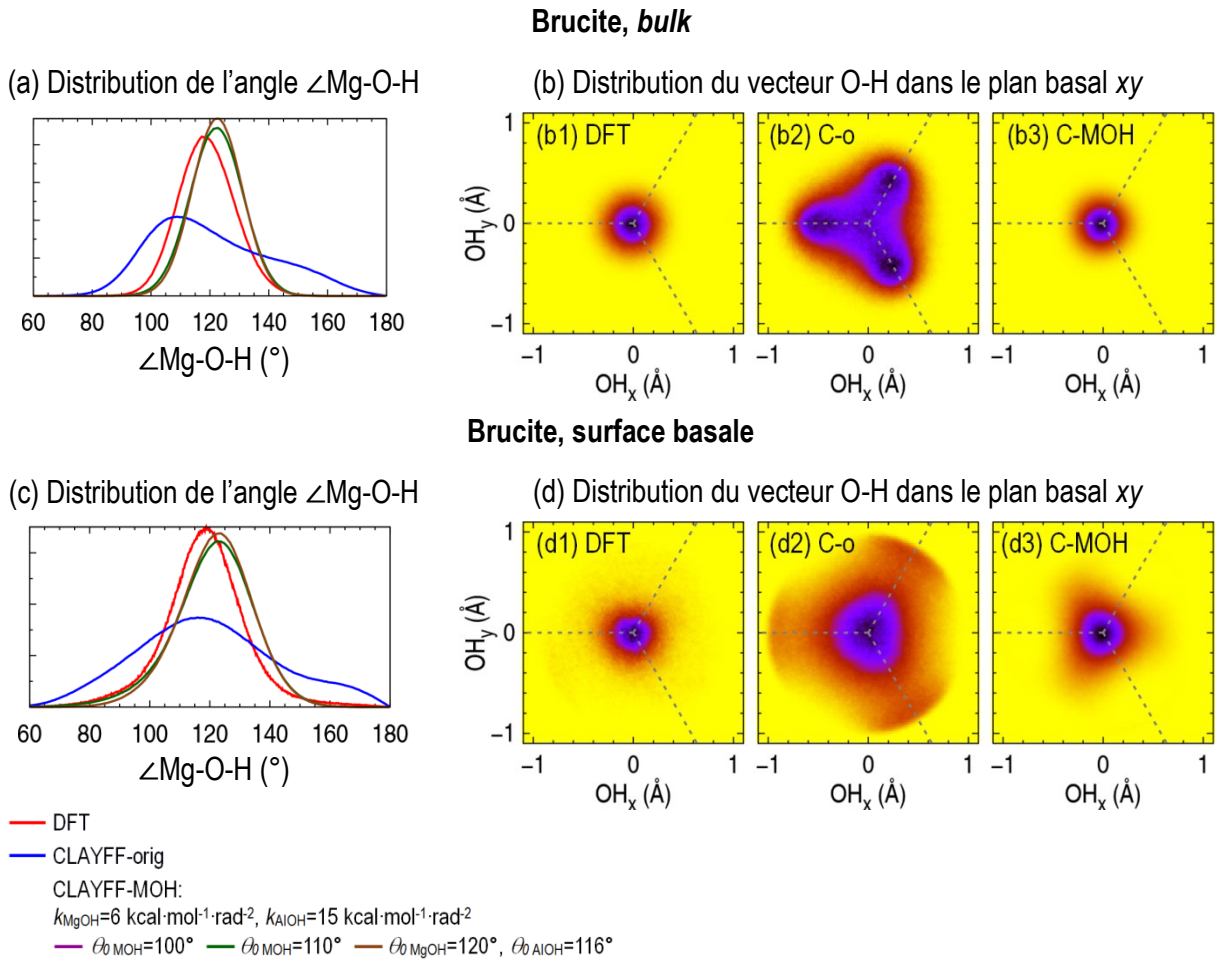


Figure 10. Groupes OH du *bulk* et de la surface basale de la brucite : distribution de l'angle ∠Mg-O-H et distribution du vecteur O-H dans le plan basal *xy*

Les distributions sont normalisées par rapport au nombre (a), (c) d'angles ∠Mg-O-H et (b), (d) de groupes OH.

(b) et (d) "C-o" : CLAYFF-orig ; "C-MOH" : CLAYFF-MOH avec $\theta_{0\ MgOH} = 110°$ et $k_{MgOH} = 6$ kcal·mol^{-1}·rad^{-2}. Les couleurs de la plus faible à la plus forte intensité sont : jaune, rouge, bleu et noir. Les lignes pointillées sont les directions des projections des axes O-Mg sur le plan *xy*. La comparaison avec la Figure 7 aide à la visualisation.

4.3.1.2. Bordure

La surface de bordure de la brucite dans cette thèse diffère de celle modélisée par Zeitler et al.[30]. En effet notre modèle comporte des groupes OH_2—Mg de bordure hexacoordinés—alors que leur modèle n'en comporte pas—Mg de bordure pentacoordinés—, sachant que la première terminaison est la plus probable (Tableau 8).

Cela se traduit par une forte différence au niveau de la distribution ∠Mg-O-H obtenue par la DFT, avec pour la terminaison $Mg(OH)(OH_2)$ un $\angle Mg\text{-}O\text{-}H^{max}$ à 106,3° (Figure 11a), 20° plus faible que pour la terminaison $Mg(OH)$[30]. Pour CLAYFF-orig $\angle Mg\text{-}O\text{-}H^{max}$ est à 106,3° comme pour la DFT. Concernant CLAYFF-MOH le meilleur accord avec la distribution issue de la DFT est obtenu avec $\theta_0 = 110°$, puisque $\angle Mg\text{-}O\text{-}H^{max}$ est de 106,9° alors qu'avec $\theta_0 = 120°$ il est de 124,1° et avec $\theta_0 = 100°$ il est de 101,5°. Les largeurs à mi-hauteur (*LMH*) des distributions obtenues par CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 100°$ (22,2°) et avec $\theta_0 = 110°$ (23,7°) sont proches de la valeur DFT (21,3°). La distribution du vecteur O-H dans le plan *xz* résultant des calculs DFT (Figure 11b1) a un maximum pratiquement le long de l'axe *x*, au niveau de la région notée be_I qui représente 81 % de l'intensité totale. La région be_I est aussi présente dans les distributions obtenues par DM-C où elle représente 37% pour CLAYFF-orig (Figure 11b2). Avec le terme Mg-O-H elle représente 56% (Figure 11b3), de plus les régions be_I et be_{II} sont bien distinctes comme la distribution DFT et contrairement à la distribution CLAYFF-orig.

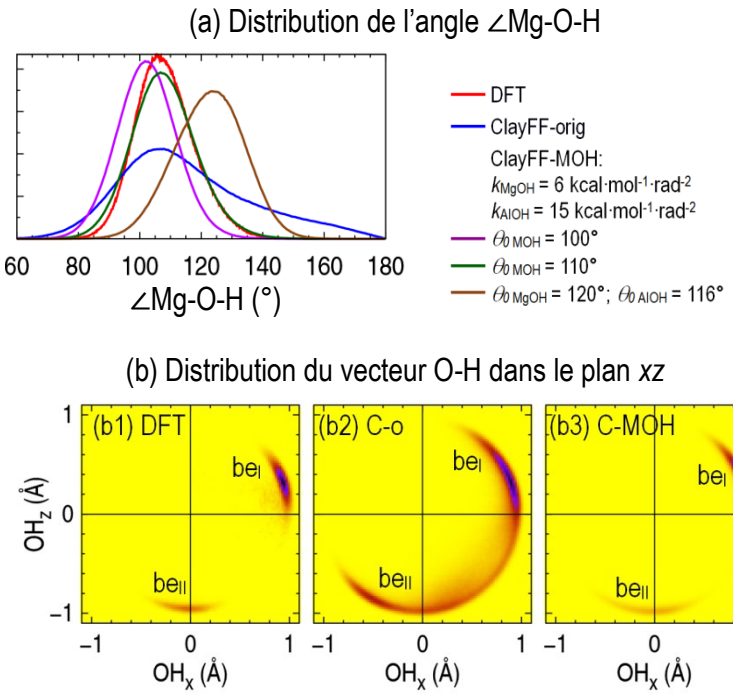


Figure 11. Groupes OH de la bordure de la brucite : distribution de l'angle ∠Mg-O-H et distribution des vecteurs O-H

Les distributions sont normalisées par rapport au nombre (a) d'angles ∠Mg-O-H et (b) de groupes OH.

(b) "C-o" : CLAYFF-orig ; "C-MOH" : CLAYFF-MOH avec $\theta_{0\,MgOH}$ = 110° et k_{MgOH} = 6 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}. Les couleurs de la plus faible à la plus forte intensité sont : jaune, rouge, bleu et noir. Les régions de forte intensité notées "be$_X$" sont traitées dans le texte. La comparaison avec la Figure 7 aide à la visualisation.

4.3.2. Gibbsite

4.3.2.1. *Bulk*

Comme montré expérimentalement[122], les groupes hydroxyles adoptent deux orientations dans le *bulk* par rapport au plan basal *xy* : les groupes hydroxyles orientés majoritairement dans le plan *xy* sont notés ici OH_{ip} et les groupes le long de la direction *z* sont notés OH_{op} (Figure 8). Dans le plan *xy* les groupes OH_{ip} ont eux-mêmes deux orientations préférentielles, comme illustré par les deux régions de forte intensité gb_I et gb_{II} dans la Figure 12a1. La région gb_I correspond aux groupes OH_{ip1} et OH_{ip2} et la région gb_{II} correspond aux groupes OH_{ip3} (groupes définis dans la Figure 8), ce qui est confirmé par le ratio entre les deux intensités qui est exactement 2:1. CLAYFF-orig et CLAYFF-MOH avec θ_0 = 110° localisent correctement les maxima des régions

gb_I et gb_{II} (Figure 12b2, b3) et leurs intensités relatives, ce qui indique que les différents groupes OH_{ip} maintiennent leur orientation respective durant la simulation DFT-C. CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 110°$ réduit l'étendue des régions gb_I et gb_{II} (Figure 12b3) qui devient très similaire à celle obtenue par la DFT. En ce qui concerne les groupes OH_{op}, leur axe est légèrement dévié par rapport à l'axe *z* avec CLAYFF-orig (gb_{III} dans la Figure 12c2), mais cela est corrigé par CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 110°$ (Figure 12c3). Comme montré dans la Figure 12a, la DFT prédit que la distribution de ∠Al-O-H_{op} est plus étroite (*LMH* = 15,1°) que la distribution de ∠Al-O-H_{ip} (*LMH* = 20,0°). Ceci pourrait être expliqué par la topologie du réseau local de liaisons hydrogène (LH). En effet, les groupes OH_{op} donnent des LH aux atomes O des groupes OH du feuillet voisin (LH inter-feuillets) qui sont beaucoup plus fortes que les LH données par les groupes OH_{ip} aux groupes OH_{op} au sein du même feuillet (LH intra-feuillet). Ceci explique aussi la cohésion des feuillets de gibbsite entre eux.[122,123,142] Les distributions angulaires CLAYFF-MOH ont une *LMH* proche de celle obtenue par la DFT, avec 19,3-19,4° pour les groupes OH_{ip} et 13,8-14,1° pour les groupes OH_{op}. Les maxima obtenus par CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 110°$ et CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 116°$ sont différents : les maxima des distributions ∠Al-O-H_{ip} sont respectivement distants de 3,2° et de 6,0° des distributions DFT, et les maxima des distributions ∠Al-O-H_{op} sont respectivement éloignés de 0,5° et de 2,3° des distributions DFT (Figure 12a).

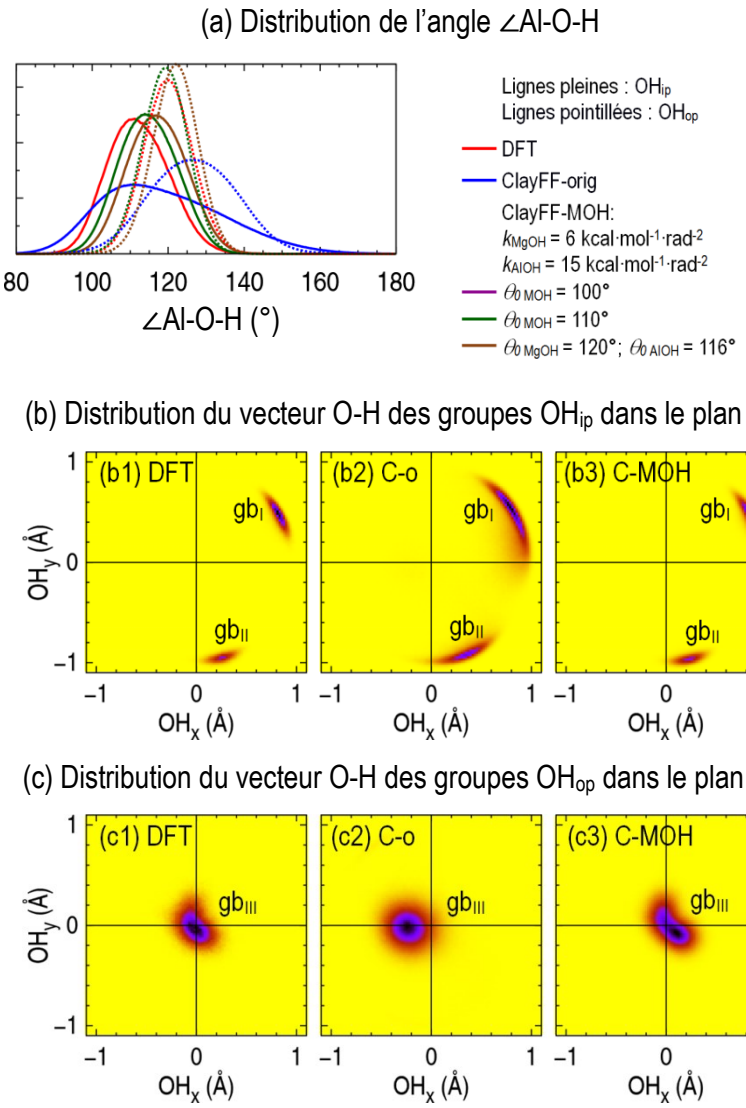


Figure 12. Groupes OH du *bulk* de la gibbsite : distribution de l'angle ∠Al-O-H et distribution des vecteurs O-H

Les groupes OH_{ip} et OH_{op} sont définis dans la Figure 8. Les distributions sont normalisées par rapport au nombre (a) d'angles ∠Al-O-H et (b), (c) de groupes OH.

(b) et (c) "C-o" : CLAYFF-orig ; "C-MOH" : CLAYFF-MOH avec $\theta_{0\ MgOH} = 110°$ et $k_{MgOH} = 15$ kcal·mol^{-1}·rad^{-2}. Les couleurs de la plus faible à la plus forte intensité sont : jaune, rouge, bleu et noir. Les régions de forte intensité notées "gb_X" sont traitées dans le texte. La comparaison avec la Figure 8 aide à la visualisation.

4.3.2.2. Surface basale

Dans la suite un groupe OH de la surface basale est considéré « dans le plan » si $r > 0{,}8$ Å, r étant défini dans l'équation (8) ; pour une longueur de liaison O-H de 1.0 Å, cette valeur de r correspond à un angle avec le plan basal de 37°. D'après les calculs DFT, les orientations des groupes OH de la surface basale sont largement préservées par rapport au *bulk*, avec la plupart des groupes OH_{ip} dans le plan *xy* et la plupart des groupes OH_{op} hors du plan *xy*, le long de l'axe *z* (Figure 13b1, c1). Cependant, la probabilité de l'orientation dans le plan est de 84%, ce qui signifie qu'une faible fraction des groupes OH initialement (avant la thermalisation) dans le plan basculent à une orientation hors du plan (la région près de $r = 0$ est à peine visible dans Figure 13b1). Ceci est cohérent avec le ratio des intensités des régions gb_I et gb_{II} égal à 1,75:1 au lieu de 2:1 dans le *bulk*, ce qui signifie que la réorientation des groupes hydroxyles vient nécessairement des groupes OH_{ip1} et OH_{ip2}. De plus, une fraction des groupes OH_{ip}, originalement dans le plan comme leur nom l'indique, basculent vers une orientation hors du plan. En effet, dans la Figure 13d1 la région gb_I représente à peu près 5% de l'intensité totale. Les distributions angulaires ∠Al-O-H_{ip} et ∠Al-O-H_{op} sont beaucoup plus proches l'une de l'autre (Figure 13a). Par DM-DFT, ∠Al-O-H_{ip}^{max} est de 113,9°, angle supérieur à la valeur du *bulk*, et ∠Al-O-H_{op}^{max} est de 116,9°, angle inférieur à la valeur du *bulk*, alors que les *LMH* sont respectivement de 22,0° et 21,0°, plus grandes que les valeurs du *bulk*. Les différences CLAYFF/DFT les plus petites en ce qui concerne les angles ∠Al-O-H de la surface basale sont obtenues par CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 110°$, où ∠Al-O-H_{ip}^{max} est à +2,2° de la valeur DFT correspondante et ∠Al-O-H_{op}^{max} est seulement à +1,5° du résultat DFT (Figure 13a).

De manière similaire aux comparaisons faites pour le *bulk*, les distributions de CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 116°$ sont décalées vers les grands angles (120° et 122°) et les *LMH* sont similaires. Pour CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 100°$, les distributions des deux types de groupes OH coïncident pratiquement, sont plus étroites (*LMH* = 16,9°) et la position de leurs maxima (111,0°) est à plus petit angle que pour les résultats DFT. En ce qui concerne l'orientation O-H, moins de groupes OH_{ip} sont dans le plan qu'avec les résultats DFT. En effet, avec CLAYFF-orig la région gb_{III} s'étale de $r = 0$ à $r \approx 0{,}8$ Å et la probabilité de l'orientation dans le plan (au-delà de $r = 0{,}8$ Å) est réduite à seulement 40% (Figure 13b2), moins que la moitié de la probabilité DFT. CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 110°$ donne une probabilité de 55% pour l'orientation dans le plan

(Figure 13b3). La distribution DM-C du vecteur O-H_{op} dans le plan *xy* montre deux régions dans le plan gb_{II} et gb_{III} (Figure 13c2, c3) dont l'intensité totale est de 33% avec CLAYFF-orig et de 25% pour CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 110°$, un peu plus proche des résultats DFT.

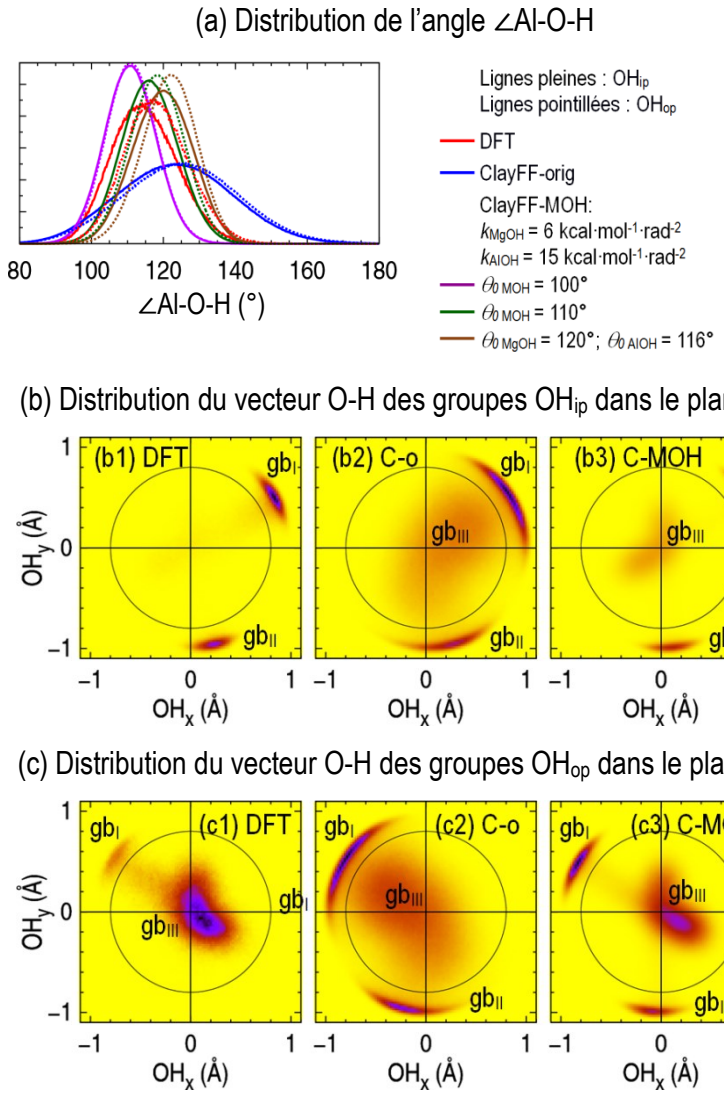


Figure 13. Groupes OH de la surface basale de la gibbsite : distribution de l'angle ∠Al-O-H et distribution des vecteurs O-H

Les groupes OH_{ip} et OH_{op} sont définis dans la Figure 8. Les distributions sont normalisées par rapport au nombre (a) d'angles ∠Al-O-H et (b), (c) de groupes OH.

(b) et (c) "C-o" : CLAYFF-orig ; "C-MOH" : CLAYFF-MOH avec $\theta_{0\ MgOH} = 110°$ et $k_{MgOH} = 15$ kcal·mol^{-1}·rad^{-2}. Les couleurs de la plus faible à la plus forte intensité sont : jaune, rouge, bleu et noir. Les régions de forte intensité notées "gb_X" sont traitées dans le texte. La comparaison avec la Figure 8 aide à la visualisation.

4.3.2.3. Bordure

Toutes les distributions ∠Al-O-H des groupes OH de bordure (Figure 14a) sont plus étroites que sur la surface basale du fait que les groupes OH sont impliqués dans des LH plus fortes, comme cela sera montré par la suite. Avec la DFT, ∠Al-O-H^{max} est de 110,4°, la valeur DM-C la plus proche vaut 108,4° et correspond à $\theta_0 = 100°$, alors qu'avec $\theta_0 = 110°$ et $\theta_0 = 116°$ ils sont à 115,5 et 119,6°, respectivement. Les *LMH* sont similaires avec respectivement 17,5, 15,6, 16,0 et 16,3° pour la DFT, CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 100°$, avec $\theta_0 = 110°$ et avec $\theta_0 = 116°$. Concernant l'orientation des groupes OH de bordure, la région ge_I s'étale de $OH_x \approx 0,3$ à $OH_x = 1,0$ Å, comprenant 74% de l'intensité totale et atteint son maximum près de la direction *x*, avec $OH_x = 0,9$ et $OH_z = 0,3$ (Figure 14b1). L'autre région ge_{II} est légèrement éloignée de l'axe *y*. En utilisant CLAYFF-orig, la distribution a aussi son maximum près de l'axe *x*, mais s'étend sur 180° et également jusqu'à $r \approx 0,4$ Å (Figure 14b2). Les résultats de CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 110°$ une région ge_I beaucoup plus localisée qu'avec CLAYFF-orig, d'intensité 80%, proche de la DFT, avec un maximum à une valeur de OH_z légèrement plus petite que son équivalent DFT (Figure 14b3). L'intensité restante est essentiellement concentrée dans la région ge_{III} le long de l'axe *z*, absente de la distribution DFT (Figure 14b1).

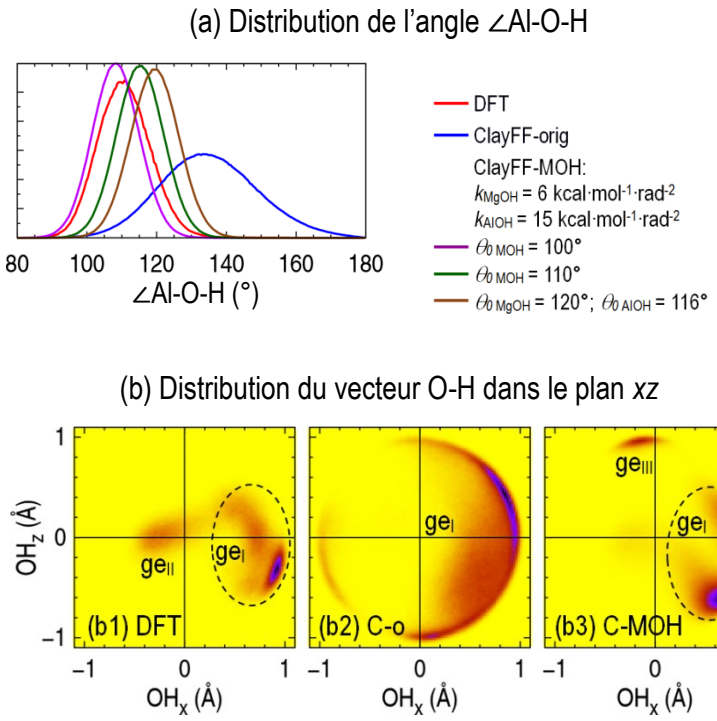


Figure 14. Groupes OH de la bordure de la gibbsite : distribution de l'angle ∠Al-O-H et distribution des vecteurs O-H

Les distributions sont normalisées par rapport au nombre (a) d'angles ∠Al-O-H et (b) de groupes OH.

(b) "C-o" : CLAYFF-orig ; "C-MOH" : CLAYFF-MOH avec $\theta_{0\,MgOH}$ = 110° et k_{MgOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}. Les couleurs de la plus faible à la plus forte intensité sont : jaune, rouge, bleu et noir. Les régions de forte intensité notées "ge$_X$" sont traitées dans le texte. La comparaison avec la Figure 8 aide à la visualisation.

4.4. Groupes OH_2 des bordures

4.4.1. Coordination métal-OH_2

Dans les configurations des simulations DM à $t = 0$ tous les atomes de métal M (Mg ou Al) appartenant à la bordure sont coordonnés à deux groupes de surface : un groupe OH et un groupe OH_2 (Figure 8c). Aussi bien pendant les simulations DM-DFT que pendant les simulations DM-C, tous les groupes OH restent attachés aux atomes M pendant les simulations entières (au moins 40 ps).

D'après la DFT, la désorption des groupes OH_2 est peu probable (Tableau 8). Dans la figure 12, le premier pic de la fonction de distribution radiale (FDR) M-O_{OH2+w} correspond aux groupes OH_2 liés à l'atome M et le second pic correspond à la somme des groupes OH_2 attachés à l'atome M voisin et des molécules d'eau libres (w). Pendant les simulations DM-DFT, tous les groupes OH_2 originaux restent connectés aux atomes M, puisque les nombres de coordination M-OH_2 à l'équilibre sont de 1,0 (Figure 15). Pendant les simulations DM-C avec CLAYFF-orig, seulement une partie des atomes M sont coordonnés aux groupes OH_2, comme indiqué par les nombres de coordination Mg-O_{OH2} et Al-O_{OH2}, respectivement de 0,74 et de 0,38. Dans des simulations récentes de bordures de montmorillonite en utilisant CLAYFF-orig, Newton et al.[143] ont reporté un nombre de coordination Mg-O_{OH2} de 0,72 et un nombre de coordination Al-O_{OH2} de 0,25 ou 0,81 selon la nature du site de bordure. Le nombre de coordination Mg-OH_2 à la bordure de la brucite est respectivement 0,43, 0,93 et 0,98 pour CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 120°$, 110° et 100° (Figure 15a). Le nombre de coordination Al-OH_2 à la bordure de la gibbsite est respectivement de 0,95, 0,96 et 0,98 pour CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 120°$, 110° et 100° (Figure 15a), donc la simple activation du terme angulaire Al-O-H améliore considérablement, de 0,6 unités, la coordination Al-OH_2, qui est peu sensible à la valeur de θ_0. Enfin, même si ici la désorption des groupes OH_2 est largement limitée, elle pourrait se produire de façon non négligeable pour les bordures d'autres minéraux, ce qui exclut l'utilisation d'un terme métal-O-H pour les groupes OH_2.

Comme attendu, le terme angulaire ne modifie pas significativement la position du maximum du premier pic M-O_{OH2}, contrôlé par les paramètres non liants de CLAYFF. Pour la bordure de brucite il est localisé respectivement à 2,13 et 2,29-2,31 Å pour la DFT et CLAYFF avec ou sans terme angulaire MOH, alors que pour la bordure de la gibbsite il est localisé respectivement à 1,97 et 2,01-2,03 Å pour la différence entre la DFT et CLAYFF.

Dans la suite, la distinction entre les groupes OH_2 et les molécules d'eau à chaque pas de la dynamique est basée sur la distance M-O_{OH2+w} minimale : si elle est inférieure à 3,0 Å, l'espèce est considérée comme un groupe OH_2, sinon elle est considérée comme une molécule d'eau libre.

Pour les bordures de la gibbsite et de la brucite et pour la surface basale de la gibbsite, les performances de CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 100°$ et de CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 110°$ sont comparables en ce qui concerne les angles ∠M-O-H et la coordination M-O_{OH2+w}, et elles sont meilleures que CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 120°$ et CLAYFF-MOH avec $\theta_0 = 116°$. Les résultats

issus de simulations DM-C avec CLAYFF-MOH mentionnés dans la suite du texte de la thèse sont tous basés sur les paramètres k et θ_0 indiqués dans le Tableau 11.

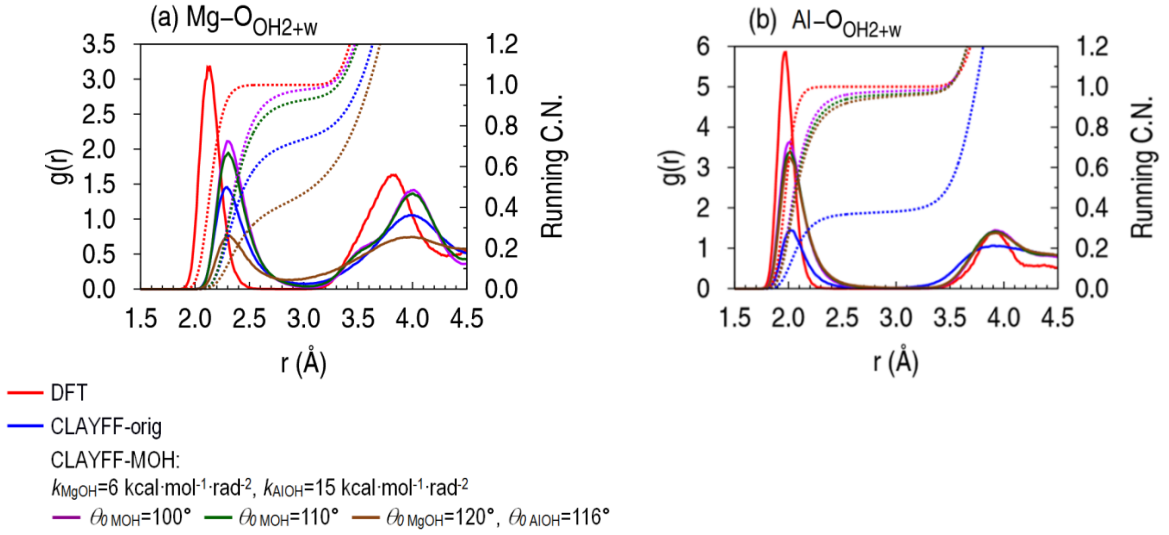


Figure 15. Fonctions de distribution radiales et nombres de coordination cumulés pour les paires M-O$_{OH2+w}$ des bordures de (a) la brucite et de (b) la gibbsite

« OH_2 » et « w » désignent respectivement les groupes OH_2 coordonnés aux atomes de métal (M) et les molécules d'eau libres. Les fonctions de distribution radiales g(r) et les nombres de coordination cumulés (*Running C.N.*) sont représentés par des lignes pleines et par des lignes pointillées, respectivement.

$U_{M-O-H} = k(\theta - \theta_0)^2$			
Angle	k (kcal·mol^{-1}·rad^{-2})	$\theta_{0\ surface}$ (°)	$\theta_{0\ bulk}$ (°)
Mg-O-H	6	110	110
Al-O-H	15	110	116
Si-O-H [1]	15	100	Pas de groupe OH dans le *bulk*

Tableau 11. Paramètres métal-O-H

[1] Paramètres temporaires après analyse des résultats des Annexes 2 et 3.2

4.4.2. Angle H-O-H

Sachant que le modèle SPC flexible n'a pas seulement été utilisé pour modéliser les molécules d'eau (libres) mais aussi les groupes OH_2, nous devons évaluer la pertinence de l'utilisation des paramètres d'angle H-O-H, ainsi les distributions ∠HOH des groupes OH_2 sont déterminées pour les bordures de brucite et de gibbsite (Figure 16). La DFT prédit correctement que l'angle ∠HOH moyen est 105.9°, en accord avec la valeur expérimentale de 106.1°±1.8°.[144] En ce qui concerne les distributions ∠HOH obtenues par DM-C, les valeurs $\angle HOH^{max}$ des groupes OH_2 sont à 0.8-1.3° de celles des molécules d'eau, et les largeurs des distributions sont très proches. En utilisant la DM-DFT, les groupes de bordure de la brucite ont une distribution ∠HOH clairement distincte de celles des molécules d'eau, plus large et asymmétrique indiquant au moins deux populations de groupes OH_2 (Figure 16), et l'angle ∠HOH moyen est de 103.8°, 2.1° plus faible que celui des les molécules d'eau. De façon intéressante, les distributions ∠HOH des groupes OH_2 obtenues par CLAYFF-orig et par CLAYFF-MOH sont distinctes. Alors que la distribution obtenue avec CLAYFF-orig est très similaire à celle des molécules d'eau libres, la distribution CLAYFF-MOH a un $\angle HOH^{max}$ plus faible aboutissant à un angle moyen de 102.6° et une largeur de distribution plus importante, plus proches de ceux obtenus par DM-DFT.

Ces résultats valident l'application du modèle SPC flexible aux groupes OH_2. Cependant, il pourrait être intéressant de tester pour les groupes OH_2 et les molécules d'eau des modèles d'eau avec termes liants anharmoniques, tels que les modèles SPC flexibles de Toukan et al.[145] où seuls les termes O-H sont anharmoniques, ou de Liew et al.[146] ou les termes H-O-H sont également anharmoniques.

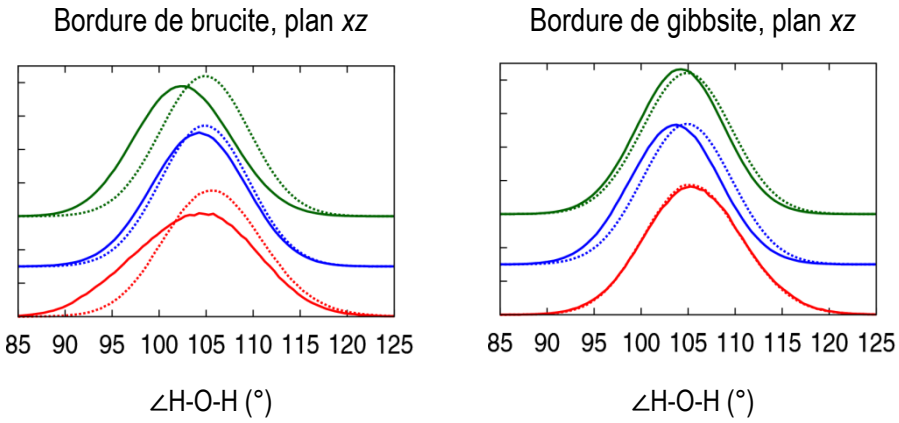


Figure 16. Distributions de l'angle ∠H-O-H pour les groupes OH_2 (lignes pleines) des bordures de la brucite et de la gibbsite.

Les distributions sont normalisées. Les distributions des angles ∠H-O-H de l'eau liquide (lignes pointillées) sont données pour comparaison. Le code couleur est identique à celui de la Figure 15.

4.4.3. Orientation des groupes OH_2

L'orientation des vecteurs O-H des groupes OH_2 des bordures de brucite et de gibbsite est représentée par les graphes de la Figure 17. La visualisation de ces distributions peut être facilitée par la comparaison avec les clichés de la DM-DFT représentant les terminaisons des bordures (Figure 8c).

4.4.3.1. Brucite

La distribution DM-DFT des vecteurs O-H des groupes OH_2 révèle deux orientations principales comprenant 84 % de l'intensité totale : la région be_I (54% de l'intensité) représente les vecteurs O-H dirigés vers $+z$, tandis que la région be_{II} (30%) représente les vecteurs O-H dirigés vers $+x$ (Figure 17a1) et le ratio des intensités entre be_I et be_{II} est 1,8:1. La répartition des orientations O-H entre be_I et be_{II} est la même pour CLAYFF-orig (1,9:1), mais les régions de forte intensité sont plus étendues (Figure 17a2). Avec CLAYFF-MOH, les régions secondaires diminuent en intensité au profit des régions principales parmi lesquelles la région be_I est favorisée avec ratio 4,5:1. (Figure 17a3).

4.4.3.2. Gibbsite

D'après la DFT, les trois principales orientations des vecteurs O-H des groupes OH_2 constituent en tout 68% de l'intensité, et ont entre elles des intensités semblables (Figure 17b1). La région ge_I (25%) correspond aux vecteurs orientés vers —z, la région ge_{II} correspond aux vecteurs orientés vers +x et ge_{III} (21%) représente les vecteurs orientés vers +z. La région ge_I est aussi présente dans les distributions DM-C et représente 34 et 44% avec CLAYFF-orig et CLAYFF-MOH, respectivement. La région ge_{II} est presque absente des distributions DM-C car elle est essentiellement due aux groupes OH originaux devenus OH_2 suite à un transfert de proton, comme illustré dans la Figure 8c.

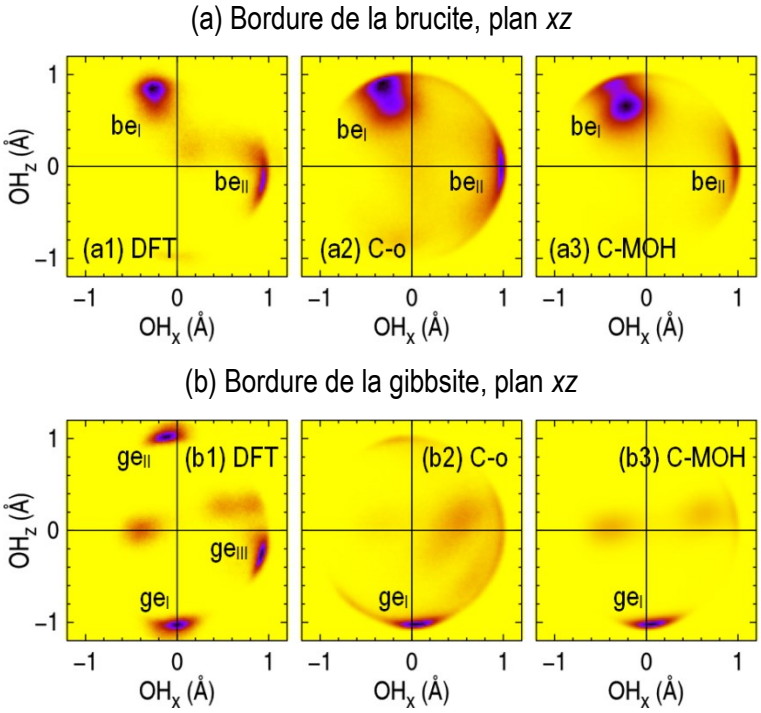


Figure 17. Groupes OH_2 des bordures de la gibbsite (a) et de la brucite (b) : distribution du vecteur O-H dans le plan *xz*

Les distributions sont normalisées par rapport au nombre (a) d'angles ∠Al-O-H et (b) de groupes OH.

"C-o" : CLAYFF-orig ; "C-MOH": CLAYFF-MOH avec θ_{0MgOH} = 110°, k_{MgOH} = 6 kcal·mol^{-1}·rad^{-2} et k_{AlOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}. Les couleurs de la plus faible à la plus forte intensité sont : jaune, rouge, bleu et noir. Les régions de forte intensité notées "be$_X$" et "ge$_X$" sont traitées dans le texte. La comparaison avec les Figures 7 et 8 aide à la visualisation.

4.5. Liaisons hydrogène des groupes hydroxyles

Un des critères géométriques pour déterminer si deux espèces sont liées par une liaison hydrogène (LH) X-H···O est la distance H···O. La valeur maximale de H···O peut être obtenue à partir de la position du premier minimum de la fonction de distribution radiale (FDR) correspondante. Des clichés de la DM-DFT mettant l'accent sur les LH au niveau des interfaces de brucite et de gibbsite sont montrés en Figure 18. Pour les modèles de brucite et de gibbsite, en fonction du type de LH et de la méthode de modélisation (DM-DFT, DM-C avec CLAYFF-orig ou CLAYFF-MOH) la valeur de *r* correspondant à ce minimum—quand il est visible—est dans la gamme 2,3-2,6 Å (Figures 20 et 22).

par conséquent pour tous les types de LH nous adoptons une limite supérieure de distance H···O égale à 2,45 Å, qui est aussi la valeur généralement acceptée pour une LH entre deux molécules d'eau.[147] De plus, pour toutes les LH reportées la moyenne de l'angle ∠O-H···O est supérieure à 130°. Les LH à l'interface basale de la gibbsite ont été brièvement étudiées par simulations DM-DFT[148] et les LH à l'interface basale de la brucite ont été précédemment étudiées par simulations DM-C.[149] A notre connaissance, aucune étude DFT—de DM ou statique—des LH au niveau des surfaces basales ou de bordures n'a encore été publiée.

De plus, les longueurs des LH (*LLH*) correspondent au maximum de la FDR en-dessous de 2,45 Å, sauf indication contraire, et ont une incertitude statistique inférieure à 0,05 Å. Pour les modèles de surface, le terme angulaire MOH n'affecte pas significativement les *LLH*, puisque les valeurs obtenues avec CLAYFF-orig et CLAYFF-MOH sont toujours à 0,05 Å l'une de l'autre, et les *LLH* obtenues par CLAYFF-orig sont déjà proches des résultats DFT, avec un écart inférieur à 0,10 Å pour la plupart des LH. La différence entre les résultats de la DFT et de CLAYFF-orig en termes de LH réside alors essentiellement dans le nombre de LH (*NLH*), que l'on définit ici comme le nombre de coordination cumulé de la FDR à une distance de 2,45 Å. Les valeurs des *NLH* pour plusieurs paires donneur-accepteur des LH des modèles de brucite et de gibbsite sont données respectivement dans le Tableau 12 et le Tableau 13. Pour le modèle de *bulk* de la gibbsite, les *NLH* approchent toutes 1,0 donc seules les *LLH* sont commentées.

Dans la suite, on considèrera les LH à partir des fonctions de distribution radiales O_{OH}-H_y ou H_{OH}-O_y (y : groupe OH, groupe OH_2 ou molécule d'eau libre « w »), on notera donc les LH « $H_{OH}\cdots O_y$ » ou « $O_{OH}\cdots H_y$ », ce qui correspond respectivement à une LH donnée et une LH acceptée par un groupe OH. Considérer « $O_{OH}\cdots H_y$ » ou bien « $H_y\cdots O_{OH}$ » est équivalent du point de vue de la *LLH* mais pas du point de vue du *NLH* si *y* est un groupe OH_2 ou une molécule d'eau. Enfin, dans le cas où y est un groupe OH, nous avons appliqué la condition $r > 1.2$ Å pour exclure de la FDR le pic correspondant à la liaison covalente O-H.

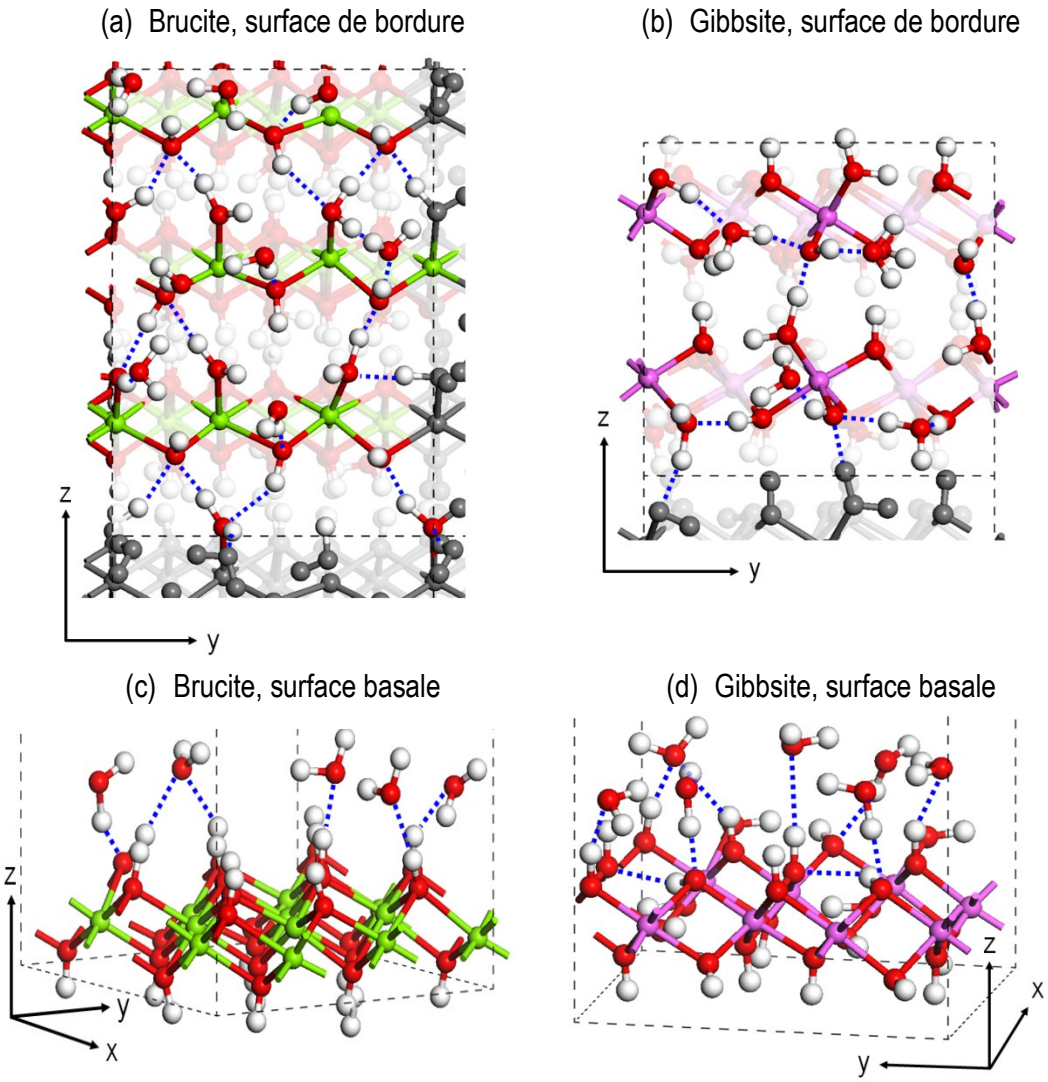


Figure 18. Clichés des simulations DM-DFT illustrant les liaisons hydrogène (LH) à l'interface des bordures et des surfaces basales de brucite et de gibbsite

Les LH impliquant les groupes OH et OH_2 sont représentées par une ligne pointillée bleue, et les molécules d'eau non impliquées dans des LH avec les groupes OH et OH_2 ne sont pas représentées. Les limites de cellule sont représentées par des lignes pointillées noires. Les atomes colorés en gris foncé appartiennent à des images de la boîte centrale.

4.5.1. Brucite

4.5.1.1. Bulk

Des études Hartree-Fock se sont appuyé sur des arguments structuraux[150] et de densité de charge[150,151], pour affirmer que les LH dans la brucite sont très faibles ou sont non-existantes.[150] La spectroscopie vibrationnelle [152,153] et les résultats de diffraction de neutrons[137] suggèrent que les LH sont très faibles ou non-existantes lorsque l'échantillon est soumis à une faible pression et que leur force augmente avec la pression pour devenir significatives lorsque l'axe des groupes hydroxyles est déplacé par rapport à l'axe perpendiculaire au plan basal. Les résultats de calculs DFT statiques indiquent que même à haute pression les LH sont très faibles ou absentes, et donc que la cohésion des feuillets de brucite s'explique nécessairement par des interactions point-dipôle.[140]

Nos résultats DM-DFT confirment la quasi-inexistence de LH dans la brucite en conditions de pression et de température ambiantes. En effet la FDR H_{OH}-O_{OH} dans le cristal de brucite (Figure **18**a) montre que le premier pic a un maximum à 2,40 Å—proche de la valeur de 2,52 Å obtenue par diffraction de neutrons[137]—et s'étend jusqu'à 2,84 Å. Pour une distance H_{OH}-O_{OH} inférieure à 2,84 Å l'angle ∠O-H···O a son maximum à 127,3° (Figure 18b), proche de la valeur de 133,9° obtenue par diffraction de neutrons.[137] L'allure de la FDR H_{OH}-O_{OH} obtenue avec CLAYFF-orig est considérablement améliorée par CLAYFF-MOH, et le premier maximum augmente de 2,04 à 2,30 Å, la force de LH dans le *bulk* est ainsi diminuée bien qu'elle soit toujours surestimée (Figure 18a).

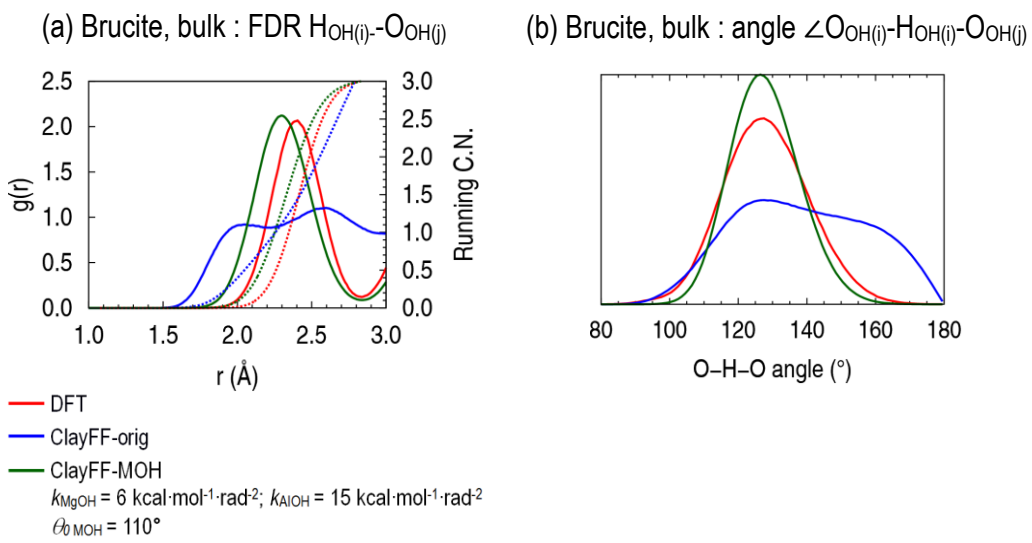


Figure 19. Fonction de distribution radiale $H_{OH(i)}$-$O_{OH(j)}$ et distribution de l'angle ∠$O_{OH(i)}$-$H_{OH(i)}$-$O_{OH(j)}$ dans le *bulk* de la brucite

(a) Les nombres de coordination cumulés sont représentés par des lignes pointillées. (b) Pour $d(H_{OH(i)}$-$O_{OH(j)})$ < 2,84 Å, valeur correspondant au premier minimum de la FDR DM-DFT dans (a).

4.5.1.2. Surface basale

La nette amélioration apportée par le terme angulaire MOH au niveau de l'orientation O-H (Figure 10) influence considérablement la topologie du réseau de LH à l'interface brucite/eau. Pour la surface basale de brucite, la DFT prédit que les groupes OH donnent en moyenne 0,42 LH aux molécules d'eau (Tableau 12), avec un épaulement de la FDR correspondante à 2,0-2,1 Å (Figure 20a). CLAYFF-orig surestime le nombre de LH données (0,62) et la *LLH* la plus probable (1,9 Å). CLAYFF-MOH surestime également le nombre de LH données (0,73), mais la *LLH* correspondant à l'épaulement, estimée à 2,0-2,1 Å, est améliorée. Les calculs DFT prédisent que les groupes OH acceptent 0,32 LH de la part des molécules d'eau, bien que ce nombre soit plus important en utilisant CLAYFF, respectivement 0,44 et 0,50 sans et avec le terme angulaire MOH. Du fait que CLAYFF-orig entraîne une orientation O-H moins restreinte autour de la direction *z* (Figure 10), CLAYFF-orig surestime la force de LH avec une *LLH* ($O_{OH}\cdots H_w$) de 1,71 Å, à comparer aux épaulements des FDR correspondantes obtenues par la DM-DFT et par la DM-C avec CLAYFF-MOH, respectivement à 1,9-2,0 Å et à 2,0-2,1 Å (Figure 20a).

4.5.1.3. Bordure

La topologie de la surface de bordure de brucite permet aux groupes OH_2 de donner plus d'une LH aux groupes OH, et en effet en utilisant la DM-DFT, *NLH* vaut 1,33 (Tableau 12). Le nombre de LH $O_{OH}\cdots H_{OH2}$ augmente de 0,95 (CLAYFF-orig) à 1,60 (CLAYFF-MOH), suivant l'augmentation du nombre de groupes OH_2 de 0,43 (CLAYFF-orig) à 0,93 (CLAYFF-MOH) (Figure 15). La DFT prédit que les groupes OH donnent relativement peu de LH aux molécules d'eau (0,54) et le *NLH* obtenu avec CLAYFF-orig (0,36) est amélioré par CLAYFF-MOH (0,50). Les *LLH* les plus probables pour les LH les plus partagées, à savoir $O_{OH}\cdots H_{OH2}$ (Figure 20b) indiquent de fortes LH avec respectivement 1,63 et 1,69 Å pour la DM-DFT et pour la DM-C (CLAYFF-orig et CLAYFF-MOH), alors que les *LLH* ($O_{OH}\cdots O_w$) sont situées dans la gamme 1,88-1,90 Å avec la DFT et les deux implémentations de CLAYFF.

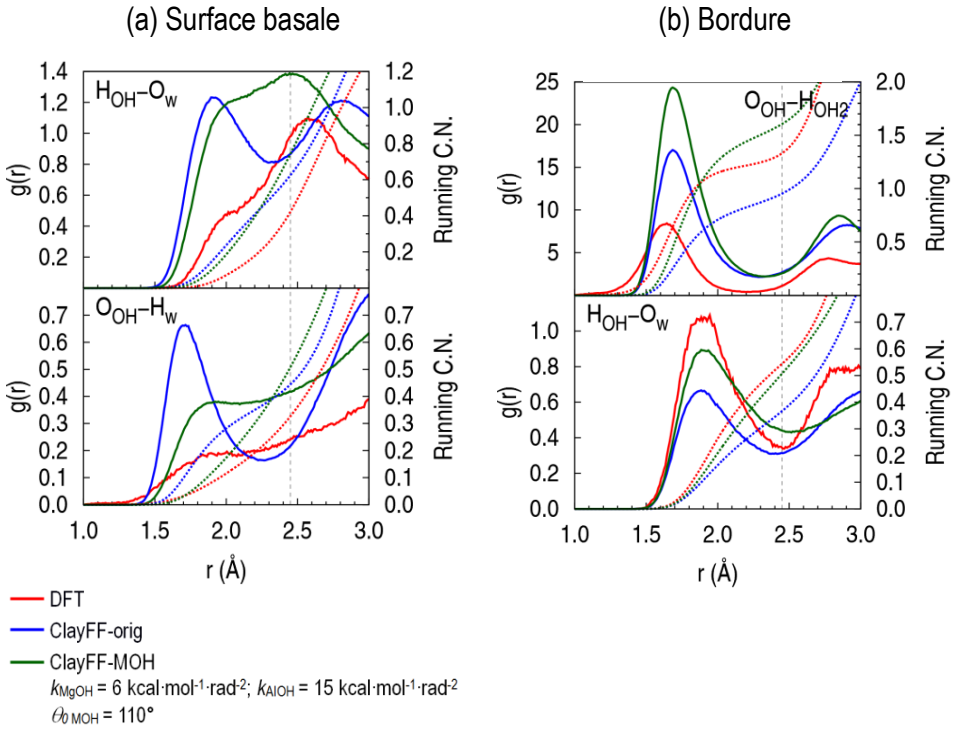


Figure 20. Fonctions de distribution radiale pour quelques paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ des surfaces de brucite

Les nombres de coordination cumulés sont représentés par des lignes pointillées. La ligne verticale pointillée en gris montre la limite supérieure choisie pour la longueur de la liaison hydrogène.

Brucite, surface basale					
Donneur	**Accepteur**	**DFT**	**CLAYFF orig**	**CLAYFF θ_0=110°**	**CLAYFF θ_0=120°**
OH*	w*	0,42	0,62	0,73	0,75
w*	OH*	0,32	0,44	0,50	0,52
OH	OH	0,02	0,17	0,02	0,00
OH	tous	0,34	0,61	0,52	0,52
tous	OH	0,44	0,79	0,76	0,75
$\langle \lvert NLH_{CLAYFF} - NLH_{DFT} \rvert \rangle$		-	**0,16**	**0,16**	**0,18**
Brucite, bordure					
Donneur	**Accepteur**	**DFT**	**CLAYFF orig**	**CLAYFF θ_0=100°**	**CLAYFF θ_0=110°**	**CLAYFF θ_0=120°**
OH_2*	OH*	1,33	0,95	1,73	1,60	0,55
OH*	w*	0,54	0,36	0,43	0,50	0,53
OH	OH_2	0,47	0,42	0,38	0,29	0,29
w	OH	0,32	0,41	0,05	0,12	0,54
Mg_3OH	OH	0,31	0,46	0,46	0,42	0,51
OH	tous	1,01	0,78	0,81	0,79	0,82
tous	OH	1,76	1,43	1,84	1,78	1,60
OH_2	tous	1,90	1,51	2,13	2,02	0,55
tous	OH_2	1,15	1,11	1,27	1,19	0,53
$\langle \lvert NLH_{CLAYFF} - NLH_{DFT} \rvert \rangle$		-	**0,17**	**0,20**	**0,16**	**0,28**

Tableau 12. Nombre moyen de liaisons hydrogène (*NLH*) pour toutes les paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ des surfaces de brucite

Les LH sont classées par *NLH* décroissant selon la DFT. Les FDRs des paires donneur-accepteur marquées d'un astérisque sont données en Figure 20. L'incertitude statistique est inférieure à 0,01. [1] θ_{0MgOH} = 110° et k_{MgOH} = 6 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}. w : molécule d'eau libre.

4.5.2. Gibbsite

4.5.2.1. *Bulk*

En ce qui concerne les LH inter-feuillets, la présence de *LLH* distinctes est moins évidente à partie de la Figure 21a qui a un seul maximum visible, bien qu'il y ait trois groupes OH_{op} non-équivalents dans la structure cristalline (Figure 8). Les trois FDRs H_{op}-O_{ip} (Figure 21c) ont des maxima à 1,73, 1,83 et 1,80 Å, respectivement, dont la séparation maximale de 0,10 Å est en effet plus de trois fois inférieure à la séparation obtenue pour les LH $H_{ip}\cdots O_{op}$. Les *LLH* de Demichelis et al. sont plus élevées, respectivement à 1,81, 1,93 et 1,88 Å pour les groupes OH_{op1}, OH_{op2} et OH_{op3},[119] même si elles sont à moins de 0,1 Å de nos valeurs. La *LLH* $H_{op}\cdots O_{ip}$ la plus probable est de 1,81 Å avec CLAYFF-orig, proche de la *LLH* obtenue en utilisant la DFT, de 1,78 Å (Figure 21a), et la *LLH* obtenue avec CLAYFF-MOH est pratiquement identique à cette dernière. Les *LLH* intra- et inter-feuillets obtenues par Demichelis et al. sont toutes égales à nos valeurs ou légèrement plus élevées, ce qui est cohérent avec les volumes respectifs des mailles, 437,4 $Å^3$ et 427,4 $Å^3$, la dernière valeur étant plus proche de la valeur du volume expérimental, 428,0 $Å^3$ (Tableau 10 et réf. [116]).

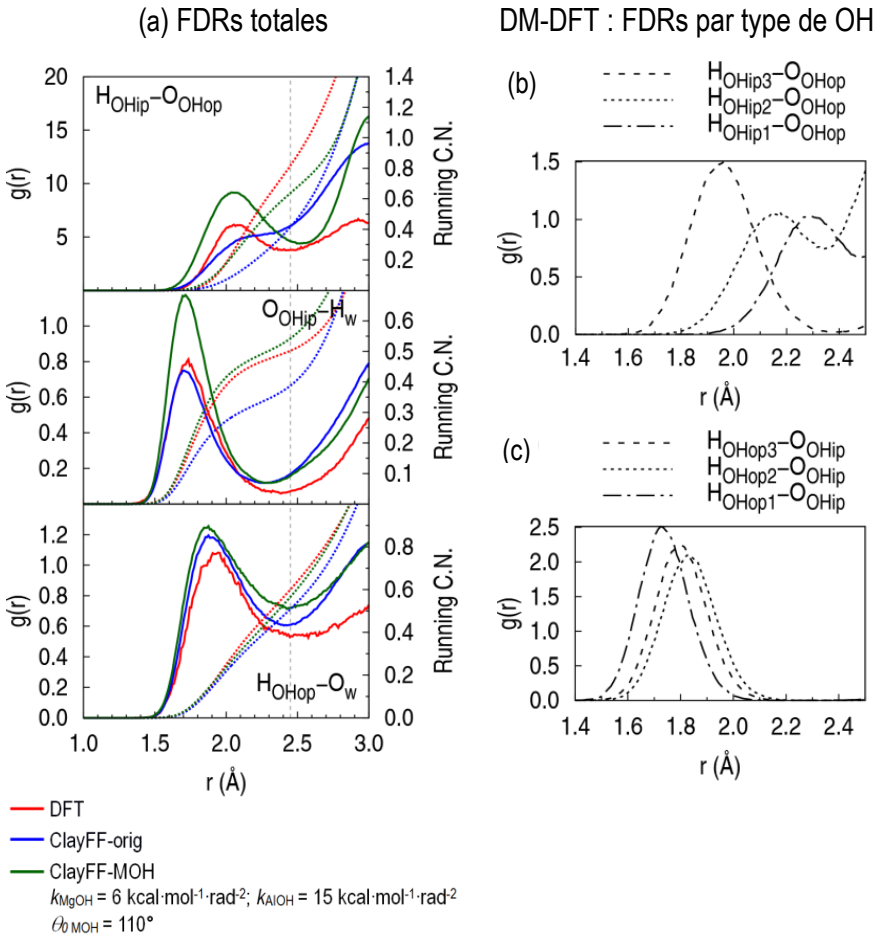


Figure 21. Fonctions de distribution radiale (FDR) pour quelques paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ dans le *bulk* de la gibbsite

Les nombres de coordination cumulés sont représentés par des lignes pointillées. La ligne verticale pointillée en gris montre la limite supérieure choisie pour la longueur de la liaison hydrogène.

4.5.2.2. Surface basale

A la surface basale de la gibbsite, le réseau de liaisons hydrogène est plus complexe. Cela est dû à l'existence des groupes OH orientés dans le plan et hors du plan, ce qui implique la possibilité de LH entre groupes OH de surface et de LH entre groupes OH et molécules d'eau distinctes pour OH_{ip} et OH_{op}. Sans distinction entre OH_{ip} et OH_{op}, les différences entre DFT, CLAYFF-orig, et CLAYFF-MOH concernant le nombre de LH inter-OH et OH-eau sont inférieures à 0,1. En revanche, d'importantes différences entre résultats DM-DFT et DM-C apparaissent quand les groupes OH sont séparés en OH_{ip} et OH_{op}. Comme vu dans la Figure 13, CLAYFF-orig et

CLAYFF-MOH mêlent les orientations dans le plan et hors du plan à la fois pour OH_{ip} et OH_{op}, mais CLAYFF-MOH améliore la répartition des orientations entre les deux types de groupes OH, ce qui influence positivement le réseau de liaisons hydrogène à l'interface entre la surface basale de gibbsite et l'eau. Le *NLH* ($H_{ip}\cdots O_{op}$) est de 0,81 avec la DM-DFT (Tableau 13), de 0,41 avec CLAYFF-orig et est grandement amélioré avec CLAYFF-MOH (0,77). Avec la DM-C, les groupes OH_{op} acceptent également des LH des molécules d'eau, mais la DFT prédit que le nombre de celles-ci est négligeable, étant donné l'orientation exclusivement hors du plan des groupes OH_{op}. D'après les résultats de la DFT, la *LLH* ($O_{ip}\cdots H_w$) la plus probable est 1,75 Å (Figure 13b) et la moyenne de la distribution pour $r < 2.45$ Å est de 1,82 Å. La dernière valeur est très proche de la valeur de Lectez et al., 1,84 Å,[148] aussi obtenue par simulations DM-DFT d'un modèle de surface basale de gibbsite. En termes de LH $H_{op}\cdots O_w$, Lectez et al. ont identifié deux types de géométries selon qu'une molécule d'eau accepte une LH soit de un, soit de deux groupes OH. Ces deux types de LH amènent à des *LLH* distinctes, respectivement 2,06 et 2,15-2,19 Å.[148] Ici, *LLH* ($H_{op}\cdots O_w$) est selon la DFT de 1,93 Å (Figure **22**a) et la moyenne est de 2,02 Å, ce qui pourrait indiquer que le premier type de géométrie est favorisé. La valeur de *NLH* ($H_{op}\cdots O_w$) obtenue avec CLAYFF-orig (0,51) est améliorée par CLAYFF-MOH (0,64), proche de la valeur DFT de 0,60. Enfin, les *LLH* obtenues par les simulations classiques sont à 0,1 Å des résultats DFT, pour toutes les LH majeures au niveau de la surface basale (Figure 22a).

4.5.2.3. Bordure

Les simulations DFT prédisent que les LH acceptées par les groupes OH de la part des groupes OH_2 appartenant à un feuillet voisin (Figure 18b) sont remarquablement fortes et stables, avec des *LLH* de 1,48 Å (Figure 22b) et un *NLH* de 0,97 (Tableau 13, supercellule 1×2×1), indiquant que pratiquement tous les groupes OH sont impliqués dans une LH. La force de ces LH est vraisemblablement reliée aux transferts de proton observés entre les deux groupes (4.2). CLAYFF-MOH améliore considérablement la description des LH données par les groupes OH_2 aux groupes OH, $O_{OH}\cdots H_{OH2}$, par rapport à CLAYFF-orig, puisque le *NLH* correspondant augmente de 0,27 (CLAYFF-orig) à 0,86 (CLAYFF-MOH). Il est largement dû à l'augmentation du nombre de groupes OH_2 par atome Al de bordure (Figure 8b). Les longueurs des LH $O_{OH}\cdots H_{OH2}$ obtenues par simulations avec CLAYFF sont très similaires avec ou sans terme angulaire, et sont 0,15-0,18 Å plus longues que les *LLH* obtenues par DM-DFT. Le terme de

liaison harmonique O_w-H_w du modèle SPC flexible de Teleman et al. [66] est une cause possible de la différence en termes de *LLH*. D'ailleurs, Szczerba et al.[154] ont montré que l'application de modèles SPC flexibles avec des termes intramoléculaires anharmoniques—donc plus réalistes que la version de Teleman—en combinaison avec CLAYFF, améliore la description des LH à l'interface argile-eau. La faible valeur du *NLH* ($O_{OH}\cdots H_{OH2}$) d'après CLAYFF-orig, comparée aux résultats DFT et CLAYFF-MOH, est compensée par des LH $O_{OH}\cdots H_w$, dont les *NLH* sont 0,71, 1,42 et 1,01, d'après les simulations DM-DFT et DM-C avec CLAYFF-orig et CLAYFF-MOH, les *LLH* valant 1,66, 1,71 et 1,69 Å. La DM-DFT prédit que les groupes OH donnent relativement peu de LH aux molécules d'eau, puisque *NLH* ($H_{OH}\cdots O_w$) vaut 0,45, alors que le *NLH* est surestimé par CLAYFF avec ou sans le terme MOH (0,74-0,76). La *LLH* ($H_{OH}\cdots O_w$) est de 1,88 Å, indiquant une LH légèrement plus faible que la LH $O_{OH}\cdots H_w$, suivie de près par les *LLH* de 1,82-1,84 Å issues de la DM-C.

Effet de taille finie

La question de la taille finie se pose concernant les petits modèles structuraux utilisés dans nos simulations DM-DFT. C'est pourquoi nous avons effectué pour le modèle de bordure des simulations DM-DFT sur une supercellule 1×4×1, obtenue en doublant la supercellule 1×2×1 selon *y*, ce qui amène à un modèle à 4 feuillets au lieu d'un modèle à 2 feuillets. Aucun effet significatif n'est observé en termes d'angles métal-O-H, d'orientation des groupes OH et OH_2, ou même de *LLH*. Cependant, on constate que le *NLH*($H_{OH}\cdots O_w$) est presque doublé, passant de 0,45 à 0,80 (Tableau 13). Cet effet peut être expliqué par le fait que limiter la superficie de l'interface sous-estime son désordre, et donc les effets entropiques stabilisants pour l'interaction surface-eau. Le point positif est le rapprochement avec les valeurs des *NLH*($H_{OH}\cdots O_w$) tirées des simulations DM-C, qui elles sont basées sur des grands modèles et donc prennent en compte de façon plus complète les effets entropiques.

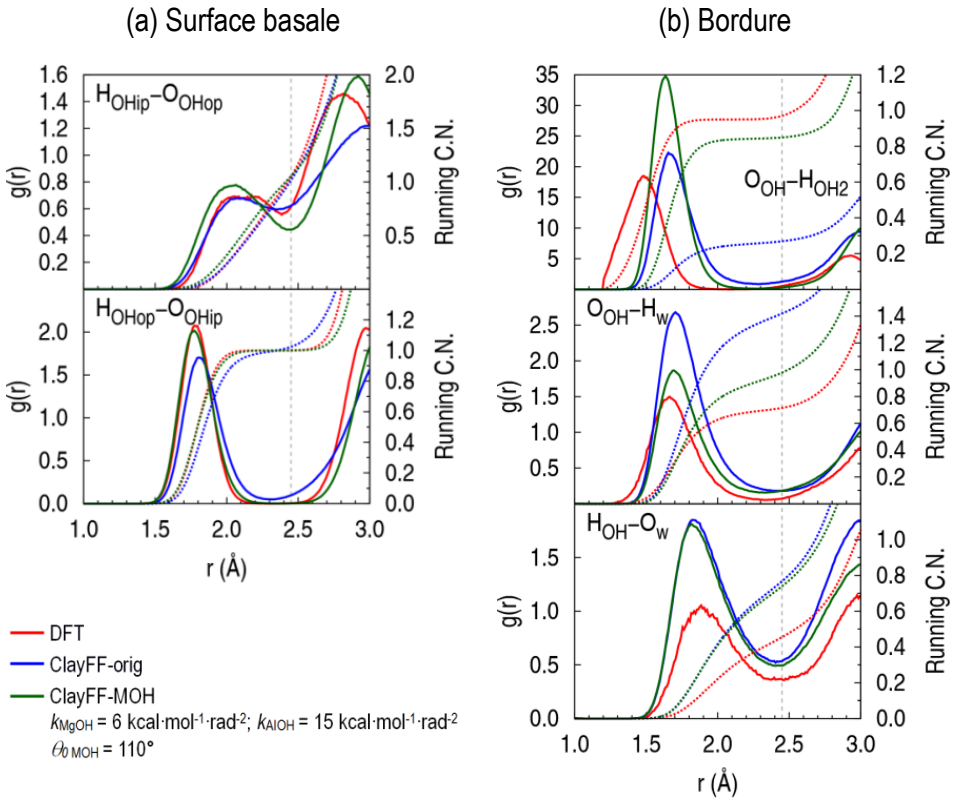


Figure 22. Fonctions de distribution radiale pour quelques paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ des modèles de surface de gibbsite

Les nombres de coordination cumulés sont représentés par des lignes pointillées. La ligne verticale pointillée en gris montre la limite supérieure choisie pour la longueur de la liaison hydrogène.

Gibbsite, surface basale						
Donneur	**Accepteur**	**DFT**	**CLAYFF orig**	**CLAYFF θ_0=100°**	**CLAYFF θ_0=110°**	**CLAYFF θ_0=116°**
OH_{ip}	OH_{op}	0,81	0,41	0,89	0,77	0,63
OH_{op}	w	0,60	0,51	0,67	0,64	0,56
w	OH_{ip}	0,50	0,39	0,66	0,62	0,54
OH_{ip}	w	0,07	0,46	0,15	0,18	0,28
w	OH_{op}	0,05	0,32	0,04	0,10	0,20
OH_{op}	OH_{ip}	0,04	0,33	0,16	0,11	0,20
OH_{ip}	tous	0,88	0,87	1,04	0,95	0,91
tous	OH_{ip}	0,54	0,72	0,82	0,73	0,74
OH_{op}	tous	0,64	0,84	0,83	0,75	0,76
tous	OH_{op}	0,86	0,73	0,93	0,87	0,83
$\langle \lvert NLH_{CLAYFF} - NLH_{DFT} \rvert \rangle$		-	**0,26**	**0,09**	**0,07**	**0,13**

Gibbsite, bordure							
Donneur	**Accepteur**	**DFT 1×2×1** [1]	**DFT 1×4×1** [2]	**CLAYFF orig**	**CLAYFF θ_0 = 100°**	**CLAYFF θ_0 = 110°**	**CLAYFF θ_0 = 116°**
OH_2*	OH*	0,97	0,94	0,27	0,90	0,86	0,85
w*	OH*	0,71	0,77	1,42	1,04	1,01	0,98
OH*	w*	0,45	0,80	0,76	0,68	0,74	0,74
OH	Al_2OH	0,32	0,24	0,01	0,18	0,05	0,05
OH	OH_2	0,08	0,01	0,01	0,13	0,08	0,06
OH	tous	0,85	0,78	0,78	0,99	0,87	0,85
tous	OH	1,68	1,69	1,69	1,94	1,87	1,83
$\langle \lvert NLH_{CLAYFF} - NLH_{DFT\ [1]} \rvert \rangle$		-	-	**0,42**	**0,16**	**0,19**	**0,19**
$\langle \lvert NLH_{CLAYFF} - NLH_{DFT\ [2]} \rvert \rangle$		-	-	**0,32**	**0,12**	**0,13**	**0,12**

Tableau 13. Nombre moyen de liaisons hydrogène (*NLH*) pour toutes les paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ des surfaces de gibbsite

Les LH sont classées par *NLH* décroissant selon la DFT. Les FDRs des paires donneur-accepteur marquées d'un astérisque sont données en Figure 22. L'incertitude statistique est inférieure à 0,01. [1] supercellule 1×2×1 : 2 feuillets. [2] supercellule 1×4×1 : 4 feuillets. [3] θ_{0AlOH} = 110° et k_{AlOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}. w: molécule d'eau libre.

5. Analyse spectrale : gibbsite

5. ANALYSE SPECTRALE : GIBBSITE 127

5.1. ÉLONGATION DES GROUPES HYDROXYLES 128

5.1.1. Bulk 128

5.1.2. Surface basale 132

5.1.3. Surface de bordure 138

5.2. LIBRATION DES GROUPES HYDROXYLES DES MODELES DE GIBBSITE 139

5.2.1. Décomposition des modes librationnels : méthodologie 139

5.2.2. Bulk 141

5.2.3. Surface basale 146

5.2.4. Surface de bordure 149

5.1. Élongation des groupes hydroxyles

5.1.1. Bulk

Les modes d'élongation O-H et les modes d'élongation en général sont peu couplés les uns aux autres, surtout par rapport aux modes en-deçà de 1500 cm^{-1}, permettant pour des cristaux de structure simple comme la gibbsite une attribution relativement aisée à partir des spectres expérimentaux et issus de méthodes de modélisation moléculaire. Lorsque les groupes hydroxyles sont impliqués dans des liaisons hydrogène (LH), les fréquences des groupes OH dépendent fortement des forces de LH respectives.

5.1.1.1. Spectres DM-DFT, spectres expérimentaux et liaisons hydrogène

La région d'élongation du spectre Raman et infrarouge de la gibbsite comporte six modes.[122,142,155]

Wang et al.[122] ont attribué le spectre d'élongation O-H de la gibbsite en employant la spectroscopie polarisée Raman sur monocristal permettant de distinguer les modes d'élongation dans le plan basal et hors du plan basal. Par calculs DFT statiques, Balan et al.[155] ont proposé la même attribution pour les groupes OH_{ip1}, OH_{ip2} et OH_{ip3} mais une attribution différente pour les

groupes OH_{op}, en meilleur accord avec les fréquences calculées. L'attribution ayant déjà été effectuée par Balan et al., l'obtention des intensités des bandes infrarouge ou Raman pour faciliter la comparaison avec l'expérience est ici inutile et les spectres issus de la fonction d'autocorrélation des vitesses sont suffisants.

Le spectre DM-DFT de chacun des six types d'atomes d'hydrogène est calculé et les six spectres sont montrés au côté du spectre de tous les atomes d'hydrogène dans la Figure 23a. Comme attendu les fréquences d'élongation O-H et les longueurs de liaison hydrogène O-H···O sont corrélées (Tableau 14), en effet la fréquence O-H est d'autant plus faible que la liaison O-H est faible, et donc que la LH O-H···O est forte. Le seul type de groupe hydroxyle ne respectant pas cette ordre est le groupe OH_{op2}, impliqué dans une LH $H_{op2}\cdots O_{ip}$ de longueur 1,83 Å, très proche de la *LLH* ($OH_{op3}\cdots O_{ip}$) égale à 1,80 Å malgré une fréquence d'élongation O-H_{op2} de 3302 cm^{-1}, 72 cm^{-1} plus faible que celle de OH_{op3} (Tableau 14).

5.1.1.2. Performances comparées de plusieurs séries de calculs DFT

Les fréquences expérimentales[122] et les fréquences harmoniques DFT tirées de calculs statiques[119,155,156] de précédentes études sont également données dans le Tableau 14. En ce qui concerne les calculs statiques DFT sur des solides avec liaisons hydrogène, l'utilisation de corrections anharmoniques est délicate car elle aboutit souvent à des fréquences plus éloignées de la réalité que les fréquences harmoniques.[155,157] Avec la DM, on s'affranchit de ce problème car les fréquences DM-DFT prennent naturellement en compte l'anharmonicité.

Les erreurs relatives par rapport aux fréquences expérimentales des fréquences de Gale et al.[156], de Balan et al.[155], et de Demichelis et al.[119] et les nôtres sont respectivement de 2,25, 0,87, 1,49 et 4,42 %. Le très bon accord des fréquences de Balan et al., qui ont utilisé la fonctionnelle PBE, avec les fréquences expérimentales pourraient simplement provenir de leur méthode d'optimisation de maille. La maille de gibbsite est monoclinique, ce qui nécessite une relaxation indépendante de *a*, *b*, *c* et β, or Balan et al. ont imposé une relaxation isotrope, ainsi la maille relaxée avec cette méthode est artificiellement plus proche de la maille expérimentale qu'avec une relaxation anisotrope de *a*, *b*, *c* et des angles de maille, ainsi les LLH OH···O et donc les fréquences d'élongation O-H sont également plus proches. Pour vérifier cette hypothèse, nous avons effectué des simulations DM-DFT sur une maille préalablement relaxée de façon isotrope.

Les fréquences d'élongation résultantes des groupes OH_{ip3}, OH_{op1} et OH_{op2} sont approximativement 100 cm^{-1} plus élevées que nos fréquences obtenues avec une maille totalement relaxée, et l'erreur relative n'est plus que de 0,69 %, plus faible que celle de Balan et al. (Tableau 14).

	$\bar{\nu}_{DFT}$					$\bar{\nu}_{CLAYFF}$		$\bar{\nu}_{exp}$	*LLH*
	DM-DFT	**DM-DFT[a]**	**Réf.**[156]	**Réf.**[155]	**Réf.**[119]	**orig**	**MOH[f]**	**Réf.**[122]	**DM-DFT**
OH_{ip1}	3678	3671	3578	3614	3767	3566	3564	3623	2,29
OH_{ip2}	3546	3563	3426	3506	3679	3486	3493	3526	2,16
OH_{ip3}	3468	3492	3440	3494	3656	3484	3472	3519	1,96
OH_{op1}	3307	3361	3297	3334	3545	3402	3357	3370	1,73
OH_{op2}	3302	3371	3212	3388	3526	3408	3391	3363	1,83
OH_{op3}	3374	3416	3322	3318	3579	3421	3380	3433	1,80
$\bar{\nu}_{max} - \bar{\nu}_{min}$	376	310	366	296	241	166	164	260	-
Erreur /r. exp. (%)	1,49	0,69	2,25	0,87	4,42	1,06	1,17	-	-
Erreur /r. DFT (%)	-	-	-	-	-	2,11	1,52	-	-

Tableau 14. Fréquences d'élongation O-H (cm^{-1}) des groupes hydroxyles du *bulk* de la gibbsite

Les longueurs de liaison hydrogène (*LLH*) O-H···O tirées de la DM-DFT sont données pour comparaison avec les fréquences d'élongation O-H. [a] avec maille optimisée de façon isotrope. Réfs.[119,155,156] : calculs statiques, fréquences harmoniques ; réfs.[155,156] : PBE ; réf.[119] : B3LYP; réf.[156] : un ensemble de quatre fréquences étaient données par groupe hydroxyle, la plus proche valeur de la valeur expérimentale est donnée ici. Les paramètres M-O-H sont dans le Tableau 11.

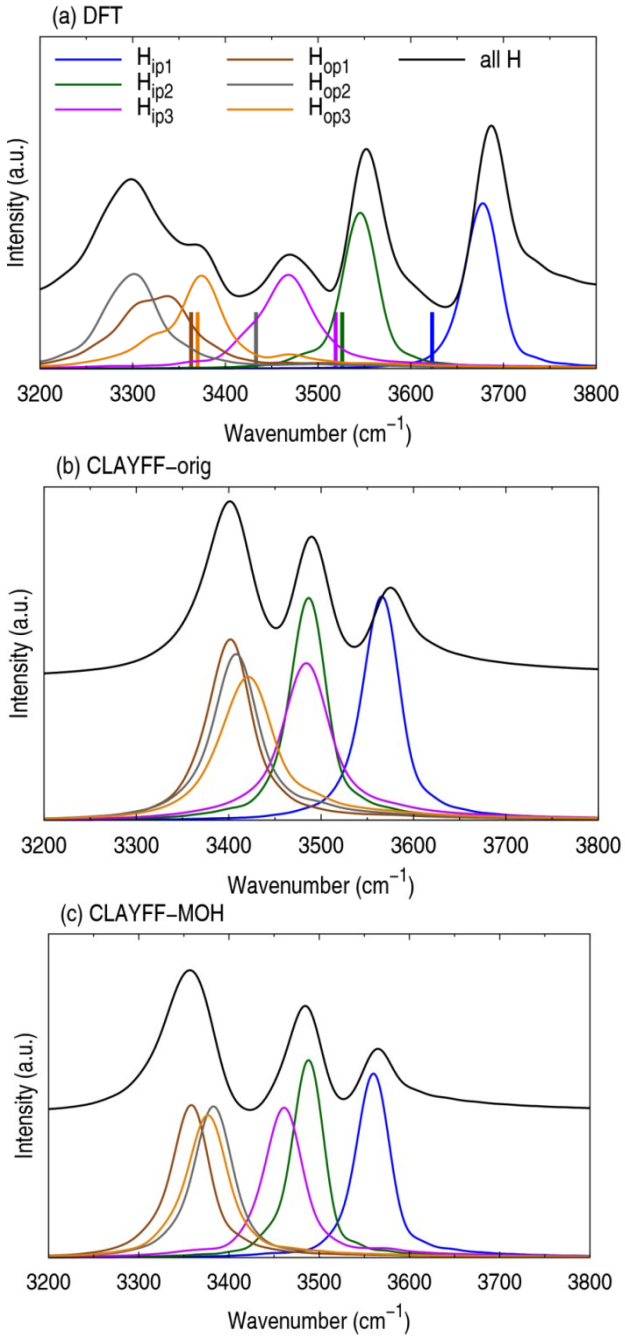


Figure 23. Spectres d'élongation O-H des groupes hydroxyles dans le cristal de gibbsite

(a) les fréquences expérimentales de Wang et al.[122] sont représentées par des bâtons. Les paramètres M-O-H sont dans le Tableau 11.

5.1.1.3. Spectres DM-C et comparaison avec les spectres DM-DFT

Les spectres tirés des simulations DM-C sont montrés dans les Figures 23b (CLAYFF-orig) et 23c (CLAYFF-MOH), et les fréquences correspondantes sont reportées dans le Tableau 14. Les spectres DM-C de tous les atomes H ne comportent que trois bandes, en raison de modes dégénérés. Comme pour la DFT, avec CLAYFF-orig et CLAYFF-MOH les modes d'élongation $O\text{-}H_{op}$ correspondent aux trois plus faibles fréquences. Cependant les fréquences $O\text{-}H_{op}$ sont plus proches les unes des autres, avec des écarts maximaux de 20 cm^{-1} (3402-3421 cm^{-1}, CLAYFF-orig) et de 34 cm^{-1} (3357-3391 cm^{-1}, CLAYFF-MOH) au lieu de 70 cm^{-1} (3302-3374 cm^{-1}, DFT). Ainsi la fréquence O-H la plus faible est à 3401 cm^{-1} dans le spectre de tous les atomes H. En ce qui concerne les groupes OH_{ip}, avec CLAYFF-orig les fréquences d'élongation $O\text{-}H_{ip2}$ et $O\text{-}H_{ip3}$ sont pratiquement indistinctes (≈ 3485 cm^{-1}), et avec CLAYFF-MOH sont distantes de moins de 20 cm^{-1} (respectivement 3493 et 3472 cm^{-1}). Ceci est cohérent avec la différence entre les fréquences expérimentales $O\text{-}H_{ip2}$ et $O\text{-}H_{ip3}$ qui est de 27 cm^{-1} (3488 et 3461 cm^{-1}). Avec la DM-DFT la différence est de plus de 70 cm^{-1}, cependant l'écart de la fréquence $O\text{-}H_{ip3}$ (3468 cm^{-1}) est seulement à +7 cm^{-1} de la fréquence expérimentale (Tableau 14). La fréquence expérimentale la plus élevée (3623 cm^{-1}), correspondant aux groupes OH_{ip1}, est surestimée par la DM-DFT (3678 cm^{-1}) et sous-estimé par les simulations DM-C, puisqu'elles sont de 3564-3566 cm^{-1} à partir des simulations DM-C. Les erreurs des fréquences CLAYFF-orig et CLAYFF-MOH par rapport aux fréquences expérimentales sont particulièrement réduites, respectivement 1,02 et 1,17 %, même plus faibles que celles des fréquences DM-DFT (1,49 %). Logiquement, l'écart de 2,11 % des fréquences CLAYFF-orig par rapport aux fréquences DM-DFT est réduit à 1,52 % avec CLAYFF-MOH.

5.1.2. Surface basale

5.1.2.1. Spectre DM-DFT, liaisons hydrogène et comparaison par rapport au *bulk*

Le spectre de la surface basale hydratée (Figure 24) est considérablement modifié par rapport au spectre du *bulk*. Le nombre total de bandes est inchangé dans le spectre de tous les atomes H mais les spectres individuels se complexifient.

Dans le *bulk* les fréquences d'élongation O-H_{ip} sont les plus élevées, comprises entre 3450 et 3700 cm^{-1} (Figure 23). Les bandes des groupes OH_{ip} sont les bandes les moins affectées par l'hydratation. En ce qui concerne les bandes les plus intenses, le mode O-H_{ip1} est décalé de +100 cm^{-1} de 3678 à 3789 cm^{-1} (Figure 24, Tableau 15), alors que le décalage fréquentiel des modes des autres groupes OH_{ip} est plus modéré. La bande O-H_{ip2} est décalée de 3546 cm^{-1} à 3525 cm^{-1} et la bande O-H_{ip3} est décalée de 3468 à 3585 cm^{-1}. Les trois bandes O-H_{op} sont décalées de +364 à +463 cm^{-1}, de 3307 à 3770 cm^{-1} pour O-H_{op1}, de 3302 à 3717 cm^{-1} pour O-H_{op2}, et de 3374 à 3738 cm^{-1} pour O-H_{op3}.

Le fait que la plupart des bandes soient décalées vers les hautes fréquences par rapport au *bulk* est dû à la diminution de la force des LH données par les groupes hydroxyle, c'est-à-dire l'augmentation de la longueur de LH (*LLH*) et la diminution du nombre de LH (*NLH*). Dans la partie 4.5.2 nous n'avions différencié les LH des trois groupes OH_{ip} et des trois groupes OH_{op} que pour le *bulk*, ici nous les différencions également pour la surface basale. Dans le *bulk*, chaque groupe OH_{op} donne 1,0 LH à un groupe OH_{ip} du feuillet voisin tandis qu'au niveau de la surface basale, les groupes OH donnent des LH aux molécules d'eau. Les *LLH* ($OH_{op}\cdots O$), qui valent 1,73, 1,83 et 1,80 Å dans le *bulk*, atteignent toutes 1,93 Å pour la surface basale, soit un changement de 0,10 à 0,20 Å (Tableau 15). Les *NLH* ($OH_{op}\cdots O$), qui valent 1,0 dans le *bulk*, ne valent plus que de 0,32 à 0,51 au niveau de la surface basale.

Le décalage plus modéré des bandes d'élongation O-H_{ip} (Tableau 15) est simplement dû au fait que les groupes OH_{ip} donnent une LH aux groupes OH_{op} dans le *bulk*, qu'ils restent partiellement liés par LH aux mêmes groupes sur la surface basale, et qu'en conséquence le changement des *LLH* et des *NLH* est moins important, à l'exception des groupes OH_{ip1}.

Le faible décalage de -21 cm^{-1} de la bande O-H_{ip2} est cohérent avec le faible changement de *LLH* (-0.02) et de *NLH* (-0.05), alors que le plus important décalage (en valeur absolue) de la bande O-H_{ip3} (+76 cm^{-1}) est cohérent avec le changement plus net en termes de *LLH* (0,04) et de *NLH* (-0.08). Dans le *bulk*, les groupes OH_{ip1} et OH_{ip3} appartenant à la même cavité pseudo-hexagonale donnent leur LH au même atome O_{op}, mais la LH $OH_{ip1}\cdots O_{op}$ est plus faible que la LH $OH_{ip3}\cdots O_{op}$. En effet, alors que les *NLH* sont proches (respectivement 0,90 et 1,00), les *LLH* sont respectivement 2,29 et 1,96 Å pour les groupes OH_{ip1} et OH_{ip3}. Ceci explique le fait que sur la surface basale la LH $OH_{ip3}\cdots O_{op}$, plus forte, ne soit pas autant affaiblie que la LH

$OH_{ip1}\cdots O_{op}$ par rapport au *bulk*, d'où la plus forte diminution du *NLH* (-0,56), la plus forte augmentation de *LLH* (≈ 0,10) et le plus fort décalage de la bande $O\text{-}H_{ip1}$ (+111 cm^{-1}).

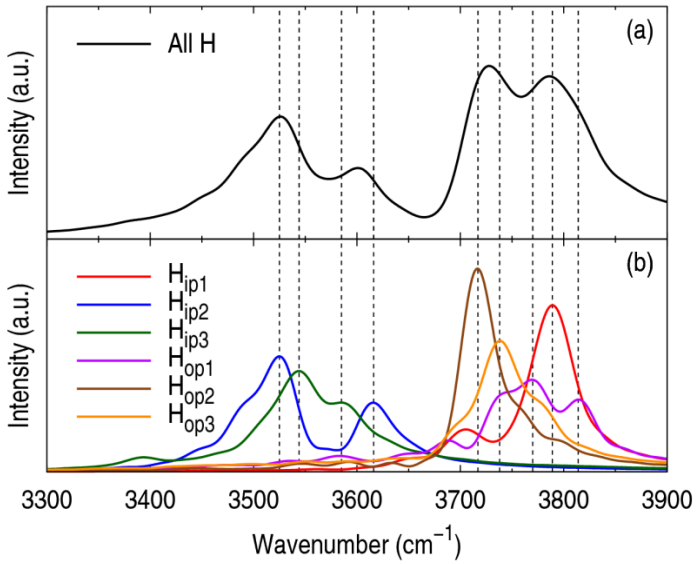


Figure 24. Spectre d'élongation O-H des groupes hydroxyles de la surface basale de la gibbsite par DM-DFT

(a) Spectre de tous les atomes H sans distinction. (b) Spectres de chacun des six types. Les fréquences des maxima les plus significatifs sont représentées par des lignes pointillées.

	$\bar{\nu}_{\mathbf{bas.}}$	$\bar{\nu}_{\mathbf{bas.}} - \bar{\nu}_{\mathbf{bulk}}$	LH bas.	LH *bulk*	$LLH_{bas.}$-LLH_{bulk}	$NLH_{bas.}$-NLH_{bulk}
OH_{ip1}	3789	111			≈ 0,10[a]	-0,56
OH_{ip2}	3525 3616	-21 70	$OH_{ip}\cdots O_{op}$	$OH_{ip}\cdots O_{op}$	-0,02	-0,05
OH_{ip3}	3544 3585	76 117			0,04	-0,08
OH_{op1}	3770 3814	463 508			0,20	-0,39
OH_{op2}	3717	415	$OH_{ip}\cdots O_{w}$	$OH_{op}\cdots O_{ip}$	0,10	-0,51
OH_{op3}	3738	364			0,13	-0,32

Tableau 15. Fréquences d'élongation O-H (cm^{-1}) des groupes hydroxyles de la surface basale de la gibbsite par DM-DFT, et décalages par rapport au *bulk* en termes de fréquences, de longueurs de liaisons hydrogène (*LLH*) et de nombres de liaisons hydrogène (*NLH*)

[a] La *LLH* correspondant au maximum de la FDR H_{ip1}-O de la surface basale ne peut pas être clairement déterminée.

5.1.2.2. Spectres DM-C et comparaison avec les spectres DM-DFT

Le spectre d'élongation O-H des groupes hydroxyles de la surface basale obtenu avec CLAYFF-orig n'est pas fortement modifié par le terme angulaire MOH, avec un décalage de moins de +50 cm^{-1} (Figure 25). Contrairement au spectre de *bulk* (Figure 23 et Tableau 14), aucune distinction spectrale nette n'est observée entre les groupes OH_{ip} et OH_{op} en utilisant les deux versions de CLAYFF (Figure 25b et c). Les spectres O-H_{ip} obtenus avec CLAYFF-orig/CLAYFF-MOH (Figure 25b) présentent deux bandes à 3708/3692 et 3577/3532 cm^{-1}, correspondant aux spectres DM-DFT des deux groupes de bandes dans la région 3500-3600 cm^{-1} et dans la région 3650-3800 cm^{-1}. Une amélioration notable apportée par le terme de déformation MOH se trouve dans le rapport d'intensité entre les deux bandes: alors qu'avec CLAYFF-orig les deux bandes dans le spectre de l'élongation O-H_{ip} sont d'intensité similaire, avec CLAYFF-MOH la bande O-H_{ip} la plus intense est la bande de plus basse fréquence (3532 cm^{-1}), comme pour le spectre DM-DFT avec la bande à 3525 cm^{-1} correspondant aux élongations O-H_{ip2} et O-H_{ip3}. Un moins bon accord entre DM-DFT et DM-C est observé pour les bandes d'élongation des groupes OH_{op} (Figure 25c). La DFT prédit que contrairement aux

groupes OH_{ip} qui ont des modes d'élongation au-dessus et en-dessous de 3650 cm^{-1}, seuls les groupes OH_{op} ont des bandes d'élongation au-dessus de 3650 cm^{-1}, avec un maximum à 3717 cm^{-1}, fréquence d'élongation des groupes OH_{op2} (Figure 25, Tableau 15). Les équivalents DM-C de cette bande sont proches, à 3712 cm^{-1} (CLAYFF-orig) et à 3687 cm^{-1} (CLAYFF-MOH), mais il y a des bandes additionnelles à 3595 cm^{-1} (CLAYFF-orig) et à 3544 cm^{-1} (CLAYFF-MOH), attribués aux groupes OH_{op} qui sont orientés dans le plan basal et non hors du plan basal. Ceci est cohérent avec les résultats montrés dans la Figure 13 qui montrent que CLAYFF mêle les orientations O-H dans le plan basal/hors du plan basal à la fois pour les groupes OH_{ip} et OH_{op} sur la surface basale.

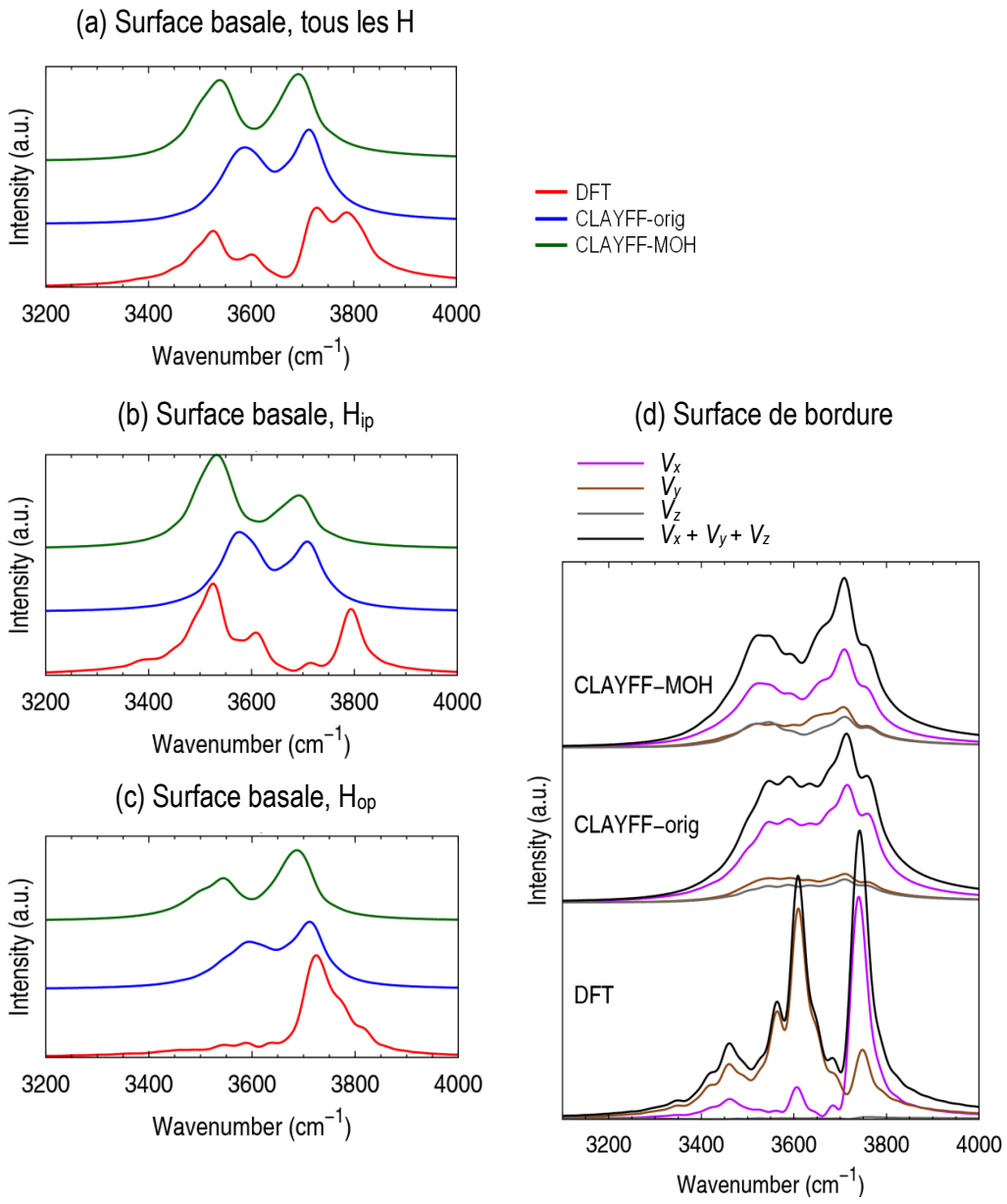


Figure 25. Spectres d'élongation O-H des groupes hydroxyles des surfaces de gibbsite par DM-DFT et DM-C

Les paramètres M-O-H sont indiqués dans le Tableau 11.

5.1.3. Surface de bordure

5.1.3.1. Spectres DM-DFT

Contrairement à la surface basale, les groupes hydroxyles de bordure n'ont pas d'équivalent au sein du *bulk*, donc les bandes d'élongation O-H des groupes hydroxyles de la bordure ne sont pas comparables à celles du *bulk*. Comme mentionné en 4.2, nous avons pris en compte le transfert de proton avant le calcul de la fonction d'autocorrélation de la vitesse (FACV) et du spectre pour différentier entre les modes dus aux groupes OH et les modes dus aux groupes OH_2. Pour s'assurer que la sélection discrimine les deux types de groupes, nous avons vérifié dans chaque spectre l'absence du mode de déformation angulaire à 1670 cm^{-1}, appartenant aux groupes OH_2 et à l'eau.

L'assignement des bandes d'élongation des groupes hydroxyles sur la surface de bordure est facilité par la décomposition du vecteur vitesse des atomes H appartenant aux groupes OH selon ses trois composantes *x*, *y* et *z*, qui permet d'obtenir les trois spectres des FACV de V_x(H), V_y(H) et V_z(H), ainsi que la somme de ces spectres (Figure 25d).

On rappelle que la direction *x* est orthogonale à la surface de bordure (Figure 8). L'intensité de la bande à 3745 cm^{-1} (Figure 25d) est beaucoup plus importante selon la direction *x*, elle est donc due à l'élongation O-H selon cette direction et donc aux groupes OH de bordure orientés le long de cette direction. La bande de faible intensité à 3745 cm^{-1} dans le spectre d'élongation O-H le long de la direction *y* et le long de la direction *z* est due au fait que le vecteur O-H de ces groupes ont des faibles composantes *y* et *z* (région ge_I dans la Figure 14). La partie du spectre en-deçà de 3700 cm^{-1}, avec une bande intense à 3610 cm^{-1}, est majoritaire selon la direction *y*, donc est due aux groupes orientés selon la direction *y*. L'intensité non nulle du spectre des atomes H selon *x* est due au fait que la population correspondante de groupes OH ne sont pas exactement orientés selon *y* (région ge_{II} dans la Figure 14). Enfin, l'intensité du spectre de l'élongation O-H selon *z* est négligeable en comparaison avec les spectres des élongations selon les deux autres composantes.

5.1.3.2. Spectres DM-C et comparaison avec les spectres DM-DFT

Les spectres obtenus à partir de CLAYFF-orig et CLAYFF-MOH (Figure 25d) sont similaires, ont les mêmes limites que le spectre DM-DFT (3300-3900 cm^{-1}) et la bande la plus intense est à 3710 cm^{-1}, proche de la bande DM-DFT à 3745 cm^{-1} et également due essentiellement aux groupes OH orientés selon la direction *x*. Contrairement au spectre DM-DFT, la partie basse fréquence des spectres DM-C —en-deçà de 3600-3650 cm^{-1}—est aussi principalement due à l'élongation O-H selon *x*, et l'intensité du spectre de l'élongation O-H selon *y* est beaucoup plus faible. Dans le spectre DM-DFT, l'élongation selon *x* domine la partie haute fréquence du spectre et l'élongation selon *y* domine la partie basse fréquence. En revanche, dans les spectres DM-C le ratio entre l'intensité du spectre basé sur V_x(H) et du spectre total reste inchangé entre 3300 et 3900 cm^{-1}. La différence entre les spectres issus de CLAYFF-orig et ceux issus de CLAYFF-MOH réside dans les valeurs de ce ratio, respectivement 2:3 et 1:2, en faveur des deux composantes *y* et *z*.

5.2. Libration des groupes hydroxyles des modèles de gibbsite

En général pour les spectres vibrationnels, les bandes de la région spectrale $\bar{\nu} < 1500$ cm^{-1} sont difficiles à attribuer sans ambiguïté en raison du grand nombre de bandes et du fort couplage entre les oscillateurs. En ce qui concerne les groupes hydroxyles, cette région correspond aux modes de libration. Par définition, ces modes correspondent à un balancement de l'axe O-H, c'est-à-dire que les atomes O et H se déplacent dans des directions opposées perpendiculairement à l'axe O-H dans sa position d'équilibre.

5.2.1. Décomposition des modes librationnels : méthodologie

La nature des bandes de libration des groupes hydroxyles peut être quantitativement analysée en utilisant de simples considérations géométriques. Pour analyser les vibrations des molécules d'eau, Bopp[158] a introduit une méthode pour séparer les contributions des mouvement des atomes H perpendiculaires à l'axe O-H. Par analogie entre une molécule H_2O et un groupe métal-O-H (MOH), la méthode est directement applicable ici aux bordures de gibbsite, où les groupes OH

sont coordonnés à un seul atome Al, comme illustré dans la Figure 26a. Les modes librationnels se décomposent en :

(i) une **libration O-H hors du plan**, obtenu en calculant la FACV de la composante de V(H) perpendiculaire au plan formé par les trois atomes M, O et H

(ii) une **libration O-H dans le plan**, obtenu en calculant la FACV de la composante de V(H) perpendiculaire à l'axe O-H et dans le plan formé par les trois atomes M, O et H

Le fait de pouvoir considérer seulement les atomes d'hydrogène vient du faible ratio entre les masses des atomes H et O. La même procédure a été répétée avec V(H) - V(O) au lieu de V(H)— au cours de la libration, H et O se déplacent en opposition de phase —, mais aboutit à un spectre quasiment identique avec de très faibles changements d'intensités de bandes.

Pour les modèles structuraux où les groupes hydroxyles sont coordonnés à deux atomes de métal (surface basale de la gibbsite, bordure de la brucite), la méthode est répétée en remplaçant "plan formé par les trois atomes M, O et H" par "plan formé par la bissectrice de l'angle M-O-M et le vecteur O-H". Enfin, dans un premier temps cette méthode a été également appliquée pour les modèles de brucite du *bulk* et de la surface basale où les groupes OH sont coordonnés à trois atomes de métal en considérant cette fois les trois bissectrices M-O-M. Cependant elle aboutit à trois spectres identiques, donc la décomposition des modes librationnels est inutile dans ce cas.

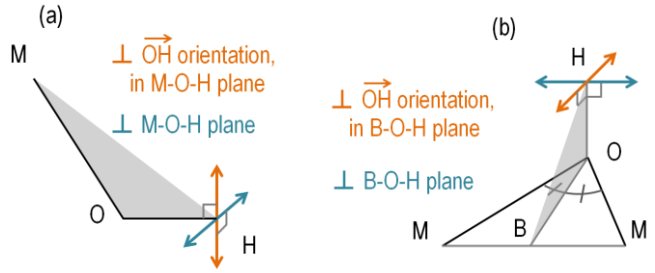


Figure 26. Décomposition des modes de libration O-H

(a) coordination de l'atome O par un atome de métal (M). (b) coordination de l'atome O par 2 atomes M. Le point B appartient à la bissectrice de l'angle M-O-M.

5.2.2. Bulk

5.2.2.1. Spectres DM-DFT, liaisons hydrogène et spectres expérimentaux

Les bandes de libration O-H des groupes hydroxyles de *bulk* s'étendent de 550 à 1200 cm^{-1} (Figure 27). Frost et al. (par spectroscopie IR)[159] et Ruan et al. (par spectroscopie Raman)[160] ont attribué les modes dans la région 900-100 cm^{-1} aux modes de déformation Al-O-H. Ceci est cohérent avec nos résultats puisque les modes qui contribuent le plus à la déformation de l'angle Al-O-H sont ceux de la libration O-H hors du plan B-O-H et qui correspondent aux bandes dans la région 602-1128 cm^{-1} (Figure 27).

Le couplage vibrationnel se produit essentiellement parmi les groupes OH_{ip} et parmi les groupes OH_{op}, et de façon moins importante entre les groupes OH_{ip} et OH_{op} (Figure 27). Les bandes les plus intenses pour les librations de OH_{ip1}, OH_{ip2} et OH_{ip3} sont à 828, 940 et 1017/1072 cm^{-1}, respectivement, soit dans le même ordre que les longueurs des liaisons hydrogène $OH_{ip}\cdots O_{op}$, respectivement 2,29, 2,16 et 1,96 Å. En effet, plus la force de LH est intense, plus l'orientation O-H est restreinte, plus la fréquence du mode librationnel est élevée. Les bandes les plus intenses pour les groupes OH_{op1}, OH_{op2} et OH_{op3} sont situées à des fréquences plus élevées et plus proches les unes des autres, à 1128, 1108 et 1128 cm^{-1}, comme on peut l'attendre en considérant la gamme plus étroite de *LLH*, 1,73-1,83 Å.

L'attribution détaillée des bandes tirées du spectre DM-DFT aux deux composantes de la libration définies en 5.2.1 et aux six types de groupes du *bulk* de la gibbsite est donnée dans le Tableau 16. Par analogie avec le spectre du corindon (minéral composé essentiellement d'alumine Al_2O_3), Frost et al.[159] ont attribué une bande infrarouge intense à 1060 cm^{-1} au mode principal d'élongation Al-O, mais selon nos simulations DM-DFT les bandes liés aux atomes Al et O ont des fréquences inférieures à 800 cm^{-1} (Figure 27b). Les bandes des spectres expérimentaux à 1060 cm^{-1} (IR[159]) et à (Raman[160]) sont les bandes de plus haute fréquence dans la région $\bar{\nu}$ < 1500 cm^{-1}, comme l'est la bande du spectre DM-DFT à 1128 cm^{-1}, qui est donc son équivalent le plus probable. Les groupes OH contribuant le plus à cette bande sont OH_{op1} et OH_{op3} (Table 2). Les bandes de plus basse fréquence dans la région de libration des groupes hydroxyles sont à 650 cm^{-1} et 602 cm^{-1}, appartiennent principalement aux groupes OH_{ip1}, et correspondent probablement aux bandes à 569 cm^{-1} (IR[159]) et à 560 cm^{-1} (Raman[160]).

L'attribution des bandes des spectres expérimentaux entre 700 et 1000 cm^{-1} est plus ambigüe. Dans cette optique, l'obtention par DM-DFT de spectres avec intensités Raman et/ou IR par la méthode des fonctions de Wannier, qui requerrait une nouvelle série de simulations—puisque les polarisabilités et dipôles sont calculées à partir de la fonction d'onde/densité électronique—pourrait se révéler particulièrement utile.

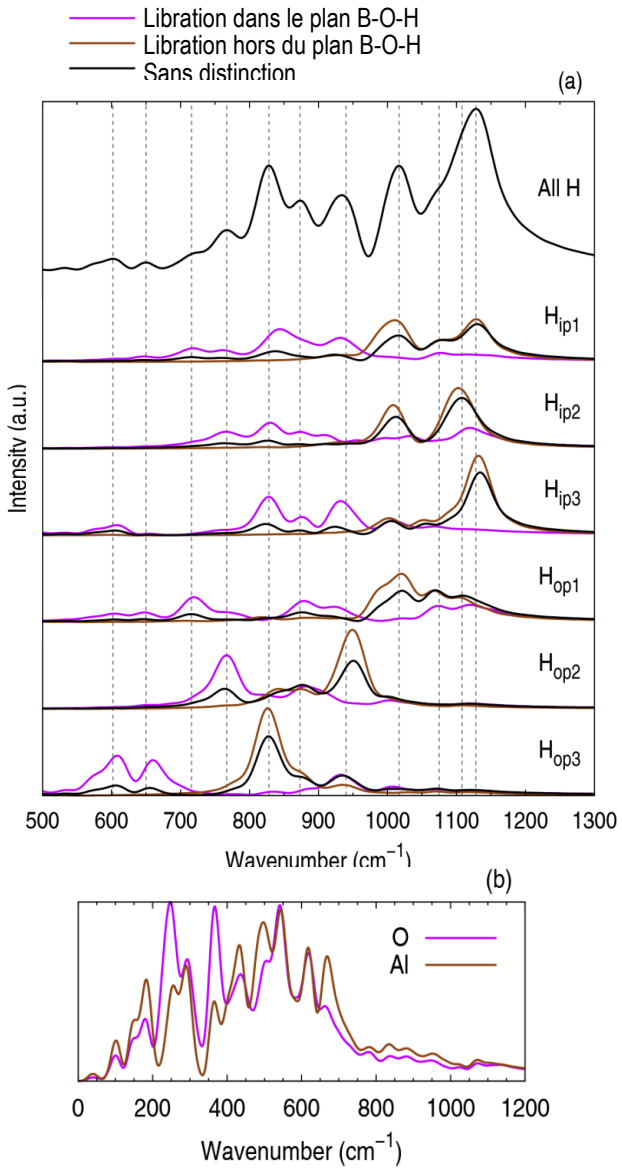


Figure 27. Région 0-1300 cm^{-1} du spectre du *bulk* de la gibbsite par DM-DFT

(a) Les spectres librationnels des groupes OH sont obtenus à partir de la FACV et les modes de libration dans le plan B-O-H et hors du plan B-O-H sont illustrés dans la Figure 26b. Les lignes pointillées correspondent aux fréquences des bandes les plus intenses. (b) Spectres obtenus à partir de la FACV des atomes O et Al.

$\bar{\nu}_{DFT}$ (cm^{-1})	libration hors du plan B-O-H	libration dans le plan B-O-H
1128	**op1**, **op3**	ip3
1108	ip3, **op2**	
1075	ip3, op3	ip3, op3
1017	**ip3**, op1, **op2**, **op3**	
940	**ip2**	ip1, ip3, **op1**, **op3**
873	ip1, ip2	ip2, **ip3**, op1, op2
828	**ip1**, ip2	**op1**, **op2, op3**
767		**ip2**, op2, op3
716		**ip3**, op3
650		**ip1**, ip3
602		**ip1**, ip3, op1

Tableau 16. Attribution du spectre de libration des groupes hydroxyles du *bulk* de la gibbsite obtenu par DM-DFT

Pour chaque fréquence, les groupes OH indiqués en gras correspondent aux contributions les plus importantes. Les fréquences indiquées en gras correspondent aux bandes les plus intenses.

5.2.2.2. Spectres DM-C et comparaison avec les spectres DM-DFT

Comme on peut l'attendre, les modes de libration O-H qui contribuent le plus à la déformation des angles Al-O-H, c'est à dire dans le plan B-O-H, sont les plus affectés par le terme angulaire MOH (Figure 28).

(i) Libration des groupes OH_{ip} dans le plan B-O-H

L'allure et l'attribution du spectre obtenu à partir des simulations CLAYFF-orig sont très différentes de celles du spectre DM-DFT, ne permettant pas une comparaison. Les trois bandes dans la région 750-950 cm^{-1} range correspondent aux groupes OH_{ip1} et OH_{ip2} et le large massif s'étendant de 100 à 600 cm^{-1} correspond aux groupes OH_{ip2} et OH_{ip3}.

La bande à 606 cm^{-1} dans le spectre CLAYFF-MOH (Figure 28) correspond aux bandes DM-DFT à 602 et 650 cm^{-1} est attribuée essentiellement aux groupes OH_{ip1}. La bande CLAYFF-MOH à 735 cm^{-1} dans le spectre CLAYFF-MOH (Figure 28) correspond à la bande DM-DFT à 767 cm^{-1} et est principalement attribuée aux groupes OH_{ip2}. Le parallèle entre les bandes des deux spectres de plus haute fréquence est plus difficile à établir, mais ces bandes correspondent principalement aux groupes OH_{ip1} et OH_{ip3} à la fois pour la DFT et pour CLAYFF-MOH.

(ii) Libration des groupes OH_{ip} hors du plan B-O-H

L'amélioration du spectre de la libration des groupes OH_{ip} hors du plan B-O-H est plus drastique : toutes les bandes issues de CLAYFF-MOH (et de la DFT) sont à $\bar{\nu} > 800$ cm^{-1} avec la DFT et CLAYFF-MOH alors que le spectre CLAYFF-orig s'étend de 100 à 1100 cm^{-1} (Figure 28b). Les bandes DFT/CLAYFF-MOH les plus intenses sont à 828/889 cm^{-1} et à 940/1043 cm^{-1} et correspondent principalement aux groupes OH_{ip1} et aux groupes OH_{ip3} groupes, et les bandes les plus intenses à $\bar{\nu} > 1000$ cm^{-1} correspond aux groupes OH_{ip3} avec à la fois les spectres DM-DFT et CLAYFF-MOH.

(iii) Libration des groupes OH_{op} dans le plan B-O-H

La bande DM-DFT la plus intense dans le spectre de libration de OH_{op} (Figure 28) est à 828 cm^{-1} et correspond aux trois groupes OH_{op}, et la seconde bande la plus intense du spectre DM-DFT est à 940 cm^{-1}, correspondant aux groupes OH_{op1} et OH_{op3}. Les bandes équivalentes CLAYFF-orig/CLAYFF-MOH sont respectivement à 651/806 cm^{-1} (Figure 28b) et à 931/1000 cm^{-1}, pour les groupes OH_{op1} et OH_{op3}, respectivement. Le spectre CLAYFF-MOH entier est décalé de +50 à +150 cm^{-1} par rapport au spectre CLAYFF-orig.

(iv) Libration des groupes OH_{op} hors du plan B-O-H

Le spectre de libration des groupes OH_{op} hors du plan B-O-H obtenu à partir de CLAYFF-orig a clairement la même allure que le spectre de libration des groupes OH_{op} dans le plan B-O-H, mais puisque la limite basse du spectre DM-DFT est décalée de 500 à 800 cm^{-1}, l'accord du spectre CLAYFF-orig avec le spectre DM-DFT devient médiocre. Comme vu précédemment, les modes de libration hors du plan B-O-H correspondent aux 4 fréquences les plus élevées de 1017 à 1128 cm^{-1} (Tableau 16, Figure 28b). La bande de plus basse fréquence est à ≈ 620 cm^{-1}, 400 cm^{-1} plus

basse que celle de la DM-DFT (1017 cm^{-1}) et beaucoup plus large, alors que la bande à 929 cm^{-1} est 200 cm^{-1} plus basse que la bande DM-DFT correspondante (Figure 28b). La bande DM-DFT à 1017 cm^{-1} a un équivalent CLAYFF-MOH très proche (1023 cm^{-1}) et la bande à 1128 cm^{-1} avec son épaulement à 1108 cm^{-1} se traduit par deux bandes séparées dans le spectre CLAYFF-MOH à une fréquence plus haute, respectivement à 1225 cm^{-1} et à 1080 cm^{-1}.

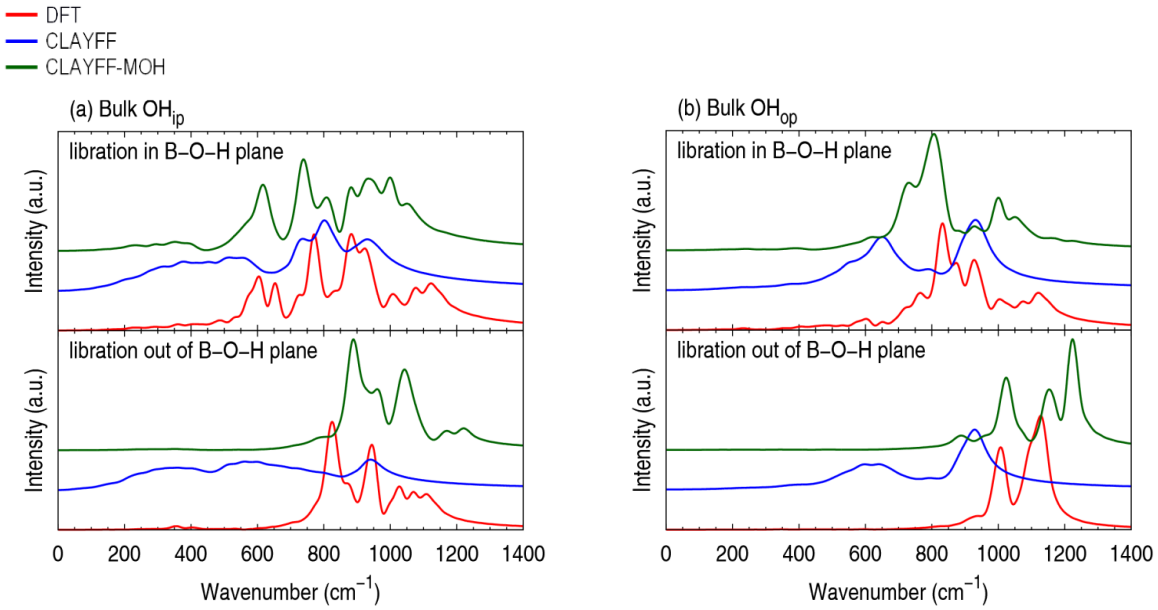


Figure 28. Spectre de libration des groupes hydroxyles du *bulk* de la gibbsite par DM-DFT et DM-C

Les paramètres M-O-H sont indiqués dans le Tableau 11.

5.2.3. Surface basale

Le désordre introduit par le clivage basal et le fait que les modes de basse fréquence des groupes hydroxyles sont plus sensibles à l'environnement chimique que les modes d'élongation aboutit à des spectres particulièrement bruités par DM-DFT. Par conséquent, une analyse détaillée basée sur chacun des six types d'hydroxyles n'est pas pertinente ici, la distinction entre groupes hydroxyles sera donc limitée aux groupes OH_{ip} et aux groupes OH_{op}. Le spectre DM-DFT de tous les atomes H de la surface basale (Figure) s'étend de 600 à 1200 cm^{-1} comme le spectre du *bulk*.

Les deux principales contributions au spectre DFT sont à 950-1200 cm^{-1} et 750-900 cm^{-1} (Figure 9a). La région 950-1200 cm^{-1} est principalement due à la libration des groupes OH_{ip} hors du plan B-O-H (Figure 9b) et la libration des groupes OH_{op} hors du plan B-O-H plane (Figure 9c). La

gamme de fréquences 750-900 cm^{-1} vient de la libration des groupes OHop hors du plan B-O-H (Figure 9c). Ces deux parties du spectre sont également présentes dans le spectre CLAYFF-MOH de tous les atomes d'hydrogène—mieux définies en raison d'une meilleure statistique—approximativement à 900 et 1075 cm^{-1} - (Figure 9a), et sont clairement visibles dans le spectre des groupes OH_{ip} et OH_{op} hors du plan B-O-H (Figure 9b,c). La bande à 900 cm^{-1} est également visible sans la bande de plus haute fréquence dans le spectre de libration des groupes OH dans le plan B-O-H (Figure 9b,c). L'intensité de la région 600-800 cm^{-1} du spectre DM-DFT de tous les atomes H est faible et moins discernable du bruit (Figure 9a), mais la décomposition révèle qu'elle trouve son origine des groupes OH_{op} en libration dans le plan B-O-H, et le spectre DM-DFT reproduit cette partie du spectre (Figure 9c).

Le spectre CLAYFF-orig est composé de deux très larges massifs respectivement dans la région 0-600 cm^{-1} et dans la région 600-1200 cm^{-1} (Figure 9a). Ces deux massifs sont présents dans les quatre sous-spectres avec des limites similaires (Figure 9b, c). Ils peuvent être reliés à leurs équivalents observés dans le spectre des groupes OH_{op} de *bulk*, bien que ces derniers soient plus étroits (Figure 8b). Globalement, l'amélioration apportée par le terme angulaire MOH en termes de décalage vers les hautes fréquences et de réduction des largeurs de bande est encore meilleur qu'il ne l'est pour le spectre de *bulk*, où l'influence des feuillets voisins pouvait mécaniquement restreindre la libration des groupes OH, amenant à des bandes plus étroites qu'elles ne le sont pour la surface basale.

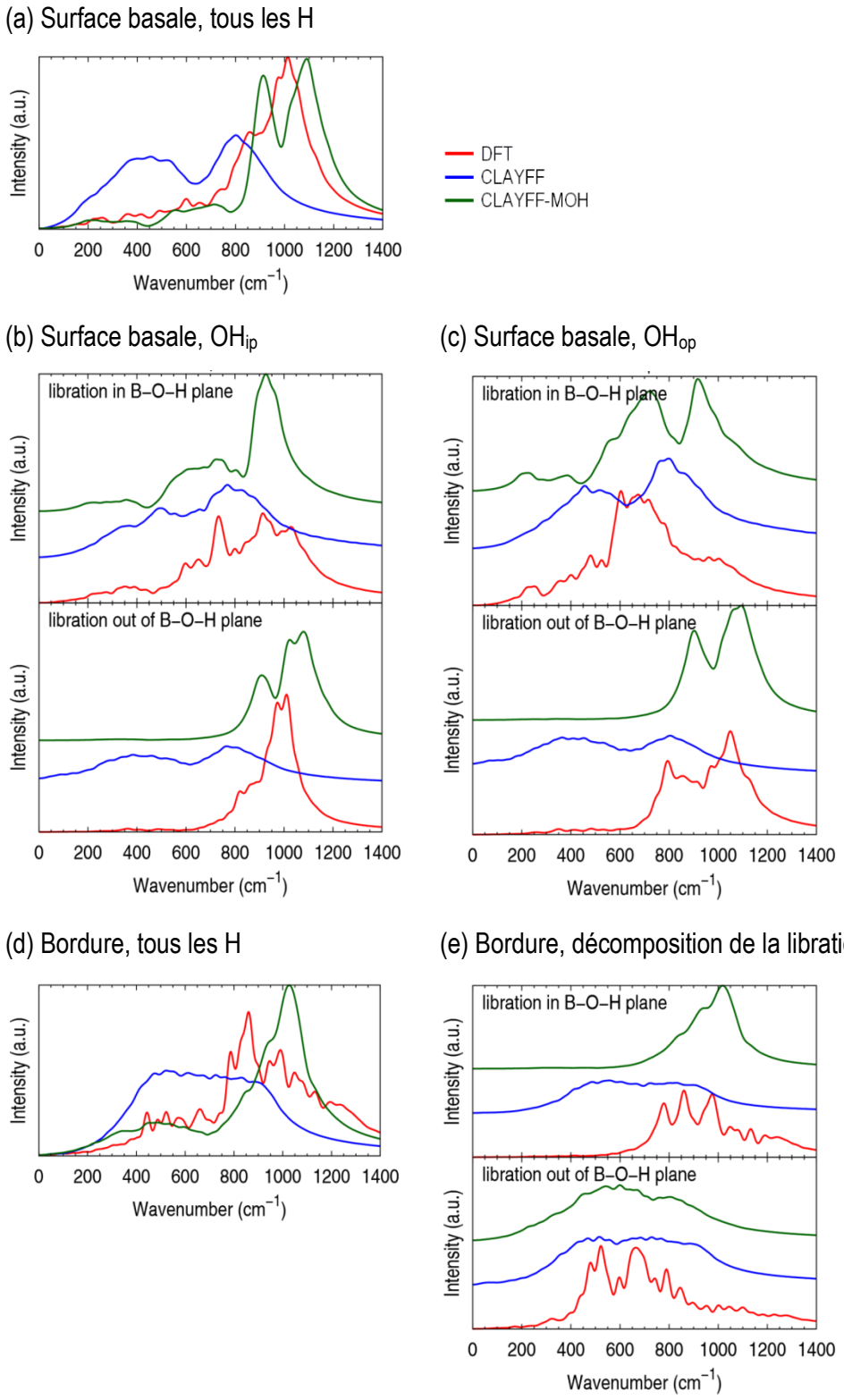


Figure 29. Spectre de libration des groupes hydroxyles des surfaces de gibbsite par DM-DFT et DM-C

Les paramètres M-O-H sont indiqués dans le Tableau 11.

5.2.4. Surface de bordure

La surface de bordure est par nature plus désordonnée que la surface basale, par conséquent lorsque ce désordre est associé à la faible statistique de la DM-DFT, le spectre DM-DFT de tous les atomes H (Figure 29d) est plus bruité que celui de la surface basale (Figure 29a) et est composé de de multiples artefacts dont l'analyse n'est pas pertinente.

Contrairement aux groupes de la surface basale et du *bulk* les groupes OH de la bordure de gibbsite sont coordonnées à un seul atome Al, ainsi une des composantes de la libration OH—celle située dans le plan Al-O-H (Figure 26a)—correspond ici strictement à une déformation de l'angle Al-O-H. Le spectre DM-DFT de tous les atomes H (Figure 29d) s'étend approximativement de 400 à 1300 cm^{-1} alors que les gammes des spectres DM-C sont 200-1000 cm^{-1} et 200-1200 cm^{-1} pour CLAYFF-orig et CLAYFF-MOH. Les limites des spectres de libration des groupes OH dans le plan Al-O-H—ou en l'occurrence, de la déformation Al-O-H—et hors du plan Al-O-H sont respectivement 700-1300 cm^{-1} et 400-900 cm^{-1} (Figure 29e). Le spectre CLAYFF-orig de tous les atomes H de la bordure est encore plus simple que le spectre CLAYFF-orig de la surface basale (2 composantes) et dans le *bulk* (2 à 4 composantes) puisqu'il ne comprend qu'un massif atteignant un plateau entre 400 et 900 cm^{-1}. La décomposition des modes de libration n'amène aucune distinction entre la déformation de l'angle Al-O-H et la libration des groupes hors du plan Al-O-H. Enfin avec CLAYFF-MOH la tendance donnée par le spectre DM-DFT est respectée, avec une déformation Al-O-H à plus haute fréquence (800-1200 cm^{-1}) que la libration hors du plan Al-O-H (200-1000 cm^{-1}).

Conclusions et perspectives

La bonne description par modélisation moléculaire de l'hydratation des bordures argileuses et phénomènes de complexation d'espèces aux surfaces de bordure est conditionnée par le réalisme de la structure des groupes hydroxyles (OH) de surface et des liaisons hydrogène. Les paramètres centraux du champ de force CLAYFF (2004)[29] sont les charges atomiques et paramètres de Lennard-Jones, qui ne peuvent à eux seuls décrire de façon réaliste la structure et dynamique des groupes OH. Une première étape avait été franchie en remplaçant le potentiel de liaison O-H harmonique, par un potentiel de Morse.[70] Cette amélioration est insuffisante pour la modélisation des bordures, pour lesquels l'utilisation de CLAYFF aboutit à un excès de désordre des groupes OH, qui a amené à l'introduction d'un terme angulaire métal-O-H.

Zeitler et al.[30] ont introduit un terme angulaire harmonique métal-O-H (MOH) pour CLAYFF, de forme $U_{\mathrm{MOH}} = k\,(\theta - \theta_0)^2$. A partir d'une série d'optimisations de géométrie et de calcul des modes normaux, d'une part au niveau DFT (PW91) et d'autre part au niveau classique avec CLAYFF-MOH—CLAYFF avec terme MOH—pour chaque valeur de θ_0 dans l'intervalle 90-130° ($\delta\theta_0 = 1°$), et pour chaque valeur de k dans l'intervalle 0-40 kcal·mol^{-1}·rad^{-2} range (δk = 1 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}), nous avons calculé les différences absolues moyennes en termes de fréquence vibrationnelle et d'orientation O-H entre les deux niveaux de calcul. Ce travail a été effectué à partir de modèles structuraux du *bulk*, de la surface basale et de la bordure de gibbsite (terme Al-O-H) et de la brucite (terme Mg-O-H) en utilisant respectivement les clivages (100) et $(1\bar{1}0)$ pour les modèles de bordure. Les groupes OH_2 des modèles de bordure ont été modélisés par le même potentiel SPC flexible que celui employé pour l'eau.

Nous avons pu définir pour chaque modèle structural des gammes en θ_0 et en k pour lesquelles les différences atteignaient leurs valeurs minimales. Plusieurs jeux de paramètres (θ_0,k) ont ainsi été évalués par simulations de dynamique moléculaire (DM) du modèle de *bulk* et des surfaces hydratées, en comparant les résultats de DM classique obtenus par CLAYFF-MOH, CLAYFF-orig (sans terme MOH) aux résultats de DM Born-Oppenheimer au niveau DFT. Nous avons déterminé que la valeur optimale de la constante de force et de l'angle d'équilibre Al-O-H est

k_{AlOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2} et θ_{0AlOH} = 110°. Pour le terme Mg-O-H, nous avons retenu la valeur de constante de force k_{MgOH} = 6 kcal·mol^{-1}·rad^{-2} obtenue par Zeitler et al.[30] Notre analyse montre que CLAYFF-MOH avec θ_{0MgOH} = 110° est plus réaliste que CLAYFF-MOH avec θ_{0MgOH} = 120° pour la surface de bordure de la brucite et qu'elle est applicable au *bulk* et à la surface basale, par conséquent une valeur commune aux termes MgOH et AlOH peut être sélectionnée : $\theta_{0MgOH} = \theta_{0AlOH}$ = 110°.

En ce qui concerne les résultats de la dynamique moléculaire à partir des modèles de brucite, l'utilisation de CLAYFF-MOH au lieu de CLAYFF-orig aboutit à des distributions angulaires métal-O-H plus resserrées et par suite à une orientation plus localisée des groupes OH, en meilleur accord avec la DFT, et la désorption excessive des groupes OH_2 au niveau des bordures est fortement limitée. Ces propriétés sont améliorées par CLAYFF-MOH pour les modèles de gibbsite où les paramètres de maille sont plus proches des valeurs expérimentales. A la suite de la structuration orientationnelle des groupes OH des surfaces basales et des bordures de gibbsite, le nombre moyen de liaisons hydrogène données et acceptées par les groupes OH sont beaucoup mieux décrites pour tous les types de liaisons hydrogène, et notamment entre groupes OH sur la surface basale, entre les groupes OH et les groupes OH_2 au niveau des bordures, et entre les groupes OH et les molécules d'eau. Concernant les surfaces de brucite, une amélioration du nombre moyen de liaisons hydrogène est pas observée pour les principaux types de liaisons hydrogène.

Pour tous les modèles structuraux, les spectres de libration des groupes OH sont considérablement modifiés par le terme MOH, et sont d'autant plus proches des spectres tirés des simulations DM-DFT. Ils sont décalés vers les hautes fréquences de plusieurs centaines de cm^{-1} et les gammes de fréquence et les largeurs de bande sont drastiquement réduites, en meilleur accord avec les spectres DFT. L'amélioration de la description des bandes d'élongation O-H, qui sont en premier lieu influencées par le potentiel de liaison O-H, est moins marquée qu'elle ne l'est pour les spectres de libration.

Bien que la fonctionnelle PW91 soit une méthode de référence pour la description des minéraux, la performance de PW91 pour l'eau liquide est limitée—même avec une correction de dispersion empirique—, ce qui ne nous a pas permis d'étendre l'analyse aux propriétés de l'eau aux interfaces. A cette fin, une fonctionnelle de type VdW-dF telle que optB88-VdW, qui décrit plus

finement les interactions de dispersion non seulement dans l'eau mais aussi au sein des minéraux—selon nos calculs d'optimisation de maille—pourrait à l'avenir être employée.

Les termes angulaires Mg-O-H et Al-O-H devraient être transférables à la plupart des surfaces de minéraux argileux, mais les valeurs optimales obtenues ici pour les hydroxydes de métal devront être évaluées pour des modèles à feuillet mixte—T-O et T-O-T—représentatifs des minéraux argileux. Cette évaluation devra comprendre les groupes Mg-O-H issus de la substitution de Al par Mg dans la couche octaédrique des argiles dioctaédriques et les groupes Al-O-H issus de la substitution de Si par Al dans la couche tétraédrique. Nos premiers résultats de simulations *NPT* de modèles de *bulk* de divers minéraux avec CLAYFF-MOH tendent à montrer que le meilleur accord avec les paramètres de maille expérimentaux est obtenu pour des valeurs de θ_0 distinctes de celles mentionnées précédemment. Cela peut éventuellement signifier que des jeux de paramètres différents pourraient être employés pour les groupes de *bulk* et pour les groupes de surface.

Le développement et la validation par simulations de DM d'un terme Si-O-H à partir des bordures de kaolinite est déjà entamé, et il sera appliqué à la bordure (110) et aux argiles T-O-T afin de confirmer—et, si nécessaire, de ré-ajuster—le jeu de paramètres $\{\theta_{0SiOH} = 100°, k_{SiOH} = 15 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{rad}^{-2}\}$ obtenu pour la bordure (010) de la kaolinite.

Enfin, des améliorations pourraient être apportées au réalisme de la structure et de la dynamique des groupes OH_2 de bordure—et par la même occasion des molécules d'eau de la phase aqueuse—en utilisant un potentiel de l'eau plus réaliste que le modèle SPC flexible actuellement intégré à CLAYFF, par exemple le potentiel de Toukan et al.[145] utilisé récemment par Szczerba et al.[154] pour l'eau à l'interface basale de la smectite, pour laquelle la description des liaisons hydrogène et des bandes d'élongation O-H est nettement améliorée.

Bibliographie

(1) LOI No 91-1381 Du 30 Décembre 1991 Relative Aux Recherches Sur La Gestion Des Déchets Radioactifs; 1991.

(2) ANDRA. Inventaire National Des Matières et Déchets Radioactifs - Rapport de Synthèse; 2015.

(3) Arrêté Du 9 Octobre 2008 Relatif à La Nature Des Informations Que Les Responsables D'activités Nucléaires et Les Entreprises Mentionnées à L'article L. 1333-10 Du Code de La Santé Publique Ont Obligation D'établir, de Tenir à Jour et de Transmettre Périodiquement à l'Agence Nationale Pour La Gestion Des Déchets Radioactifs - Article Annexe I.

(4) LOI N° 2006-739 Du 28 Juin 2006 de Programme Relative à La Gestion Durable Des Matières et Déchets Radioactifs; 2006.

(5) Andra. Dossier 2005: Évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argile - Synthèse; ANDRA: Châtenay-Malabry, 2005.

(6) Caillaud, J.; Bouchet, A.; Cassagnabère, A.; Marchand, D.; Parneix, J.-C.; Rassineux, F.; Sammartino, S. Laboratoire de Recherche Souterrain de Meuse/Haute-Marne. Analyses Minéralogiques et Géochimiques Du Forage EST205. Rapport Final D'opération; Rapport ANDRA B RP 0ERM 01-001/A; 2001.

(7) Tazaki, K. Chapter 9 Clays, Microorganisms, and Biomineralization. In Developments in Clay Science; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. 1, pp 477–497.

(8) Adams, J. M.; McCabe, R. W. Chapter 10.2 Clay Minerals as Catalysts. In Developments in Clay Science; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. 1, pp 541–581.

(9) Churchman, G. J.; Gates, W. P.; Theng, B. K. G.; Yuan, G. Chapter 11.1 Clays and Clay Minerals for Pollution Control. In Developments in Clay Science; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. 1, pp 625–675.

(10) Carretero, M. I.; Gomes, C. S. F.; Tateo, F. Chapter 11.5 Clays and Human Health. In Developments in Clay Science; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. 1, pp 717–741.

(11) Ruiz-Hitzky, E.; Van Meerbeek, A. Chapter 10.3 Clay Mineral– and Organoclay–Polymer Nanocomposite. In Developments in Clay Science; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. 1, pp 583–621.

(12) Guggenheim, S.; Adams, J. M.; Bain, D. C.; Bergaya, F.; Brigatti, M. F.; Drits, V. A.; Formoso, M. L. L.; Galan, E.; Kogure, T.; Stanjek, H. Summary of Recommendations of Nomenclature Committees Relevant to Clay Mineralogy: Report of the Association

Internationale Pour l'Etude Des Argiles (AIPEA) Nomenclature. Clays Clay Miner. **2006**, 54 (6), 761–772.

(13) Guggenheim, S.; Martin, R. T. Definition of Clay and Clay Mineral; Joint Report of the AIPEA Nomenclature and CMS Nomenclature Committees. Clays Clay Miner. **1995**, 43 (2), 255–256.

(14) Lagaly, G. Chapter 5 Colloid Clay Science. In Developments in Clay Science; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. Volume 1, pp 141–245.

(15) Suquet, H.; Pezerat, H. Parameters Influencing Layer Stacking Types in Saponite and Vermiculite - a Review. Clays Clay Miner. **1987**, 35 (5), 353–362.

(16) Bergaya, F.; Lagaly, G.; Vayer, M. Chapter 12.10 Cation and Anion Exchange. In Developments in Clay Science; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. 1, pp 979–1001.

(17) Baeyens, B.; Bradbury, M. H. A Mechanistic Description of Ni and Zn Sorption on Na-Montmorillonite Part I: Titration and Sorption Measurements. J. Contam. Hydrol. **1997**, 27 (3–4), 199–222.

(18) Bickmore, B. R.; Bosbach, D.; Hochella, M. F.; Charlet, L.; Rufe, E. In Situ Atomic Force Microscopy Study of Hectorite and Nontronite Dissolution: Implications for Phyllosilicate Edge Surface Structures and Dissolution Mechanisms. Am. Mineral. **2001**, 86 (4), 411–423.

(19) Decarreau, A.; Petit, S.; Andrieux, P.; Villieras, F.; Pelletier, M.; Razafitianamaharavo, A. Study of Low-Pressure Argon Adsorption on Synthetic Nontronite: Implications for Smectite Crystal Growth. Clays Clay Miner. **2014**, 62 (1-2), 102–111.

(20) Sondi, I.; Tomasic, V.; Filipovic-Vincekovic, N. Release of Silicon and Aluminum from Montmorillonite Surfaces in Aqueous Systems. Croat. Chem. Acta **2008**, 81 (4), 623–629.

(21) Marty, N. C. M.; Cama, J.; Sato, T.; Chino, D.; Villieras, F.; Razafitianamaharavo, A.; Brendle, J.; Giffaut, E.; Soler, J. M.; Gaucher, E. C.; et al. Dissolution Kinetics of Synthetic Na-Smectite. An Integrated Experimental Approach. Geochim. Cosmochim. Acta **2011**, 75 (20), 5849–5864.

(22) Rozalén, M. L.; Huertas, F. J.; Brady, P. V.; Cama, J.; García-Palma, S.; Linares, J. Experimental Study of the Effect of pH on the Kinetics of Montmorillonite Dissolution at 25 °C. Geochim. Cosmochim. Acta **2008**, 72 (17), 4224–4253.

(23) Keren, R.; Sparks, D. L. The Role of Edge Surfaces in Flocculation of 2:1 Clay Minerals. Soil Sci. Soc. Am. J. **1995**, 59 (2), 430.

(24) Tombácz, E.; Szekeres, M. Colloidal Behavior of Aqueous Montmorillonite Suspensions: The Specific Role of pH in the Presence of Indifferent Electrolytes. Appl. Clay Sci. **2004**, 27 (1–2), 75–94.

(25) Brown, Jr., G. E.; Calas, G. Mineral-Aqueous Solution Interfaces and Their Impact on the Environment. Geochem. Perspect. **2012**, 483–742.

(26) Sanz, J. Chapter 12.7 Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy. In Developments in Clay Science; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. 1, pp 919–938.

(27) Petit, S. Chapter 12.6 Fourier Transform Infrared Spectroscopy. In Developments in Clay Science; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. 1, pp 909–918.

(28) Michot, L. J.; Villiéras, F. Chapter 12.9 Surface Area and Porosity. In Developments in Clay Science; Faïza Bergaya, B. K. G. T. and G. L., Ed.; Handbook of Clay Science; Elsevier, 2006; Vol. 1, pp 965–978.

(29) Cygan, R. T.; Liang, J.-J.; Kalinichev, A. G. Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. J. Phys. Chem. B **2004**, 108 (4), 1255–1266.

(30) Zeitler, T. R.; Greathouse, J. A.; Gale, J. D.; Cygan, R. T. Vibrational Analysis of Brucite Surfaces and the Development of an Improved Force Field for Molecular Simulation of Interfaces. J. Phys. Chem. C **2014**, 118 (15), 7946–7953.

(31) Cygan, R. T.; Greathouse, J. A.; Heinz, H.; Kalinichev, A. G. Molecular Models and Simulations of Layered Materials. J. Mater. Chem. **2009**, 19 (17), 2470–2481.

(32) Verlet, L. Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules. Phys. Rev. **1967**, 159 (1), 98–103.

(33) Swope, W. C.; Andersen, H. C.; Berens, P. H.; Wilson, K. R. A Computer Simulation Method for the Calculation of Equilibrium Constants for the Formation of Physical Clusters of Molecules: Application to Small Water Clusters. J. Chem. Phys. **1982**, 76 (1), 637–649.

(34) Hoover, W. Canonical Dynamics - Equilibrium Phase-Space Distributions. Phys. Rev. A **1985**, 31 (3), 1695–1697.

(35) Nosé, S. A Unified Formulation of the Constant Temperature Molecular Dynamics Methods. J. Chem. Phys. **1984**, 81 (1), 511–519.

(36) Martyna, G. J.; Klein, M. L.; Tuckerman, M. Nosé–Hoover Chains: The Canonical Ensemble via Continuous Dynamics. J. Chem. Phys. **1992**, 97 (4), 2635–2643.

(37) Andersen, H. C. Molecular Dynamics Simulations at Constant Pressure And/or Temperature. J. Chem. Phys. **1980**, 72 (4), 2384–2393.

(38) Parrinello, M.; Rahman, A. Polymorphic Transitions in Single Crystals: A New Molecular Dynamics Method. J. Appl. Phys. **1981**, 52 (12), 7182–7190.

(39) McNaught, A. Compendium of Chemical Terminology, 2nd Ed. (the "Gold Book"), 2.1.0 ed.; Wilkinson, A., Nič, M., Jirát, J., Košata, B., Jenkins, A., Eds.; IUPAC: Research Triagle Park, NC, 1997.

(40) Chandler, D.; Weeks, J. D.; Andersen, H. C. Van Der Waals Picture of Liquids, Solids, and Phase Transformations. Science **1983**, 220 (4599), 787–794.

(41) Skipper, N.; Refson, K.; Mcconnell, J. Computer Calculation of Water-Clay Interactions Using Atomic Pair Potentials. Clay Miner. **1989**, 24 (2), 411–425.

(42) Skipper, N.; Refson, K.; Mcconnell, J. Computer-Simulation of Interlayer Water in 2-1 Clays. J. Chem. Phys. **1991**, 94 (11), 7434–7445.

(43) Skipper, N.; Chang, F.; Sposito, G. Monte-Carlo Simulation of Interlayer Molecular-Structure in Swelling Clay-Minerals .1. Methodology. Clays Clay Miner. **1995**, 43 (3), 285–293.

(44) Matsuoka, O.; Clementi, E.; Yoshimine, M. CI Study of the Water Dimer Potential Surface. J. Chem. Phys. **1976**, 64 (4), 1351–1361.

(45) Jorgensen, W. L.; Chandrasekhar, J.; Madura, J. D.; Impey, R. W.; Klein, M. L. Comparison of Simple Potential Functions for Simulating Liquid Water. J. Chem. Phys. **1983**, 79 (2), 926–935.

(46) Boek, E. S.; Coveney, P. V.; Skipper, N. T. Monte Carlo Molecular Modeling Studies of Hydrated Li-, Na-, and K-Smectites: Understanding the Role of Potassium as a Clay Swelling Inhibitor. J. Am. Chem. Soc. **1995**, 117 (50), 12608–12617.

(47) Smith, D. E. Molecular Computer Simulations of the Swelling Properties and Interlayer Structure of Cesium Montmorillonite. Langmuir **1998**, 14 (20), 5959–5967.

(48) Murdachaew, G.; Mundy, C. J.; Schenter, G. K. Improving the Density Functional Theory Description of Water with Self-Consistent Polarization. J. Chem. Phys. **2010**, 132 (16), 164102.

(49) Delville, A. Modeling the Clay Water Interface. Langmuir **1991**, 7 (3), 547–555.

(50) Delville, A. Structure of Liquids at a Solid Interface - an Application to the Swelling of Clay by Water. Langmuir **1992**, 8 (7), 1796–1805.

(51) Delville, A.; Sokolowski, S. Adsorption of Vapor at a Solid Interface - a Molecular-Model of Clay Wetting. J. Phys. Chem. **1993**, 97 (23), 6261–6271.

(52) Teppen, B. J.; Rasmussen, K.; Bertsch, P. M.; Miller, D. M.; Schafer, L. Molecular Dynamics Modeling of Clay Minerals .1. Gibbsite, Kaolinite, Pyrophyllite, and Beidellite. J. Phys. Chem. B **1997**, 101 (9), 1579–1587.

(53) Maple, J. R.; Dinur, U.; Hagler, A. T. Derivation of Force Fields for Molecular Mechanics and Dynamics from Ab Initio Energy Surfaces. Proc. Natl. Acad. Sci. **1988**, 85 (15), 5350–5354.

(54) Breneman, C. M.; Wiberg, K. B. Determining Atom-Centered Monopoles from Molecular Electrostatic Potentials. The Need for High Sampling Density in Formamide Conformational Analysis. J. Comput. Chem. **1990**, 11 (3), 361–373.

(55) Bougeard, D.; Smirnov, K. S.; Geidel, E. Vibrational Spectra and Structure of Kaolinite: A Computer Simulation Study. J. Phys. Chem. B **2000**, 104 (39), 9210–9217.

(56) Arab, M.; Bougeard, D.; Smirnov, K. S. Experimental and Computer Simulation Study of the Vibrational Spectra of Vermiculite. Phys. Chem. Chem. Phys. **2002**, 4 (10), 1957–1963.

(57) Heinz, H.; Castelijns, H. J.; Suter, U. W. Structure and Phase Transitions of Alkyl Chains on Mica. J. Am. Chem. Soc. **2003**, 125 (31), 9500–9510.

(58) Heinz, H.; Suter, U. W. Atomic Charges for Classical Simulations of Polar Systems. J. Phys. Chem. B **2004**, 108 (47), 18341–18352.

(59) Heinz, H.; Koerner, H.; Anderson, K. L.; Vaia, R. A.; Farmer, B. L. Force Field for Mica-Type Silicates and Dynamics of Octadecylammonium Chains Grafted to Montmorillonite. Chem. Mater. **2005**, 17 (23), 5658–5669.

(60) Heinz, H.; Vaia, R. A.; Farmer, B. L. Interaction Energy and Surface Reconstruction between Sheets of Layered Silicates. J. Chem. Phys. **2006**, 124 (22), 224713.

(61) Ichikawa, Y.; Kawamura, K.; Nakano, M.; Kitayama, K.; Kawamura, H. Unified Molecular Dynamics and Homogenization Analysis for Bentonite Behavior: Current Results and Future Possibilities. Eng. Geol. **1999**, 54 (1–2), 21–31.

(62) Sato, H.; Yamagishi, A.; Kawamura, K. Molecular Simulation for Flexibility of a Single Clay Layer. J. Phys. Chem. B **2001**, 105 (33), 7990–7997.

(63) Pandey, R. B.; Anderson, K. L.; Heinz, H.; Farmer, B. l. Conformation and Dynamics of a Self-Avoiding Sheet: Bond-Fluctuation Computer Simulation. J. Polym. Sci. Part B Polym. Phys. **2005**, 43 (8), 1041–1046.

(64) Heinz, H.; Lin, T.-J.; Kishore Mishra, R.; Emami, F. S. Thermodynamically Consistent Force Fields for the Assembly of Inorganic, Organic, and Biological Nanostructures: The INTERFACE Force Field. Langmuir **2013**, 29 (6), 1754–1765.

(65) Tesson, S.; Salanne, M.; Rotenberg, B.; Tazi, S.; Marry, V. Classical Polarizable Force Field for Clays: Pyrophyllite and Talc. J. Phys. Chem. C **2016**, 120 (7), 3749–3758.

(66) Mulliken, R. S. Electronic Population Analysis on LCAO–MO Molecular Wave Functions. I. J. Chem. Phys. **1955**, 23 (10), 1833–1840.

(67) Chirlian, L. E.; Francl, M. M. Atomic Charges Derived from Electrostatic Potentials: A Detailed Study. J. Comput. Chem. **1987**, 8 (6), 894–905.

(68) Berendsen, H. J. C.; Postma, J. P. M.; Gunsteren, W. F. van; Hermans, J. Interaction Models for Water in Relation to Protein Hydration. In Intermolecular Forces; Pullman, B., Ed.; The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry; Springer Netherlands, 1981; pp 331–342.

(69) Teleman, O.; Jönsson, B.; Engström, S. A Molecular Dynamics Simulation of a Water Model with Intramolecular Degrees of Freedom. Mol. Phys. **1987**, 60 (1), 193–203.

(70) Greathouse, J. A.; Durkin, J. S.; Larentzos, J. P.; Cygan, R. T. Implementation of a Morse Potential to Model Hydroxyl Behavior in Phyllosilicates. J. Chem. Phys. **2009**, 130 (13), 134713.

(71) Ferrage, E.; Sakharov, B. A.; Michot, L. J.; Delville, A.; Bauer, A.; Lanson, B.; Grangeon, S.; Frapper, G.; Jimenez-Ruiz, M.; Cuello, G. J. Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 2. Toward a Precise Coupling between Molecular Simulations and Diffraction Data. J. Phys. Chem. C **2011**, 115 (5), 1867–1881.

(72) Larentzos, J. P.; Greathouse, J. A.; Cygan, R. T. An Ab Initio and Classical Molecular Dynamics Investigation of the Structural and Vibrational Properties of Talc and Pyrophyllite. J. Phys. Chem. C **2007**, 111 (34), 12752–12759.

(73) Morrow, C. P.; Yazaydin, A. Ö.; Krishnan, M.; Bowers, G. M.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. Structure, Energetics, and Dynamics of Smectite Clay Interlayer Hydration: Molecular Dynamics and Metadynamics Investigation of Na-Hectorite. J. Phys. Chem. C **2013**, 117 (10), 5172–5187.

(74) Ebrahimi, D.; Pellenq, R. J.-M.; Whittle, A. J. Nanoscale Elastic Properties of Montmorillonite upon Water Adsorption. Langmuir **2012**, 28 (49), 16855–16863.

(75) Shahriyari, R.; Khosravi, A.; Ahmadzadeh, A. Nanoscale Simulation of Na-Montmorillonite Hydrate under Basin Conditions, Application of CLAYFF Force Field in Parallel GCMC. Mol. Phys. **2013**, 111 (20), 3156–3167.

(76) Greathouse, J. A.; Cygan, R. T. Molecular Dynamics Simulation of uranyl(VI) Adsorption Equilibria onto an External Montmorillonite Surface. Phys. Chem. Chem. Phys. **2005**, 7 (20), 3580–3586.

(77) Greathouse, J. A.; Cygan, R. T. Water Structure and Aqueous Uranyl(VI) Adsorption Equilibria onto External Surfaces of Beidellite, Montmorillonite, and Pyrophyllite: Results from Molecular Simulations. Environ. Sci. Technol. **2006**, 40 (12), 3865–3871.

(78) Wang, J.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. Effects of Substrate Structure and Composition on the Structure, Dynamics, and Energetics of Water at Mineral Surfaces: A Molecular Dynamics Modeling Study. Geochim. Cosmochim. Acta **2006**, 70 (3), 562–582.

(79) Vasconcelos, I. F.; Bunker, B. A.; Cygan, R. T. Molecular Dynamics Modeling of Ion Adsorption to the Basal Surfaces of Kaolinite. J. Phys. Chem. C **2007**, 111 (18), 6753–6762.

(80) Liu, X.-D.; Lu, X.-C. A Thermodynamic Understanding of Clay-Swelling Inhibition by Potassium Ions. Angew. Chem. Int. Ed. **2006**, 45 (38), 6300–6303.

(81) Bourg, I. C.; Sposito, G. Molecular Dynamics Simulations of the Electrical Double Layer on Smectite Surfaces Contacting Concentrated Mixed Electrolyte (NaCl–CaCl2) Solutions. J. Colloid Interface Sci. **2011**, 360 (2), 701–715.

(82) Plimpton, S. Fast Parallel Algorithms for Short-Range Molecular Dynamics. J. Comput. Phys. **1995**, 117 (1), 1–19.

(83) Gale, J. D.; Rohl, A. L. The General Utility Lattice Program (GULP). Mol. Simul. **2003**, 29 (5), 291–341.

(84) Veld, P. J. in ’t; Ismail, A. E.; Grest, G. S. Application of Ewald Summations to Long-Range Dispersion Forces. J. Chem. Phys. **2007**, 127 (14), 144711.

(85) Hohenberg, P.; Kohn, W. Inhomogeneous Electron Gas. Phys. Rev. **1964**, 136 (3B), B864–B871.

(86) Kohn, W.; Sham, L. J. Self-Consistent Equations Including Exchange and Correlation Effects. Phys. Rev. **1965**, 140 (4A), A1133–A1138.

(87) VandeVondele, J.; Hutter, J. Gaussian Basis Sets for Accurate Calculations on Molecular Systems in Gas and Condensed Phases. J. Chem. Phys. **2007**, 127 (11), 114105.

(88) Becke, A. D. Density-Functional Exchange-Energy Approximation with Correct Asymptotic Behavior. Phys. Rev. A **1988**, 38 (6), 3098–3100.

(89) Lee, C.; Yang, W.; Parr, R. G. Development of the Colle-Salvetti Correlation-Energy Formula into a Functional of the Electron Density. Phys. Rev. B **1988**, 37 (2), 785–789.

(90) Perdew, J. P.; Burke, K.; Ernzerhof, M. Generalized Gradient Approximation Made Simple. Phys. Rev. Lett. **1996**, 77 (18), 3865–3868.

(91) Perdew, J.; Chevary, J.; Vosko, S.; Jackson, K.; Pederson, M.; Singh, D.; Fiolhais, C. Atoms, Molecules, Solids, and Surfaces - Applications of the Generalized Gradient Approximation for Exchange and Correlation. Phys. Rev. B **1992**, 46 (11), 6671–6687.

(92) Grimme, S. Density Functional Theory with London Dispersion Corrections. Wiley Interdiscip. Rev.-Comput. Mol. Sci. **2011**, 1 (2), 211–228.

(93) Grimme, S. Semiempirical GGA-Type Density Functional Constructed with a Long-Range Dispersion Correction. J. Comput. Chem. **2006**, 27 (15), 1787–1799.

(94) Grimme, S.; Antony, J.; Ehrlich, S.; Krieg, H. A Consistent and Accurate Ab Initio Parametrization of Density Functional Dispersion Correction (DFT-D) for the 94 Elements H-Pu. J. Chem. Phys. **2010**, 132 (15), 154104.

(95) Dion, M.; Rydberg, H.; Schröder, E.; Langreth, D. C.; Lundqvist, B. I. Van Der Waals Density Functional for General Geometries. Phys. Rev. Lett. **2004**, 92 (24), 246401.

(96) Tunega, D.; Bucko, T.; Zaoui, A. Assessment of Ten DFT Methods in Predicting Structures of Sheet Silicates: Importance of Dispersion Corrections. J. Chem. Phys. **2012**, 137 (11), 114105.

(97) Zhao, Y.; Pu, J. Z.; Lynch, B. J.; Truhlar, D. G. Tests of Second-Generation and Third-Generation Density Functionals for Thermochemical Kinetics. Phys. Chem. Chem. Phys. **2004**, 6 (4), 673–676.

(98) Zhang, G.; Musgrave, C. B. Comparison of DFT Methods for Molecular Orbital Eigenvalue Calculations. J. Phys. Chem. A **2007**, 111 (8), 1554–1561.

(99) Tsuzuki, S.; Luthi, H. P. Interaction Energies of van Der Waals and Hydrogen Bonded Systems Calculated Using Density Functional Theory: Assessing the PW91 Model. J. Chem. Phys. **2001**, 114 (9), 3949–3957.

(100) Santra, B.; Michaelides, A.; Scheffler, M. On the Accuracy of Density-Functional Theory Exchange-Correlation Functionals for H Bonds in Small Water Clusters: Benchmarks Approaching the Complete Basis Set Limit. J. Chem. Phys. **2007**, 127 (18), 184104.

(101) VandeVondele, J.; Mohamed, F.; Krack, M.; Hutter, J.; Sprik, M.; Parrinello, M. The Influence of Temperature and Density Functional Models in Ab Initio Molecular Dynamics Simulation of Liquid Water. J. Chem. Phys. **2005**, 122 (1), 014515.

(102) Lin, I.-C.; Seitsonen, A. P.; Tavernelli, I.; Rothlisberger, U. Structure and Dynamics of Liquid Water from Ab Initio Molecular Dynamics—Comparison of BLYP, PBE, and revPBE Density Functionals with and without van Der Waals Corrections. J. Chem. Theory Comput. **2012**, 8 (10), 3902–3910.

(103) Churakov, S. V. Structure and Dynamics of the Water Films Confined between Edges of Pyrophyllite: A First Principle Study. Geochim. Cosmochim. Acta **2007**, 71 (5), 1130–1144.

(104) Liu, X.; Lu, X.; Sprik, M.; Cheng, J.; Meijer, E. J.; Wang, R. Acidity of Edge Surface Sites of Montmorillonite and Kaolinite. Geochim. Cosmochim. Acta **2013**, 117, 180–190.

(105) Liu, X.; Cheng, J.; Sprik, M.; Lu, X.; Wang, R. Understanding Surface Acidity of Gibbsite with First Principles Molecular Dynamics Simulations. Geochim. Cosmochim. Acta **2013**, 120, 487–495.

(106) Tazi, S.; Rotenberg, B.; Salanne, M.; Sprik, M.; Sulpizi, M. Absolute Acidity of Clay Edge Sites from Ab-Initio Simulations. Geochim. Cosmochim. Acta **2012**, 94, 1–11.

(107) Zhang, Y.; Yang, W. Comment on ``Generalized Gradient Approximation Made Simple''. Phys. Rev. Lett. **1998**, 80 (4), 890–890.

(108) Hammer, B.; Hansen, L. B.; Nørskov, J. K. Improved Adsorption Energetics within Density-Functional Theory Using Revised Perdew-Burke-Ernzerhof Functionals. Phys. Rev. B **1999**, 59 (11), 7413–7421.

(109) Gillan, M. J.; Alfe, D.; Michaelides, A. Perspective: How Good Is DFT for Water? J. Chem. Phys. **2016**, 144 (13), 130901.

(110) VandeVondele, J.; Krack, M.; Mohamed, F.; Parrinello, M.; Chassaing, T.; Hutter, J. Quickstep: Fast and Accurate Density Functional Calculations Using a Mixed Gaussian and Plane Waves Approach. Comput. Phys. Commun. **2005**, 167 (2), 103–128.

(111) Goedecker, S.; Teter, M.; Hutter, J. Separable Dual-Space Gaussian Pseudopotentials. Phys. Rev. B **1996**, 54 (3), 1703–1710.

(112) Car, R.; Parrinello, M. Unified Approach for Molecular Dynamics and Density-Functional Theory. Phys. Rev. Lett. **1985**, 55 (22), 2471–2474.

(113) Marx, D.; Hutter, J. Ab Initio Molecular Dynamics: Basic Theory and Advanced Methods, 1 edition.; Cambridge University Press: Cambridge ; New York, 2009.

(114) Churakov, S. V. Ab Initio Study of Sorption on Pyrophyllite: Structure and Acidity of the Edge Sites. J. Phys. Chem. B **2006**, 110 (9), 4135–4146.

(115) Zigan, F.; Rothbauer, R. Neutronenbeugungsmessungen Am Brucit. Neues Jahrb. Für Mineral. - Monatshefte **1967**, 137–143.

(116) Saalfeld, H.; Wedde, M. Refinement of Crystal-Structure of Gibbsite, Al(OH)3. Z. Krist. **1974**, 139 (1-2), 129–135.

(117) Neder, R. B.; Burghammer, M.; Grasl, T.; Schulz, H.; Bram, A.; Fiedler, S. Refinement of the Kaolinite Structure from Single-Crystal Synchrotron Data. Clays Clay Miner. **1999**, 47 (4), 487–494.

(118) Kudoh, Y.; Kameda, J.; Kogure, T. Dissolution of Brucite on the (001) Surface at Neutral pH: In Situ Atomic Force Microscopy Observations. Clays Clay Miner. **2006**, 54 (5), 598–604.

(119) Demichelis, R.; Noel, Y.; Ugliengo, P.; Zicovich-Wilson, C. M.; Dovesi, R. Physico-Chemical Features of Aluminum Hydroxides As Modeled with the Hybrid B3LYP

Functional and Localized Basis Functions. J. Phys. Chem. C **2011**, 115 (27), 13107–13134.

(120) Nagendran, S.; Periyasamy, G.; Kamath, P. V. DFT Study of Polymorphism in Al(OH)3: A Structural Synthon Approach. Z. Für Anorg. Allg. Chem. **2015**, 641 (14), 2396–2403.

(121) Peintinger, M. F.; Kratz, M. J.; Bredow, T. Quantum-Chemical Study of Stable, Meta-Stable and High-Pressure Alumina Polymorphs and Aluminum Hydroxides. J. Mater. Chem. A **2014**, 2 (32), 13143–13158.

(122) Wang, S. L.; Johnston, C. T. Assignment of the Structural OH Stretching Bands of Gibbsite. Am. Mineral. **2000**, 85 (5-6), 739–744.

(123) Rzhevskii, A. M.; Ribeiro, F. H. UV Raman Spectroscopic Study of Hydrogen Bonding in Gibbsite and Bayerite between 93 and 453 K. J. Raman Spectrosc. **2001**, 32 (11), 923–928.

(124) Hiemstra, T.; Yong, H.; Van Riemsdijk, W. H. Interfacial Charging Phenomena of Aluminum (hydr)oxides. Langmuir **1999**, 15 (18), 5942–5955.

(125) Churakov, S. V.; Gimmi, T. Up-Scaling of Molecular Diffusion Coefficients in Clays: A Two-Step Approach. J. Phys. Chem. C **2011**, 115 (14), 6703–6714.

(126) Croteau, T.; Bertram, A. K.; Patey, G. N. Adsorption and Structure of Water on Kaolinite Surfaces: Possible Insight into Ice Nucleation from Grand Canonical Monte Carlo Calculations. J. Phys. Chem. A **2008**, 112 (43), 10708–10712.

(127) Croteau, T.; Bertram, A. K.; Patey, G. N. Simulation of Water Adsorption on Kaolinite under Atmospheric Conditions. J. Phys. Chem. A **2009**, 113 (27), 7826–7833.

(128) Croteau, T.; Bertram, A. K.; Patey, G. N. Water Adsorption on Kaolinite Surfaces Containing Trenches. J. Phys. Chem. A **2010**, 114 (5), 2171–2178.

(129) Ockwig, N. W.; Greathouse, J. A.; Durkin, J. S.; Cygan, R. T.; Daemen, L. L.; Nenoff, T. M. Nanoconfined Water in Magnesium-Rich 2:1 Phyllosilicates. J. Am. Chem. Soc. **2009**, 131 (23), 8155–8162.

(130) Du, H.; Miller, J. D. A Molecular Dynamics Simulation Study of Water Structure and Adsorption States at Talc Surfaces. Int. J. Miner. Process. **2007**, 84 (1–4), 172–184.

(131) Nalaskowski, J.; Abdul, B.; Du, H.; Miller, J. d. Anisotropic Character of Talc Surfaces as Revealed by Streaming Potential Measurements, Atomic Force Microscopy, Molecular Dynamics Simulations and Contact Angle Measurements. Can. Metall. Q. **2007**, 46 (3), 227–235.

(132) Ebrahimi, D.; Whittle, A. J.; Pellenq, R. J.-M. Mesoscale Properties of Clay Aggregates from Potential of Mean Force Representation of Interactions between Nanoplatelets. J. Chem. Phys. **2014**, 140 (15), 154309.

(133) Martins, D. M. S.; Molinari, M.; Gonçalves, M. A.; Mirão, J. P.; Parker, S. C. Toward Modeling Clay Mineral Nanoparticles: The Edge Surfaces of Pyrophyllite and Their Interaction with Water. J. Phys. Chem. C **2014**, 118 (47), 27308–27317.

(134) Newton, A. G.; Sposito, G. Molecular Dynamics Simulations of Pyrophyllite Edge Surfaces: Structure, Surface Energies, and Solvent Accessibility. Clays Clay Miner. **2015**, 63 (3-4), 277–289.

(135) Yu, K.; Schmidt, J. R. Elucidating the Crystal Face- and Hydration-Dependent Catalytic Activity of Hydrotalcites in Biodiesel Production. J. Phys. Chem. C **2011**, 115 (5), 1887–1898.

(136) Schmidt, J.; VandeVondele, J.; Kuo, I.-F. W.; Sebastiani, D.; Siepmann, J. I.; Hutter, J.; Mundy, C. J. Isobaric−Isothermal Molecular Dynamics Simulations Utilizing Density Functional Theory: An Assessment of the Structure and Density of Water at Near-Ambient Conditions. J. Phys. Chem. B **2009**, 113 (35), 11959–11964.

(137) Catti, M.; Ferraris, G.; Hull, S.; Pavese, A. Static Compression and H-Disorder in Brucite, Mg(OH)(2), to 11 Gpa - a Powder Neutron-Diffraction Study. Phys. Chem. Miner. **1995**, 22 (3), 200–206.

(138) Desgranges, L.; Calvarin, G.; Chevrier, G. Interlayer Interactions in M(OH)2: A Neutron Diffraction Study of Mg(OH)2. Acta Crystallogr. B **1996**, 52 (1), 82–86.

(139) Parise, J.; Leinenweber, K.; Weidner, D.; Tan, K.; Vondreele, R. Pressure-Induced H-Bonding - Neutron-Diffraction Study of Brucite, Mg(od)2, to 9.3 Gpa. Am. Mineral. **1994**, 79 (1-2), 193–196.

(140) Mookherjee, M.; Stixrude, L. High-Pressure Proton Disorder in Brucite. Am. Mineral. **2006**, 91 (1), 127–134.

(141) Raugei, S.; Silvestrelli, P. L.; Parrinello, M. Pressure-Induced Frustration and Disorder in Mg(OH)2 and Ca(OH)2. Phys. Rev. Lett. **1999**, 83 (11), 2222–2225.

(142) Jodin-Caumon, M.-C.; Humbert, B.; Phambu, N.; Gaboriaud, F. A Vibrational Study of the Nature of Hydroxyl Groups Chemical Bonding in Two Aluminium Hydroxides. Spectrochim. Acta Part -Mol. Biomol. Spectrosc. **2009**, 72 (5), 959–964.

(143) Newton, A. G.; Kwon, K. D.; Cheong, D.-K. Edge Structure of Montmorillonite from Atomistic Simulations. Minerals **2016**, 6 (2), 25.

(144) Ichikawa, K.; Kameda, Y.; Yamaguchi, T.; Wakita, H.; Misawa, M. Neutron-Diffraction Investigation of the Intramolecular Structure of a Water Molecule in the Liquid Phase at High Temperatures. Mol. Phys. **1991**, 73 (1), 79–86.

(145) Toukan, K.; Rahman, A. Molecular-Dynamics Study of Atomic Motions in Water. Phys. Rev. B **1985**, 31 (5), 2643–2648.

(146) Liew, C. C.; Inomata, H.; Arai, K. Flexible Molecular Models for Molecular Dynamics Study of near and Supercritical Water. Fluid Phase Equilibria **1998**, 144 (1–2), 287–298.

(147) Chowdhuri, S.; Chandra, A. Hydrogen Bonds in Aqueous Electrolyte Solutions: Statistics and Dynamics Based on Both Geometric and Energetic Criteria. Phys. Rev. E **2002**, 66 (4), 041203.

(148) Lectez, S.; Roques, J.; Salanne, M.; Simoni, E. Car-Parrinello Molecular Dynamics Study of the Uranyl Behaviour at the Gibbsite/water Interface. J. Chem. Phys. **2012**, 137 (15), 154705–154705 – 8.

(149) Wang, J.; Kalinichev, A. G.; Kirkpatrick, R. J. Molecular Modeling of Water Structure in Nano-Pores between Brucite (001) Surfaces. Geochim. Cosmochim. Acta **2004**, 68 (16), 3351–3365.

(150) Darco, P.; Causa, M.; Roetti, C.; Silvi, B. Periodic Hartree-Fock Study of a Weakly Bonded Layer Structure - Brucite Mg(OH)2. Phys. Rev. B **1993**, 47 (7), 3522–3529.

(151) Sherman, D. Hartree-Fock Band-Structure, Equation of State, and Pressure-Induced Hydrogen-Bonding in Brucite, Mg(OH)2. Am. Mineral. **1991**, 76 (9-10), 1769–1772.

(152) Kruger, M. B.; Williams, Q.; Jeanloz, R. Vibrational Spectra of Mg(OH)2 and Ca(OH)2 under Pressure. J. Chem. Phys. **1989**, 91 (10), 5910–5915.

(153) Duffy, T.; Ahrens, T.; Lange, M. The Shock-Wave Equation of State of Brucite Mg(OH)2. J. Geophys. Res.-Solid Earth Planets **1991**, 96 (B9), 14319–14330.

(154) Szczerba, M.; Kuligiewicz, A.; Derkowski, A.; Gionis, V.; Chryssikos, G. D.; Kalinichev, A. G. Structure and Dynamics of Water-Smectite Interfaces: Hydrogen Bonding and the Origin of the Sharp O-D-W/O-H-W Infrared Band from Molecular Simulations. Clays Clay Miner. **2016**, 64 (4), 452–471.

(155) Balan, E.; Lazzeri, M.; Morin, G.; Mauri, F. First-Principles Study of the OH-Stretching Modes of Gibbsite. Am. Mineral. **2006**, 91 (1), 115–119.

(156) Gale, J. D.; Rohl, A. L.; Milman, V.; Warren, M. C. An Ab Initio Study of the Structure and Properties of Aluminum Hydroxide: Gibbsite and Bayerite. J. Phys. Chem. B **2001**, 105 (42), 10236–10242.

(157) Demichelis, R.; Civalleri, B.; Noel, Y.; Meyer, A.; Dovesi, R. Structure and Stability of Aluminium Trihydroxides Bayerite and Gibbsite: A Quantum Mechanical Ab Initio Study with the Crystal06 Code. Chem. Phys. Lett. **2008**, 465 (4–6), 220–225.

(158) Bopp, P. A Study of the Vibrational Motions of Water in an Aqueous CaCl2 Solution. Chem. Phys. **1986**, 106 (2), 205–212.

(159) Frost, R. L.; Kloprogge, J. T.; Russell, S. C.; Szetu, J. L. Vibrational Spectroscopy and Dehydroxylation of Aluminum (oxo)hydroxides: Gibbsite. Appl. Spectrosc. **1999**, 53 (4), 423–434.

(160) Ruan, H. D.; Frost, R. L.; Kloprogge, J. T. Comparison of Raman Spectra in Characterizing Gibbsite, Bayerite, Diaspore and Boehmite. J. Raman Spectrosc. **2001**, 32 (9), 745–750.

Annexes

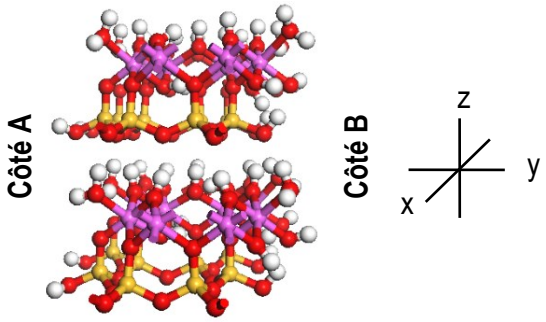
Annexe 1. Paramètres de maille de minéraux : comparaison de sept fonctionnelles DFT

Les longueurs sont en Å, les angles en degrés. Les calculs sont réalisés au point Γ mais sont basés sur des supercellules dont les facteurs sont donnés sous le nom de chaque minéral. La méthode de calcul de l'erreur par rapport à l'expérience est donnée par l'équation (47). [1] Supercellule obtenue par réplication d'une maille orthorhombique elle-même construite à partir de la maille trigonale originale suivant $\boldsymbol{a}^{*}=\boldsymbol{a}-\boldsymbol{b}$ et $\boldsymbol{b}^{*}=\boldsymbol{a}+\boldsymbol{b}$. [2] Dans le Tableau 10 on donne les paramètres de maille obtenus avec une supercellule 2×4×2.

Brucite 3×5×3 [1]	**Exp.**[137]	**PW91**	**PBE**	**BLYP**	**revPBE**	**RPBE**	**optPBE-VdW**	**optB88-VdW**
a	3.15	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20	3.20
c	4.77	4.62	4.61	4.53	4.47	4.52	4.83	4.73
Erreur (%)	-	**2.26**	**2.31**	**3.08**	**3.61**	**3.08**	**1.39**	**1.20**
Gibbsite 2×3×2 [2]	**Exp.**	**PW91**	**PBE**	**BLYP**	**revPBE**	**RPBE**	**optPBE-VdW**	**optB88-VdW**
a	8.68	8.71	8.72	8.64	8.62	8.65	8.75	8.67
b	5.08	5.04	5.05	5.07	5.04	5.06	5.10	5.08
c	9.74	9.57	9.58	9.60	9.59	9.65	9.74	9.63
β	94.5	92.2	92.4	92.5	93.6	93.3	92.7	92.5
Erreur (%)	-	**2.12**	**1.96**	**1.81**	**1.32**	**1.19**	**1.73**	**1.59**
Kaolinite 2×2×2	**Exp.**	**PW91**	**PBE**	**BLYP**	**revPBE**	**RPBE**	**optPBE-VdW**	**optB88-VdW**
a	5.15	5.16	5.17	5.16	5.11	5.14	5.18	5.16
b	8.94	8.98	8.98	8.96	8.83	8.92	8.98	8.98
c	7.40	7.37	7.39	7.39	7.47	7.46	7.41	7.37
α	91.7	91.7	92.3	92.6	93.2	92.3	92.4	91.7
β	104.6	105.4	105.1	106.1	107.3	105.9	105.1	105.4
γ	89.8	89.8	90.0	89.9	89.8	89.7	89.9	89.8
Erreur (%)	-	**0.72**	**0.75**	**1.16**	**2.64**	**1.11**	**0.86**	**0.72**

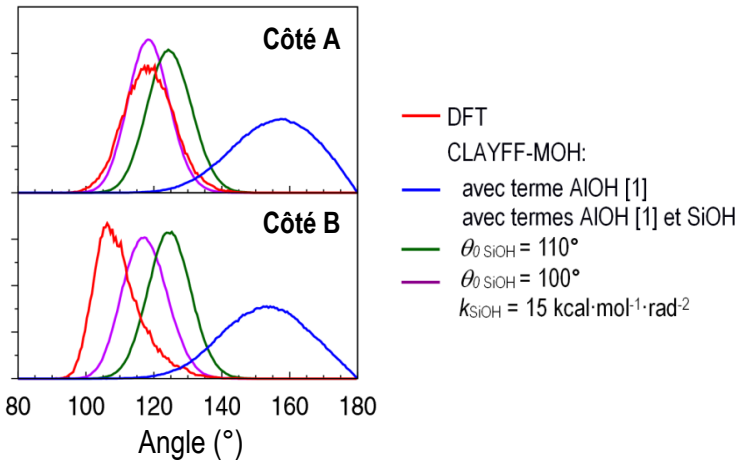
Pyrophyllite 2×1×1	**Exp.**	**PW91**	**PBE**	**BLYP**	**revPBE**	**RPBE**	**optPBE-VdW**	**optB88-VdW**
a	5.16	5.15	5.16	5.17	5.14	5.15	5.18	5.17
b	8.97	8.97	8.98	8.98	8.95	8.95	9.01	8.99
c	9.35	9.28	9.34	9.32	9.31	9.32	9.34	9.26
α	91.2	91.1	91.0	90.7	91.0	91.1	91.2	90.9
β	100.5	100.2	100.2	100.1	100.1	100.0	100.9	101.1
γ	89.6	89.8	89.8	89.8	89.9	89.9	89.8	89.9
Erreur (%)	**-**	**0.47**	**0.39**	**0.60**	**0.58**	**0.54**	**0.58**	**0.85**
Talc 3×2×2	**Exp.**	**PW91**	**PBE**	**BLYP**	**revPBE**	**RPBE**	**optPBE-VdW**	**optB88-VdW**
a	5.29	5.34	5.34	5.31	5.33	5.32	5.35	5.33
b	9.17	9.24	9.26	9.21	9.24	9.23	9.28	9.25
c	9.46	9.52	9.46	9.36	9.45	9.42	9.46	9.33
α	90.5	90.2	90.0	90.1	90.0	90.0	90.0	90.3
β	98.7	98.0	98.0	98.5	98.0	98.0	98.0	99.3
γ	90.1	90.2	90.0	90.1	90.0	90.1	90.0	90.2
Erreur (%)	**-**	**1.07**	**1.14**	**0.74**	**1.02**	**0.98**	**1.30**	**1.20**
Erreur totale (%)	**-**	**6.64**	**6.55**	**7.38**	**9.17**	**6.91**	**5.85**	**5.55**

Annexe 2. Propriétés structurales du modèle de bordure de la kaolinite



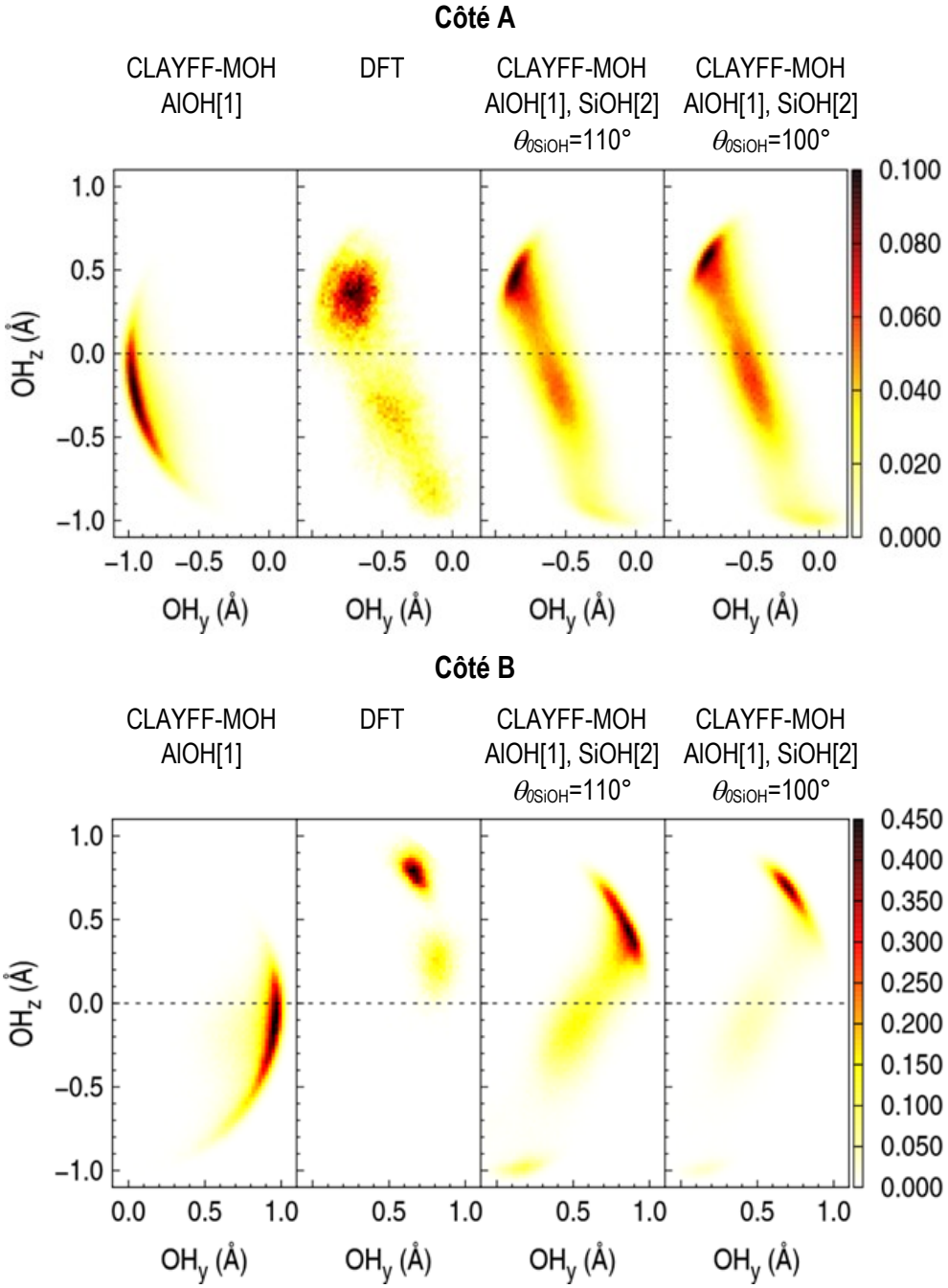
Annexe 2.1. Modèle de la bordure (010) de la kaolinite obtenu par optimisation de géométrie DFT.

La configuration initiale a été obtenue par clivage d'une supercellule 2x1x2 de kaolinite. Le modèle utilisé pour les calculs classiques est obtenu à partir d'une supercellule 4x2x4.



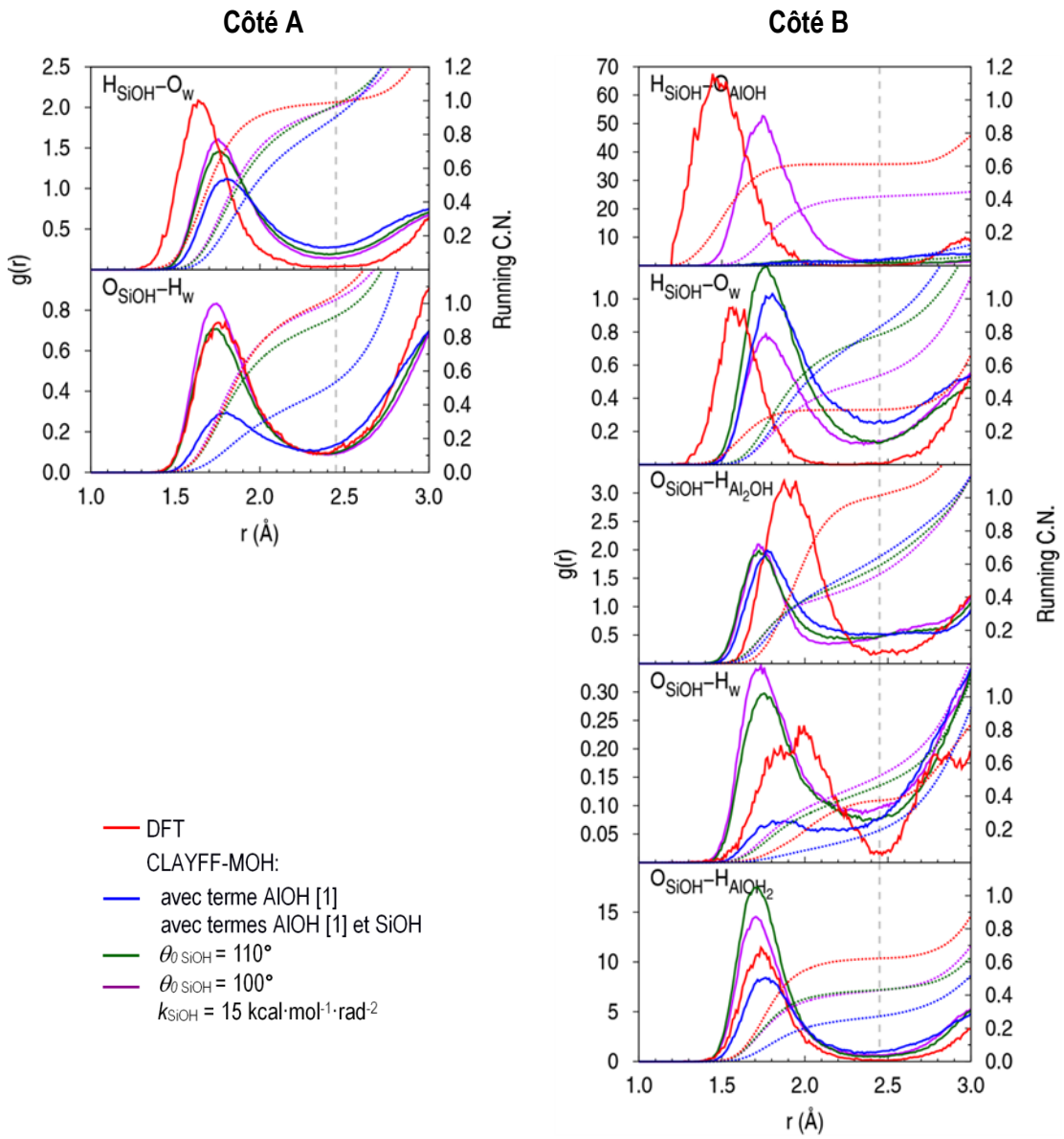
Annexe 2.2. Distributions de l'angle ∠Si-O-H pour les deux côtés du modèle de bordure (010) de la kaolinite.

[1] θ_{0AlOH} = 110° et k_{AlOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}.



Annexe 2.3. Distribution du vecteur O-H des groupes OH dans le plan *yz* pour les deux côtés du modèle de bordure (010) de kaolinite.

Les couleurs de la plus faible à la plus forte intensité sont : blanc, jaune, rouge et noir. La comparaison avec la figure de l'Annexe 2.1 aide à la visualisation. [1] θ_{0AlOH} = 110° et k_{AlOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}. [2] k_{SiOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}



Annexe 2.4. Fonctions de distribution radiale pour quelques paires de liaisons hydrogène $H_{OH}\cdots O$ et $O_{OH}\cdots H$ du modèle de bordure (010) de la kaolinite

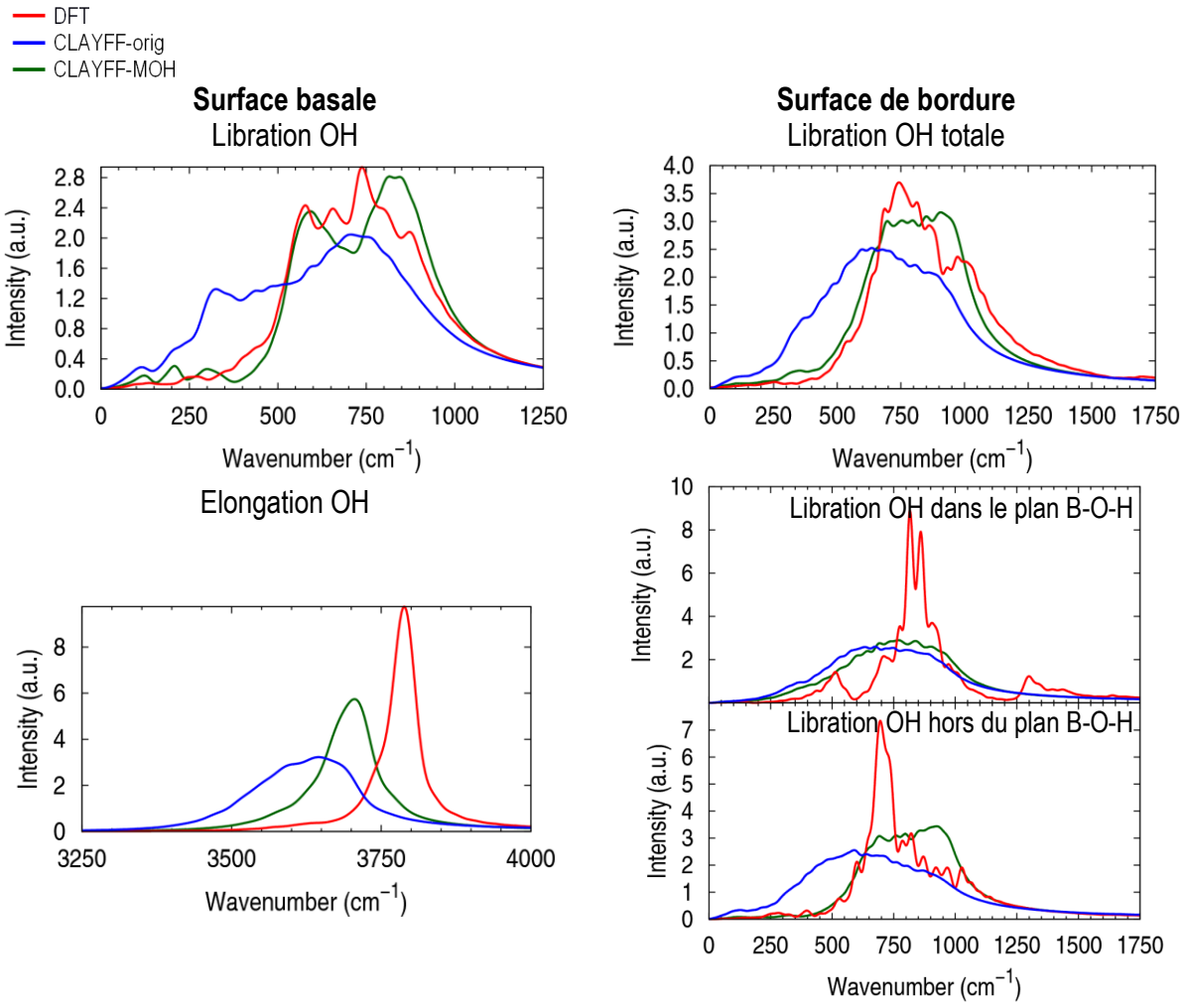
Les nombres de coordination cumulés sont représentés par des lignes pointillées. La ligne verticale pointillée montre la limite supérieure choisie pour la longueur de la liaison hydrogène : le nombre de liaisons hydrogène (*NLH*) est égal au nombre de coordination cumulé à r = 2.45 Å. [1] θ_{0AlOH} = 110° et k_{AlOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}.

Donneur	Accepteur	DFT	CLAYFF-MOH AlOH[1]	CLAYFF-MOH AlOH[1], SiOH θ_{0SiOH} = 110°	CLAYFF-MOH AlOH[1], SiOH θ_{0SiOH} = 100°
			Côté A		
$O\text{-}H_{SiOH}$	O_w	1,00	0,92	0,98	0,97
H_w	O_{SiOH}	1,05	0,53	0,92	1,02
			Côté B		
$O\text{-}H_{SiOH}$	O_{AlOH}	0,61	0,03	0,03	0,42
$O\text{-}H_{SiOH}$	O_w	0,33	0,83	0,78	0,54
$O\text{-}H_{Al2OH}$	O_{SiOH}	1,01	0,64	0,59	0,54
$O\text{-}H_{AlOH2}$	O_{SiOH}	0,62	0,27	0,43	0,43
$O\text{-}H_w$	O_{SiOH}	0,37	0,19	0,46	0,52
$O\text{-}H_{SiOH}$	tous	0,94	0,86	0,81	0,96
tous	O_{SiOH}	2,00	1,10	1,48	1,49

Annexe 2.5. Nombre moyen de liaisons hydrogène (*NLH*) pour les liaisons hydrogène impliquant les groupes Si-O-H du modèle de bordure de la kaolinite

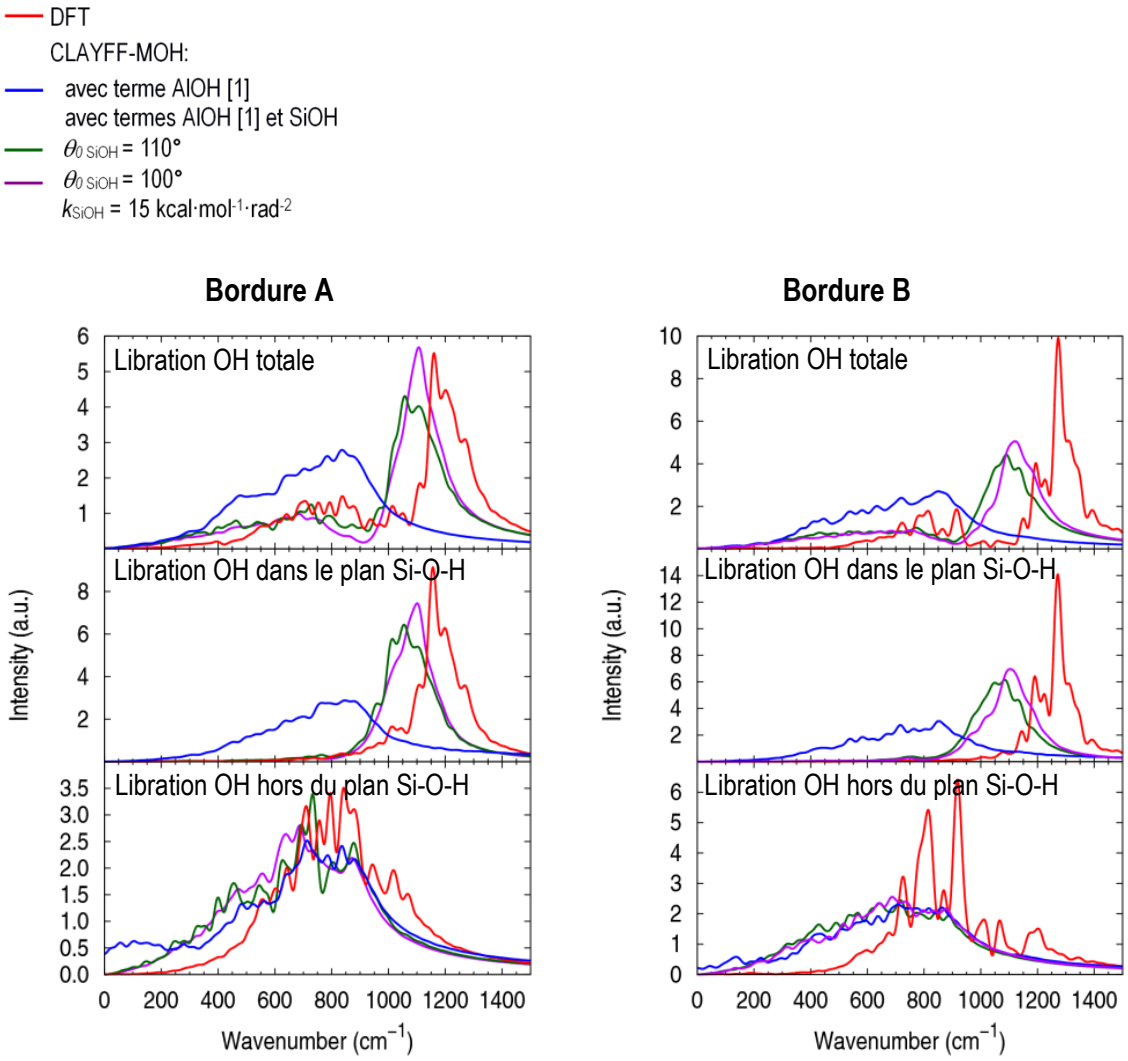
w : molécule d'eau libre. Les LH sont classées par *NLH* décroissant selon la DFT. L'incertitude statistique est inférieure à 0,01. [1] θ_{0AlOH} = 110° et k_{AlOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}.

Annexe 3. Spectres vibrationnels



Annexe 3.1. Spectres de libration et d'élongation des groupes hydroxyles des surfaces de brucite par DM-DFT et DM-C

Les paramètres M-O-H sont indiqués dans le Tableau 11.



Annexe 3.2. Spectres de libration des groupes hydroxyles des bordures de kaolinite par DM-DFT et DM-C[1] θ_{0AlOH} = 110° et k_{AlOH} = 15 kcal·mol^{-1}·rad^{-2}.

UNIVERSITE BRETAGNE LOIRE

MINES Nantes

Thèse de Doctorat

Maxime POUVREAU

Amélioration d'un champ de force pour modéliser les bordures de particules argileuses

Improvement of a force field to model the edges of clay particles

Résumé

Le champ de force CLAYFF est largement employé pour modéliser les interfaces basales de minéraux argileux avec la phase aqueuse, et les particules d'argile sont typiquement représentées par des feuillets semi-infinis. Cette simplification est valable dans une certaine mesure, mais les feuillets d'argile sont en réalité de taille nanométrique et sont terminés par des surfaces latérales ou bordures. Celles-ci peuvent non seulement adsorber les espèces en solution mais sont aussi sujettes aux transferts de proton, et tous les processus physico-chimiques liés à l'acidité de la phase aqueuse se produisent de façon prédominante au niveau des bordures. En ajoutant au champ de force CLAYFF un terme angulaire métal-O-H pour les groupes hydroxyles, dont les paramètres sont correctement ajustés, les simulations des interfaces de bordure deviennent possible. Les paramètres des termes Al-O-H et Mg-O-H sont obtenus à partir de calculs DFT sur des modèles structuraux de *bulk*, de surfaces basales et de bordures de gibbsite $Al(OH)_3$ et de brucite $Mg(OH)_2$, dont les feuillets peuvent être considérés comme le squelette des minéraux argileux et des autres phyllosilicates. De plus, le terme Si-O-H est paramétré à partir d'un modèle de bordure de la kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Les propriétés structurales et dynamiques issues de simulations de dynamique moléculaire DFT et classiques basées sur CLAYFF avec et sans terme métal-O-H sont comparées. Le champ de force modifié améliore nettement la description de l'orientation, de la dynamique librationnelle, et des liaisons hydrogène des groupes hydroxyles, et limite la désorption des molécules d'eau des bordures.

Mots clés

Argile, eau, interface, bordure, champ de force, terme de déformation angulaire, groupes hydroxyles, liaison hydrogène

Abstract

The CLAYFF force field is widely used to model the interfaces of clay minerals and related layered materials, and clay particles are typically represented by semi-infinite layers. This simplification is acceptable to a certain extent, but clay layers are really nanosized and are terminated by lateral surfaces or edges. These surfaces can not only adsorb solvated species but are also subject to proton transfers, and all physico-chemical processes related to the aqueous phase acidity predominantly occur at the edges. By adding to the CLAYFF force field a Metal-O-H angle bending term for hydroxyl groups ,whose parameters are correctly adjusted, the simulations of edge interfaces become possible. The parameters of Al-O-H and Mg-O-H terms are obtained from DFT calculations on *bulk*, basal surface and edge structural models of gibbsite $Al(OH)_3$ and brucite $Mg(OH)_2$, whose layers can be considered as the backbones of clay minerals and other phyllosilicates. In addition, the Si-O-H term is parameterized from an edge model of kaolinite $Al_2Si_2O_5(OH)_4$. Ab initio molecular dynamics simulations and classical molecular dynamics using CLAYFF with and without Metal-O-H term were performed. The modified force field clearly improves on the orientation, the librational dynamics, and the hydrogen bonding of hydroxyl groups, and limits the desorption of water molecules from the edges.

Keywords

Clay, water, interface, edges, force field, bending term, hydroxyl groups, hydrogen bonding