



HAL
open science

Transport de fluides dans les nanopores : des modèles moléculaires aux modèles continus

Pauline Simonnin

► **To cite this version:**

Pauline Simonnin. Transport de fluides dans les nanopores : des modèles moléculaires aux modèles continus. Chimie analytique. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2017. Français. NNT : 2017PA066199 . tel-01666144

HAL Id: tel-01666144

<https://theses.hal.science/tel-01666144v1>

Submitted on 18 Dec 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.

Thèse de doctorat

Pour l'obtention du grade de

Docteur de l'Université Pierre et Marie Curie

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

**Transport de fluides dans des nanopores :
des modèles moléculaires aux modèles continus**

Présentée par : Pauline Simonnin

Directeur de thèse : Dr. Benjamin ROTENBERG

Soutenance prévue le 27 septembre 2017 devant un jury composé de :

M. Laurent JOLY (Institut Lumière Matière – Lyon) *Rapporteur*
M. Guillaume GALLIERO (Université de Pau et des Pays de l'Adour – Pau) . *Rapporteur*
Mme. Anne BOUTIN (ENS – Paris) *Examinatrice*
Mme Céline LEONARD (LMSME – Marne La Vallée) *Examinatrice*
M. Benoît NOETINGER (IFPEN – Rueil Malmaison) *Examineur*
M. Benjamin ROTENBERG (UPMC – Paris) *Directeur de thèse*

Résumé

Dans le contexte économique actuel, la récupération d'hydrocarbures non conventionnels fait partie des enjeux majeurs. Contenus dans des bassins géologiques complexes, ces hydrocarbures, pétrole et gaz, sont appelés "non conventionnels" en raison de la méthode utilisée pour les extraire, puisqu'ils sont restés piégés dans la roche-mère et ne sont pas accessibles par simple forage. La roche contenant ces hydrocarbures présente une très faible perméabilité, car elle est constituée essentiellement de nanopores (avec des micropores et des macropores en plus faibles proportions). A l'échelle macroscopique, c'est-à-dire à l'échelle du bassin, les écoulements de fluides sont décrits par la loi de Darcy qui relie le flux à la perméabilité, au gradient de pression et à la viscosité. Dans un matériau donné, on s'intéresse donc à la perméabilité, que l'on peut mesurer expérimentalement et que l'on peut retrouver théoriquement par homogénéisation à partir de l'hydrodynamique continue (équation de Navier-Stokes) pour le transport dans les pores. Cependant, lorsque la taille des pores devient comparable à celle des molécules qui composent le fluide, une telle description n'est pas satisfaisante. D'une part l'hydrodynamique continue, où la nature du fluide n'intervient qu'à travers la viscosité, ne suffit pas forcément pour décrire l'écoulement. D'autre part les interactions au niveau moléculaire entre le fluide et la surface solide jouent un rôle important. La loi de Darcy présente donc des limites non négligeables lorsque l'on considère le transport de fluides nanoconfinés. Les objectifs de cette thèse sont donc de décrire le transport de fluides à l'échelle moléculaire et de relier les résultats obtenus à la description traditionnelle qui sert de point de départ pour des écoulements à l'échelle macroscopique. On s'intéresse en particulier aux écoulements multiphasiques, avec un fluide mouillant la surface et un autre non mouillant. C'est pourquoi la dynamique moléculaire a été choisie comme outil pour étudier ces problèmes. Elle donne accès à une description moléculaire du système, qui permet de paramétrer des descriptions continues du transport.

Afin de décrire au mieux le transport multiphasique, il a fallu dans un premier temps revisiter certains aspects techniques, pour calculer les coefficients de transport. Nous nous sommes notamment penchés sur la façon dont le système est thermostaté, car les possibilités sont nombreuses en dynamique moléculaire. Nous avons ainsi quantifié l'impact de la méthode de thermostat sur différents paramètres. Nous avons ensuite réalisé des simulations d'écoulement pour des systèmes monophasiques. Nous avons pu alors tester la validité de l'hydrodynamique continue. Nous avons de plus quantifié des paramètres comme la viscosité ou la longueur de

glissement dans le cas de différentes surfaces, ou encore en présence de sel. Nous avons regardé plus particulièrement l'effet de la densité de charge de surface et de la localisation des charges dans le minéral. Nous avons ensuite étudié des systèmes diphasiques, contenant de l'eau et du dioxyde de carbone ou de l'eau et du méthane. Enfin, nous avons apporté une contribution méthodologique originale pour le calcul des coefficients de diffusion d'espèces confinées, en précisant, par simulation moléculaire et par des calculs analytiques, les effets de la taille finie du système. Ce travail constitue le niveau le plus fondamental d'une approche multi-échelle visant à décrire le transport des différentes espèces depuis l'échelle moléculaire à celle d'un bassin géologique.

Sommaire

Liste des tableaux	vii
Table des figures	xi
1 Introduction générale	1
1.1 Contexte	2
1.1.1 Récupération d'hydrocarbures	2
1.1.2 Stockage de CO ₂	4
1.1.3 Nanomatériaux	5
1.2 Transport dans des matériaux très peu perméables	6
1.3 Modélisation du transport dans les milieux nanoporeux	9
1.3.1 Systèmes modèles	10
1.3.2 Kérogène	12
1.3.2.1 Définition et structure	12
1.3.2.2 Transport	13
1.4 Modélisation du transport dans les minéraux argileux	14
1.4.1 Définition	15
1.4.2 Structure cristalline	15
1.4.3 Structure multi-échelle	17
1.4.4 Transport	20
1.4.5 Systèmes diphasiques	21
1.5 Objectifs de la thèse	23
2 Méthode	27
2.1 Dynamique Moléculaire	29
2.1.1 Espace des phases et propriétés observables	29
2.1.1.1 Moyenne temporelle	29
2.1.1.2 Moyenne d'ensemble	29

2.1.2	Principe	30
2.1.3	Intégration des équations du mouvement : Algorithme de Verlet	31
2.1.3.1	Algorithme de Verlet	31
2.1.3.2	Choix du pas de temps	31
2.1.4	Ensembles thermodynamiques	32
2.1.4.1	Ensemble micro-canonique (NVE)	32
2.1.4.2	Ensemble canonique (NVT)	32
2.1.4.3	Ensemble isotherme-isobare (NPT)	33
2.1.5	Dynamique moléculaire hors équilibre	33
2.2	Calcul des interactions	34
2.2.1	Champ de force	34
2.2.2	Conditions aux limites périodiques	36
2.2.3	Rayon de coupure	38
2.2.4	Interactions électrostatiques	38
2.2.4.1	Ewald	38
2.2.4.2	Particle Particle Particle Mesh	41
2.3	Systèmes simulés	42
2.3.1	Lennard-Jones	42
2.3.2	Les argiles	43
2.4	Calcul des propriétés	44
2.4.1	Profils de densité	44
2.4.2	Coefficient d'autodiffusion	45
2.4.3	Viscosité, glissement, friction	46
2.4.3.1	Ecoulement de Poiseuille	46
2.4.3.2	Viscosité	46
2.4.3.3	Longueur de glissement	47
2.5	Conclusion	49
3	Thermostats en Dynamique Moléculaire	51
3.1	Introduction	52
3.1.1	A l'équilibre	52
3.1.2	Hors-équilibre	53
3.2	Algorithmes de dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT	55

3.2.1	Nosé-Hoover	55
3.2.2	Langevin	56
3.2.3	Mur thermique, particules virtuelles	57
3.2.4	Calcul de la température	58
3.2.4.1	Dans tout le système	58
3.2.4.2	Profil de température	58
3.3	Résultats : A l'équilibre	59
3.3.1	Thermostat par les Particules Virtuelles (PV)	60
3.3.1.1	Graphène - eau	60
3.3.1.2	Argile-eau	62
3.3.2	Thermostat par les bords	63
3.3.3	Protocole d'équilibration	63
3.4	Résultats : Hors équilibre	66
3.4.1	Thermostat <i>classique</i> sur le fluide	66
3.4.2	Thermostat par les Particules Virtuelles (PV)	67
3.4.2.1	Graphène - eau	68
3.4.2.2	Argile - eau	68
3.4.3	Thermostat par les bords	69
3.4.3.1	Système monophasique : eau	70
3.4.3.2	Système diphasique : eau et dioxyde de carbone	71
3.5	Influence du thermostat sur les propriétés physiques	73
3.5.1	Profil de densité	73
3.5.2	Diffusion	74
3.5.3	Ecoulement	75
3.6	Conclusion	76
4	Solutions aqueuses dans des nanopores d'argile	79
4.1	Introduction	80
4.2	Systèmes étudiés	80
4.3	Profils de densité	81
4.3.1	Nombre de feuillets	82
4.3.2	Etat d'hydratation interfoliaire	83
4.3.3	Bilan : Choix des systèmes et des protocoles de simulation	84

4.4	Coefficients de diffusion	85
4.4.1	Principe	86
4.4.2	Eau pure	86
4.4.3	Eau dans l'argile de référence Montmorillonite-Na	87
4.4.4	Eau dans les différentes argiles	90
4.4.4.1	Sans sel	90
4.4.4.2	Avec Sel	92
4.5	Écoulements	94
4.5.1	Principe	94
4.5.2	Réponse linéaire	95
4.5.3	Écoulements dans les différentes argiles	96
4.5.3.1	Viscosité dynamique	97
4.5.3.2	Longueur de glissement	98
4.6	Conclusions	100
5	Écoulements diphasiques dans des nanopores d'argile	101
5.1	Introduction	102
5.2	Systèmes étudiés	102
5.3	Profils de densité	103
5.3.1	Eau - CO ₂	104
5.3.2	Eau - Méthane	104
5.4	Écoulements	105
5.4.1	Principe	105
5.4.2	Température des systèmes	106
5.4.3	Réponse linéaire	106
5.4.4	Résolution de Stokes dans un système diphasique	108
5.4.5	Écoulement du film d'eau	109
5.4.6	Modèle effectif à une phase	110
5.5	Conclusions	111
6	Diffusion dans les systèmes confinés : effets de taille finie hydrodynamiques en simulation	113
6.1	Introduction	113
6.2	Méthode	116

6.3	Coefficient de diffusion	117
6.4	Hydrodynamique	119
6.4.1	Systèmes allongés ($H/L \rightarrow \infty$)	122
6.4.2	Systèmes plats ($H < L$)	124
6.4.3	Discussion	125
6.5	Et avec de l'eau...?	126
6.6	Conclusion	127
Conclusions et Perspectives		129
Bibliographie		I

Liste des tableaux

1.1	Caractéristiques des argiles et des minéraux argileux [1].	15
1.2	Classification simplifiée des phyllosilicates, d'après Meunier [2]. Q est la charge électrique par unité $O_{20}(OH)_4$ (en charges élémentaires e), T une couche tétraédrique et O une couche octaédrique.	18
1.3	Classification de quelques smectites en fonction des types de substitutions et du caractère di- ou trioctaédrique.	18
2.1	Paramètres des termes non-liants du champ de force ClayFF. <i>Pour les oxygènes</i> : on désigne par h l'oxygène du groupement OH, par b un oxygène situé en surface du feuillet et par p les oxygènes pontants qui relient les couches tétraédrique et octaédrique (qui sont donc situés à l'intérieur du feuillet). Les exposants indiquent respectivement que l'oxygène est proche d'une substitution (s) octaédrique (Os) ou tétraédrique (Ts) ou de deux substitutions (ss). <i>Pour les autres éléments</i> : les indices T et O désignent des atomes localisés respectivement dans la couche tétraédrique et dans la couche octaédrique. A titre indicatif, on donne les paramètres du contre-ion Na^+ , extraits de la littérature, utilisés classiquement avec ClayFF, ainsi que les paramètres de l'eau SPC/E, du dioxyde de carbone EPM-2 et du méthane OPLS.	37
3.1	Résumé des simulations effectuées pour les tests de thermostat. Les températures indiquées sont les températures cibles des thermostats. Le thermostat utilisé est toujours Nosé-Hoover, sur les bords pour les 3 systèmes, et sur le fluide pour les systèmes B et C. Les feuillets ici sont semi-rigides. CPU représente le temps réel de calcul sur 8 coeurs.	64

3.2	Coefficients de diffusion dans deux couches différentes (<i>bulk</i> et tout le fluide) pour les systèmes avec les deux thermostats différents.	74
3.3	Viscosités dynamiques du fluide en cP, en fonction des différentes méthodes de thermostat employées.	76
4.1	Résumé des systèmes simulés, en fonction de la contrainte imposée au feuillet, du nombre de feuillets dans la boîte de simulation et du nombre de couches d'eau dans l'espace interfoliaire (monocouche et bicouche). Tous les systèmes présentés (de A à E) ont été étudiés avec les deux méthodes d'équilibration présentées dans le chapitre 3.	82
4.2	Coefficients de diffusion en $10^{-9}m^2s^{-1}$ pour les différents systèmes simulés, en fonction du nombre de feuillets dans la boîte de simulation. Nous avons simulé des systèmes avec 1 et 2 couches d'eau dans l'espace interfoliaire. Les coefficients de diffusion sont calculés pour le pore entier (D_{pore}) et pour la couche δ (D_δ) (voir Figure 4.7).	88
4.3	Coefficients de diffusion calculés dans le pore entier, puis par couches, pour trois argiles différentes : pyrophyllite, beidellite et montmorillonite. Les coefficients de diffusion sont exprimés en $10^{-9} m^2/s$	91
4.4	Coefficients de diffusion calculés dans le pore entier, puis par couches, pour trois argiles différentes : pyrophyllite, beidellite et montmorillonite, avec une concentration en NaCl de 1 M. Les coefficients de diffusion sont exprimés en $10^{-9} m^2/s$	94
4.5	Viscosités dynamiques du fluide en cP, en fonction des différentes argiles étudiées et de la concentration en sel. La valeur de l'erreur estimée sur le calcul de la viscosité est sous estimée. L'erreur a été calculée en coupant la simulation en deux, et en tenant compte de l'erreur sur l'ajustement parabolique.	97
4.6	Longueurs de glissement du fluide en Å, en fonction des différentes argiles étudiées et de la concentration en sel.	99
6.1	Coefficients de diffusion calculés dans le pore entier, puis dans une couche centrale, en fonction de la taille de boîte. Les coefficients de diffusion sont exprimés en $10^{-9} m^2/s$	126

Table des figures

1.1	Consommation mondiale d'énergie primaire par type d'énergie (<i>Source : BP Statistical Review of World Energy, juin 2011</i>).	2
1.2	Schema expliquant le principe de la fracturation hydraulique (<i>Source : www.compression.org</i>).	3
1.3	Illustration de la diffusion moléculaire et de la diffusion de Knudsen. Dans le premier cas, les collisions ont lieu principalement avec les autres molécules confinées, tandis que dans le second les collisions avec les parois doivent également être prises en compte.	8
1.4	Écoulement bouchon de méthane dans un pore de 2 nm [3]	10
1.5	Illustration des systèmes étudiés par Collet <i>et al</i> [4]. Transport de mélanges d'hydrocarbures à travers une membrane de kérogène sous un champ de perturbation extérieur.	14
1.6	Illustration des systèmes étudiés par Obliger <i>et al</i> [5]. Transport de mélanges d'hydrocarbures à travers une structure de kérogène réaliste.	14
1.7	Structure d'un feuillet d'argile de type TOT. Empilement des couches tétraédriques et octaédriques. Le rouge représente les atomes d'oxygène, le jaune les atomes de silicium, le blanc les atomes d'hydrogène, le rose l'aluminium et le bleu le magnésium.	17
1.8	Schéma de la structure multi-échelle des argiles. Les empilements de feuillets forment des particules qui forment à leur tour des structures agrégées. A chaque échelle de description correspond une nouvelle porosité.	19
1.9	Illustration du modèle de double couche, avec la couche de Stern et la couche diffuse. En rouge les cations et en bleu les anions.	20
1.10	Système diphasique confiné étudié par Ho <i>et al</i> . [6], avec de l'eau et du méthane dans un pore de muscovite. Le méthane se regroupe en une bulle et l'eau fait un pont à travers le pore.	23
1.11	Différentes possibilités de description d'un nanopore d'argile dans une simulation moléculaire, faisant intervenir 1, 2 ou 3 feuillets d'argiles.	24

2.1	Représentation schématique d'une simulation d'un écoulement de Poiseuille en (a) et d'une simulation de cisaillement en (b).	34
2.2	Potentiel de Lennard-Jones : description de l'énergie en fonction de la distance interatomique.	35
2.3	Géométrie et charges partielles portées par les atomes du modèle d'eau SPC/E en (a). En (b) géométrie du modèle de dioxyde de carbone EPM-2.	36
2.4	Périodicité de la boîte de simulation suivant 2 dimensions.	36
2.5	Schéma du principe de sommation d'Ewald. La distribution de charges ponctuelles (en bleu) est séparée en deux termes : un terme qui correspond à une distribution de charges ponctuelles écrantées par des gaussiennes (figure en haut à droite) et un autre terme correspondant à une distribution de charges gaussiennes ajoutées compensant les gaussiennes d'écrantage (figure en bas à droite).	40
2.6	Evolution du temps de calcul en fonction de la méthode choisie pour le calcul des interactions électrostatiques. La méthode PPPM suit une loi qui est presque toujours plus rapide que la méthode Ewald classique.	42
2.7	Système simplifié avec un fluide de Lennard-Jones et des murs de Lennard-Jones en a. En b, motif des particules du mur.	43
2.8	Boite de simulation typique au moment de sa création. Répartition des molécules d'eau et des contre-ions Na^+ dans le pore. Les molécules d'eau sont placées sur une grille. Une telle configuration initiale n'est bien sûr pas réaliste et le système doit être équilibré (voir le Chapitre 3).	43
2.9	Schéma d'un profil d'écoulement de Poiseuille avec et sans glissement.	47
3.1	Schéma des murs de graphène en bleu, des particules virtuelles en orange et de l'eau en rouge et blanc, dans leur configuration initiale [7]. Nous ne présentons ici que la méthode avec les particules virtuelles positionnées vers l'intérieur du pore.	54
3.2	Température (K) de l'argile au cours d'une simulation d'eau nanoconfinée dans l'argile, avec un thermostat de Nosé-Hoover par les bords. En rouge la température calculée par le programme LAMMPS et en cercles violets la température calculée à partir de l'analyse a posteriori de la trajectoire selon l'équation 3.8.	59
3.3	Distribution des températures au cours des 5 ns de trajectoire, avec en rouge la température des particules virtuelles, en bleu la température de l'eau. (a) rescaling des vitesses (b) Nosé-Hoover.	61

3.4	Distribution des températures au cours des 5 ns de trajectoire, avec en rouge la température des particules virtuelles, en bleu la température de l'eau et en noir la température de l'argile. (a) feuillets rigides et grille 13 x 10 PV (b) feuillets semi-rigides et grille 13 x 10 PV.	62
3.5	Température en K au cours du temps de simulation. En rouge la température de l'argile, en bleu la température de l'eau et en noir la température cible. En a la température pour la simulation B. En b la température pour la simulation C, après l'arrêt du thermostat sur le fluide (phase de production).	65
3.6	Température en K au cours du temps de simulation (ns), avec en bleu la température de l'eau et en noir la température moyenne, pour l'état stationnaire hors-équilibre, avec un thermostat de Nosé-Hoover couplé au fluide dans la direction y	67
3.7	Distribution des températures au cours des 5 ns de trajectoire à l'état stationnaire hors équilibre, avec en rouge la température des particules virtuelles, en bleu la température de l'eau, avec un thermostat de Nosé-Hoover uniquement sur les particules virtuelles.	68
3.8	Distribution des températures au cours des 5 ns de trajectoire à l'état stationnaire hors équilibre, avec en rouge la température des particules virtuelles, en bleu la température de l'eau. (a) système rigide (b) système semi-rigide.	69
3.9	Température en K dans le pore en fonction de la méthode de thermostat : en rouge le thermostat <i>classique</i> sur le fluide dans la direction y et en pointillés noir le thermostat par les bords.	70
3.10	Illustration d'un système diphasique confiné. Le système est composé d'un feuillet d'argile hydraté mouillé par de l'eau, avec au milieu du pore du dioxyde de carbone supercritique.	71
3.11	Profils de température à travers le pore pour un système stationnaire hors équilibre avec les méthodes de thermostat A en (a) et B en (b). La température du dioxyde de carbone est en vert et la température de l'eau est en bleu.	72
3.12	Profil de température à travers le pore pour un système stationnaire hors équilibre avec un thermostat de Nosé-Hoover sur l'argile.	72
3.13	Profil de densité du fluide dans un nanopore de montmorillonite avec deux méthodes de thermostat différentes. En rouge le thermostat a été appliqué sur le fluide et en pointillés noirs le thermostat a été appliqué sur l'argile.	73

3.14	Profils de densité avec le thermostat sur le fluide en rouge et par les bords en pointillés noirs, pour chaque espèce. En (a) l'hydrogène de l'eau, en (b) l'oxygène de l'eau et en (c) le sodium.	74
3.15	Profils de vitesse de l'eau obtenus avec deux méthodes de thermostat différentes. En rouge le thermostat a été appliqué sur le fluide et en pointillés noirs le thermostat a été appliqué sur l'argile	75
4.1	Représentation de l'état d'hydratation d'une smectite de type montmorillonite. Trois états d'hydratation sont représentés (de gauche à droite) : l'état sec (aucune molécule d'eau présente dans l'espace interfoliaire), l'état monohydraté et l'état d'hydratation bihydraté [8]	80
4.2	Profils de densité du Na^+ dans le pore d'argile. Le profil en couleur est moyenné sur les deux premières ns de dynamique et en pointillés noirs, il est moyenné sur les deux dernières ns de dynamique.	83
4.3	Profils de densité des espèces mobiles dans le pore d'argile moyennés sur les 4 ns de production (systèmes A, B et D). En premier les profils de O de l'eau (a), puis les profils de H de l'eau (b) et finalement les profils de Na^+ (c).	84
4.4	Profils de densité des espèces mobiles dans le pore d'argile moyennés sur les 4 ns de production. En couleur les profils correspondent à deux couches d'eau et en noir pointillé, les profils correspondant à une couche d'eau. En bleu, le profil des H de l'eau, en rouge les O de l'eau et en rose les Na^+ . En (a) le profil de densité pour une boîte contenant 2 feuillets d'argile (systèmes B & C), et en (b) 3 feuillets d'argile (systèmes D & E).	85
4.5	Profils de densité des espèces mobiles dans l'espace interfoliaire moyennés sur les 4 ns de production (systèmes B et C). En bleu, le profil des H de l'eau, en rouge les O de l'eau et en rose les Na^+ . En traits pleins les profils correspondent à 2 couches d'eau, et en pointillé, les profils correspondent à 1 couche d'eau.	86
4.6	En (a), MSD au cours du temps pour un système avec de la montmorillonite et de l'eau. Le MSD a été calculé dans la couche centrale δ (30.8 Å), sur 1 ns. En (b), probabilité de survie dans la couche considérée.	87
4.7	Schéma du découpage en couches du fluide pour le calcul des coefficients de diffusion. Le découpage s'effectue en fonction des couches observées sur le profil de densité.	88

4.8	Profils de densité des systèmes simulés, par nature d'espèce, avec différentes argiles. En (a) le H de l'eau, en (b) le O de l'eau et en (c) le Na ⁺	91
4.9	Profils de densité des systèmes simulés, par nature d'espèce, avec différentes argiles. En (a) le H de l'eau, en (b) le O de l'eau, en (c) le Na ⁺ et en (d) le Cl ⁻	93
4.10	Image d'un système avec 2 feuillets. Schématisation de la force appliquée sur le fluide contenu dans le pore.	95
4.11	Profil de vitesse moyenné sur 1 ns. En (a) les profils de vitesses pour différentes forces (en cal mol ⁻¹ Å ⁻¹) et en (b) pour la plus petite force.	95
4.12	Valeur de la vitesse maximum divisée par la force appliquée en fonction de cette même force externe appliquée sur le fluide (F_x en cal mol ⁻¹ Å ⁻¹).	96
4.13	Valeur de la vitesse maximale en fonction de la force appliquée sur le fluide (F_x) pour les trois argiles considérées. En (a) les profils de vitesse pour une concentration en sel de 0M et en (b) pour une concentration en sel de 1M.	97
4.14	Schéma des ajustements paraboliques effectués au centre des pore dans une région de $z = -10$ à $z = 10$, pour une force $F_x = 0.75$ cal mol ⁻¹ Å ⁻¹	98
4.15	Profil de vitesse calculé pour l'eau dans la montmorillonite (sans sel). Nous avons matérialisé ici la longueur de glissement ainsi que la surface de Gibbs. Le profil en gris est le profil de densité du fluide.	99
5.1	Image des boîtes de simulation pour les systèmes diphasiques avec en (a) de l'eau et du CO ₂ et en (b) de l'eau et du méthane.	103
5.2	Profils de densité des espèces dans le pore de montmorillonite. En (a) profils de densité de l'eau en bleu et du CO ₂ en vert. En (b), zoom des profils de densité, par atome, à la surface de l'argile, avec en bleu l'oxygène de l'eau (Ow), en noir pointillés l'hydrogène de l'eau (Hw), en vert le carbone du CO ₂ (Cx) et en bleu clair l'oxygène du CO ₂ (Ox).	104
5.3	Profils de densité des espèces dans le pore de montmorillonite. En (a) profils de densité de l'eau en bleu et du CH ₄ en violet. En (b), zoom des profils de densité, par atome, à la surface de l'argile, avec en bleu l'oxygène de l'eau (Ow), en noir pointillés l'hydrogène de l'eau (Hw), en violet le méthane (Cx).	105
5.4	Profils de température dans le pore. En a les profils de température de l'eau en bleu et du CO ₂ en vert. En b, les profils de température de l'eau en bleu et du CH ₄ en violet.	106

5.5	Profil de vitesse moyenné sur 1ns. En (a) les profils de vitesses pour différentes forces dans le système contenant du CO ₂ et en (b) pour le système contenant du CH ₄	107
5.6	Valeur de la vitesse maximum divisée par la force appliquée en fonction de la force externe appliquée au fluide pour le dioxyde de carbone en (a) et le méthane en (b). Les régions linéaires pour chacun des systèmes correspondent aux plateaux. On retiendra une force appliquée de 0.75 cal mol ⁻¹ Å ⁻¹ dans les deux cas.	108
5.7	Représentation schématique d'un écoulement diphasique dans un pore.	109
5.8	En (a) profils de densité de l'eau dans les systèmes monophasique (en rouge) et diphasique (en bleu). En (b) profil de vitesse du fluide dans les systèmes monophasique (en rouge) et diphasique (en bleu).	110
5.9	Schéma des ajustements paraboliques effectués au centre des pore dans une région de $z = -10$ à $z = 10$, pour une force $F_x = 0.75$ cal mol ⁻¹ Å ⁻¹ . En (a) système contenant du CO ₂ et en (b) système contenant du CH ₄	111
5.10	Profil de vitesse du fluide dans un nanopore de montmorillonite contenant de l'eau et du dioxyde de carbone obtenu par Dynamique Moléculaire, en bleu. L'ajustement et la surface de Gibbs permettent de calculer la longueur de stagnation d . On utilise le point où le profil de vitesse s'annule.	112
6.1	Les systèmes simulés sont composés d'un fluide de LJ entre des murs rigides de LJ. Les atomes du mur sont placés sur une grille carrée, avec un quart des atomes qui interagissent trois fois plus fort avec le fluide que les autres. On s'intéresse, en plus de l'effet du confinement, à l'influence des conditions aux limites périodiques en faisant varier $L_x = L_y = L$ de la boîte de simulation dans les directions de la surface. $L_z = H$ indique la distance entre les premières couches adsorbées de fluide sur les deux surfaces (la distance entre les murs est $H + 2\sigma$), comme montré dans la partie centrale de la figure pour $H = 20\sigma$, ce qui correspond également aux plans de cisaillement pour ces surfaces sans glissement. On constate l'absence de glissement grâce au profil de vitesse sous cisaillement. Nous considérons à la fois des systèmes allongés ($H > L$, comme sur la figure) et plats ($H < L$).	117

6.2 Coefficient de diffusion le long des surfaces D_{\parallel} en fonction de l'inverse de la taille de boîte parallèle aux murs, $1/L$ pour différentes distances de confinement H (tout est en unités LJ). La ligne horizontale en pointillés indique la valeur extrapolée pour le fluide bulk dans une boîte cubique infinie, D_{bulk} . Les valeurs prédites par l'hydrodynamique pour $L \rightarrow \infty$, Eq. 6.2, sont indiquées par des triangles sur l'axe y 118

6.3 Correction de taille finie sur les coefficients de diffusion de long de la surface ΔD_{\parallel} , par rapport à l'équation 6.2 pour une fente infinie d'épaisseur H . Les résultats sont présentés en fonction de H/L , L étant la taille du système périodique dans les directions des murs. La ligne en pointillés correspond à l'équation 6.8, soit les fluctuations hydrodynamiques du centre de masse. 119

Introduction générale

Sommaire

1.1	Contexte	2
1.1.1	Récupération d'hydrocarbures	2
1.1.2	Stockage de CO ₂	4
1.1.3	Nanomatériaux	5
1.2	Transport dans des matériaux très peu perméables	6
1.3	Modélisation du transport dans les milieux nanoporeux	9
1.3.1	Systèmes modèles	10
1.3.2	Kérogène	12
1.4	Modélisation du transport dans les minéraux argileux	14
1.4.1	Définition	15
1.4.2	Structure cristalline	15
1.4.3	Structure multi-échelle	17
1.4.4	Transport	20
1.4.5	Systèmes diphasiques	21
1.5	Objectifs de la thèse	23

1.1 | Contexte

1.1.1 | Récupération d'hydrocarbures

La réponse à la future demande mondiale en énergie est un enjeu politique et économique majeur. Avec la croissance démographique et l'émergence technologique de nombreux pays, la demande énergétique est croissante, et s'accompagne de restrictions imposées par la nécessité de réduire la production de gaz à effet de serre (CO_2). On estime que cette demande augmentera d'un facteur 2 à l'horizon 2050. Or plus de 80 % des besoins énergétiques mondiaux (voir Figure 1.1) sont aujourd'hui couverts par les combustibles fossiles [9]. Les énergies renouvelables seules ne présentent pas à l'heure actuelle une alternative suffisante pour remédier à ces besoins croissants. C'est pourquoi la récupération des hydrocarbures reste un enjeu crucial. On appelle hydrocarbures des pétroles et des gaz issus de la transformation de la matière organique contenue dans une roche. Cette roche est appelée roche mère. Au cours des temps géologiques la matière organique subit une augmentation de la pression et de la température qui conduit à sa transformation en hydrocarbures.

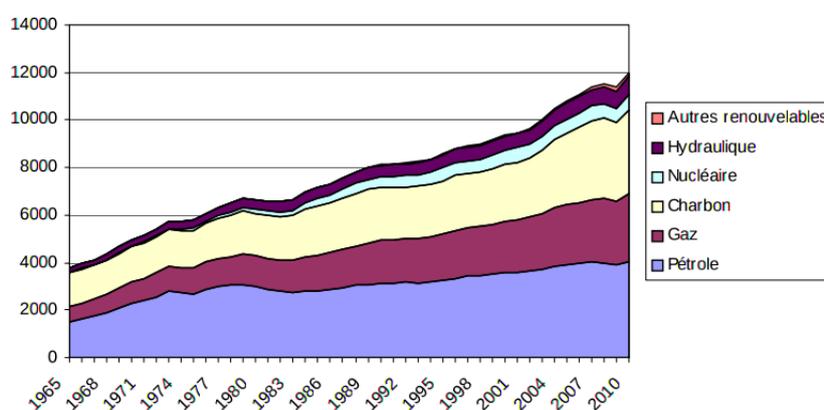


Figure 1.1 – Consommation mondiale d'énergie primaire par type d'énergie (Source : *BP Statistical Review of World Energy*, juin 2011).

Ces hydrocarbures peuvent ensuite être en partie expulsés, et ainsi migrer vers la surface terrestre. Cette progression vers la surface peut être stoppée par une roche imperméable, ou roche de couverture, ce qui favorise l'accumulation dans les pores d'une roche réservoir. Il y a alors formation d'un gisement. L'industrie pétrolière exploite les roches réservoirs les plus perméables en y forant des puits par lesquels les hydrocarbures vont remonter à la surface.

Les techniques employées sont dite "conventionnelles" et, par extension, les hydrocarbures ainsi extraits sont appelés "hydrocarbure conventionnels".

Il existe une autre catégorie d'hydrocarbures : les hydrocarbures non-conventionnels, qui sont piégés dans des bassins géologiques complexes et ne sont pas récupérables par simple forage. La méthode utilisée pour les extraire est donc dite non-conventionnelle. La fracturation hydraulique est la principale technique utilisée actuellement pour la récupération de ces hydrocarbures (voir Figure 1.2). Cela consiste en l'injection sous haute pression de fluides afin de provoquer des fissures de quelques millimètres qui vont s'étendre sur plusieurs mètres. Ces fissures artificielles permettront aux hydrocarbures de se déplacer de la porosité naturelle de la roche en direction du puits de production. Les produits issus de cette technique sont appelés pétroles et gaz de schistes.

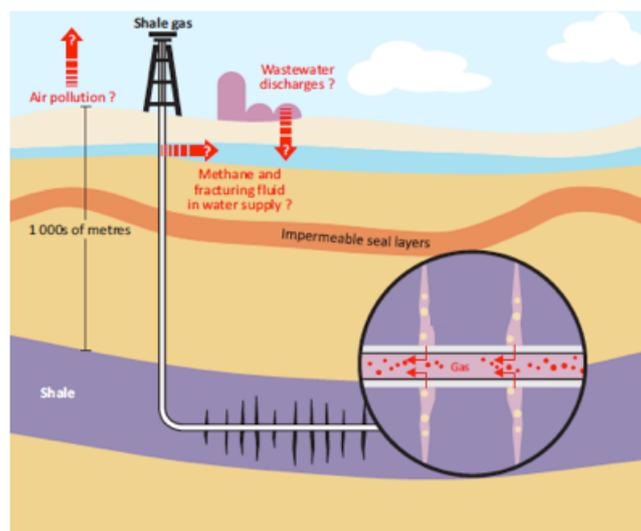


Figure 1.2 – Schema expliquant le principe de la fracturation hydraulique (*Source : www.compression.org*).

La fracturation hydraulique permet un bon drainage de la roche. Les fluides de fracturation sont composés essentiellement d'eau (95 %), de sable (4 %) et d'additifs chimiques (1 %). Le sable permet de maintenir les microfissures ouvertes et la migration des hydrocarbures. Les additifs chimiques doivent quant à eux avoir différentes propriétés comme une forte viscosité pour la fracturation et le transport des espèces d'intérêt, une grande stabilité dans les conditions de pression et de température dans lesquelles ils sont utilisés. Cependant, pour l'injection dans les *tubings* (tubes de production), la viscosité des fluides doit être faible pour une bonne circulation,

et surtout pour faciliter leur élimination lors du dégorgement. Une part importante des recherches actuelles vise à améliorer les performances des fluides de fracturation.

Aujourd'hui, il est même possible d'imaginer le mariage de ces techniques de fracturation avec la récupération assistée du pétrole (Enhanced Oil Recovery). La récupération assistée du pétrole, et des gaz par extension, est un terme qui regroupe différentes techniques utilisées pour augmenter la quantité d'hydrocarbures récupérée dans un gisement. Il existe trois méthodes principales : la récupération thermique, l'injection de gaz et l'injection chimique. Cette dernière est particulièrement intéressante, puisqu'elle peut être adaptée à différents réservoirs, différentes profondeurs et différents minéraux. La plupart du temps, il est possible d'injecter des fluides pour pousser les hydrocarbures présents dans le réservoir. Mais, il est par exemple possible, à une profondeur supérieure à 600 m, d'injecter du dioxyde de carbone supercritique, soluble dans les pétroles légers, pour les faire gonfler et réduire leur viscosité, rendant alors l'extraction plus efficace.

La récupération des hydrocarbures, conventionnelle ou non-conventionnelle, est un processus complexe, mettant en jeu un milieu solide dont la description se fait sur plusieurs échelles de porosité (voir Paragraphe 1.4), et qui peut être chargé, et différents fluides de nature chimique très variée. Dans ce cadre, il est nécessaire de comprendre le transport des fluides confinés dans ces bassins, en particulier des hydrocarbures et des fluides injectés (eau salée, dioxyde de carbone supercritique, chaînes carbonées). L'objectif final est d'optimiser le rendement des puits de production et d'utiliser de façon efficace les fluides de fracturation et mousses existants, ou encore de développer de nouveaux outils d'extraction plus performants et dont on contrôle mieux les effets afin de limiter les risques de pollutions.

1.1.2 | Stockage de CO₂

Par ailleurs, le taux de dioxyde de carbone dans l'atmosphère n'a jamais augmenté aussi rapidement que pendant ces dernières décennies. Ces émissions sont d'origine anthropique, causées par la consommation énergétique grandissante. En améliorant l'efficacité énergétique ou en augmentant l'usage d'énergies non fossiles, il est possible de diminuer drastiquement les émissions de CO₂. Cependant, la transition vers les sources d'énergies renouvelables prendra des années. C'est pourquoi, de nouvelles idées ont été proposées pour la capture et le stockage

de CO₂. Il n'est pas question de piéger le CO₂ déjà présent dans l'atmosphère, mais plutôt de le récolter en sortie de production (centrale électrique, usines, etc.). Ce CO₂ serait ensuite transporté et stocké dans le sol. Le stockage géologique pourrait par exemple être effectué soit dans un réservoir à hydrocarbures déjà vide, soit dans des aquifères salins profonds. Ces aquifères sont des réservoirs d'eau non potable puisque la concentration en sel y est très élevée. Nous nous intéressons particulièrement à cette possibilité de stockage dans les aquifères salins. Lors du stockage du CO₂, celui-ci est injecté sous haute pression en tant que fluide supercritique dans une nappe d'eau salée située en profondeur qui est recouverte d'une roche de couverture généralement constituée d'argile. Le CO₂, moins dense que l'eau salée, et non miscible, va être entraîné au-dessus de la couche d'eau et être piégé par la roche couverture. Il est donc nécessaire de pouvoir prédire le transport éventuel de CO₂ supercritique qui remonterait à travers la roche couverture depuis la formation où il a été injecté.

1.1.3 | Nanomatériaux

Un autre domaine impliquant des fluides nanoconfinés et ayant connu récemment un essor considérable est celui des nanomatériaux. Ces nanomatériaux sont développés pour différentes applications en particulier le stockage de l'électricité, mais on peut également citer les accumulateurs, les piles à combustibles, les membranes, les tamis moléculaires ou encore les catalyseurs. Les investigations fondamentales menées à l'heure actuelle portent sur le transport au sein de ces matériaux pour mieux comprendre leurs propriétés. Les nanotubes de carbone sont par exemple largement étudiés pour leur application dans le stockage de l'hydrogène (par absorption) dans les piles à combustible ou comme membranes avancées pour la production "d'énergie bleue" [10, 11].

On sait également créer des structures régulières de solides poreux multifonctionnels qui présentent à la fois une charpente en trois dimensions et des cavités internes à taille nanométrique contrôlée. La nature des cations extra-charpente contrôle les propriétés physiques et acido-basiques. Les caractéristiques et la géométrie des pores déterminent la capacité de stockage ainsi que la sélectivité en séparation de molécules. La surface interne des pores et les fonctions qui y sont présentes, naturellement ou par greffage, déterminent en grande partie les propriétés catalytiques. Les zéolithes par exemple, de géométrie variée, présentent des propriétés très intéressantes pour la catalyse dans l'industrie pétrolière ou encore de tamis moléculaire [12]. On retrouve également dans les nanomatériaux les supercondensateurs, qui permettent un stockage

de charge rapide, réversible [13].

1.2 | Transport dans des matériaux très peu perméables

Les roches impliquées dans ce contexte présentent de très faibles perméabilités. Les matériaux poreux peu perméables sont caractérisés par la présence de pores de très petite taille, de l'ordre du nanomètre. D'après la classification IUPAC [14], ils sont appelés "microporeux"^a. Cette classification comprend par exemple, outre les roches à faible perméabilité, les matériaux cimentaires et les charbons (naturels ou actifs). En raison de la microporosité, la surface spécifique de ces matériaux est très grande. Les effets de surface sont donc particulièrement importants et ne peuvent être négligés dans la description du transport.

A l'échelle macroscopique, c'est-à-dire pour les prédictions à l'échelle des réservoirs et des bassins, les écoulements de fluides sont décrits par la loi de Darcy :

$$\mathbf{q} = -\frac{K}{\eta} \nabla P \quad (1.1)$$

qui relie le flux (\mathbf{q}) d'un fluide à la perméabilité (K) du solide poreux, au gradient de pression (∇P) et à la viscosité du fluide (η). Dans un matériau donné, on s'intéresse donc à la perméabilité, grandeur que l'on peut mesurer expérimentalement et qui correspond à la capacité des fluides à traverser un échantillon, mais qui ne dépend pas du fluide lui-même. La mesure de la perméabilité par des techniques expérimentales classiques est possible pour des valeurs supérieures à $10 \mu D$ (D étant le Darcy, unité de mesure de la perméabilité $1 D \simeq 10^{-12} m^2$). En deçà, la mesure de la perméabilité est plus délicate, puisque le flux est très faible. Il est nécessaire d'adapter les équipements classiques. Du point de vue théorique, la perméabilité peut être retrouvée par homogénéisation à partir de l'hydrodynamique continue pour le transport dans les pores (équation de Navier-Stokes) :

$$\rho \left[\frac{\partial \mathbf{v}}{\partial t} + (\mathbf{v} \cdot \nabla) \mathbf{v} \right] = \eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla P \quad (1.2)$$

avec ρ la masse volumique du fluide, η sa viscosité et \mathbf{v} sa vitesse. Toute la physico-chimie des fluides et les interactions avec la surface sont alors contenus dans le seul paramètre qui est la

a. Dans la suite de ce manuscrit nous utiliserons également le terme "nanoporeux".

viscosité η . Le passage du l'écoulement à l'échelle du pore, normalement décrit par les équations de Navier-Stokes, à l'échelle macroscopique, satisfaisant la loi de Darcy, peut être obtenu par l'utilisation des outils mathématiques d'homogénéisation [15–17]. Cependant, la pertinence d'une description continue de l'hydrodynamique dans les nanopores doit être remise en question. Il est en effet bien connu que confiner un fluide dans les pores d'une taille comparable à la taille des molécules de fluide peut entraîner des changements importants dans son diagramme de phase, sa structure et sa dynamique. Les interactions entre la surface et le fluide peuvent par exemple déplacer la coexistence liquide-vapeur [18]. La nature moléculaire d'un liquide conduit à une structure en couches au voisinage de la surface [19]. Enfin, la diffusion et l'écoulement sont influencés par l'interaction avec la surface [20].

La diffusion d'un liquide à travers un solide est quant à elle directement liée à la première loi de Fick :

$$\mathbf{j} = -D_0 \nabla C \quad (1.3)$$

qui relie le flux (\mathbf{j}) au gradient de concentration (∇C) et au coefficient de diffusion D_0 et est contrôlée par la connectivité du réseau de pores. On peut également avoir accès à la conductivité électrique λ_{el} grâce à la loi d'Ohm :

$$I = -\lambda_{el} S \nabla V \quad (1.4)$$

avec S la surface et ∇V le champ électrique.

Dans les pores de petite taille, lorsque le libre parcours moyen des molécules de fluide est comparable au diamètre du pore, l'écoulement est affecté par le confinement et plus particulièrement par les collisions plus fréquentes entre les particules et les parois. Dans ce cas, on observe un glissement sur les parois. Cet effet est appelé effet de Klinkenberg et il se traduit par une dépendance de la perméabilité en fonction du nombre de Knudsen (lié à la pression du fluide en question) :

$$\mathbf{q} = -\frac{K(Kn)}{\eta} \nabla P \quad (1.5)$$

où la perméabilité (ou conductivité hydraulique), dépend du nombre de Knudsen (Kn), le rapport du libre parcours moyen à une longueur caractéristique du système considéré :

$$K(Kn) = K_0(1 + \alpha Kn) \quad (1.6)$$

avec K_0 la perméabilité dans la limite $Kn \rightarrow 0$, et α un paramètre descriptif du milieu. Dans les nanopores l'effet de ces collisions est prédominant. Ainsi le fluide ne peut plus être considéré comme un milieu continu et on parle alors de diffusion de Knudsen :

$$D_{iK} = \frac{dp}{3} \sqrt{\frac{8RT}{\pi M_i}} \quad (1.7)$$

avec D_{iK} le coefficient de diffusion de Knudsen de l'espèce i , dp la taille moyenne du pore, M_i la masse molaire de l'espèce i , R la constante des gaz parfaits et T la température [21]. La Figure 1.3 illustre la différence entre un transport par diffusion moléculaire et la diffusion de Knudsen.

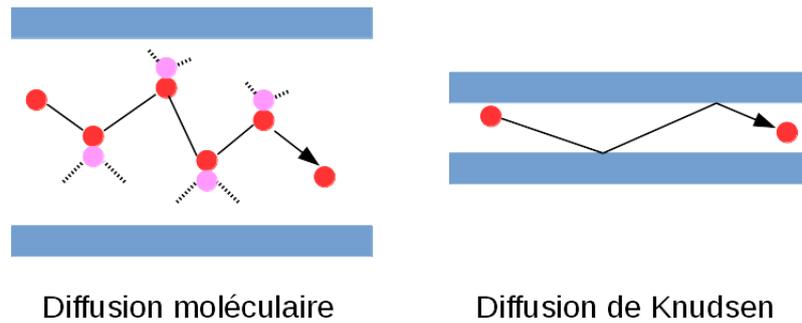


Figure 1.3 – Illustration de la diffusion moléculaire et de la diffusion de Knudsen. Dans le premier cas, les collisions ont lieu principalement avec les autres molécules confinées, tandis que dans le second les collisions avec les parois doivent également être prises en compte.

Toutes les considérations faites jusqu'à présent s'appliquent à des systèmes contenant un seul fluide. Lorsque l'on se penche sur un système diphasique, il faut alors prendre en compte la perméabilité relative des différentes espèces en jeu, et on exprime alors la loi de Darcy de la manière suivante :

$$\mathbf{q}_\alpha = -\frac{K_{r\alpha}K}{\eta_\alpha} \nabla P_\alpha \quad (1.8)$$

avec \mathbf{q}_α le flux de l'espèce α , η_α la viscosité de l'espèce α et $K_{r\alpha}$ la perméabilité relative dépendante de la saturation pour la phase α . $K_{r\alpha}K$ représente la perméabilité effective de la phase. Les gradients de pression ∇P_α pour chaque phase sont considérés comme reliés par la pression capillaire P_c dans un milieu poreux. Pour cela, on distingue la phase mouillante, ou

phase qui s'étale naturellement à la surface du solide, de la phase non mouillante. On peut alors définir la pression capillaire de la manière suivante :

$$\nabla P_c = \nabla P_{nw} - \nabla P_w \quad (1.9)$$

où les indices nw et w représentent la phase non mouillante et mouillante respectivement. Dans le cas d'une saturation uniforme le long d'un pore, alors la pression capillaire vaut 0.

1.3 | Modélisation du transport dans les milieux nanoporeux

Un des problèmes principaux dans l'étude du transport dans les milieux poreux vient de la difficulté à faire le lien entre les connaissances des propriétés microscopiques et celles de l'échantillon macroscopique. Des méthodes mésoscopiques ont été développées pour faire le lien entre ces deux échelles et offrir une description continue du transport. Il est possible par exemple de décrire le solvant comme un milieu homogène continu, caractérisé par sa permittivité diélectrique et sa viscosité, les ions du sel sont alors représentés comme des charges ponctuelles. L'usage de méthodes analytiques demande cependant des représentations de géométries simples. Ainsi, il s'agit pour résoudre ces problèmes d'utiliser les simulations pour aborder le problème par une approche bottom-up (de la petite échelle vers la grande). On s'applique alors à résoudre numériquement les équations de Navier-Stokes, ou on emploie des méthodes comme la Stochastic Rotation Dynamics (SRD) [22, 23] ou encore Lattice-Boltzmann (LB) [24, 25]. Dans le cas d'un fluide complexe, il peut aussi être intéressant d'utiliser la méthode Dissipative Particle Dynamics (DPD) [26].

Par ailleurs, lorsque la taille des pores devient comparable à celle des molécules qui composent le fluide, l'équation de Navier-Stokes, qui décrit les écoulements à l'échelle des pores et permet de retrouver la loi de Darcy à l'échelle macroscopique, doit être considérée avec précaution. D'une part, l'hydrodynamique continue, où la nature du fluide n'intervient qu'à travers la viscosité, ne suffit pas forcément pour décrire l'écoulement. D'autre part, les interactions au niveau moléculaire entre le fluide et la surface solide jouent un rôle important. Pour ces deux raisons, les simulations de dynamique moléculaire, qui consistent à simuler au cours du temps un système de particules (ici des atomes), sont un outil de choix pour préciser ces limites

et les surmonter. Le développement de modèles fiables rend maintenant ce type d'approche envisageable. Nous présentons ici l'état de l'art sur la question des écoulements, d'abord pour des systèmes modèles, puis pour des systèmes plus réalistes et plus pertinents dans le contexte de la récupération des hydrocarbures non-conventionnels : le kérogène et les argiles.

1.3.1 | Systèmes modèles

Les flux hydrodynamiques sont incontestablement modifiés par les interactions entre la surface et le fluide [27]. Par ailleurs, lorsque les pores sont très petits, toutes les propriétés de transport sont affectées. A travers des études de dynamique moléculaire hors-équilibre, Travis *et al* [28] ont montré, pour un écoulement de Poiseuille (écoulement laminaire d'un liquide visqueux dans un cylindre) d'un fluide de Lennard-Jones (LJ), que dans des pores plus petits que 10 diamètres LJ, les prédictions de Navier-Stokes ne sont plus valables. Cette déviation de l'hydrodynamique classique s'estompe lorsque le pore dépasse cette taille critique. Ces conclusions ont également été rapportées pour de l'eau dans un nanopore modèle de l'ordre de 10 fois le diamètre moléculaire de l'eau (environ 3 nm), par Di Leo *et al* [29]. D'autres études ont également été menées sur d'autres fluides en présence dans des milieux nanoporeux. Par exemple, il a été montré récemment que le méthane entre des parois de graphène présente un écoulement très différent suivant la taille du pore le contenant [3]. Pour des pores relativement grands, de l'ordre de 6 à 10 nm, l'écoulement est parabolique et peut être décrit par les équations de Navier-Stokes avec des conditions limites de glissement. En revanche, dans des pores de taille inférieure à 2 nm le profil de vitesse présente une tendance uniforme, ou écoulement bouchon (voir Figure 1.4), avec une augmentation de la vitesse aux murs en raison des mécanismes de diffusion à la surface.

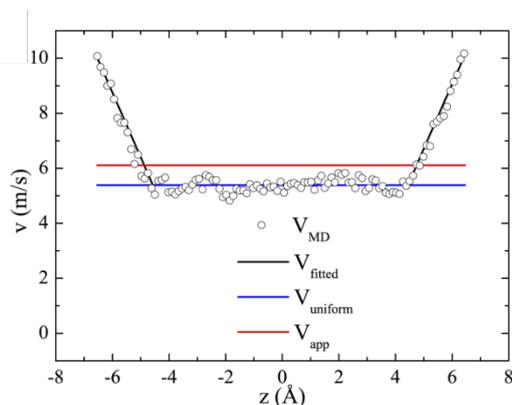


Figure 1.4 – Ecoulement bouchon de méthane dans un pore de 2 nm [3]

De la même façon, la thermodiffusion, transport d'un soluté sous l'effet d'un gradient de température, tend à diminuer avec la diminution de la largeur du pore. Au-delà de cette taille de 10 diamètres moléculaires, les coefficients de thermodiffusion ou la conductivité thermique ne sont que très peu affectées par le confinement [30]. Par ailleurs, Todd et Evans [31] ont montré que le profil de température est quant à lui altéré par le confinement et qu'un terme quadratique s'ajoute au profil classiquement prédit par l'hydrodynamique. La viscosité locale aussi varie avec la distance aux parois, avec des oscillations corrélées aux variations de la densité [30]. Un modèle prédictif de la viscosité a été proposé par Galliero *et al.* pour des fluides purs et des mélanges de molécules simples dans différentes conditions thermodynamiques [32]. Des chaînes de sphères jointes, modélisant les hydrocarbures, ont été étudiées. Il a été montré que la viscosité est affectée par la longueur de la chaîne et diminue avec l'augmentation de la longueur de la chaîne [33]. La viscosité d'un fluide de Lennard-Jones a également été déterminée dans un pore en forme de fente, lorsque la densité n'est pas homogène à l'interface solide-fluide [34]. La viscosité varie en fonction de la distance au solide, proportionnellement avec la densité. Hoang *et al.* ont alors développé un modèle qui permet d'estimer les variations de viscosité à partir du profil de densité.

La détermination des conditions aux limites hydrodynamiques n'est pas simple à partir des propriétés moléculaires de l'interface solide-liquide. Le choix de ces conditions représente un aspect crucial largement évoqué dans la littérature. Des travaux de Bocquet et Barrat sur le calcul d'une longueur de glissement à partir de simulations moléculaires [35, 36] ont été le point de départ de différentes études sur la dépendance de la longueur de glissement avec la rugosité de la surface ou encore les interactions liquide-liquide et solide-liquide [37]. Les travaux de Ameer et Galliero [38] ont d'ailleurs porté sur des mélanges binaires de fluide de LJ, composés d'espèces avec des affinités différentes pour la surface. Ils ont montré que l'ampleur du glissement dépend de l'espèce majoritairement en contact avec la surface. De plus, ils ont mis l'accent sur les limites des approches classiques dans la description de systèmes diphasiques.

Des études systématiques ont depuis été conduites sur l'eau en contact avec différentes surfaces [39, 40], organiques et inorganiques, rationalisant la dépendance du glissement avec une simple échelle de friction liquide-solide. Une étude récente de différents fluides (CO_2 , H_2O et CH_4) en contact avec des feuillets de graphènes déformés a montré que la friction est anisotrope le long des surfaces [41]. Une pression unilatérale (seulement appliquée sur un feuillet) peut donc augmenter la friction dans toutes les directions, mais surtout dans la direction de la pression. Par

ailleurs, les molécules non sphériques (en forme de chaîne) sont plus sensibles à la déformation et accroissent donc les effets d'anisotropie.

Des études *ab initio* ont également montré que la friction dépend beaucoup de la structure et de la nature de la surface [42]. Ainsi, c'est la différence de structure électronique entre des surfaces de nitrure de bore et de graphène, qui ont la même géométrie, qui explique la différence d'un facteur 3 sur la friction de l'eau sur ces surfaces. De plus, la friction est également affectée par les charges de surface, affectant par ailleurs l'hydrodynamique à la surface [43]. Le glissement à la surface modifie les phénomènes électrocinétiques, avec un couplage entre l'hydrodynamique et l'électrostatique dans la double couche électrique. Joly *et al.* ont par ailleurs mis en avant une explication des potentiels ζ à proximité des surfaces hydrophobes.

D'autres études ont également été menées sur des systèmes diphasiques avec des modèles simples. Nous avons cité précédemment les travaux de Galliero *et al.* sur la viscosité [32] dans des systèmes non confinés. Bhadauria *et al.* ont également étudié des mélanges de fluides simples (Lennard-Jones + méthane) confinés dans des pores en forme de fente, mettant en avant le comportement du mélange comme le pseudo-fluide d'une seule espèce [44]. La friction entre les deux fluides dépend linéairement de la composition molaire du fluide. En revanche, la longueur de glissement, différente pour chaque espèce, ne change pas en fonction de la taille du pore. La thermodiffusion se décrit aussi différemment dans des mélanges de fluides simples [45]. Les espèces les plus lourdes et les plus petites s'accumulent dans les régions froides. Il est également possible de déterminer le coefficient de Soret en fonction des paramètres d'interaction, de la masse ou du diamètre de la particule.

1.3.2 | Kérogène

1.3.2.1 | Définition et structure

Le mot kérogène, issu du grec *qui engendre la cire*, désigne la matière intermédiaire entre la matière organique et les combustibles fossiles. La production de gaz et de pétrole résulte de la décomposition du kérogène, qui est une matière organique issue d'un long processus de sédimentation. La migration des hydrocarbures à travers le kérogène vers la roche et les fissures, puis en surface est connu comme étant le processus limitant de la récupération des

hydrocarbures [46]. Le terme "kérogène" ne décrit pas une composition chimique particulière. Il est considéré comme étant un mélange de différentes structures macromoléculaires comprenant à la fois des macromolécules résistantes et des produits de biodégradation recombinaés dans des proportions inconnues. Le kérogène est défini sur le plan opérationnel par son insolubilité dans les solvants les plus couramment utilisés pour l'extraction du bitume : le dichlorométhane, le chloroforme et leurs mélanges avec le méthanol ou l'acétone [47]. On peut distinguer différents types de kérogènes, présentant tous des propriétés différentes, à la fois en terme de réactivité, mais aussi en terme de structure et de rigidité.

1.3.2.2 | Transport

La complexité de description du kérogène et du transport en son sein explique le faible nombre d'études par simulation moléculaire à ce jour, malgré son importance. La complexité des simulations de kérogène tient essentiellement à sa description particulièrement désordonnée en terme de porosité. Sa description doit être autant que possible moléculaire pour tenir compte de ces aspects désordonnés, comme pour les carbones nanoporeux des électrodes [13]. Récemment, Bousige *et al.* ont publié différents modèles réalistes de kérogène, en fonction de la maturité, permettant des simulations de transport en son sein [48]. Par ailleurs, Falk *et al.* [49] ont étudié le transport d'alcane à travers une matrice simulant une structure aléatoire de kérogène. Cette étude a montré [49] que la loi de Darcy (équation 1.1) ne peut pas décrire, en l'état, le transport à travers de tels matériaux. Le comportement linéaire du transport provient de l'adsorption très forte des espèces dans le kérogène, mais aussi de la rupture de l'hydrodynamique à l'échelle nanoscopique. Ainsi, le préfacteur K/η ne peut pas décrire le transport des fluides à travers ces milieux nanoporeux. Par ailleurs, Collet *et al.* ont simulé le transport de mélanges d'hydrocarbures à travers des membranes de kérogène (voir Figure 1.5) [4], montrant ainsi que le transport à travers de telles membranes organiques est purement diffusif. Une nouvelle étude, proposée par Lee *et al.* [50], montre que la récupération dans le kérogène est activée thermiquement, avec une barrière énergétique qui peut être modélisée à partir des propriétés de mouillages à l'interface. Ils ont de plus montré que lorsque l'eau est remplacée par du CO₂ ou du propane, la barrière énergétique diminue, laissant espérer alors une récupération propre et efficace dans ces milieux.

Enfin, Obliger *et al.* ont proposé un modèle de transport prédictif de mélanges d'hydrocarbures en fonction des quantités de fluide piégé dans le kérogène [5] (voir Figure 1.6). Ce modèle utilise

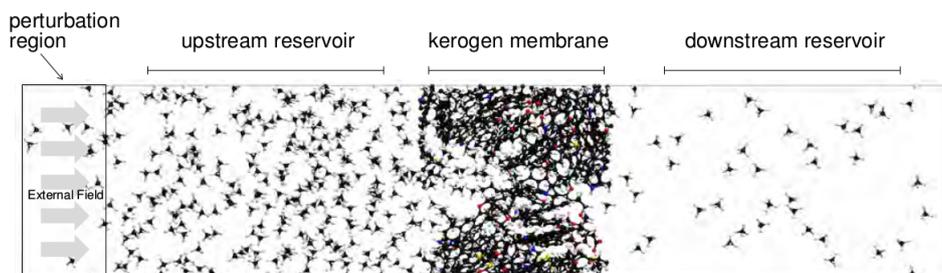


Figure 1.5 – Illustration des systèmes étudiés par Collet *et al* [4]. Transport de mélanges d’hydrocarbures à travers une membrane de kérogène sous un champ de perturbation extérieur.

les perméances de chaque espèce (capacité de chaque espèce à traversé un matériau), calculées à partir du coefficient de diffusion et montre une dépendance avec l’inverse de la longueur de la chaîne carbonée. Les perméances décroissent également avec le nombre de molécules adsorbées, selon une simple théorie du volume libre et conduisant au modèle cité précédemment.

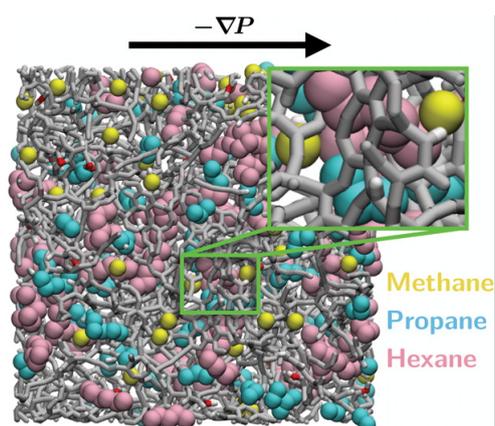


Figure 1.6 – Illustration des systèmes étudiés par Obliger *et al* [5]. Transport de mélanges d’hydrocarbures à travers une structure de kérogène réaliste.

1.4 | Modélisation du transport dans les minéraux argileux

Les minéraux argileux sont l’un des principaux composants de la croûte terrestre, et plus particulièrement des bassins contenant des hydrocarbures. Il s’agit des matériaux étudiés au cours de ce travail, c’est pourquoi nous les présentons ici plus en détail.

1.4.1 | Définition

Guggenheim et Martin [51] ont défini les argiles comme "tout matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins, qui passe à l'état plastique à des teneurs en eau appropriées et durcit sous l'effet de la chaleur (séchage ou chauffage)". D'après cette même définition, les minéraux argileux sont tous ceux qui confèrent leur plasticité et leur propriétés de durcissement aux argiles. Le tableau 1.1 résume les différences et les critères qui permettent de classer ces deux familles de matériaux. Cela correspond en pratique à des sols ou des roches d'origine sédimentaire contenant essentiellement des minéraux tels que des *phyllosilicates* (c'est-à-dire des silicates en feuillets), des silices et des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium.

Dans la suite de ce travail, on se propose de suivre la définition proposée par Bailey [52], identifiant les minéraux argileux aux minéraux phyllosilicatés. Les phyllosilicates sont pour la plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium), classés en fonction de leur structure microscopique (obtenue essentiellement par diffraction de rayons X).

Argiles	Minéraux argileux
Naturelle	Naturel et synthétique
$< 2 \mu m$ ou $< 4 \mu m$	Pas de critère de taille
Phyllosilicates	Peut inclure les non-phyllosilicates
Plasticité	Plasticité
Durcissement sous l'effet de la chaleur	Durcissement sous l'effet de la chaleur

Tableau 1.1 – Caractéristiques des argiles et des minéraux argileux [1].

1.4.2 | Structure cristalline

Les minéraux phyllosilicatés sont formés de couches d'oxyde de silicium tétracoordonnés (couches T) et de cations métalliques hexacoordonnés (couche O) (voir la figure 1.7). On les classe selon 3 critères :

L'empilement des couche O et T : un tétraèdre SiO_4^{4-} est relié à ses voisins par trois de ses sommets (on parle d'oxygène basal). L'empilement d'assemblages tétraédriques d'oxyde de silicium SiO_4 et d'assemblages octaédriques d'oxyde d'aluminium Al_2O_3 est responsable de cette structure en feuillets (voir Figure 1.7). La classification des argiles est réalisée en fonction de la façon dont s'empilent ces couches, ainsi que du type de cations placés au centre des sites tétraédriques. Les tétraèdres forment un plan basal d'oxygène de symétrie hexagonale, à la surface duquel des cavités hexagonales dites *siloxanes* sont observées. Au

centre de ces cavités, on trouve des groupes hydroxyles OH. Les couches T s'empilent avec des couches d'octaèdres de cations hexacoordonnés (couches O). Au sommet de chacun des tétraèdres se trouve un oxygène apical, orienté vers la couche octaédrique.

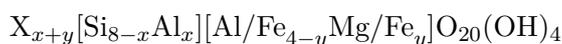
Un octaèdre $TO_4(OH)_2$ (avec $T = Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+} \dots$) est composé d'un cation métallique entouré de 4 oxygènes apicaux et de 2 groupements hydroxyles OH. Chacun des octaèdres partage deux de ses oxygènes avec chacun de ses voisins. La nature des feuillets est issue de la combinaison des couches T et O et l'épaisseur du feuillet varie entre 7 et 14 Å : TO (1/1), TOT (2/1) ou TOTO (2/1/1). Un phyllosilicate 2/1 est donc formé d'une couche O comprise entre 2 couches T.

La quantité de sites octaédriques occupés par des cations métalliques : il existe des phyllosilicates *trioctaédriques* (pour lesquels tous les sites octaédriques de la couche O sont occupés par des cations) et *dioctaédriques*. Dans ce second cas, seulement 2 sites sur 3 sont occupés, le dernier étant vacant. Dans le cas d'une argile dioctaédrique, les groupements hydroxyles des octaèdres sont parallèles à la couche tétraédrique, tandis que pour une argile trioctaédrique, les groupements OH sont perpendiculaires à cette couche.

La quantité de substitutions dans le feuillet : La structure idéale des pyrophyllites, de formule unité $Si_4O_{10}Al_2(OH)_2$ est électriquement neutre mais des substitutions peuvent avoir lieu. En particulier, dans la couche octaédrique, les ions Al^{3+} ou Fe^{3+} peuvent être substitués par des ions divalents (souvent Mg^{2+} , mais aussi Fe^{2+}) pour les argiles dioctaédriques, et les ions Mg^{2+} ou Fe^{2+} par des ions Li^+ pour les argiles trioctaédriques. Les ions Si^{4+} de la couche tétraédriques peuvent être substitués par des ions trivalents (Al^{3+}). Ces substitutions conduisent à une charge négative des feuillets. Cette charge structurale est compensée par la présence de *contre-ions*, souvent alcalins (Na^+ ou K^+) ou alcalino-terreux (Ca^{2+}) dont la nature varie selon le type d'argile et/ou les conditions physico-chimiques du milieu environnant.

Dans le cas de la **montmorillonite**, les substitutions sont octaédriques, contrairement à la **beidellite** pour laquelle les substitutions sont dans la couche tétraédrique.

La formule générale des phyllosilicates 2/1 dioctaédriques et trioctaédriques sont respectivement :



et



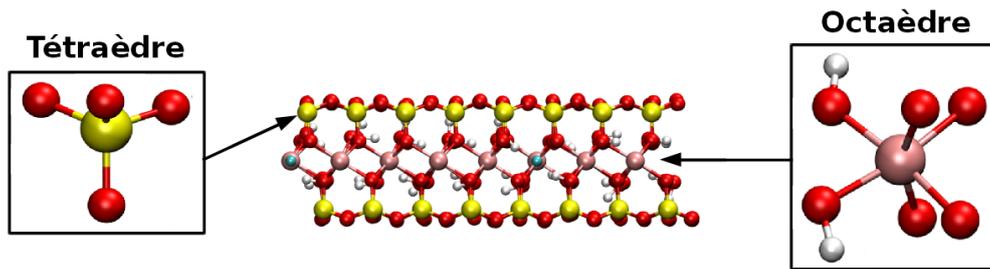


Figure 1.7 – Structure d'un feuillet d'argile de type TOT. Empilement des couches tétraédriques et octaédriques. Le rouge représente les atomes d'oxygène, le jaune les atomes de silicium, le blanc les atomes d'hydrogène, le rose l'aluminium et le bleu le magnésium.

où X est le contre-ion (supposé ici monovalent), x et y désignant le nombre de substitutions dans la couche tétraédrique et octaédrique. Le tableau 1.2 présente une classification simplifiée des phyllosilicates faisant apparaître l'empilement des couches (TO, TOT ou TOTO) et la nature di- ou trioctaédrique, ainsi que la densité de charge du feuillet. Le tableau 1.3 précisent la localisation de la charge et la nature chimique des smectites. Au cours de ce travail, nous présenterons des résultats concernant la pyrophyllite, la montmorillonite et la beidellite, afin d'étudier pour ces argiles di-octaédriques, l'effet de la charge et de la localisation des substitutions sur les propriétés de transport du fluide en contact avec ces surfaces.

Les propriétés d'une argile sont largement imputables à la structure de son réseau cristallin. On peut voir sur la Figure 1.7 un empilement TOT, c'est-à-dire une couche octaédrique entre deux couches tétraédriques. Par ailleurs, la substitution de cations Al^{3+} par Mg^{2+} dans la couche octaédrique, ou de Si^{4+} par Al^{3+} dans la couche tétraédrique, entraîne l'apparition d'une charge négative du feuillet d'argile, compensée par la présence de contre-ions (Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , ...) proches de la surface. Les caractéristiques structurales des feuillets d'argile déterminent les propriétés physico-chimiques comme la capacité d'adsorption ou l'hydrophilie. Tous ces facteurs résultent des interactions entre l'eau et l'argile.

1.4.3 | Structure multi-échelle

Les argiles sont des matériaux complexes qui possèdent une structure multi-échelle (voir Figure 1.8). Les nanopores représentent la majorité de la porosité dans ces milieux peu perméables, expliquant les difficultés d'extraction mentionnées plus tôt, et l'importance de l'étude du transport à travers ces nanopores. L'épaisseur d'un feuillet de phyllosilicate 2/1 est d'environ 1 nm et ses

		Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques
Minéraux 1/1 ou TO, $Q = 0$		KAOLINITE	SERPENTINE
Minéraux 2/1 ou TOT, $Q = 0$		PYROPHYLLITE	TALC
Minéraux 2/1 ou TOT, $Q = 0, 4 - 1, 2$		SMECTITE	SMECTITE
Minéraux 2/1 ou TOT, $Q = 1, 2 - 1, 8$		VERMICULITE	VERMICULITE
Minéraux 2/1 ou TOT, $Q = 1, 8 - 2, 0$		ILLITE	
Minéraux 2/1 ou TOT, $Q = 2, 0 - 4, 0$		MICAS	MICAS
Minéraux 2/1/1 ou TOTO, Q variable		CHLORITES	CHLORITES

Tableau 1.2 – Classification simplifiée des phyllosilicates, d'après Meunier [2]. Q est la charge électrique par unité $O_{20}(OH)_4$ (en charges élémentaires e), T une couche tétraédrique et O une couche octaédrique.

	Di- ou tri-	Cations de la couche O	Localisation de la charge	Substitutions
Smectite	Di- ou tri-			
Montmorillonite	Dioctaédrique	Al, Fe ^{III}	Couche O	Al ³⁺ /Fe ³⁺ → Mg ²⁺ /Fe ²⁺
Hectorite	Trioctaédrique	Mg, Fe ^{II}	Couche O	Mg ²⁺ /Fe ²⁺ → Li ⁺
Beidellite	Dioctaédrique	Al, Fe ^{III}	Couche T	Si ⁴⁺ → Al ³⁺
Saponite	Trioctaédrique	Mg, Fe ^{II}	Couche T	Si ⁴⁺ → Al ³⁺

Tableau 1.3 – Classification de quelques smectites en fonction des types de substitutions et du caractère di- ou trioctaédrique.

dimensions latérales peuvent atteindre 100 nm voire quelques μm . Cette anisotropie et la présence éventuelle de contre-ions conduisent à la formation de particules d'argile, empilements quasi-cristallins de quelques feuillets à quelques dizaines de feuillets (on parle aussi de *tactoides*, leur épaisseur est typiquement de l'ordre de 8 à 10 nm). Les interactions de van der Waals, favorisées par la très grande surface de contact entre feuillets, et surtout les interactions coulombiennes en cas de présence de cations dans l'*espace interfoliaire* entre les feuillets, assurent la stabilité de ces structures.

En séchant une suspension d'argile, les particules s'agrègent en grains, d'où une porosité supplémentaire associée à l'espace entre les particules au sein d'un grain. Ces grains s'associent à leur tour pour former des structures plus larges, avec une porosité intergranulaire correspondante. Pour une argile compactée, l'espace interfoliaire (ou nanoporosité) est de l'ordre de 1 nm. On parle de microporosité ($\sim 2 - 10$ nm) pour la porosité interparticulaire, de mésoporosité ($\sim 10 - 50$ nm) pour les porosités interparticulaires et intergranulaires et de macroporosité (> 50 nm, quelques μm) pour la porosité intergranulaire.

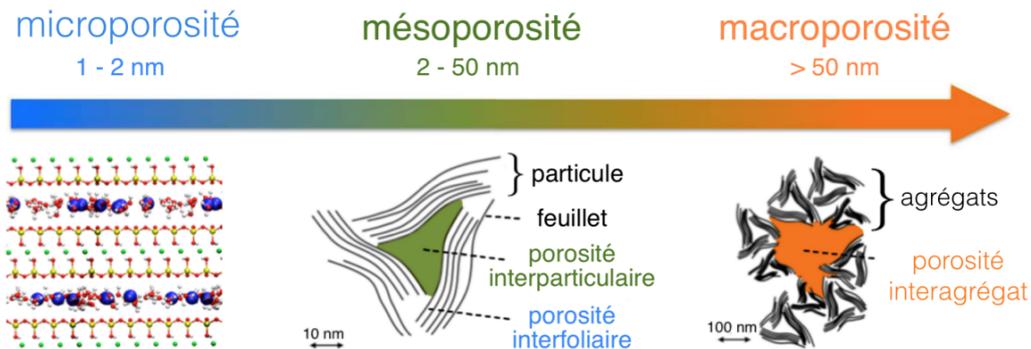


Figure 1.8 – Schéma de la structure multi-échelle des argiles. Les empilements de feuillets forment des particules qui forment à leur tour des structures agrégées. A chaque échelle de description correspond une nouvelle porosité.

A l'échelle microscopique, la charge des surfaces induit une répartition inhomogène des ions dans les pores interparticulaires. Un modèle de double couche électrique est utilisé pour modéliser cette répartition. Il se décompose en une première couche, dite couche de Stern, qui comprend les ions adsorbés à la surface qui peuvent diffuser ou s'échanger avec les ions présents dans la deuxième couche (voir Figure 1.9). Cette dernière, dite couche diffuse, contient un excès de contre-ions (ions compensateurs de la charge du feuillet) et un défaut de co-ions (ions appariés aux contre-ions) par rapport à la solution loin des surfaces. Dans le cadre de la théorie de Gouy-Chapman, l'excès ou le défaut d'ions décroît de façon exponentielle avec la distance à la

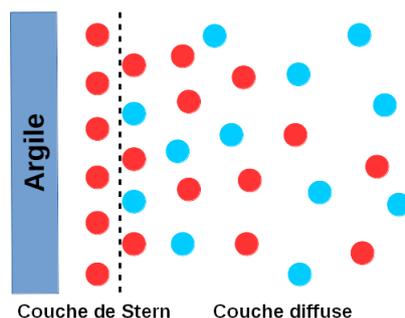


Figure 1.9 – Illustration du modèle de double couche, avec la couche de Stern et la couche diffuse. En rouge les cations et en bleu les anions.

surface.

1.4.4 | Transport

A l'échelle macroscopique, l'étude du transport à travers l'argile consiste à placer l'échantillon, ou la membrane, entre deux réservoirs dont les paramètres physico-chimiques sont entièrement contrôlables [53–57]. On peut alors imposer un gradient de pression, de concentration ou de potentiel électrique et calculer des grandeurs comme la perméabilité à travers la loi de Darcy, (équation 1.1), le coefficient de diffusion grâce à la loi de Fick (équation 1.3), ou encore la conductivité électrique grâce à la loi d'Ohm (équation 1.4).

L'étude de la porosité interfoliaire nécessite quant à elle une description atomistique. Des études de diffraction des rayons X (DRX), de diffraction des neutrons (QENS) ou encore les simulations moléculaires ont ainsi permis de mieux comprendre la structure moléculaire des feuillets [58–60], et du solvant entre deux feuillets [61–67], les propriétés dynamiques de l'eau dans l'espace interfoliaire [68–75], ou encore le gonflement sous l'effet de l'hydratation [76–81]. D'autres études ont également été menées sur les ions présents dans l'espace interfoliaire et leur dynamique [82, 83] expliquant par exemple les échanges ioniques qui sont susceptibles d'avoir lieu entre l'interfoliaire et le reste de la porosité [84, 85], ou encore la sensibilité du coefficient de diffusion de l'eau aux vibrations des atomes de l'argile dans des cas très confinés [86]. Le transport des ions dans les pores a été très étudié, permettant de déterminer ainsi l'adsorption des ions sur les surfaces d'argile, en particulier en fonction du coefficient de selectivité [87–90]. Bourg *et al.* ont par ailleurs proposé un modèle modifié de la diffusion/adsorption qui tient compte du volume de la phase adsorbée et qui suggère que la diffusion dans les argiles très

compactées a lieu à travers les espaces interfoliaires, dans la phase adsorbée [91,92].

Dans les systèmes contenant du sel, le modèle de double couche électrique a été mis en avant par des simulations de dynamique moléculaire, confirmant ainsi les plans d'adsorptions des ions [93,94]. Les flux électro-osmotiques ont aussi été récemment étudiés par dynamique moléculaire, mettant en évidence le comportement hydrophile de la montmorillonite et hydrophobe de la pyrophyllite, et la répartition des ions dans les pores [95]. Une étude de Bonthuis *et al.* a par ailleurs montré les limites de l'hydrodynamique continue discutée au paragraphe (1.3.1) [96].

La diffusion de l'eau et des ions confinés dans les nanopores est influencée par la nature de la structure hôte (nature des surfaces), et la taille du pore [28,95]. La diffusion de l'eau est ralentie à la surfaces des argiles, en comparaison d'un système *bulk* (non confiné) [95]. L'hydrodynamique de l'eau dans les argiles a également été étudiée par Botan *et al* [37]. En utilisant des simulations moléculaires, ils ont montré que les prédictions de flux à partir des équations de Navier-Stokes sont valables dans le cas de pores de taille supérieure à 3 nm si les conditions limites de glissement sont prises en compte. A proximité des surfaces, l'écart par rapport aux prédictions de l'hydrodynamique classique ne peut pas être évalué simplement avec une viscosité locale.

1.4.5 | Systèmes diphasiques

Les études du transport sur les systèmes diphasiques sont peu nombreuses. Cependant quelques études on été menées sur des systèmes contenant plusieurs fluides confinés, sans particulièrement se pencher sur le transport. Des expériences ont montré que l'adsorption du méthane et du CO₂ sont possibles dans des smectites à de faibles pressions allant jusqu'à 10 bar et à des températures allant jusqu'à 300 K, formant des complexes hydratés [97–101].

En simulation, Titiloye et Skipper ont étudié la structure et la dynamique de mélanges méthane-eau comme espèces interfoliaires, à des températures et pressions correspondant à des conditions de réservoir, observant ainsi que l'augmentation de la pression ou de la taille des cations provoque un gonflement plus important et une augmentation du coefficient d'auto-diffusion pour les molécules de méthane [102–104].

Yang et Zhang ont également fait des simulations sur la structure et la diffusion du dioxyde de carbone dans des pores secs et non chargés [105]. Dans la montmorillonite hydratée (une seule couche d'eau), Rother *et al.* ont montré que la densité du dioxyde de carbone confiné dépend de la densité du bulk [106]. Zhang et Choi ont également montré que le méthane, en présence d'eau, a tendance à se placer dans les cavités hexagonales d'une surface de montmorillonite, se plaçant ainsi dans les zones neutres et hydrophobes [107].

La quantité de CO₂ adsorbée en fonction de l'espace interfoliaire entre deux feuillets d'argiles a également pu être déterminée par la méthode de Monte Carlo Grand Canonique (GCMC), ne montrant pas de gonflement dans les conditions de réservoirs (125 bars, 348 K) [108]. En fonction de l'état d'hydratation de l'argile, la quantité de CO₂ adsorbée ne change pas, contrairement à sa position dans le pore. Dans le cas d'une seule couche d'eau, le CO₂ se place au centre, tandis que dans un système avec deux couches d'eau entre les feuillets, il va se placer proche des feuillets, avec un atome d'oxygène orienté vers le centre d'une cavité hexagonale. Le CO₂ a aussi été étudié dans différentes argiles chargées, par des simulations de Monte Carlo Grand Canonique, mettant l'accent sur l'intercalation de l'espèce en fonction de l'humidité relative [109]. L'insertion du CO₂ dans le pore décroît avec l'augmentation de l'humidité relative, car les interactions CO₂-argile s'affaiblissent. Par ailleurs, la présence du CO₂ ralentit la diffusion des espèces présentes [108].

Dans le cas de la présence de CO₂ et CH₄ dans l'argile, on observe une grande affinité de cette dernière avec le CO₂, comparé au CH₄, mettant ainsi en évidence le fait que l'argile pourrait servir d'outil de séparation de mélanges gazeux [110].

Dans le cas du transport d'espèces diphasiques dans des systèmes confinés, peu d'études sont disponibles. Ho et Striolo ont traité la présence d'un mélange d'eau et de méthane par dynamique moléculaire dans un nanopore de muscovite, montrant que la loi de Darcy n'est plus valable en particulier lorsque la force appliquée dépasse un seuil dépendant de la taille du pore [6]. Les forces capillaires en présence dans ce système sont importantes puisqu'elles conduisent à la création d'un pont d'eau à travers le pore et influencent alors la largeur du pore (voir Figure 1.10). Lorsque ces ponts d'eau sont cassés, les forces capillaires disparaissent conduisant à une expansion du pore considérable. Ces simulations réalisées par Ho et Striolo ne présentent cependant pas les conditions de potentiel chimique dans lesquelles le système est simulé, les conclusions de leur travaux pourraient donc être différentes en conditions de réservoir. Pourtant,

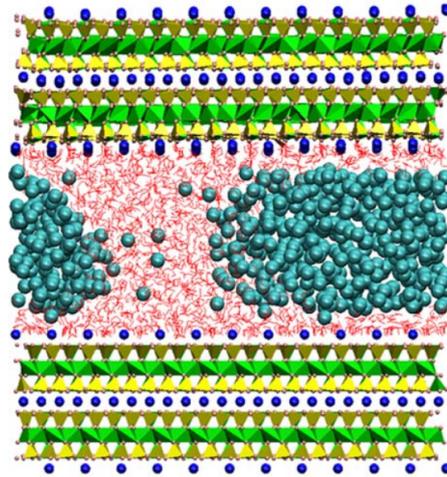


Figure 1.10 – Système diphasique confiné étudié par Ho *et al.* [6], avec de l’eau et du méthane dans un pore de muscovite. Le méthane se regroupe en une bulle et l’eau fait un pont à travers le pore.

une étude de 2014 de Rao et Leng [111], montre l’intercalation du méthane dans un pore hydraté dans des conditions de potentiel chimique précises. Cette étude a par ailleurs montré que le gonflement de l’argile est dominé par d’adsorption de l’eau, processus suivi par l’intercalation de méthane, dont la quantité dépend de l’humidité relative (comme pour le CO_2) et de la pression du gaz. Il a également été mis en évidence un comportement de regroupement par deux ou trois des molécules de méthane car il n’est pas complètement coordonné en raison de sa nature hydrophobe. Les études sur les écoulements diphasiques dans les argiles sont peu nombreuses à l’heure actuelle, c’est pourquoi nous avons souhaité nous pencher sur cette question en particulier.

1.5 | Objectifs de la thèse

Cette introduction illustre la complexité des milieux très peu perméables. L’argile en particulier présente une complexité résultant à la fois de sa composition et de sa structure multi-échelle. Au sein de ces matériaux, le transport de fluides est profondément modifié par la présence de pores de taille comparable à celle des molécules. Notre étude vise donc comprendre les modifications du transport entraînées par la nanoporosité. Ils s’inscrivent dans la continuité des travaux de thèse d’Alexandru Botan, qui a déjà étudié l’adsorption du CO_2 dans les argiles et son transport. Son travail a permis de mettre en avant, grâce à des simulations, les états stables et les distances interfoliaires des argiles hydratées en présence de dioxyde de carbone. Les limites

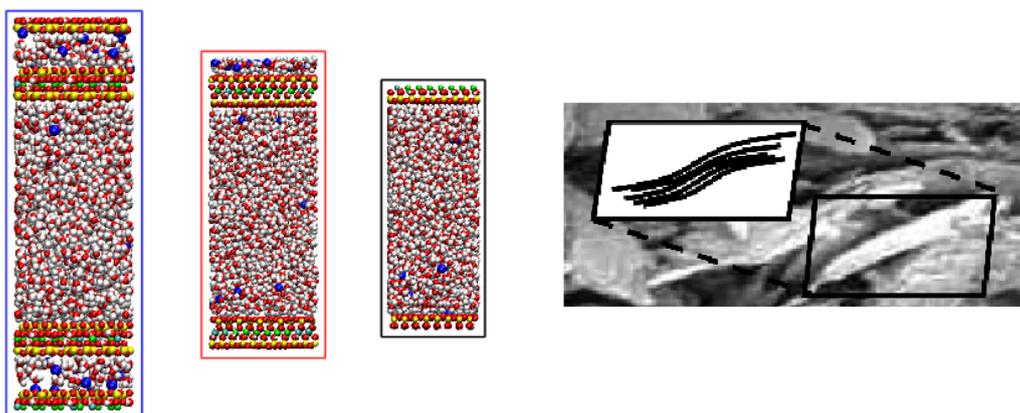


Figure 1.11 – Différentes possibilités de description d’un nanopore d’argile dans une simulation moléculaire, faisant intervenir 1, 2 ou 3 feuillets d’argiles.

de l’hydrodynamique continue ont également été discutées dans le cas d’une argile chargée pour différentes tailles de pore allant de 3 à 10 nm.

L’objectif général de ma thèse est d’étudier l’influence de paramètres constitutifs des matériaux argileux, dont la porosité est essentiellement nanoscopique, sur le transport. Plus précisément, il s’agit de comprendre l’influence de divers facteurs sur la diffusion et les écoulements dans les milieux nanoporeux, tels que les conditions thermodynamiques dans lesquelles le système est placé, ainsi que la nature des surfaces et du fluide en présence dans ces milieux. Nous évaluerons ainsi l’impact de ces facteurs sur la validité de l’hydrodynamique classique, et nous en préciserons les limites dans la prédiction du transport dans les milieux nanoporeux.

Dans ce cadre, nous nous concentrons dans un premier temps sur la nature des surfaces, en faisant varier la charge de la surface ou son type. Puis, on s’intéressera à l’influence de la nature des fluides, en examinant des fluides différents de l’eau, tels que le méthane (CH_4) ou le CO_2 . Comprendre le transport de ces différentes espèces dans les réservoirs signifie connaître la perméabilité des fluides présents et comprendre la dépendance du transport en fonction de la taille des pores, des conditions thermodynamiques. Nous avons choisi d’utiliser les simulations de dynamique moléculaire pour ce travail (voir chapitre 2), car elles permettent une description atomique du système, à une échelle où la taille des pores est comparable à la taille des particules des fluides qui s’écoulent.

Pour pouvoir réaliser une étude systématique des coefficients de transport, il faut dans un

premier temps revisiter certains aspects techniques. Nous nous sommes notamment penchés sur la façon dont on décrit le système (voir Figure 1.11, on peut faire le choix de ne représenter que l'espace interparticulaire ou l'espace interparticulaire et l'espace interfoliaire), mais aussi la façon dont il est thermostaté au cours des simulations. La première partie de cette étude concernant l'usage des thermostats en dynamique moléculaire sera présentée dans le chapitre 3. Nous développerons ensuite les résultats obtenus pour les systèmes contenant uniquement de l'eau puis les systèmes diphasiques dans les chapitres 4 et 5 respectivement. Nous terminerons par le chapitre 6 exposant une étude systématique sur des fluides modèles confinés.

Méthode

Sommaire

2.1	Dynamique Moléculaire	29
2.1.1	Espace des phases et propriétés observables	29
2.1.2	Principe	30
2.1.3	Intégration des équations du mouvement : Algorithme de Verlet	31
2.1.4	Ensembles thermodynamiques	32
2.1.5	Dynamique moléculaire hors équilibre	33
2.2	Calcul des interactions	34
2.2.1	Champ de force	34
2.2.2	Conditions aux limites périodiques	36
2.2.3	Rayon de coupure	38
2.2.4	Interactions électrostatiques	38
2.3	Systèmes simulés	42
2.3.1	Lennard-Jones	42
2.3.2	Les argiles	43
2.4	Calcul des propriétés	44
2.4.1	Profils de densité	44
2.4.2	Coefficient d'autodiffusion	45
2.4.3	Viscosité, glissement, friction	46
2.5	Conclusion	49

Depuis plus de 70 ans les méthodes d'investigation à très petite échelle ont été révolutionnées par l'arrivée des simulations numériques [112]. Aujourd'hui, ces dernières sont des méthodes de résolution numérique assistées par ordinateur telles que la Dynamique Moléculaire, la Mécanique Quantique ou encore le Monte Carlo. Il est possible d'accéder grâce à ces méthodes à une description d'un système allant par exemple des particules subatomiques ($\ll \text{Å}$) à des systèmes composés de macromolécules ($\gg nm$). Ces techniques sont en constante évolution, et la progression des ressources informatiques permet de faire des calculs toujours plus conséquents. Les simulations moléculaires, expériences informatiques dont le but est d'accéder au détail atomique de phases condensées, sont très répandues en chimie numérique, biologie numérique et dans la science des matériaux de manière plus générale. En effet, les résultats obtenus grâce à ces techniques peuvent facilement être comparés à des expériences réelles, tout en donnant accès à des grandeurs non accessibles expérimentalement. De plus, il est possible d'utiliser les résultats de simulations comme données pour un système modèle (comme un système Lennard-Jones), ou de tester la validité des théories analytiques.

Pour la présente étude, nous avons choisi une méthode de simulation appelée dynamique moléculaire (DM). Cette technique permet, dans des conditions thermodynamiques prédéfinies, de simuler la trajectoire des atomes constituant le *système* étudié, en résolvant les équations du mouvement de Newton. L'analyse de ces trajectoires permet ensuite de calculer les propriétés du système, que l'on peut finalement comparer à des résultats expérimentaux. Les simulations de dynamique moléculaire sont très similaires à de vraies expériences. Dans le cas de ces dernières, il est d'usage de procéder selon le schéma suivant : un échantillon est préparé, puis connecté à un instrument de mesure afin d'évaluer la propriété choisie pendant un intervalle de temps prédéfini. En dynamique moléculaire, le principe est le même, avec pour échantillon un système modèle constitué d'un nombre de particules choisi, pour lequel on résout les équations de mouvement, jusqu'à ce que la propriété d'intérêt, calculée à partir de la trajectoire, soit stable au cours du temps. On peut alors dire que l'on a atteint l'état stationnaire.

2.1 | Dynamique Moléculaire

2.1.1 | Espace des phases et propriétés observables

Pour faire la description classique d'un système, il est nécessaire de connaître la position r_i et la quantité de mouvement \mathbf{p}_i de chaque particule i . On définit l'espace des phases, pour un système à N particules, comme étant un espace de dimension $6N$, ($3N$ coordonnées d'espace et $3N$ coordonnées de quantité de mouvement). Un point de cet espace est considéré comme un microétat au niveau microscopique. On définit un ensemble comme une collection de points de l'espace des phases satisfaisant les conditions d'un état thermodynamique précis.

2.1.1.1 | Moyenne temporelle

Pour évaluer une grandeur macroscopique A au cours du temps (comme la température par exemple), il faut considérer les mouvements chaotiques et les collisions d'un très grand nombre de molécules. La quantité d'intérêt A est mesurée sur une échelle de temps courte (10^{-8} s), c'est pourquoi on observe des fluctuations de sa valeur. En comparaison, le temps de mesure macroscopique est si grand (1 ms à 10 s) par rapport à ces fluctuations que ces dernières sont moyennées. La valeur de la grandeur paraît donc constante et correspond à la moyenne temporelle sur un très grand nombre d'états du système. Il est possible de calculer la moyenne temporelle de A selon :

$$A_{obs} = \langle A \rangle_{temps} = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t=0}^{\tau} A(\mathbf{p}^N(t), \mathbf{r}^N(t)) dt \quad (2.1)$$

avec A_{obs} la grandeur observée macroscopiquement, $\langle A \rangle_{temps}$ la moyenne temporelle de la grandeur A , et τ le temps d'observation.

2.1.1.2 | Moyenne d'ensemble

Il est possible, selon une méthode proposée par Boltzmann et Gibbs (1980) de remplacer la moyenne temporelle par une moyenne sur un ensemble statistique de configurations. Soit $\rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ la densité de probabilité qui représente le système à un instant donné, il est possible de définir la moyenne d'ensemble de la grandeur A comme étant :

$$\langle A \rangle_{ensemble} = \frac{1}{N!h^{3N}} \int \int A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) \rho(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N) d\mathbf{p}^N d\mathbf{r}^N \quad (2.2)$$

avec $A(\mathbf{p}^N, \mathbf{r}^N)$ la grandeur observable d'intérêt, h la constante de Planck, et h^{3N} le volume dans l'espace des phases classiques d'un état quantique. Le facteur $1/N!$ a été ajouté pour prendre en compte les particules identiques indistinguables.

2.1.2 | Principe

La dynamique moléculaire permet une exploration déterministe d'une partie de l'espace des phases correspondant à un ensemble statistique donné. L'évolution dans l'espace des phases correspond à la dynamique simulée du système. Sous l'hypothèse d'ergodicité, la moyenne d'ensemble et la moyenne temporelle d'une propriété sont égales, ce qui permet la détermination d'observables. La dynamique moléculaire repose sur trois assertions fondamentales :

- Les vitesses des particules sont faibles par rapport à la vitesse de la lumière.
- Le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux.
- Le mouvement des atomes peut être décrit par la mécanique classique.

Les atomes du système sont alors simulés par des particules ponctuelles associées à un Hamiltonien classique composé de deux termes représentant l'énergie cinétique (K) et l'énergie potentielle (U).

$$H = K + U \tag{2.3a}$$

$$H = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\{\mathbf{r}_i\}) \tag{2.3b}$$

avec N le nombre de particules, $\mathbf{p}_i = m_i \vec{v}_i$ la quantité de mouvement de la particule i , m_i sa masse et \mathbf{r}_i sa position. Les équations canoniques du mouvement sont obtenues en différenciant l'équation 2.3 :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \tag{2.4}$$

A partir de ces équations, on utilise la résolution numérique des équations du mouvement de Newton (principe fondamental de la dynamique) tel que :

$$\frac{d\mathbf{p}_i}{dt} = \sum_{j \neq i} \mathbf{F}_{j \rightarrow i} = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\mathbf{r}_i) \tag{2.5}$$

2.1.3 | Intégration des équations du mouvement : Algorithme de Verlet

2.1.3.1 | Algorithme de Verlet

Pour résoudre ce système d'équations 2.5, l'algorithme le plus répandu est appelé "Leapfrog Verlet" [113,114]. Le temps est discrétisé et les positions sont évaluées aux temps $t = n \times \delta t$, avec δt le pas de temps. Les vitesses quant à elles sont évaluées aux temps $t + \frac{\delta t}{2}$. L'algorithme qui propage les positions (\mathbf{r}_i) et les vitesses (\mathbf{v}_i) à partir des conditions initiales est donné par :

$$\mathbf{v}_i \left(t + \frac{\delta t}{2} \right) = \mathbf{v}_i \left(t - \frac{\delta t}{2} \right) + \delta t \times \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \quad (2.6)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \delta t \times \mathbf{v}_i \left(t + \frac{\delta t}{2} \right) \quad (2.7)$$

Cet algorithme présente de nombreux avantages. Il est réversible, il conserve le volume dans l'espace des phases, et l'erreur commise à chaque pas est seulement de l'ordre de δt^3 . L'application de cet algorithme ne nécessite, par ailleurs, qu'une seule évaluation des forces qui constitue l'étape la plus longue. Ici, le pas de temps choisi joue un rôle sur la qualité des résultats, sa détermination est donc cruciale.

2.1.3.2 | Choix du pas de temps

Dans les simulations moléculaires, la dualité entre temps de calcul et stabilité numérique reste l'une des plus grandes questions à l'appréciation du modélisateur. Il faut donc trouver le meilleur compromis entre ces deux variables, permettant de calculer les propriétés souhaitées. Ainsi, la définition du pas de temps qui rassemble à la fois un temps de calcul raisonnable, pour une trajectoire suffisamment longue et donnant des résultats cohérents, est cruciale. Plus δt est petit, plus la trajectoire des particules est précise, mais plus le temps de simulation est long pour calculer des propriétés. Réciproquement, plus δt est grand, moins il faudra de temps pour réaliser une trajectoire significative, qui présentera alors des instabilités numériques. Nous avons choisi de réaliser l'ensemble des simulations dans le cadre de cette thèse avec un pas de temps $\delta t = 1$ fs, sauf mention contraire. Ce pas de temps a été choisi pour décrire les mouvements les plus rapides du système étudié, sachant que l'on utilise ici un modèle d'eau rigide, ce qui signifie que les vibrations des liaisons O-H dans la molécule d'eau ne sont pas prises en compte. Nous avons donc pris un pas de temps correspondant à $\frac{1}{10}$ de la fréquence de vibration d'une liaison C-H.

2.1.4 | Ensembles thermodynamiques

Dans ces simulations de dynamique moléculaire, divers ensembles thermodynamiques peuvent être simulés. On caractérise ces ensembles par les grandeurs thermodynamiques imposées : le nombre de particules (N), le volume (V), l'énergie totale du système (E), la température (T), la pression (P) etc. Le choix de l'ensemble thermodynamique est effectué pour reproduire les conditions expérimentales. Sont présentés ici les trois ensembles NVE, NVT et NPT utilisés au cours de cette thèse.

2.1.4.1 | Ensemble micro-canonique (NVE)

Dans cet ensemble, qui correspond à un système *isolé*, le nombre de particules N , le volume V et l'énergie totale E sont conservés, c'est-à-dire fixés au départ de la simulation et constant tout au long. En revanche, les autres variables telles que μ (variable conjuguée du nombre de particule), P (variable conjuguée du volume) ou encore T (variable conjuguée de l'énergie), fluctuent au cours de la simulation. L'Hamiltonien du système, constant au cours du temps, est défini par :

$$H_{NVE} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\{\mathbf{r}_k\}) \quad (2.8)$$

L'évolution du système se fait alors à nombre de particules, volume et énergie totale constants. L'ensemble micro-canonique (NVE) est ainsi échantillonné (on fait bien sûr l'hypothèse d'ergodicité).

2.1.4.2 | Ensemble canonique (NVT)

Il est également possible de simuler un système en équilibre avec un thermostat à une température T donnée. On se place alors dans l'ensemble canonique (NVT). Il existe différents algorithmes pour ce faire, comme celui de Langevin [115] ou celui de Nosé [116, 117], repris plus tard par Hoover [118]. Le couplage d'un thermostat au système représente un défi dans le cas de nos simulations. De plus amples informations seront donc données sur le thermostat et son usage dans notre travail dans le chapitre suivant 3.

2.1.4.3 | Ensemble isotherme-isobare (NPT)

Dans l'ensemble NPT, les grandeurs N , P et T sont conservées pendant la simulation. Pour maintenir la pression constante au cours du temps, le système est couplé à un barostat. Ce dernier permet de faire varier le volume total du système. Le volume varie soit de façon isotrope (variation identique dans toutes les directions de l'espace), soit de façon anisotrope, et dans ce cas, il est possible de choisir la direction sur laquelle appliquer la variation de volume. Cet ensemble NPT est particulièrement intéressant pour équilibrer la distance entre deux feuillets d'argile pour une quantité de particules de fluide donnée. On obtient ainsi le volume d'équilibre dans des conditions de pression et de température données. Dans le cadre de cette étude, les fluides sont enfouis dans le sol, donc dans des conditions de pression et de température qui dépendent notamment de la profondeur. La méthode proposée par Matyna *et al.* permet de coupler un thermostat au système en plus du barostat [119]. Cette méthode, appelée rRESPA a été choisie pour nos simulations.

2.1.5 | Dynamique moléculaire hors équilibre

Dans le but de déterminer certaines propriétés de transport des fluides, il peut être intéressant de simuler un système dans lequel on peut étudier le flux d'un fluide sous l'effet d'un champ extérieur, un gradient de potentiel ou encore un gradient thermique. Grâce à la dynamique moléculaire, il est possible de réaliser de telles simulations d'écoulement, appelées simulations hors équilibre (NEMD), puisque le système est maintenu hors de son état d'équilibre.

Dans le cas de la DM *à l'équilibre*, les fonctions de corrélations du temps sont sujettes à des erreurs statistiques significatives puisqu'elles représentent la réponse moyenne à des fluctuations survenant naturellement et donc relativement petites. Grâce à la NEMD, on impose artificiellement une perturbation bien plus grande, dont on mesure la réponse. Le calcul des propriétés de transport fait appel à la théorie de la réponse linéaire [113], [114].

Il est possible de réaliser différentes simulations hors équilibre. Nous avons choisi ici d'utiliser deux techniques différentes : le cisaillement et la méthode de Poiseuille. On peut voir sur la Figure 2.1a, un schéma décrivant une simulation d'un écoulement de Poiseuille. Il s'agit ici d'appliquer une force uniforme sur toutes les particules de fluide du système. Sur la Figure 2.1b en revanche, on impose la vitesse des murs, dans des directions opposées afin de connaître la

réponse du fluide.

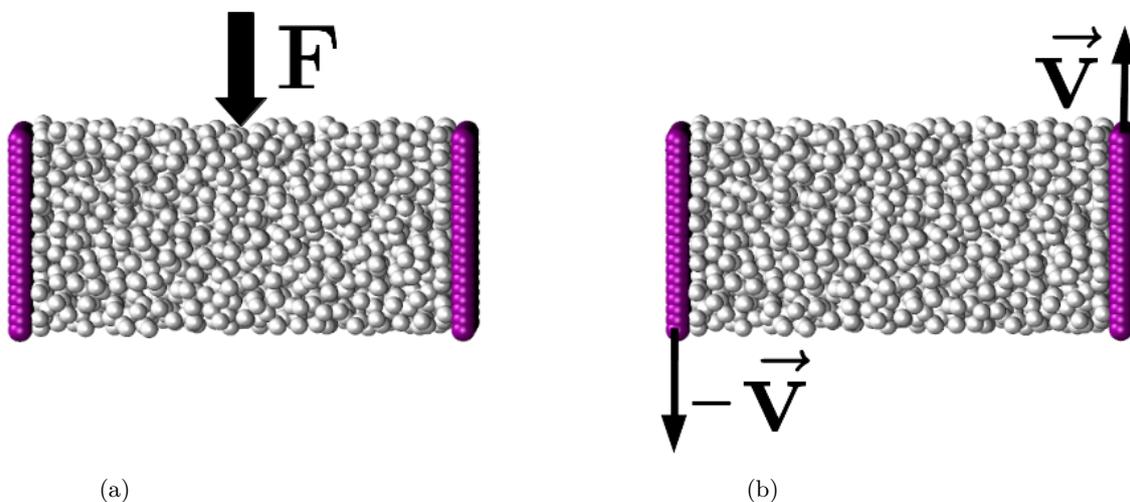


Figure 2.1 – Représentation schématique d’une simulation d’un écoulement de Poiseuille en (a) et d’une simulation de cisaillement en (b).

Il est à noter que, en général, dans le cas de ces simulations hors équilibre, les perturbations doivent être grandes en comparaison d’une expérience classique, pour obtenir un ratio signal/bruit raisonnable. Il est donc parfois compliqué de mesurer de petites perturbations du système. Il faut en tout cas vérifier que l’on obtient bien une réponse proportionnelle à la perturbation ou réponse linéaire.

2.2 | Calcul des interactions

2.2.1 | Champ de force

Le calcul des trajectoires nécessite un modèle des interactions entre atomes, appelé "champ de force". Nous avons utilisé un champ de force simple où l’énergie potentielle du système prend la forme :

$$U(\{\mathbf{r}_i\}) = \sum_j \sum_{j>i} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + \sum_j \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (2.9)$$

avec \mathbf{r}_i les positions des atomes et r_{ij} les distances entre les atomes.

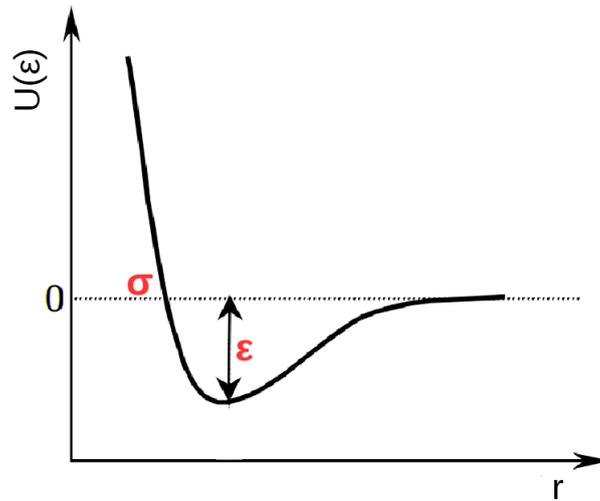


Figure 2.2 – Potentiel de Lennard-Jones : description de l'énergie en fonction de la distance interatomique.

Ces interactions sont décrites par deux termes. Le premier est un terme de Lennard-Jones, qui caractérise les interactions de van der Waals. Les paramètres σ et ϵ sont explicités dans la Figure 2.2. Le potentiel de Lennard-Jones change de signe lorsque $r = \sigma$, mais la valeur minimale $-\epsilon$, qui correspond à la profondeur du puits de potentiel, apparaît lorsque $r_m = 2^{1/6}\sigma$. Les règles de combinaison standards de Lorentz-Berthelot [120] permettent de déterminer σ et ϵ pour une paire d'atomes de nature chimique différente à partir des paramètres pour un type d'atomes :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.10a)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.10b)$$

Le deuxième terme de l'expression 2.9 représente les interactions de Coulomb, ou interactions électrostatiques, avec q_i et q_j les charges des particules et ϵ_0 la permittivité du vide.

Le champ de force utilisé dans ce travail pour décrire l'argile est ici CLAYFF [100], dont les paramètres sont contenus dans le Tableau 2.1. Le modèle d'eau utilisé est appelé SPC/E [121], qui traite les molécules comme rigides (grâce à l'algorithme SHAKE [122, 123]). C'est un modèle couramment employé dans les simulations moléculaires des systèmes aqueux. Les caractéristiques géométriques et les charges partielles portées par les atomes d'oxygène et d'hydrogène sont résumées sur la figure 2.3. Les molécules de CO_2 sont aussi traitées comme rigides, et le modèle utilisé est EPM-2 [124]. Le méthane est traité comme une seule sphère (modèle d'atomes-unis),

le modèle utilisé est OPLS [125]. Pour les ions, les paramètres de Dang *et al* [126] sont utilisés (voir Tableau 2.1).



Figure 2.3 – Géométrie et charges partielles portées par les atomes du modèle d'eau SPC/E en (a). En (b) géométrie du modèle de dioxyde de carbone EPM-2.

2.2.2 | Conditions aux limites périodiques

Une des premières limites des simulations moléculaires est la taille des systèmes. Il est impossible de simuler des systèmes de taille macroscopique, contenant un nombre trop important de particules. Pour contourner cette difficulté, il est possible de simuler une boîte de petite taille, ne contenant que quelques milliers d'atomes. Des conditions aux limites périodiques sont ensuite appliquées pour reproduire la boîte de simulation dans les trois directions de l'espace, comme illustré sur la figure 2.4.

Ainsi, toute particule quittant la boîte de simulation est remplacée par son image qui rentre par l'autre côté de la boîte. Résulte de cette périodisation un biais, en particulier pour le calcul des interactions. Les interactions à courte portée sont calculées entre les plus proches images pour

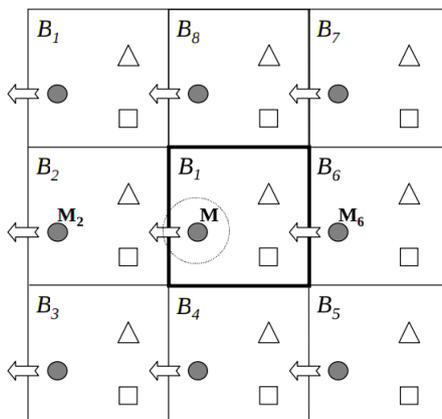


Figure 2.4 – Périodicité de la boîte de simulation suivant 2 dimensions.

Atome	Charge (e)	ε (kcal/mol)	σ (Å)
H _h	0.4250		
O _h	-0.9500	0.1554	3.1655
O _h ^s	-1.0808	0.1554	3.1655
O _b	-1.0500	0.1554	3.1655
O _b ^{Ts}	-1.1688	0.1554	3.1655
O _p	-1.0500	0.1554	3.1655
O _p ^{Os}	-1.1808	0.1554	3.1655
O _p ^{Ts}	-1.1688	0.1554	3.1655
O _p ^{ss}	-1.2996	0.1554	3.1655
Si _T	2.100	1.8405×10^{-6}	3.3020
Al _O	1.575	1.3298×10^{-6}	4.2712
Al _T	1.575	1.8405×10^{-6}	3.3020
Mg _O	1.3600	9.0298×10^{-7}	5.2643
Fe _O ^{II}	1.575	9.0298×10^{-7}	5.9062
Li _O	0.5250	9.0298×10^{-7}	4.2101
Na ⁺ [126]	1.0	0.1301	2.3500
Cl ⁻ [126]	-1.0	0.1001	4.4010
Cx [124]	0.6512	0.0559	2.7500
Ox [124]	-0.3256	0.160	3.033
CH ₄ [125]	0.0	0.2941	3.7300
H _{eau} [121]	0.4240	0.000	0.0000
O _{eau} [121]	-0.8480	0.1554	3.1655

Tableau 2.1 – Paramètres des termes non-liants du champ de force ClayFF. *Pour les oxygènes* : on désigne par h l’oxygène du groupement OH, par b un oxygène situé en surface du feuillet et par p les oxygènes pontants qui relient les couches tétraédrique et octaédrique (qui sont donc situés à l’intérieur du feuillet). Les exposants indiquent respectivement que l’oxygène est proche d’une substitution (s) octaédrique (Os) ou tétraédrique (Ts) ou de deux substitutions (ss). *Pour les autres éléments* : les indices T et O désignent des atomes localisés respectivement dans la couche tétraédrique et dans la couche octaédrique. A titre indicatif, on donne les paramètres du contre-ion Na⁺, extraits de la littérature, utilisés classiquement avec ClayFF, ainsi que les paramètres de l’eau SPC/E, du dioxyde de carbone EPM-2 et du méthane OPLS.

limiter cet effet. Par ailleurs, il existe d’autres effets induits par les conditions limites périodiques, notamment sur la diffusion. Nous discuterons en détails de ces effets dans le chapitre 6.

2.2.3 | Rayon de coupure

La sommation du terme Lennard-Jones de l'énergie potentielle totale porte sur toutes les paires d'atomes non liées du système, soit $N(N - 1)/2$ paires, N étant le nombre de particules du système. Pour limiter le temps de calcul et réduire cette sommation aux contributions les plus importantes, il est nécessaire d'utiliser un rayon de coupure (*cut-off*), à partir duquel une molécule cesse d'interagir avec les autres. Le rayon de coupure a été choisi pour être plus de 2,5 fois supérieur au plus grand rayon de Van der Waals. Dans nos simulations il s'agit de celui de l'oxygène, soit : $r_{cut} = 2.5 \times 3.166 = 7.925$ Å. Ce rayon doit par ailleurs être inférieur à la moitié de la plus petite dimension de la boîte de simulation, afin de s'assurer que seules les interactions entre les plus proches images sont prises en compte, et éviter ainsi un biais lié aux conditions limites périodiques. Il est possible de définir la valeur moyenne de l'erreur commise en utilisant le r_c comme suit :

$$\langle \Delta E \rangle = 2\pi \sum_i \sum_{j \neq i} \frac{N_i N_j}{V} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 g_{ij}(r) U_{ij}(r) \quad (2.11)$$

avec $g_{ij}(r)$ la fonction de distribution radiale. Cette fonction tend vers 1 aux grandes distances, donc on peut exprimer $\langle \Delta E \rangle$ par un terme correctif :

$$U_{ij}^{corr.} = 4\pi \frac{N_i N_j}{V} \int_{r_c}^{\infty} dr r^2 U_{ij}(r) \quad (2.12)$$

On obtient alors pour l'énergie totale l'expression suivante :

$$U_{tot} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1, j \neq i}^N U_c{}_{ij}(r_{ij}) + U_{ij}^{corr.} \quad (2.13)$$

avec $U_c{}_{ij}(r_{ij})$ la fonction d'énergie potentielle tronquée.

2.2.4 | Interactions électrostatiques

2.2.4.1 | Ewald

Les interactions électrostatiques sont des interactions à longue portée, qu'il est impossible de tronquer simplement. En revanche, on peut exploiter la périodicité du système, ce qui revient à prendre en compte les interactions avec les images périodiques. La technique la plus employée pour ce calcul est la sommation d'Ewald [113], particulièrement pour les systèmes de petite

taille (allant jusqu'à 10^4 particules). Considérons un système neutre ($\sum_1^N q_i = 0$) composé de N particules dans la boîte cubique de dimension L , se repoussant à courte distance. Dans un tel système, la somme dans l'espace réel converge très lentement par compensation des termes (positifs et négatifs), et l'issue est incertaine. Partant du principe que le système simulé est infini, une particule de la boîte interagit donc avec toutes les particules de la boîte et avec toutes leurs images se trouvant dans une matrice infinie de boîtes périodiques (cette particule n'interagit évidemment pas avec elle-même). L'énergie coulombienne est définie par :

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(r_i) \quad (2.14)$$

avec $\phi(r_i)$ le potentiel électrostatique à la position r_i et q_i la charge ponctuelle. On peut alors écrire le potentiel électrostatique de la façon suivante :

$$\phi(r_i) = \sum_{\mathbf{n}} \sum_{\substack{j \neq i \\ si}}^N \frac{q_j}{4\pi\epsilon_0 |r_{ij} + \mathbf{n}|} \quad (2.15)$$

où \mathbf{n} désigne l'ensemble des images périodiques, $r_{ij} = \|\vec{r}_i - \vec{r}_j\|$, et ϵ_0 la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8.85410^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$). Cette somme n'étant convergente que partiellement, il n'est pas possible de calculer les interactions à partir de l'équation 2.15, c'est pourquoi on sépare le potentiel en deux sommes. Pour un système constitué de charges ponctuelles q_i , on introduit un nuage de charges diffuses de signe opposé $-q_i$ autour de chacune des charges ponctuelles. Dans une telle situation, le potentiel électrostatique issu de la particule i est uniquement dû à la fraction de q_i qui n'est pas écrantée. Cette fraction tend rapidement vers 0 et permet donc de calculer le potentiel électrostatique par somme directe dans l'espace réel.

Cependant, le but ici n'est pas d'évaluer le potentiel en présence de charges écrans, mais celui issu des charges ponctuelles seules. Il faut donc corriger l'ajout du nuage de charges écran à chaque particule, par l'ajout supplémentaire de charges diffuses de signe opposé, comme on peut le voir sur la Figure 2.5, et traitées dans l'espace réciproque. Le système final devient donc un système électriquement identique au système considéré au départ. Un terme correctif appelé *self* est retranché pour éliminer l'interaction de chaque charge ponctuelle avec sa propre gaussienne d'écrantage. On définit la largeur de la distribution gaussienne comme étant $\sqrt{2}/\alpha$, avec α qui sera déterminé en fonction de l'efficacité computationnelle désirée.

Finalement, il est possible d'écrire le potentiel électrostatique de la façon suivante :

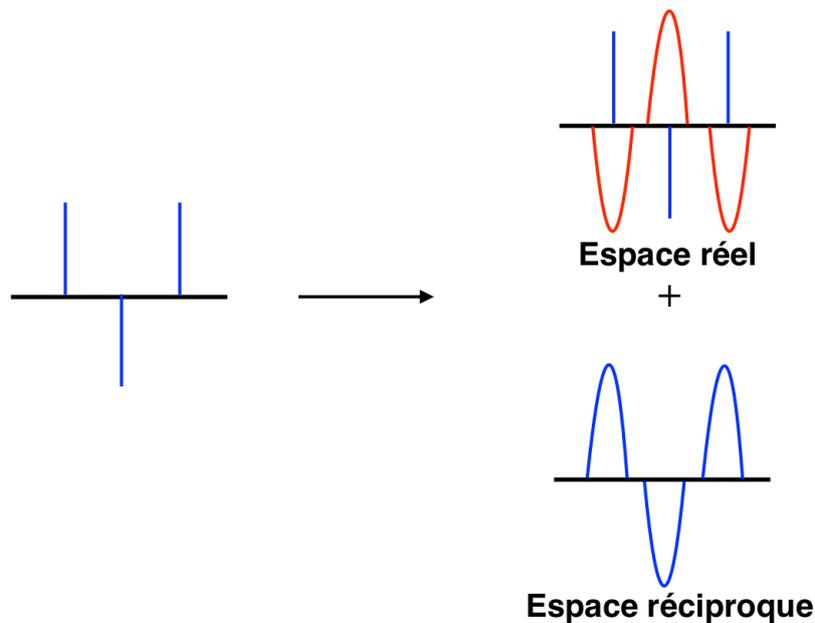


Figure 2.5 – Schéma du principe de sommation d'Ewald. La distribution de charges ponctuelles (en bleu) est séparée en deux termes : un terme qui correspond à une distribution de charges ponctuelles écrantées par des gaussiennes (figure en haut à droite) et un autre terme correspondant à une distribution de charges gaussiennes ajoutées compensant les gaussiennes d'écrantage (figure en bas à droite).

$$\Phi(r) = \Phi_{réel}(r) + \Phi_{récip.}(r) \quad (2.16)$$

et l'énergie électrostatique :

$$U_{coul} = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i (\Phi_{réel}(r) + \Phi_{récip.}(r)) - U_{self} \quad (2.17)$$

Ainsi, l'expression de l'énergie électrostatique peut s'écrire de la façon suivante :

$$\begin{aligned} U_{coul} = & \sum_{\mathbf{n}} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{8\pi\epsilon_0 r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} |r_{ij} + \mathbf{n}|) \\ & + \frac{1}{8\pi\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \sum_{i,j}^N \frac{4\pi}{\mathbf{k}^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 e^{-\frac{\mathbf{k}^2}{4\alpha}} \\ & - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \end{aligned} \quad (2.18)$$

avec $\rho(\mathbf{k}) = \sum_{i=1}^N q_i e^{i\mathbf{k} \cdot \mathbf{r}_i}$, la transformée de Fourier de la densité de charge, \mathbf{k} la et erfc la fonction d'erreur complémentaire.

La première somme est calculée dans l'espace réel en utilisant le rayon de coupure r_c discuté auparavant (voir paragraphe 2.2.3), généralement égal à la demi-longueur de la boîte, pour ne considérer que les plus proches voisins. Par ailleurs, avec α petit, la convergence de cette somme dans l'espace réel est rapide. Dans l'espace réciproque, le comportement inverse est à prévoir. Il faut définir α de manière à ce que la somme de l'espace réel converge, après avoir fixé r_c . Finalement, il est nécessaire de corriger le terme *self* des interactions entre les charges ponctuelles et les gaussiennes placées sur les autres centres de charge de la même molécule. On peut donc écrire :

$$U_{self} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \left(\frac{\alpha}{\pi}\right)^{\frac{1}{2}} \sum_{i=1}^N q_i^2 + \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i,j} q_i q_j \frac{\operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha}|r_{ij}|)}{|r_{ij}|} \quad (2.19)$$

avec j qui appartient à la même molécule que i dans le cas de la deuxième somme.

2.2.4.2 | Particle Particle Particle Mesh

La méthode que nous avons utilisée dans nos simulations est la méthode appelée *Particle Particle / Particle Mesh* (PPPM), dérivée directement de la méthode de Ewald et plus performante que cette dernière pour les gros systèmes. Elle a été présentée la première fois par Hockney *et al.* [127]. L'idée ici est de diviser les forces interparticulaires en deux parties : une force à courte portée, variant rapidement avec la distance et une force variant lentement et suffisamment lisse pour être modélisée par une grille (*mesh*). On applique ensuite la méthode dite Particle-Particle pour calculer la première force à courte portée, puis la méthode dite Particle-Mesh pour calculer la deuxième contribution variant lentement. L'addition de ces deux contributions donne la force totale agissant sur chaque particule, qui est utilisée ensuite pour actualiser les vitesses.

Il existe différentes méthodes dérivées de la sommation d'Ewald qui permettent le calcul des interactions électrostatiques. Nous avons choisi d'employer la méthode PPPM car elle est très efficace en terme de temps de simulation. En effet, la méthode d'Ewald classique suit une loi en $N^{\frac{3}{2}}$ tandis que la méthode PPPM suit une loi en $N \log(N)$ (voir Figure 2.6). Le rayon de coupure r_{cut} est généralement choisi égal à la longueur de la demi-boîte, ce qui permet de ne considérer que les voisins les plus proches. Il est possible de définir un paramètre de précision dans LAMMPS, γ . Ce facteur de précision détermine l'erreur quadratique moyenne relative dans les forces calculées par atome par le solveur d'interactions à longue portée. Ce nombre est

adimensionné par rapport à la force que deux charges unitaires (comme 2 ions monovalents) exercent l'une sur l'autre à une distance de 1 Å. γ et r_{cut} sont utilisés conjointement pour déterminer la taille de la grille.^a On peut trouver dans la littérature [129] un panorama complet des différentes possibilités offertes aux modélisateurs.

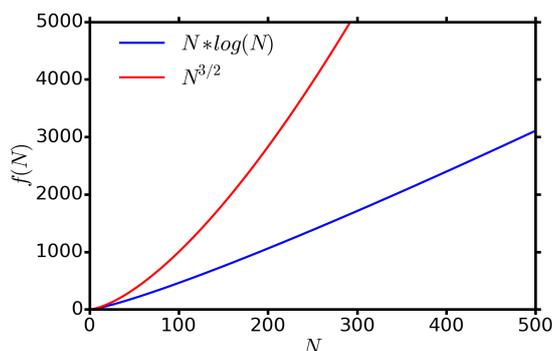


Figure 2.6 – Evolution du temps de calcul en fonction de la méthode choisie pour le calcul des interactions électrostatiques. La méthode PPPM suit une loi qui est presque toujours plus rapide que la méthode Ewald classique.

2.3 | Systèmes simulés

2.3.1 | Lennard-Jones

Certaines des études réalisées dans cette thèse ont été effectuées sur un fluide modèle, permettant de simplifier le système d'étude. Nous avons ainsi réalisé des simulations sur un fluide de Lennard-Jones (LJ) entre des murs de LJ (voir Figure 2.7a). Ainsi, toutes les particules sont similaires. Les interactions sont alors plus faciles à quantifier et les calculs bien plus rapides qu'en présence d'interactions électrostatiques.

Toutes les simulations LJ dont il sera question par la suite ont été réalisées dans les mêmes conditions thermodynamiques (sauf mention contraire). Ces conditions sont similaires à celles de la littérature pour un fluide non confiné afin de permettre une comparaison des résultats : une température réduite $T^* = k_B T / \varepsilon = 2.75$, et une densité réduite $\rho^* = \rho \sigma^3 = 0.7$, avec σ le diamètre et ε l'énergie définissant le potentiel de Lennard-Jones. Le pas de temps est de $10^{-3} t^*$,

a. Les erreurs quadratiques moyennes dans l'espace réel sont estimées à l'aide de l'équation 18 de la référence [128]. Les erreurs quadratiques moyennes sur la force dans l'espace \mathbf{k} sont estimées à l'aide de l'équation 38 de la référence [129].

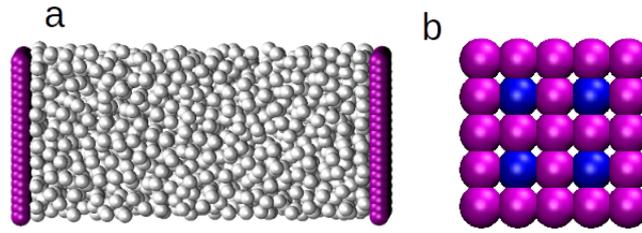


Figure 2.7 – Système simplifié avec un fluide de Lennard-Jones et des murs de Lennard-Jones en a. En b, motif des particules du mur.

avec $t^* = \sigma \sqrt{m/\epsilon}$. La surface est choisie pour être rugueuse, avec une maille cubique (Figure 2.7b).

2.3.2 | Les argiles

Les systèmes simulés dans notre cas sont composés d'un fluide entre deux parois d'argile. Ce système constitue une boîte de simulation, dont un exemple est visible sur la figure 2.8.

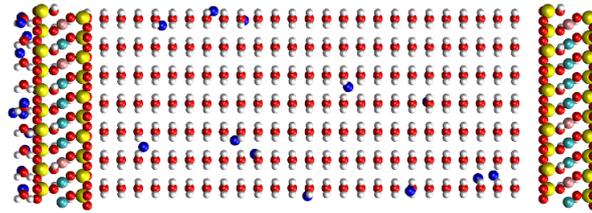


Figure 2.8 – Boîte de simulation typique au moment de sa création. Répartition des molécules d'eau et des contre-ions Na^+ dans le pore. Les molécules d'eau sont placées sur une grille. Une telle configuration initiale n'est bien sûr pas réaliste et le système doit être équilibré (voir le Chapitre 3).

Nous avons étudié dans cette thèse différentes argiles :

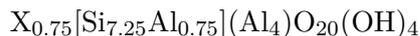
- la pyrophyllite est un phyllosilicate d'aluminium, et ressemble au talc, donc la formule chimique idéale est :



- la montmorillonite de type Wyoming, dont la maille élémentaire est décrite par la formule suivante :



- la beidellite dont la substitution est située dans la couche tétraédrique :



où X représente le cation Na^+ présent dans le pore. Les dimensions de cette maille élémentaire ($a=5.18\text{\AA}$, $b=8.97\text{\AA}$) sont issues d'une expérience de diffraction des rayons X [59] pour la montmorillonite. Pour tous les types d'argiles considérés, nous avons utilisé la même taille de maille élémentaire.

La beidellite et la montmorillonite sont très similaires. La différence repose sur la position de la substitution dans le feuillet. Dans le cas de la montmorillonite, la substitution de l'aluminium par du magnésium a lieu dans la couche octaédrique, tandis que pour la beidellite, elle a lieu dans la couche tétraédrique. La pyrophyllite quant à elle est une argile neutre, sans substitution.

A partir de cette maille élémentaire, il est possible de modifier la taille de la boîte de simulation selon le nombre de mailles utilisées pour représenter les feuillets. Le pore interparticulaire est simulé en mettant deux feuillets d'argile de façon parallèle. L'écartement des feuillets (et donc par extension la taille du pore) est également un paramètre modifiable. Les contre-ions sont distribués dans le pore, entre les deux feuillets d'argile. Des molécules d'eau, dont le nombre est calculé en fonction de la densité à atteindre, sont placées initialement sur une grille dans l'espace interparticulaire (voir Figure 2.8). Les cations sont placés de façon aléatoire.

Nous verrons plus en détails dans le Chapitre 4 comment définir nos systèmes de simulations. Nous aborderons alors le nombre de feuillets, la flexibilité et encore d'autres paramètres inhérents aux simulations de dynamique moléculaire.

2.4 | Calcul des propriétés

2.4.1 | Profils de densité

Afin de comprendre l'incidence des paramètres physicochimiques étudiés dans nos simulations, nous avons d'abord examiné des profils de densité qui quantifient la répartition des particules dans le pore. Il s'agit de calculer à chaque pas de temps, dans une fenêtre de temps choisie, le nombre de particules identiques dans une couche prédéfinie. On peut alors tracer statistiquement la répartition des atomes dans l'espace interparticulaire.

2.4.2 | Coefficient d'autodiffusion

Le coefficient d'autodiffusion D est l'une des propriétés fondamentales du transport. Il existe deux méthodes pour calculer ce coefficient : l'approche d'Einstein ou la relation de Green-Kubo [114], [113]. Nous utilisons ici la première approche, à partir de l'écart quadratique moyen :

$$\langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (2.20)$$

avec $\mathbf{r}(t)$ la position à l'instant t et où la moyenne porte sur toutes les molécules et toutes les conditions initiales. Il est possible de déterminer le coefficient de diffusion à partir de la relation d'Einstein :

$$D = \frac{1}{3} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle (\Delta \mathbf{r}(t))^2 \rangle}{2t} \quad (2.21)$$

Cette expression repose sur le postulat que le milieu est isotrope, ce qui signifie que la diffusion est la même dans les trois directions de l'espace. Dans notre cas, le système considéré est confiné, donc anisotrope. On peut donc distinguer deux composantes au tenseur de diffusion en fonction de l'orientation par rapport à la surface, et sous l'hypothèse que l'on travaille avec un système en forme de fente : parallèle (D_{\parallel}) et perpendiculaire (D_{\perp}). De plus, la diffusion étant potentiellement affectée par la surface, il est nécessaire de découper la boîte de simulation en couches, afin de calculer le coefficient de diffusion en fonction de la distance à la surface. Pour calculer le coefficient de diffusion D_{\parallel} dans chaque couche autour d'une distance z_i de la surface, à partir de la relation d'Einstein, il faut introduire la fonction S_C^i dont la valeur vaut 1 si la molécule reste constamment dans la couche dans l'intervalle $[0 : t]$ ou vaut 0 sinon. On peut donc écrire :

$$D_{\parallel}(z_i) = \frac{1}{2} \lim_{t \rightarrow \infty} \frac{\langle [\Delta x^2(t) + \Delta y^2(t)] S_C^i(t) \rangle}{2t \langle S_C^i(t) \rangle} \quad (2.22)$$

Δx et Δy sont les écarts quadratiques moyens dans les directions x et y le long des surfaces. La fonction $\langle S_C^i(t) \rangle$ est la probabilité de survie des molécules dans la couche.

2.4.3 | Viscosité, glissement, friction

Les propriétés comme la viscosité ou la friction peuvent être déterminées en comparant les résultats des simulations moléculaires (profils de vitesse hors équilibre par exemple) aux prédictions de l'hydrodynamique continue.

2.4.3.1 | Écoulement de Poiseuille

Considérons l'écoulement laminaire d'un fluide Newtonien, dans la direction x , sous l'effet d'un gradient de pression ∇P entre deux plans parallèles. En régime stationnaire, l'équation de Navier-Stokes pour un fluide incompressible prend la forme :

$$\eta \left(\frac{d^2 v_x}{dz^2} \right) = \frac{\partial P}{\partial x}, \quad (2.23)$$

avec η la viscosité. En simulations moléculaires, le gradient de pression est introduit sous la forme d'une force F_x appliquée à tous les atomes du fluide. Plus précisément on a :

$$\frac{\partial P}{\partial x} = -\rho_V F_x \quad (2.24)$$

où ρ_V est la densité en nombre. Cette équation peut être résolue si on se donne des conditions aux limites à la surface définie par $z = z_{wall}$. La condition de non-glissement $v_x(z_{wall}) = 0$ est la plus courante, mais ce n'est pas toujours réaliste. Lorsque la vitesse de glissement $v_g = v_x(z_{wall})$ est non nulle, on introduit la condition :

$$\left(\frac{dv_x(z)}{dz} \right)_{z_{wall}} = \frac{v_x(z_{wall})}{b} \quad (2.25)$$

qui définit la longueur de glissement b (voir Figure 2.9). Cela conduit alors au profil de vitesse :

$$v_x(z) = \frac{-\rho_V F_x}{2\eta} (z^2 - z_{wall}^2 - 2z_{wall}b) \quad (2.26)$$

2.4.3.2 | Viscosité

Lorsque le profil de vitesse obtenu par simulation de dynamique moléculaire hors équilibre est bien parabolique, la courbure de ce profil de vitesse permet de calculer la viscosité à partir de l'équation (2.26). Une seconde approche consiste à utiliser la définition de la viscosité à partir

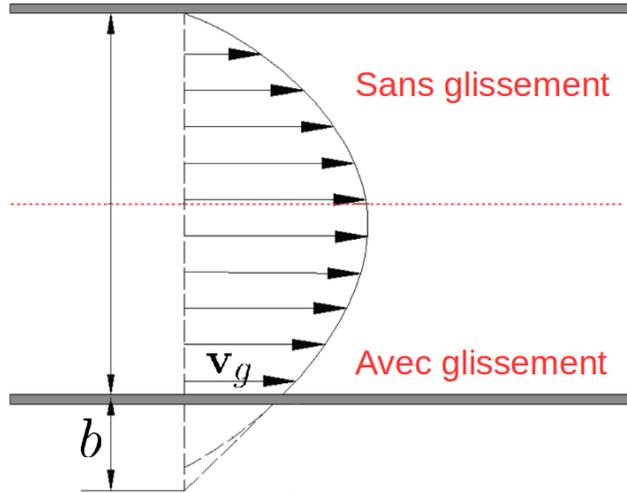


Figure 2.9 – Schéma d'un profil d'écoulement de Poiseuille avec et sans glissement.

du taux de cisaillement local et du tenseur de pression, mais elle ne sera pas discutée ici [114], [113].

2.4.3.3 | Longueur de glissement

Pour connaître la longueur de glissement il existe plusieurs méthodes différentes :

1. La première méthode a été développée par Bocquet et Barrat [36], à partir d'une expression de Green-Kubo, qui donne l'expression de la friction λ :

$$\lambda = \frac{1}{Sk_B T} \int_0^{+\infty} ds \langle F_x^{wall}(s) F_x^{wall}(0) \rangle, \quad (2.27)$$

dans laquelle F_x^{wall} est la force tangentielle que le mur exerce sur le fluide et S la surface, dans le plan (x,y) . En utilisant les conditions limites hydrodynamiques, on a :

$$\eta \left. \frac{dv_x(z)}{dz} \right|_{z_{wall}} = \eta \frac{v_x(z_{wall})}{b}, \quad (2.28)$$

avec b la longueur de glissement. Cette expression correspond à l'évaluation de la force par unité de surface. On peut l'exprimer également de la façon suivante :

$$\frac{F}{S} = \lambda v_x(z_{wall}) \quad (2.29)$$

La longueur de glissement qui en découle est donc le rapport de la viscosité et du coefficient de friction.

$$b = \frac{\eta}{\lambda} \quad (2.30)$$

Concrètement, calculer b revient à calculer l'autocorrelation de la force que le mur exerce sur le fluide et à prendre la valeur du plateau de l'intégrale de l'équation 2.27. La convergence numérique de ces intégrales peut être problématique, même pour un simple fluide de Lennard-Jones, pour lequel z_{wall} est de l'ordre d'une couche atomique à l'intérieur du liquide [36], [130].

2. La deuxième méthode consiste à se découper l'espace en fonction d'une région dans laquelle le fluide est présent et homogène, et une autre région dans laquelle il n'y a pas de fluide. Cette méthode repose sur la définition de la surface de Gibbs, selon l'équation suivante :

$$\int_0^{z_{wall}} [\rho_{bulk} - \rho(z)] dz = \int_{z_{wall}}^{+\infty} \rho(z) dz \quad (2.31)$$

3. La troisième méthode, plus intuitive, consiste à diviser le pore en une région dans laquelle le fluide se comporte comme dans le *bulk* et une autre région dans laquelle il est affecté par la présence des deux parois. Dans cette région centrale, le profil est parabolique, et permet d'extrapoler la longueur de glissement.

Même si la première méthode présente un défi dans son application, elle sera utilisée par la suite dans les résultats présentés, ainsi que la seconde méthode. La méthode utilisée pour les résultats sera précisée par la suite.

Il est nécessaire de connaître la localisation de la surface z_{wall} où s'appliquent les conditions limites hydrodynamiques. La détermination de cette surface n'est pas triviale et requiert une attention toute particulière.

2.5 | Conclusion

Dans ce chapitre nous avons abordé en détail la méthode de la dynamique moléculaire pour la compréhension de systèmes de taille nanométrique. Nous avons ainsi vu que la dynamique moléculaire, basée sur l'intégration des équations de Newton, conduit à l'obtention d'une trajectoire des particules d'un système. Cette trajectoire permet à travers différentes analyses de connaître l'évolution de différentes propriétés physico-chimiques telles que la température, la densité ou même le glissement à une interface. Nous avons ici déterminé le champ de force que nous avons utilisé, ainsi que les grandeurs que nous étudierons par la suite. Nous nous intéressons notamment à la diffusion en milieu confiné. Nous avons également expliqué la méthode de la dynamique moléculaire hors-équilibre, qui nous donnera également accès à des grandeurs différentes.

Thermostats en Dynamique Moléculaire

Sommaire

3.1	Introduction	52
3.1.1	A l'équilibre	52
3.1.2	Hors-équilibre	53
3.2	Algorithmes de dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT	55
3.2.1	Nosé-Hoover	55
3.2.2	Langevin	56
3.2.3	Mur thermique, particules virtuelles	57
3.2.4	Calcul de la température	58
3.3	Résultats : A l'équilibre	59
3.3.1	Thermostat par les Particules Virtuelles (PV)	60
3.3.2	Thermostat par les bords	63
3.3.3	Protocole d'équilibration	63
3.4	Résultats : Hors équilibre	66
3.4.1	Thermostat <i>classique</i> sur le fluide	66
3.4.2	Thermostat par les Particules Virtuelles (PV)	67
3.4.3	Thermostat par les bords	69
3.5	Influence du thermostat sur les propriétés physiques	73
3.5.1	Profil de densité	73
3.5.2	Diffusion	74
3.5.3	Ecoulement	75
3.6	Conclusion	76

3.1 | Introduction

En principe, lors de l'intégration des équations de Newton, l'énergie totale du système est conservée. Ainsi, avec le volume V de la boîte et le nombre d'atomes N maintenus constants, on explore l'ensemble microcanonique (NVE). Cela étant, il est souvent préférable de maintenir la température constante durant la dynamique plutôt que l'énergie totale, car c'est généralement dans ces conditions que sont réalistes les expériences. On couple alors le système à un bain thermique, ou thermostat. Dans ce cas la température devient une variable indépendante dont on peut choisir la valeur. Dans les simulations moléculaires le thermostat représente donc un enjeu considérable, en particulier pour la dynamique moléculaire hors équilibre. Expérimentalement, ce sont les échanges thermiques ayant lieu aux interfaces solide-liquide qui permettent au système d'être à une certaine température d'équilibre.

L'application d'un thermostat dans une simulation consiste normalement à modifier les équations du mouvement, modifiant les configurations, afin d'obtenir une distribution des vitesses qui tend vers la distribution de Maxwell-Boltzmann que l'on doit obtenir à l'équilibre dans l'ensemble canonique. Il existe plusieurs algorithmes permettant ce couplage tels que les thermostats d'Andersen [131], de Langevin [132], de Berendsen [133] ou encore de Nosé-Hoover [134].

3.1.1 | A l'équilibre

Un grand nombre d'études ont été menées sur la validité de ces thermostats dans les simulations à l'équilibre. Ainsi il a été montré, dans le cas d'un système confiné, qu'il est possible de thermostatier le système de trois manières différentes. La première méthode consiste à coupler le fluide au thermostat, comme pour un fluide non confiné. Les murs sont alors souvent traités comme rigides au cours de la simulation, tandis que le fluide est couplé au bain thermique. Il n'est pas imposé d'utiliser des murs rigides. Cette technique présente l'avantage d'un plus faible coût computationnel que la deuxième méthode présentée ci-après. Cette deuxième méthode consiste à coupler tout le système au bain thermique, tenant alors compte des interactions fluide-parois ainsi que des interactions interparticulaires au sein de la paroi. Cette méthode présente l'avantage de tenir compte de toutes les interactions au sein du système, même si elle représente un plus grand coût de calcul. Enfin, la dernière technique consiste à coupler uniquement le solide au thermostat. Cette méthode permet, comme la précédente, de tenir compte des interactions fluide-solide (puisque les particules du mur ne sont pas fixes, elles interagissent avec le fluide),

mais sans modifier directement la dynamique du fluide. Comme dans les expériences, ce sont les échanges d'énergie avec les parois qui conduisent le fluide à l'équilibre thermique.

3.1.2 | Hors-équilibre

Dans le cas d'un système confiné, un écoulement peut être obtenu soit par l'action de forces extérieures, soit par des forces de cisaillement exercées par le mouvement des parois. Résultent de ces forces des flux de Poiseuille ou de Couette, respectivement. Dans le cas de parois chargées et d'un fluide contenant des ions dilués, on observe aussi un flux électro-osmotique sous l'action d'un champ électrique, en raison des ions accumulés à la surface. On parle dans ces cas de dynamique hors équilibre car la perturbation extérieure entraîne le système hors de son état d'équilibre. Ceci conduit alors à un dégagement de chaleur. Pour atteindre l'état stationnaire, il est nécessaire d'éliminer l'excédent de chaleur du système.

Les trois méthodes consistant à coupler le fluide, tout le système, ou uniquement le solide au thermostat sont encore applicables dans le cas de la dynamique hors équilibre. Lorsque l'on couple uniquement le fluide au thermostat, il est nécessaire de n'appliquer le thermostat que dans la direction perpendiculaire à la force externe [135, 136], pour réduire les interférences dans la direction de l'écoulement. Cependant, il existe également une méthode appelée thermostat PUT (Profile Unbiased Thermostat) [137, 138] qui rend possible le couplage du thermostat dans toutes les directions, en soustrayant la contribution de la vitesse locale du fluide.

Récemment, des études ont été menées mettant en avant l'impact des méthodes de thermostat sur les propriétés hydrodynamiques d'un fluide nanoconfiné. Dans un écoulement de Couette, Bernardi *et al.* ont mis en évidence la dynamique chaotique aux interfaces, ainsi que l'altération des profils de vitesse et de température par l'application d'un thermostat directement sur le fluide [139]. Il a aussi été montré que thermostatier le fluide dans le cas d'un système sous cisaillement peut conduire à des résultats non physiques, et même altérer l'orientation des molécules. Il est donc apparu qu'il était plus réaliste de ne thermostatier que les parois solides (comme en conditions expérimentales) [7, 139]. Les échanges thermiques entre fluide et parois conduisent alors à un état stationnaire. Cependant, cette méthode demande un coût computationnel supplémentaire puisque cela nécessite d'attendre que le système atteigne sa température stationnaire. Il faut aussi tenir compte des temps d'analyses, qui doivent prendre en compte ces atomes mobiles également. De surcroît, quand les températures sont très élevées,

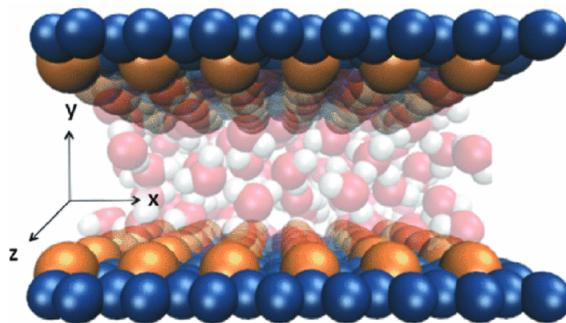


Figure 3.1 – Schéma des murs de graphène en bleu, des particules virtuelles en orange et de l’eau en rouge et blanc, dans leur configuration initiale [7]. Nous ne présentons ici que la méthode avec les particules virtuelles positionnées vers l’intérieur du pore.

les murs peuvent ne pas supporter la pression exercée par le liquide, qui viendra alors perturber ou même traverser la surface.

D’autres techniques ont donc été proposées pour thermostatier les systèmes confinés. Toghraie Semiromi *et al.* proposent par exemple d’extraire la chaleur d’un écoulement de Poiseuille nanoconfiné en appliquant un thermostat de Berendsen sur les régions du fluide proches de la surface uniquement [140]. La méthode cependant ne s’applique pas dans une direction unique, ce qui altère les vitesses aussi dans le sens de l’écoulement. Par ailleurs, le nombre de particules à proximité de la surface et la taille des tranches étudiées ne semblent pas être statistiquement valable.

Dernièrement, une nouvelle méthode a été proposée pour thermostatier un écoulement nanoconfiné par De Luca *et al.* [7]. Dans toutes les simulations dans lesquelles le transfert de chaleur aux interfaces doit être réaliste, ils soutiennent que la thermalisation du fluide par les parois est la seule solution fiable. Ils proposent pour cela une nouvelle méthode qui consiste à insérer des atomes attachés à un réseau par des ressorts qui permettent aux atomes d’osciller (voir Figure 3.1). Dans leurs simulations, contenant de l’eau et des murs fixes de graphène, ils utilisent des particules virtuelles, dont les positions à l’équilibre décrivent un réseau cristallin. Ces particules échangent de l’énergie avec les molécules du fluide mais n’interagissent pas avec les atomes du mur, ni même entre elles, c’est pourquoi elles sont qualifiées de virtuelles. De plus, puisque le déplacement de ces particules transgresse le critère de fusion de Lindemann, leur effet sur la simulation ne résulte pas en un confinement supplémentaire du fluide. Cette méthode, décrite plus en détails dans la Section 3.2.3, est intéressante car elle permet la réduction des coûts de calcul (murs fixes), en particulier lorsque les murs sont larges. Elle permet également de travailler sur des murs dont la structure s’avère complexe.

3.2 | Algorithmes de dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT

Comme indiqué ci-dessus, on se place dans l'ensemble canonique (NVT). Il existe différents algorithmes pour ce faire, comme celui de Berendsen [133], de Langevin [115] ou encore celui de Nosé [116, 117], repris plus tard par Hoover [118]. Nous ne décrivons ici que les deux thermostats utilisés dans ce travail : le thermostat de Langevin et celui de Nosé-Hoover.

3.2.1 | Nosé-Hoover

L'idée de la méthode de Nosé-Hoover est d'introduire un degré de liberté supplémentaire χ , qui agit alors comme une force externe sur le système simulé, ce qui permet de maintenir la température du système autour de la valeur choisie. Les équations du mouvement sont maintenant :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (3.1a)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = -\nabla_{\mathbf{r}_i} U(\{\mathbf{r}_i\}) - \chi \mathbf{p}_i \quad (3.1b)$$

$$\frac{d\chi}{dt} = \frac{1}{Q} \left(\sum_i \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3Nk_B T \right) \quad (3.1c)$$

Ainsi l'énergie cinétique est contrainte par un terme de friction. Le terme Q désigne la masse fictive qui contrôle le temps caractéristique du retour à l'équilibre thermique.

L'algorithme de Nosé-Hoover ne génère une distribution canonique correcte que quand le système ne contient qu'une quantité conservée ou si aucune force extérieure n'est appliquée et que le centre de masse reste fixe. C'est pourquoi dans l'étude de certains systèmes, on ne peut se reposer uniquement sur le thermostat de Nosé-Hoover. Des versions plus complexes impliquant une chaîne de thermostats, et non un seul comme présenté ici, ont ainsi été développées [134], pour éviter des problèmes d'ergodicité. Le système est donc couplé à une chaîne de thermostats en rajoutant un nombre M de degrés de liberté de variables $\xi_{1 \leq k \leq M}$, de moments conjugués $\mathcal{P}_{\xi, 1 \leq k \leq M}$ et de masses associées $\mathcal{Q}_{1 \leq k \leq M}$. Afin de décrire l'évolution temporelle du système étendu (système physique et la chaîne de thermostats), des équations du mouvement pour chacun des degrés de liberté de la chaîne sont nécessaires. Ces équations couplées aux équations précédentes ((3.1a), (3.1b), (3.1c)) sont choisies de façon à ce que la dynamique du système

étendu échantillonne (pour le système physique) l'ensemble canonique. Le jeu d'équations est donc maintenant :

$$\begin{cases} \dot{\mathcal{P}}_{\xi_1} = \sum_i \frac{\mathbf{P}_i^2}{m_i} - 3Nk_B T - \frac{\mathcal{P}_{\xi_2} \mathcal{P}_{\xi_1}}{\mathcal{Q}_2} \\ \dot{\mathcal{P}}_{\xi_k} = \frac{\mathcal{P}_{\xi_{k-1}}^2}{\mathcal{Q}_{k-1}} - k_B T - \frac{\mathcal{P}_{\xi_{k+1}} \mathcal{P}_{\xi_k}}{\mathcal{Q}_{k+1}}, & \text{avec } 2 \leq k \leq M-1 \\ \dot{\mathcal{P}}_{\xi_M} = \frac{\mathcal{P}_{\xi_{M-1}}^2}{\mathcal{Q}_{M-1}} - k_B T \end{cases} \quad (3.2)$$

Le premier thermostat de variable ξ_1 est ainsi en équilibre avec le système physique. Le long de la chaîne restante, chaque thermostat ξ_k est thermalisé par le thermostat ξ_{k+1} . Le système ainsi étendu peut être considéré comme ergodique. L'avantage principal de la chaîne de thermostats de Nosé-Hoover est que la dynamique de tous les degrés de liberté est déterministe et réversible dans le temps. Aucun nombre aléatoire n'est utilisé.

3.2.2 | Langevin

Dans la dynamique de Langevin [115], la température du système est maintenue par la modification des équations de mouvement de Newton :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{P}_i}{m_i} \quad (3.3a)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \mathbf{F}_i - \gamma_i \mathbf{p}_i + \mathbf{f}_i \quad (3.3b)$$

$$\sigma_i^2 = \frac{2 m_i \gamma_i k_B T}{\Delta t} \quad (3.3c)$$

dans lesquelles \mathbf{F}_i est la force agissant sur l'atome i , γ_i est le coefficient de friction et \mathbf{f}_i est une force aléatoire de dispersion σ_i , relié au coefficient de friction via l'équation (3.3c). Δt est le pas de temps utilisé pendant la simulation pour intégrer les équations de mouvement.

Le thermostat de Langevin présente l'intérêt de pouvoir utiliser un pas de temps plus grand. Chaque particule est couplée à un bain thermique, ce qui permet également d'éviter la chaleur piégée dans les modes localisés. En revanche le transfert de moment est détruit, c'est-à-dire qu'il n'est pas conseillé d'utiliser le thermostat de Langevin pour les simulations dans lesquelles on souhaite calculer le coefficient de diffusion.

3.2.3 | Mur thermique, particules virtuelles

Dans nos simulations, nous avons également thermostaté notre système avec la méthode des particules virtuelles (PV) [7]. Un mur thermique typique est en fait constitué de particules virtuelles attachées à un réseau par des ressorts qui permettent aux atomes d'osciller. Ces atomes sont reliés à leur position d'équilibre \mathbf{r}_{i0} sur la grille par la force :

$$\mathbf{F}_{e,i} = -k(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i0}) \quad (3.4)$$

dans laquelle k est la constante de raideur et \mathbf{r}_i le vecteur position de la particule du mur. Ainsi, dans un mur vibrant classique, le déplacement quadratique moyen des atomes en fonction de leur position d'équilibre est petit (de l'ordre de la fraction de la distance interatomique). Ceci est nécessaire pour préserver la structure solide du mur. Pour obtenir ces petits déplacements, l'amplitude des oscillations des atomes du mur respecte le critère de fusion de Lindemann :

$$\frac{\langle |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i0}|^2 \rangle^{1/2}}{d_{min}} < 0.15 \quad (3.5)$$

dans lequel $\langle |\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_{i0}|^2 \rangle$ est le déplacement quadratique moyen des atomes du mur par rapport à leur position d'équilibre et d_{min} est la plus petite distance entre les plus proches voisins du solide considéré. Ainsi, la raideur du ressort préserve la structure du solide pendant la simulation, évitant par exemple au liquide de traverser les parois.

Cependant, les particules du fluide ne doivent pas interagir avec le plan virtuel comme avec une barrière rigide. C'est pourquoi les PV ne doivent pas respecter le critère de fusion de Lindemann. Le déplacement quadratique moyen d'une PV i à une position instantanée $\mathbf{r}_{i,y}$ ne doit donc pas vérifier l'équation 3.5.

La température des particules virtuelles est fixée grâce à la renormalisation de l'énergie cinétique. A chaque pas de temps, la quantité d'énergie dissipée ou apportée aux particules est :

$$\Delta E(t) = \frac{DNk_B}{2} [T_{PV}(t) - T] \quad (3.6)$$

avec $T_{VP}(t) = \sum_{j=1}^N \frac{m_j v_j(t)^2}{DNk_B}$, dans laquelle $D = 1$ est le nombre de degrés de liberté de translation perpendiculaires à la surface virtuelle, et N est le nombre total de PV.

3.2.4 | Calcul de la température

3.2.4.1 | Dans tout le système

Il est intéressant de calculer la température par groupe d'espèces présentes dans le système. Ainsi à partir des vitesses des atomes, on peut estimer l'énergie cinétique :

$$E_c(\text{groupe}) = \frac{1}{2} \sum_i m_i (v_{x,i}^2 + v_{y,i}^2 + v_{z,i}^2) \quad (3.7)$$

Il est alors possible de calculer la température en tenant compte des degrés de liberté imputés à chaque groupe d'atomes défini (N_{DL}) :

$$T(\text{groupe}) = \frac{2E_c(\text{groupe})}{k_B N_{DL}(\text{groupe})} \quad (3.8)$$

Enfin, la température du système total est obtenue par une moyenne pondérée par les degrés de liberté de chaque groupe :

$$T_{totale} = \frac{\sum N_{DL}(\text{groupe}) * T(\text{groupe})}{\sum N_{DL}(\text{groupe})} \quad (3.9)$$

La première étape de nos simulations a été de vérifier que le code LAMMPS, que l'on utilise pour produire nos résultats, prend bien en charge le calcul des degrés de liberté. Nous avons donc développé un programme permettant de faire le calcul de la température en fonction d'un groupe de molécules choisies, à partir de leurs vitesses. La comparaison des différents résultats obtenus pour LAMMPS et pour le programme créé par nos soins (voir Figure 3.2), permet de conclure que le code LAMMPS prend bien en charge le calcul des degrés de liberté.

3.2.4.2 | Profil de température

La méthode présentée précédemment s'utilise particulièrement lorsque l'on veut calculer la température d'un groupe d'atomes (par exemple l'eau ou l'argile). En revanche, avec cette méthode, il n'est pas possible d'estimer un profil de température à travers le pore, c'est-à-dire par couches d'une même espèce. Or, avec l'usage d'un thermostat par les bords, ce que nous souhaitons finalement appliquer, des gradients de température au sein du fluide peuvent apparaître. Nous utilisons dans ce cas une méthode qui permet le calcul d'un *profil de température*, en fonction de la direction du pore. Il s'agit dans un premier temps de découper le pore en tranches de petite taille. On calcule ensuite la position du centre de masse de la molécule, pour

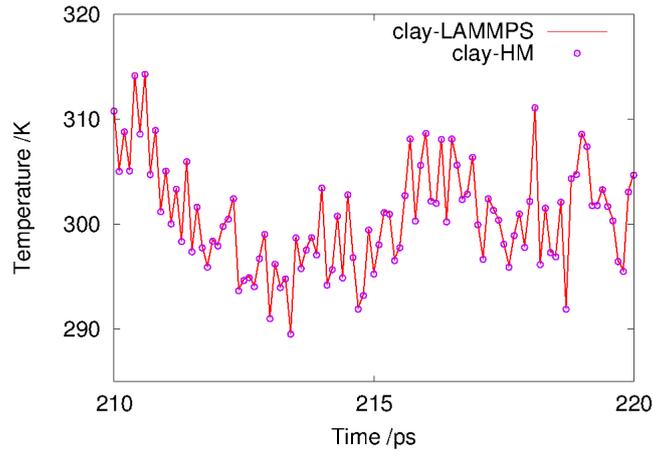


Figure 3.2 – Température (K) de l’argile au cours d’une simulation d’eau nanoconfinée dans l’argile, avec un thermostat de Nosé-Hoover par les bords. En rouge la température calculée par le programme LAMMPS et en cercles violets la température calculée à partir de l’analyse a posteriori de la trajectoire selon l’équation 3.8.

déterminer la couche à laquelle elle appartient. A partir de ces informations, il est possible de calculer le profil de température selon la méthode présentée précédemment.

Lorsque l’on veut calculer le profil de température pour un système hors équilibre, avec un écoulement de Poiseuille, il faut s’assurer de calculer la température réelle du système. Pour ce faire, il faut retrancher à la température de la tranche, sa température moyenne au cours du temps comme suit :

$$T_{couche} = T_{calculée} - \bar{T}_{CM} \quad (3.10)$$

avec ici T_{couche} la température de la couche considérée, $T_{calculée}$ la température totale calculée dans la couche et \bar{T}_{CM} la température moyenne au cours du temps du centre de masse de la couche.

3.3 | Résultats : A l’équilibre

Nous avons vu qu’il existe différentes méthodes pour thermostatier un système, qui présentent chacune leurs avantages. Jusqu’à présent, il était d’usage d’employer essentiellement un thermostat sur le fluide, en gardant les murs rigides. A l’équilibre, cette méthode fonctionne parfaitement. Cependant, récemment il est apparu qu’il était plus réaliste de ne thermostatier

que les parois solides (comme en conditions expérimentales dans les réservoirs) [139, 141]. Les échanges thermiques entre fluide et parois conduisent alors à un état d'équilibre (ou stationnaire lorsqu'on est hors équilibre). C'est la méthode que nous avons souhaité appliquer à nos systèmes, d'abord à l'équilibre, puis hors équilibre. L'intérêt étant de s'approcher au plus près des conditions expérimentales. De plus, il a été constaté auparavant que l'application d'un thermostat sur l'ensemble du système (fluide+parois) pouvait engendrer des problèmes dans la gestion des degrés de liberté des molécules simulées, avec le code de dynamique moléculaire LAMMPS. Nous n'avons par ailleurs aucune garantie que le thermostat n'influence pas la dynamique du système, ce qui peut être observable à travers des grandeurs comme la diffusion.

Nous avons donc procédé à plusieurs tests permettant de choisir la méthode la plus efficace pour atteindre la température d'équilibre sur l'ensemble du système, en réduisant les paramètres imposés au maximum, ainsi que le coût de calcul.

3.3.1 | Thermostat par les Particules Virtuelles (PV)

La méthode des PV est une méthode récente, qui insère un biais dans la simulation. Mais c'est une méthode efficace pour thermostatier. Elle a d'abord été appliquée sur des systèmes simples, avec un thermostat de rescaling des vitesses. Nous avons souhaité ici reproduire ces simulations en appliquant plutôt un thermostat Nosé-Hoover.

3.3.1.1 | Graphène - eau

Dans un premier temps, sur des systèmes contenant de l'eau confinée entre des murs de graphène (comme dans l'article qui propose la méthode [7]). Nous avons conservé la même densité pour la grille (soit $N_{PV} = 130$ par plan), ainsi que la même constante de raideur du ressort pour les particules virtuelles ($k = 0.431 \text{ N.m}^{-1}$) et les mêmes paramètres d'interactions $\sigma_{eau-PV} = 0.3166 \text{ nm}$ et $\epsilon_{eau-PV} = 0.6502 \text{ kJ/mol}$. Nous avons conservé dans un premier temps les paramètres proposés par De Luca *et al.*, tout en appliquant différents thermostats pour vérifier la validité de la méthode. Nous avons donc testé trois thermostats différents sur les particules virtuelles :

- rescaling des vitesses toutes les 100 fs^a
- thermostat de Langevin
- thermostat de Nosé-Hoover avec une constante de temps de 1000 fs

Nous avons dans un premier temps appliqué une procédure d'équilibration, que nous avons poursuivi par une phase de production, pendant laquelle nous avons calculé la température moyenne. La température moyenne de chacun des systèmes atteint effectivement les 300K attendus, quel que soit le thermostat choisi. En revanche, la distribution des températures change avec la méthode employée, en particulier pour les PV. Dans le cas du rescaling des vitesses (voir Figure 3.3a), les variations de température des VP sont assez faibles, de l'ordre de ± 10 K. Tandis que pour les thermostats de NH (voir Figure 3.3b) ou de Langevin, les variations de température des VP sont plutôt de l'ordre de ± 25 K. Cela s'explique par le fait que le rescaling des vitesses toutes les 100 fs est un thermostat qui restreint la température du système extrêmement fréquemment. Même si les variations de température sont plus faibles avec le rescaling des vitesses, ce thermostat reste moins réaliste qu'un thermostat de Nosé-Hoover.

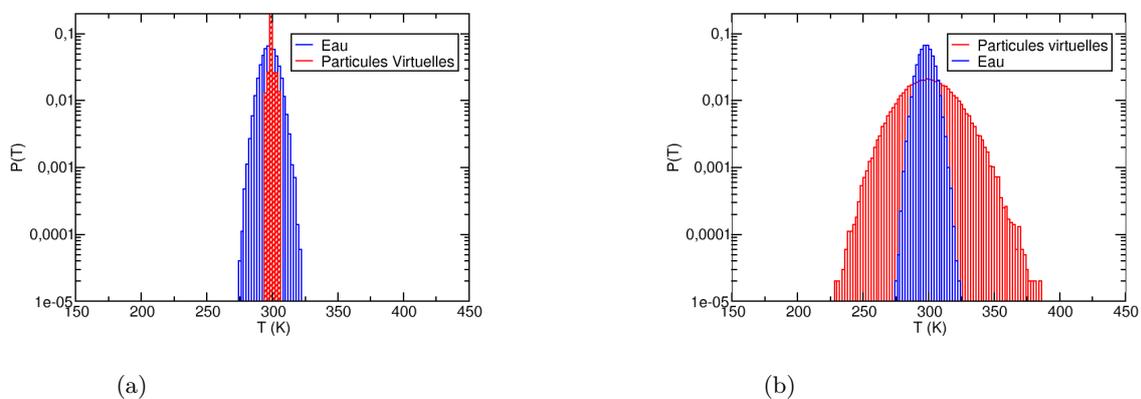


Figure 3.3 – Distribution des températures au cours des 5 ns de trajectoire, avec en rouge la température des particules virtuelles, en bleu la température de l'eau. (a) rescaling des vitesses (b) Nosé-Hoover.

En conclusion, reproduire les simulations de la référence [7] avec un thermostat de Nosé-Hoover est tout à fait possible, sur un système simple, avec des murs de graphène.

a. Dans la méthode proposée par De Luca *et al.*, il semble que le rescaling des vitesses est effectué tous les pas de temps. La contrainte imposée au système est donc très grande.

3.3.1.2 | Argile-eau

Etant donné que le thermostat de Nosé-Hoover fonctionne parfaitement sur les PV, nous avons choisi d'appliquer ce thermostat sur les PV d'un système contenant de l'eau confinée entre deux demi-feuillets d'argile (ici montmorillonite-Na). Nous avons alors testé l'influence des paramètres de la méthode, en changeant la taille de la grille de particules (densité ou position). Dans un premier système, nous avons créé une grille de 13 par 10 particules. Les particules sont positionnées de telle manière que la distance entre deux particules soit la même pour obtenir une grille rectangulaire, et qu'il n'y ait pas de recouvrement avec les images de la boîte. De la même façon, nous avons fait une grille de 16 par 12 particules. Cette fois-ci, le nombre de particules a été calculé pour être le même par maille, ce qui correspond à deux particules par maille en x et 3 en y. Les deux systèmes se stabilisent de la même manière, à la température désirée. La distribution des températures au cours de la dynamique n'est que peu influencée par le choix de la grille. Il n'est donc pas nécessaire de confondre la grille avec les mailles du feuillet, ni d'ailleurs d'utiliser une grille très dense, pour thermostatier le système correctement à l'équilibre.

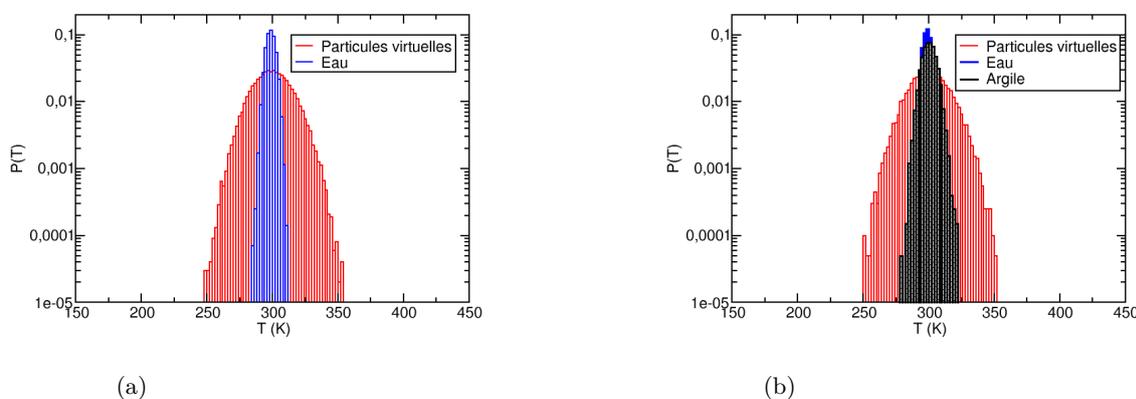


Figure 3.4 – Distribution des températures au cours des 5 ns de trajectoire, avec en rouge la température des particules virtuelles, en bleu la température de l'eau et en noir la température de l'argile. (a) feuillets rigides et grille 13 x 10 PV (b) feuillets semi-rigides et grille 13 x 10 PV.

Par ailleurs, nous avons testé la capacité de la méthode des PV à thermostatier à la fois le fluide et le feuillet, en permettant aux atomes du feuillet de bouger (voir Figure 3.4). Nous appellerons par la suite ce feuillet un feuillet semi-rigide, car les atomes d'aluminium et de magnésium sont fixés (voir Chapitre 4 pour de plus amples explications). La température du fluide, des PV et du feuillet sont bien celles attendues, avec une température moyenne de 300K.

La distribution de la température est bien symétrique par rapport à la moyenne. Les variations sont plus importantes pour les PV que pour l'eau ou l'argile. Le thermostat est donc efficace également pour un feuillet semi-rigide.

3.3.2 | Thermostat par les bords

Il est possible d'argumenter que le thermostat par les PV est une forme de thermostat par les bords, puisque nous utilisons une couche de particules aux bords de la boîte pour thermostatier le fluide. Cependant cette méthode introduit un biais dans la simulation, puisqu'il y a des particules non physiques qui sont positionnées à la surface. Ces particules agissent comme des perturbateurs de la dynamique du système en modifiant la trajectoire des molécules qu'elles percutent. Ainsi, il est pertinent d'utiliser un thermostat plus "classique". Les systèmes nanoconfinés se prêtent bien à l'usage d'un thermostat par les bords. L'idée ici est de connecter le thermostat au solide, et grâce aux échanges d'énergie entre le fluide et le solide, de contrôler la température de tout le système. L'usage d'un thermostat par les bords fonctionne parfaitement dans les simulations à l'équilibre. Nous proposons dans la partie suivante (3.3.3) un protocole d'équilibration qui fonctionne parfaitement pour nos simulations.

3.3.3 | Protocole d'équilibration

Dans toute simulation numérique, une étape préliminaire d'équilibration est nécessaire. En effet, lors de la création de nos boîtes de simulation, il est plus simple de placer les molécules d'eau sur une grille, et les cations aléatoirement dans le pore. De plus, on attribue une vitesse initiale aux molécules et aux ions, correspondant à une certaine température. L'énergie potentielle de cette configuration irréaliste est très grande, et une partie sera convertie en énergie cinétique qui devra être dissipée par le couplage avec un thermostat. Nous avons ainsi cherché un protocole d'équilibration du système, permettant de l'amener vers une configuration plus réaliste servant de point de départ à son étude proprement dite, qui soit à la fois compatible avec les paramètres que l'on fera varier par la suite, et peu coûteux en ressources computationnelles.

Nous avons donc réalisé une série de simulations sur un système type de taille $25.9 \times 26.91 \times 58.4 \text{ \AA}^3$, avec une densité en eau de 0.9997 dans le pore et des contre-ions sodium pour compenser la charge de l'unique feuillet dans la boîte. Le feuillet est flexible, excepté la couche centrale d'atomes (Al^{3+} et Mg^{2+}) qui sont maintenus dans leur position d'origine tout le long de la

simulation (nous appellerons par la suite cette technique un feuillet semi-rigide).

Protocole	Murs	Fluide	Temps d'équilibration (ps)	Temps simulation (ps)	CPU (h)
A	300 K	-	0	400	3
B	300 K	50 K	200	1200	80
C	300 K	300 K	100	600	5

Tableau 3.1 – Résumé des simulations effectuées pour les tests de thermostat. Les températures indiquées sont les températures cibles des thermostats. Le thermostat utilisé est toujours Nosé-Hoover, sur les bords pour les 3 systèmes, et sur le fluide pour les systèmes B et C. Les feuillets ici sont semi-rigides. CPU représente le temps réel de calcul sur 8 coeurs.

Nous avons testé différents protocoles (voir Tableau 3.1) qui illustrent la nécessité de cette phase d'équilibration. Dans les 3 cas, le thermostat sur les murs est appliqué à l'ensemble des simulations (y compris après la phase d'équilibration proprement dite). Dans les cas B et C, un second thermostat est appliqué sur le fluide lors de la phase dite d'équilibration. L'application d'un thermostat sur les murs uniquement (protocole A) n'est pas efficace (non illustré ici). En effet, les transferts de chaleur entre le fluide et le solide sont lents, et la chaleur doit de plus diffuser à travers l'ensemble du fluide. Le protocole B permet d'illustrer ce point : après une phase d'équilibration au cours de laquelle le mur est porté à 300K mais le fluide à seulement 50K, il faut plus d'une nanoseconde pour que le fluide atteigne la température souhaitée grâce aux seuls échanges de chaleur avec les parois (Figure 3.5a). Il est donc préférable, lors de la phase d'équilibration, d'appliquer un thermostat sur le fluide à la température cible (protocole C). La température reste ainsi celle désirée dès l'arrêt du thermostat sur le fluide, grâce au seul thermostat sur les parois (Figure 3.5b).

La phase d'équilibration doit conduire le système vers l'équilibre, de préférence en le perturbant de moins en moins. C'est la constante de temps pour le couplage avec le thermostat qui permet ce contrôle. Une petite constante de temps conduira à une relaxation rapide du système vers la température souhaitée, mais en modifiant profondément sa dynamique. Cette forte perturbation du système est progressivement réduite, avant d'être supprimée à la fin de l'étape d'équilibration. Plus précisément, nous avons choisi d'appliquer le thermostat sur le fluide

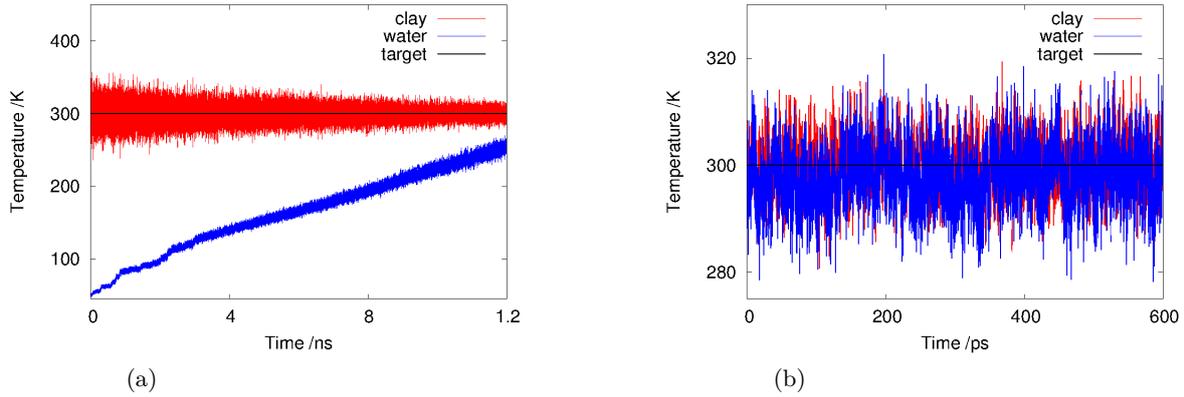


Figure 3.5 – Température en K au cours du temps de simulation. En rouge la température de l’argile, en bleu la température de l’eau et en noir la température cible. En a la température pour la simulation B. En b la température pour la simulation C, après l’arrêt du thermostat sur le fluide (phase de production).

avec une constante de temps de 10 fs pendant 100 ps, puis de 1 ps pendant 100 ps. De plus, il est nécessaire de déterminer la distance d’équilibre entre les feuillets correspondant à une pression donnée sur les surfaces d’argile. C’est pourquoi une troisième et dernière phase dans l’ensemble NPT (à 1 atm pendant 100 ps) permet d’équilibrer la dimension du système dans la direction perpendiculaire aux feuillets.

Une fois ces différentes étapes terminées, le thermostat sur le fluide est supprimé. Seul subsiste le thermostat sur les parois solides. Le système n’est pas totalement équilibré pour autant, notamment car les cations initialement placés aléatoirement n’ont pas encore eu le temps de diffuser vers la surface. L’ordre de grandeur du temps nécessaire pour qu’une espèce de coefficient de diffusion D diffuse sur une distance L est $\tau_D \sim L^2/D$ soit de l’ordre de 10 nanosecondes pour un pore nanométrique et un coefficient de diffusion de l’ordre de $10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$. Il est donc nécessaire de considérer au moins la première (voire plutôt les premières) nanoseconde(s) sans le thermostat sur le fluide comme faisant partie de la phase d’équilibration, et non de production. Ceci suggère de plus qu’il serait préférable de distribuer initialement les cations de façon aléatoire non pas dans l’ensemble du pore mais à proximité des surfaces.

3.4 | Résultats : Hors équilibre

L'application d'un thermostat lors d'une simulation hors équilibre requiert d'abord une bonne compréhension du système. Ici, nous avons un système composé de deux *murs* (graphène, argile), et d'un fluide (eau) confiné entre ces deux murs. La direction de confinement est appelée z . On applique une force sur le fluide, pour le pousser hors de son état d'équilibre, dans la direction x . Finalement, la seule direction non affectée par le confinement, ni le flux est la direction y .

3.4.1 | Thermostat *classique* sur le fluide

Habituellement dans les simulations hors équilibre, un thermostat sur le fluide est utilisé. Dans les simulations sur un fluide confiné, le thermostat est confiné dans une seule direction : celle qui n'est affectée ni par l'écoulement (force appliquée sur le fluide), ni par le confinement. Autrement dit, la direction y dans nos simulations. En effet, appliquer un thermostat dans la direction de la force modifierait l'écoulement.

Dans ces premiers systèmes monophasiques, composés d'eau confinée entre deux feuillets d'argile, nous avons donc tout d'abord réalisé des simulations *classiques*, avec le thermostat de Nosé-Hoover directement appliqué sur le fluide dans une seule direction. Ainsi, on vérifie dans un premier temps que LAMMPS gère correctement les degrés de liberté dans les simulations hors équilibre. Cela nous permettra également de comparer les résultats obtenus avec le thermostat par les bords, et ainsi de déterminer la meilleure méthode et le meilleur compromis entre gain d'informations sur le système et temps de simulation raisonnable. Il faut par ailleurs s'assurer que la procédure d'équilibration et de production choisie fonctionne pour les systèmes diphasiques étudiés.

Dans un premier temps, nous présentons ici les résultats obtenus pour un thermostat appliqué dans la direction y sur le fluide, avec des murs rigides (voir Figure 3.6). Pour ce système, nous avons utilisé la procédure suivante :

- système déjà à la bonne température à l'équilibre (4 ns),
- atteinte de l'état stationnaire hors équilibre : Nosé-Hoover dans la direction y avec une constante de temps $T_{damp} = 1000$ fs pendant 5 ns sur le fluide,
- production hors équilibre : Nosé-Hoover dans la direction y avec une constante de temps $T_{damp} = 1000$ fs pendant 6 ns sur le fluide

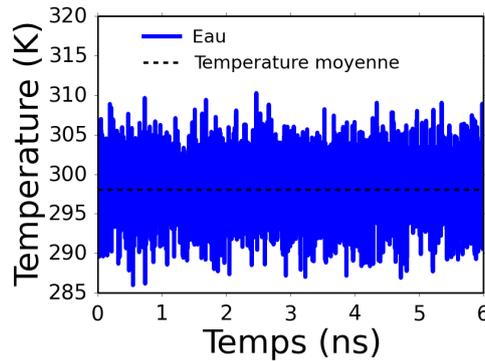


Figure 3.6 – Température en K au cours du temps de simulation (ns), avec en bleu la température de l'eau et en noir la température moyenne, pour l'état stationnaire hors-équilibre, avec un thermostat de Nosé-Hoover couplé au fluide dans la direction y .

On obtient alors une température de 300K efficacement, avec des variations relativement faibles, de l'ordre de 25 K. La constante de temps sur le thermostat est la même que celle des simulations à l'équilibre, malgré toute l'énergie adsorbée par le système, ce qui nous permet de conclure que la méthode de thermostat ne modifie pas profondément la dynamique.

3.4.2 | Thermostat par les Particules Virtuelles (PV)

La première approche que nous avons testée, qui a fonctionné parfaitement à l'équilibre, est le thermostat par les particules virtuelles. Malgré le biais dans la dynamique des particules, cette méthode présente tous les avantages d'un thermostat par les bords, et permet par ailleurs de thermostatier des systèmes complexes. Dans la méthode proposée par De Luca *et al.* le thermostat (rescaling des vitesses) est appliqué dans la direction y . Nous aurions souhaité appliquer le thermostat uniquement dans la direction y , afin de décorrélérer le thermostat du confinement et du flux. Cependant, avec la méthode des particules virtuelles, il semble plus approprié d'utiliser la direction du confinement z et non la direction y pour appliquer le thermostat, car c'est dans cette direction que le couplage avec le fluide est le plus fort.

Dans la partie précédente, nous avons parlé des différents thermostats appliqués sur les particules virtuelles, nous avons choisi ici de n'utiliser que le thermostat de Nosé-Hoover sur les PV. En effet, dans LAMMPS, il n'est pas possible de choisir une direction pour le rescaling des vitesses, c'est pourquoi nous n'avons pas utilisé cette méthode pour des simulations hors équilibre.

3.4.2.1 | Graphène - eau

Dans ce système simple, issu de la littérature [7], nous avons donc appliqué un thermostat Nosé-Hoover sur les particules virtuelles, uniquement dans la direction z , direction du confinement, après avoir déjà équilibré le système. La constante de raideur du ressort qui lie les particules à leur position d'origine est $k = 0.719$ kcal/mol. Le temps d'équilibration pour ces systèmes est relativement long pour atteindre la bonne température, environ 5 ns, ce qui représente un temps 2 fois supérieur au temps nécessaire avec un thermostat *classique*. Une fois l'état stationnaire atteint, la distribution des températures est celle attendue (voir Figure 3.7). La température moyenne de l'eau est bien 300K, la température cible. Les variations se concentrent autour de cette valeur, pour l'eau comme pour les particules virtuelles. A la différence du système à l'équilibre, dont la déviation standard de la température de l'eau est de l'ordre de 20 K, ces variations sont plus grandes, avec une déviation standard de 50 K, ce qui est attendu étant donné que le système absorbe beaucoup d'énergie en raison de la force appliquée sur le fluide. Cependant la méthode peut bien être utilisée hors équilibre.

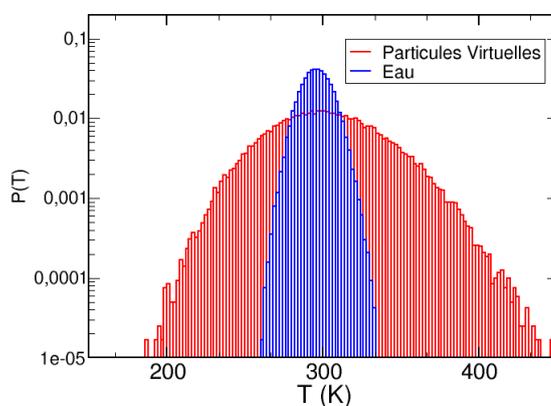


Figure 3.7 – Distribution des températures au cours des 5 ns de trajectoire à l'état stationnaire hors équilibre, avec en rouge la température des particules virtuelles, en bleu la température de l'eau, avec un thermostat de Nosé-Hoover uniquement sur les particules virtuelles.

3.4.2.2 | Argile - eau

De la même façon que précédemment, nous avons testé ce thermostat sur un système plus complexe, contenant argile et eau. Comme pour les simulations à l'équilibre, nous avons testé la méthode sur deux systèmes différents, *rigide* et *semi-rigide* (voir partie 3.3). Tout d'abord, on rappelle ici que le thermostat appliqué sur les particules virtuelles est un thermostat de

Nosé-Hoover dans la direction z , que la grille est composée de 13×10 particules, et que la constante de raideur des ressorts vaut $k = 0.719$ kcal/mol. Comme pour le système composé de murs en graphène, pour atteindre l'état stationnaire, il faut prévoir un certain temps d'équilibration, d'environ 5 ns, donc du même ordre que pour le système avec le graphène. En phase de production, nous avons bien atteint la température désirée de 300K. On peut voir sur la figure 3.8 que la distribution des températures se fait bien autour de la température désirée, en particulier pour l'eau et pour l'argile dans le cas du système semi-rigide. Cette méthode de thermostat fonctionne pour les simulations hors équilibre, avec des murs de graphène et des murs d'argile. Mais elle est relativement coûteuse en temps de simulation puisqu'elle introduit de nombreux degrés de liberté supplémentaires. De plus, avec des feuillets rigides, on perd de l'information sur le comportement du fluide à proximité du solide. Enfin, un biais est introduit dans la simulation, ce qui n'est pas idéal. C'est pourquoi, nous avons souhaité utiliser un thermostat par les bords (voir partie 3.3), qui devrait pallier ces problèmes de biais.

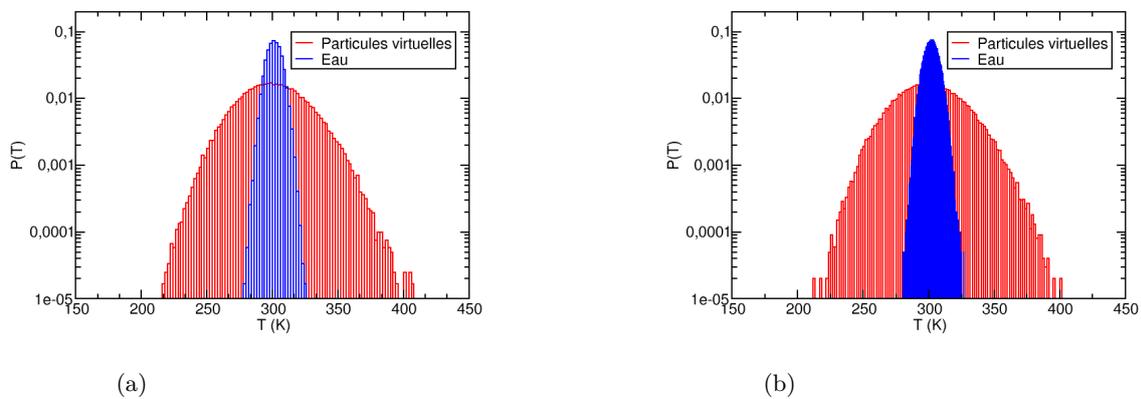


Figure 3.8 – Distribution des températures au cours des 5 ns de trajectoire à l'état stationnaire hors équilibre, avec en rouge la température des particules virtuelles, en bleu la température de l'eau. (a) système rigide (b) système semi-rigide.

3.4.3 | Thermostat par les bords

Il s'agit ici de répondre à une question fondamentale sur le thermostat : les échanges de températures fluide-solide, puis fluide-fluide sont-ils suffisants pour maîtriser la température de tout le système, en présence d'une injection d'énergie continue dans le fluide ?

3.4.3.1 | Système monophasique : eau

Nous comparons maintenant le système proposé dans la partie 3.4.1, donc monophasique avec un thermostat *classique* de Nosé-Hoover sur le fluide dans la direction y , à la même simulation effectuée cette fois-ci avec le thermostat appliqué sur le solide (voir Figure 3.9) :

- système déjà à la bonne température à l'équilibre (4 ns)
- atteinte de l'état stationnaire hors équilibre : Nosé-Hoover dans la direction xyz avec une constante de temps $T_{damp} = 1000$ fs pendant 5 ns sur l'argile, NVE sur le fluide
- production hors équilibre : Nosé-Hoover dans la direction xyz avec une constante de temps $T_{damp} = 1000$ fs pendant 6 ns sur l'argile, NVE sur le fluide

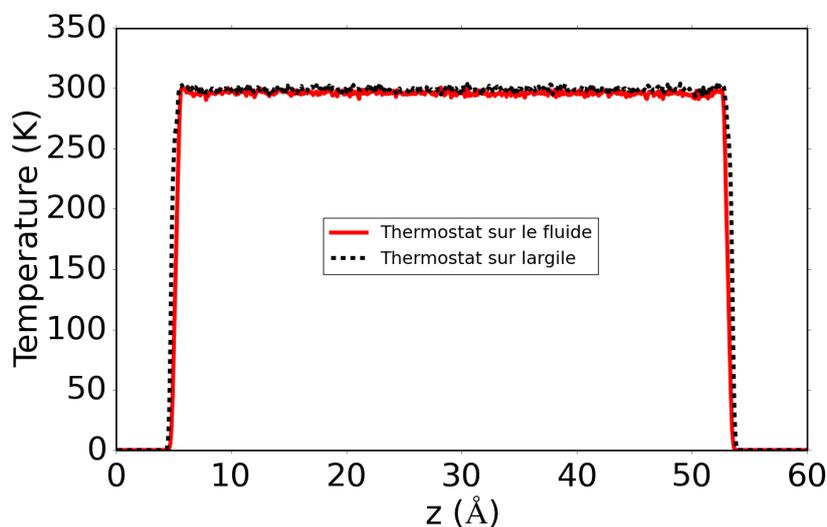


Figure 3.9 – Température en K dans le pore en fonction de la méthode de thermostat : en rouge le thermostat *classique* sur le fluide dans la direction y et en pointillés noir le thermostat par les bords.

On peut constater que la température dans le pore, pour les deux systèmes (thermostat *classique* et thermostat par les bords) est identique. Nous avons atteint la bonne température et un état stationnaire après 5 ns d'équilibration. La méthode fonctionne donc parfaitement pour un système monophasique. Ce thermostat par les bords demande un certain temps d'équilibration (il ne fallait que 2 ns pour atteindre l'état stationnaire avec le thermostat *classique*), mais les systèmes n'étant pas particulièrement grands, le temps de simulation reste raisonnable (de l'ordre d'une 10 d'heures sur 64 processeurs pour 10 ns). Par ailleurs, nous avons utilisé exactement cette même procédure pour le système avec un thermostat sur l'argile dans la direction z uniquement. Nous avons obtenu des résultats similaires.

3.4.3.2 | Système diphasique : eau et dioxyde de carbone

Etant donné que le thermostat par les bords a donné des résultats satisfaisants pour un système monophasique, on peut complexifier le système en rajoutant une deuxième phase fluide. On obtient alors un système constitué d'un feuillet d'argile, de deux couches d'eau en contact avec le solide et d'une couche de dioxyde de carbone au milieu du pore (voir Figure 3.10). Dans ces simulations, nous avons choisi d'utiliser du CO₂ supercritique, peu miscible à l'eau, pour rester en condition diphasique. La température cible n'est donc plus 300K, mais 348K, pour tout le système [142].

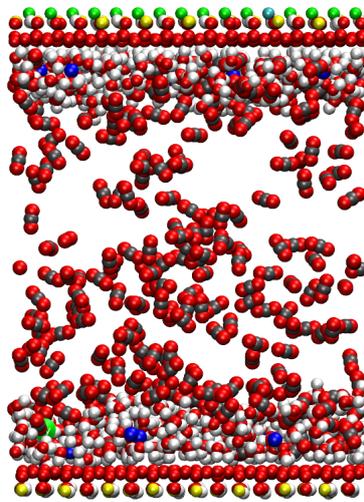


Figure 3.10 – Illustration d'un système diphasique confiné. Le système est composé d'un feuillet d'argile hydraté mouillé par de l'eau, avec au milieu du pore du dioxyde de carbone supercritique.

De la même façon que précédemment, nous avons dans un premier temps utilisé un thermostat *classique*. LAMMPS présente l'avantage de pouvoir thermostatier séparément différents groupes d'atomes. Ici, nous avons donc thermostaté de deux manières différentes :

- Thermostat A : appliqué en y sur tout le fluide (5 ns d'équilibration, 6 ns de production)
- Thermostat B : appliqué en y sur CO₂ et H₂O indépendamment (5 ns d'équilibration, 6 ns de production)

On constate sur la Figure 3.11 qu'en utilisant ces deux thermostats qu'on atteint bien la température désirée pour le fluide, avec une moyenne au centre du pore de 348 K. Les deux méthodes ne montrent pas de différences flagrantes, bien qu'il faille plus de temps (environ 500 ps) pour atteindre la bonne température avec la méthode A qu'avec la méthode B.

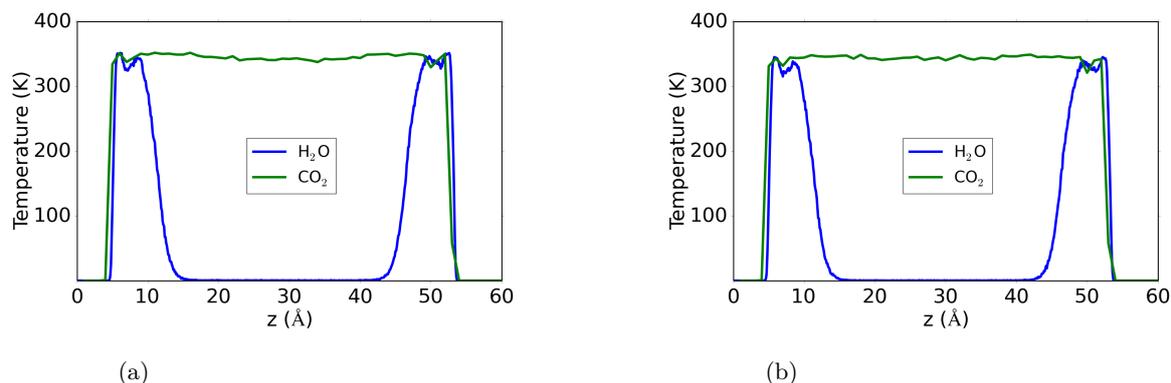


Figure 3.11 – Profils de température à travers le pore pour un système stationnaire hors équilibre avec les méthodes de thermostat A en (a) et B en (b). La température du dioxyde de carbone est en vert et la température de l'eau est en bleu.

Puis, nous avons utilisé un thermostat par les bords, en appliquant un thermostat de Nosé-Hoover sur le solide. De la même façon, nous avons tracé la température dans le pore, pour constater les différences avec les résultats obtenus pour un thermostat sur le fluide. On peut voir sur la Figure 3.12 que la température des deux fluides est bien celle désirée.

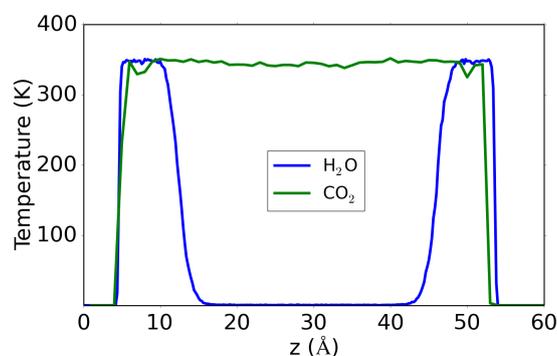


Figure 3.12 – Profil de température à travers le pore pour un système stationnaire hors équilibre avec un thermostat de Nosé-Hoover sur l'argile.

Les deux méthodes de thermostat (*classique* et par les bords) permettent d'atteindre la température désirée. Afin de choisir une méthode pour le reste de notre étude, il convient maintenant de préciser l'influence du thermostat sur les prédictions de propriétés, et notamment les propriétés de transport.

3.5 | Influence du thermostat sur les propriétés physiques

Nous nous intéressons dans les chapitres suivants au transport d'espèces dans les nanopores d'argile. Nous avons donc évalué l'influence du choix du thermostat sur la dynamique du fluide. Pour ce faire, nous comparons les résultats obtenus pour des systèmes identiques en tous points, excepté pour le thermostat. Nous avons donc choisi le système suivant : 1 feuillet de montmorillonite, de dimensions $41.44 \times 35.88 \text{ \AA}$, avec une taille de boîte dans la direction z de 58.4 \AA . La charge du feuillet est compensée par 24 cations et le système contient 2436 molécules d'eau. Nous comparons ici les résultats obtenus pour les deux thermostats sur quelques propriétés que nous utiliserons par la suite, tant à l'équilibre que hors équilibre.

3.5.1 | Profil de densité

Le premier élément intéressant pour la compréhension de l'influence du thermostat sur la simulation est la répartition des espèces. Dans le cas d'un thermostat par les bords, le solide n'est pas fixé (*semi-rigide*), contrairement aux simulations avec un thermostat sur le fluide (*rigide*). Les interactions entre le fluide et le solide peuvent donc différer dans ces conditions.

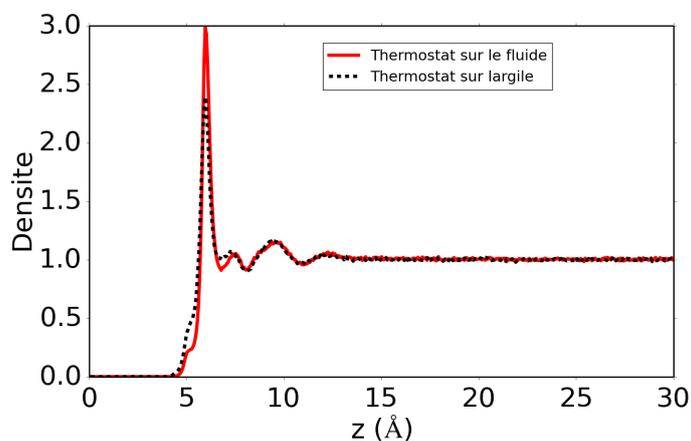


Figure 3.13 – Profil de densité du fluide dans un nanopore de montmorillonite avec deux méthodes de thermostat différentes. En rouge le thermostat a été appliqué sur le fluide et en pointillés noirs le thermostat a été appliqué sur l'argile.

Les profils de densité totales obtenus à partir des simulations avec les deux méthodes de thermostat (voir Figure 3.13) sont identiques au centre du pore. On remarque donc que l'application de l'une ou l'autre des méthodes de thermostat n'a pas d'effet sur le *bulk*. En revanche, à proximité

de l'argile, on peut remarquer que la répartition des espèces est différente suivant la méthode de thermostat choisie. Le fait de maintenir les atomes du solide dans leur position initiale affecte la disposition des molécules de fluide à la surface. Pour mieux comprendre l'orientation et la répartition des espèces à la surface, il est possible de tracer les profils de densité pour chaque espèce (voir Figure 3.14). On peut voir que le thermostat affecte chacune des espèces du fluide. Avec la paroi rigide, le fluide est plus structuré, donc les pics sont plus fins et plus hauts, ce qui peut s'expliquer par la diminution des fluctuations.

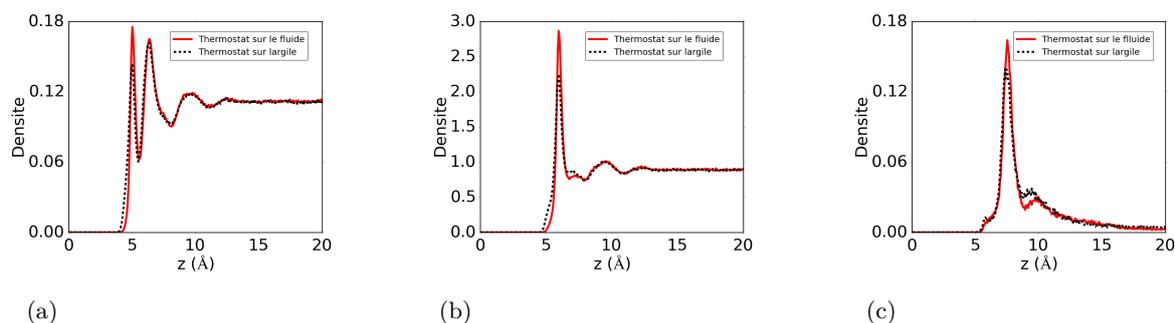


Figure 3.14 – Profils de densité avec le thermostat sur le fluide en rouge et par les bords en pointillés noirs, pour chaque espèce. En (a) l'hydrogène de l'eau, en (b) l'oxygène de l'eau et en (c) le sodium.

3.5.2 | Diffusion

Au cours de cette thèse, nous nous sommes intéressés au coefficient d'auto-diffusion. Étant donné que la répartition des espèces change à la surface (mais pas dans le *bulk*), en fonction de la méthode de thermostat, il convient ici de comparer également les coefficients de diffusion obtenus pour les deux simulations. Nous avons ainsi calculé le coefficient de diffusion pour une couche centrale (*bulk*) de 30.8 Å, et éloignée de 10 Å de la surface et dans tout le fluide. Les résultats obtenus sont consignés dans le Tableau 3.2.

Thermostat	Couche centrale	pore entier
Fluide	2.95 ± 0.01	2.72 ± 0.01
Argile	2.89 ± 0.02	2.62 ± 0.02

Tableau 3.2 – Coefficients de diffusion dans deux couches différentes (*bulk* et tout le fluide) pour les systèmes avec les deux thermostats différents.

On constate que lorsque le thermostat est directement appliqué sur le fluide, le coefficient de diffusion diffère d'environ 3 % de celui calculé dans un système avec le thermostat par les bords. Une telle différence est probablement due à la modification des collisions (transferts de quantité de mouvement et d'énergie) entre les molécules et les parois, qui sont également liées aux conditions aux limites hydrodynamiques à l'interface solide-liquide.

3.5.3 | Écoulement

Après avoir examiné l'influence de la méthode de thermostat sur la structure et le transport à l'équilibre, nous présentons enfin les conséquences sur le transport hors équilibre.

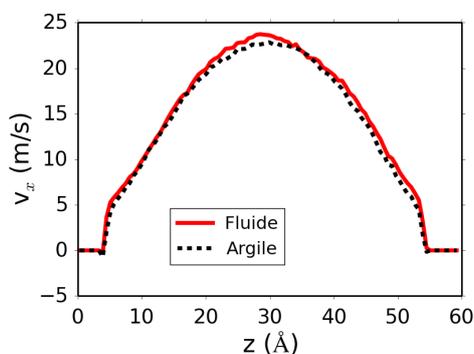


Figure 3.15 – Profils de vitesse de l'eau obtenus avec deux méthodes de thermostat différentes. En rouge le thermostat a été appliqué sur le fluide et en pointillés noirs le thermostat a été appliqué sur l'argile

Nous avons tout d'abord comparé les profils de vitesse obtenus pour les deux méthodes de thermostat employées (voir Figure 3.15). Les deux profils de vitesse ne se superposent pas, ce qui signifie que l'écoulement change en fonction du thermostat choisi. Dans le cas du thermostat appliqué sur le fluide, la vitesse maximale est un peu plus grande que pour le système avec un thermostat sur les bords. L'écoulement à l'interface avec le solide dans le cas du thermostat sur le fluide n'est pas tout à fait identique à celui obtenu pour le thermostat par les bords.

Pour mieux comprendre les différences sur les propriétés, nous avons ensuite calculé la viscosité à partir de ces écoulements (voir Tableau 3.3). La viscosité calculée à partir de la courbure du profil de Poiseuille est différente en fonction du thermostat. Pour un thermostat par les bords, la viscosité est de l'ordre de 0.70 ± 0.01 cP, ce qui est environ 4% plus élevé que la

viscosité calculée avec le thermostat sur le fluide. Cependant, nous sous-estimons l'erreur sur la viscosité, ce qui signifie que la différence n'est pas nécessairement statistiquement significative.

Thermostat	Fluide	Argile
η	0.68 ± 0.01	0.70 ± 0.01

Tableau 3.3 – Viscosités dynamiques du fluide en cP, en fonction des différentes méthodes de thermostat employées.

Nous avons également calculé la longueur de glissement dans ces deux systèmes. Pour ce faire, nous avons déterminé la surface de Gibbs, à partir des profils de densité (voir paragraphe 2.4.3.3). La surface de Gibbs est la même pour les deux systèmes. Nous avons ensuite estimé la longueur de glissement. Dans le cas d'un thermostat par les bords, la longueur de glissement est de l'ordre de 3.1 Å, ce qui est un peu moins élevé que la longueur de glissement obtenue pour le système avec le thermostat sur le fluide (4.6 Å), ce qui s'explique par les collisions élastiques causées par une surface rigide. Par ailleurs, ces résultats sont cohérents avec les coefficients de diffusion calculés précédemment (voir Paragraphe 3.5.2).

3.6 | Conclusion

Nous avons réalisé ici une étude méthodologique pour comprendre l'influence de l'usage de différentes méthodes de thermostat sur nos systèmes. Nous avons dans un premier temps montré que l'usage d'un thermostat de Nosé-Hoover est adapté aux simulations que nous souhaitons faire pour fixer la température de groupes d'atomes. Nous avons ensuite comparé trois méthodes principales de thermostat : le thermostat par les bords, le thermostat *classique* sur le fluide et le thermostat par les particules virtuelles. Le thermostat par les particules virtuelles fonctionne aussi bien à l'équilibre que hors équilibre, cependant ce thermostat insère un biais dans la simulation puisqu'il nécessite l'ajout de particules virtuelles. Nous avons donc décidé de ne pas poursuivre avec ce thermostat.

Nous avons ensuite montré pour les simulations à l'équilibre que l'usage d'un thermostat *classique* ou par les bords permet d'atteindre la température désirée dans le système. Cependant, les propriétés calculées sont affectées par le choix de la méthode employée. Nous avons pu voir grâce aux profils de densité que la répartition du fluide diffère en fonction du thermostat

choisi. Nous avons pu quantifier cette différence en calculant les coefficients de diffusion, dont la différence est de l'ordre de 3 % en fonction de thermostat.

En ce qui concerne les simulations hors équilibre, les deux méthodes de thermostat employées ont donné des résultats similaires sur la température atteinte dans le pore. Il faut noter que l'usage d'un thermostat sur le fluide permet d'atteindre plus rapidement l'état stationnaire. En revanche, il affecte la dynamique, c'est pourquoi il n'est couplé au fluide que dans une seule direction. Avec le thermostat par les bords, les simulations sont plus longues pour atteindre la température désirée, mais tous les échanges d'énergie entre le fluide et le thermostat se font à travers le solide. Cela présentera alors un avantage pour nos simulations de fluides diphasiques. Nous avons par ailleurs quantifié l'impact de l'usage de ces deux thermostats sur les propriétés d'intérêt dans cette étude, et observé que la différence est de l'ordre de 3% pour la viscosité ou la longueur de glissement. Cependant, les erreurs étant sous-estimées, nous ne pouvons conclure définitivement sur l'influence du thermostat sur la viscosité.

L'usage des thermostats en simulation demeure une question ouverte. Nous avons pu constater ici que de nouvelles méthodes de thermostat sont encore développées à l'heure actuelle, notamment pour des systèmes à géométries complexes. Notre étude nous permet de conclure que nous utiliserons le thermostat de Nosé-Hoover, appliqué sur le solide, espérant ainsi mieux rendre compte des effets à l'interface liquide-solide. Par ailleurs, dans le cas de simulations diphasiques, on s'affranchit des contraintes sur les fluides, ce qui évite d'introduire un biais sur les propriétés de l'interface liquide-liquide.

Solutions aqueuses dans des nanopores d'argile

Sommaire

4.1	Introduction	80
4.2	Systèmes étudiés	80
4.3	Profils de densité	81
4.3.1	Nombre de feuillets	82
4.3.2	Etat d'hydratation interfoliaire	83
4.3.3	Bilan : Choix des systèmes et des protocoles de simulation	84
4.4	Coefficients de diffusion	85
4.4.1	Principe	86
4.4.2	Eau pure	86
4.4.3	Eau dans l'argile de référence Montmorillonite-Na	87
4.4.4	Eau dans les différentes argiles	90
4.5	Ecoulements	94
4.5.1	Principe	94
4.5.2	Réponse linéaire	95
4.5.3	Ecoulements dans les différentes argiles	96
4.6	Conclusions	100

4.1 | Introduction

Afin de décrire au mieux le transport multiphasique, il est nécessaire de comprendre l'incidence du choix de représentation du système sur les propriétés étudiées. Nous avons donc dans un premier temps revisité certains aspects techniques, en particulier pour calculer les coefficients de transport. Nous nous sommes en particulier penchés sur la description du système en comparant des simulations avec un nombre différent de feuillettes et en observant alors l'impact de l'état d'hydratation. Ces aspects techniques sont particulièrement importants à prendre en compte sachant que l'on a choisi de représenter les argiles comme flexibles pour utiliser le thermostat par les bords. Les interactions sont donc différentes et pourraient avoir une incidence sur le transport. Nous allons ainsi présenter les systèmes étudiés et les aspects techniques d'intérêt dans notre cas. Nous nous intéresserons par ailleurs à certaines propriétés de transport comme la diffusion. Finalement, nous présenterons également quelques résultats obtenus pour des simulations hors équilibre.

4.2 | Systèmes étudiés

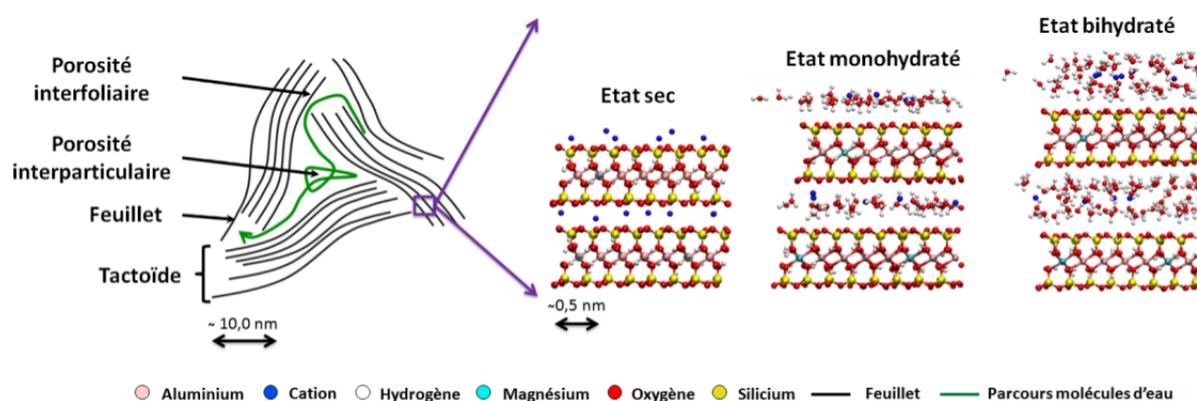


Figure 4.1 – Représentation de l'état d'hydratation d'une smectite de type montmorillonite. Trois états d'hydratation sont représentés (de gauche à droite) : l'état sec (aucune molécule d'eau présente dans l'espace interfoliaire), l'état monohydraté et l'état d'hydratation bihydraté [8]

Les particules d'argile sont hydratées, ce qui signifie qu'il y a une à deux couches d'eau entre les feuillets (espace interfoliaire). Dans notre étude, nous nous intéressons au transport de fluides à l'extérieur de cette particule d'argile, c'est-à-dire dans les nanopores ou espace interparticulaires (voir Figure 4.1). Il convient cependant d'estimer l'impact de notre description

de la particule sur les propriétés du fluide interparticulaire.

Toutes les simulations mentionnées ci-après ont été conduites sur un système contenant au moins un feuillet d'argile de 8 x 4 mailles de type montmorillonite dont la charge est compensée par 24 cations sodium. La taille moyenne d'un pore selon l'axe z est de l'ordre de 50 Å, ce qui correspond à environ 1150 molécules d'eau.

Afin de comprendre l'impact du choix de description utilisée pour nos systèmes, nous avons fait varier les paramètres suivants :

- **Nombre de feuillets** : Nous avons créé des boîtes contenant 1, 2 et 3 feuillets d'argile. La taille de l'espace interparticulaire est la même pour ces 3 systèmes. On peut donc étudier la répartition des espèces dans cet espace dans le cas d'un nombre variable de feuillets d'argile.
- **Etat d'hydratation interfoliaire** : Il est également possible que l'état d'hydratation interfoliaire ait un effet sur la répartition des espèces dans le pore. C'est pourquoi nous avons étudié les conséquences du nombre de couches d'eau dans l'espace interfoliaire, qui selon les études expérimentales peut varier de 1 à 2 [65, 66, 143–146]. Nous avons ainsi simulé des systèmes contenant 2 ou 3 feuillets d'argile, et 1 ou 2 couches d'eau dans l'espace interfoliaire. Il faut compter 6 molécules d'eau par cation, soit 72 molécules pour une monocouche et 12 molécules d'eau par cation, soit 144 molécules pour une bicouche.

Après avoir compris l'influence de tous ces paramètres sur nos systèmes à l'équilibre, nous pourrions choisir la description la plus adaptée pour nos simulations à la fois en terme d'économie de ressources computationnelles, mais aussi en tenant compte de l'influence de la structure et de la flexibilité (que nous avons défini au chapitre 3, et qui comprend la façon de thermostatier le système).

4.3 | Profils de densité

Nous avons tracé les profils de densité de chaque système (voir Tableau 4.1) moyennés sur les 4 dernières nanosecondes de la trajectoire (sauf précision contraire). Les profils de densité nous permettent de voir si les différents facteurs étudiés ont une influence sur la répartition des

molécules dans la boîte. Le tableau 4.1 résume les simulations effectuées.

Nombre de feuillet	1	2		3	
Nombre de couche d'eau	-	1	2	1	2
Nom du système	A	B	C	D	E

Tableau 4.1 – Résumé des systèmes simulés, en fonction de la contrainte imposée au feuillet, du nombre de feuillets dans la boîte de simulation et du nombre de couches d'eau dans l'espace interfoliaire (monocouche et bicouche). Tous les systèmes présentés (de A à E) ont été étudiés avec les deux méthodes d'équilibration présentées dans le chapitre 3.

Nous pouvons remarquer dans un premier temps que les systèmes ne contiennent qu'un petit nombre de cations Na^+ . On observe d'ailleurs sur le profil de densité du cation une légère dissymétrie, causée par la présence d'un ion au milieu de la boîte pendant la durée de la simulation. Cette dissymétrie est présente sur les deux profils, mais on constate qu'après 10 ns de trajectoire, elle est moins prononcée. Il ne s'agit donc que d'un problème d'équilibration puisqu'il faut un certain temps au cation pour diffuser à travers le pore. Par ailleurs, il est possible de calculer le temps caractéristique de la diffusion d'un cation à travers le pore, dont la plus grande distance est L :

$$\tau = \frac{L^2}{D} = \frac{(5.0 \cdot 10^{-9})^2}{1.0 \cdot 10^{-9}} = 2.5 \cdot 10^{-8} \quad (4.1)$$

25 nanosecondes sont donc nécessaires au cation pour diffuser sur la plus grande longueur de la boîte de simulation, qui dans notre cas représente la largeur du pore.

4.3.1 | Nombre de feuillets

Nous avons ensuite étudié l'influence du nombre de feuillets sur la répartition des espèces mobiles dans le pore. Les profils de densité par espèce, O de l'eau, H de l'eau et Na^+ pour 1, 2 et 3 feuillets dans la boîte sont indiqués sur la Figure 4.3. Au centre de la boîte, les profils se superposent. La légère dissymétrie au voisinage des surfaces (plus particulièrement pour Na^+) est comparable aux résultats précédents et est due à un temps d'équilibration insuffisant. Le nombre de feuillets a donc peu d'influence sur la distribution de l'eau et des contre-ions dans le pore.

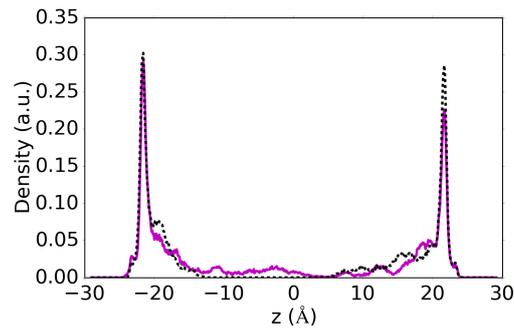


Figure 4.2 – Profils de densité du Na^+ dans le pore d'argile. Le profil en couleur est moyenné sur les deux premières ns de dynamique et en pointillés noirs, il est moyenné sur les deux dernières ns de dynamique.

4.3.2 | Etat d'hydratation interfoliaire

Enfin nous avons étudié l'influence du nombre de couches d'eau dans la zone interfoliaire. La Figure 4.4 compare deux à deux les profils de densité des systèmes B & C et D & E. Dans le pore, la répartition des espèces est la même, peu importe l'état d'hydratation de l'espace interfoliaire et le nombre de feuillets dans la boîte de simulation. La répartition des molécules interfoliaires diffère avec le nombre de couches d'eau. Lorsqu'il n'y a qu'une seule couche d'eau, on observe trois pics (profil des H de l'eau), tandis qu'on en observe 4 lorsqu'il y a deux couches d'eau. L'orientation des molécules d'eau change avec l'état d'hydratation de l'espace interfoliaire. Les cations ont aussi un comportement différent suivant la quantité d'eau présente. Lorsqu'il y a une couche d'eau, il y a deux pics sur le profil de densité des cations, tandis que lorsqu'il y a deux couches d'eau, on n'observe qu'un seul pic. Il semble que le comportement des espèces dans la zone proche de la surface, dans l'espace le plus confiné, diffère du comportement de ces dernières dans le pore, proche de la surface.

Dans l'espace confiné (voir Figure 4.5), on observe que les cations sont à égale distance des feuillets qui les entourent. Ils semblent rester sur un plan moyen, et ne pas s'approcher des parois. Tandis que lorsqu'il n'y a qu'une seule couche d'eau les cations ne sont pas répartis en deux couches distinctes, mais les forces d'attraction de part et d'autre sont telles que les cations sont très mobiles et oscillent entre deux positions proches chacune des feuillets. De plus, le centre de l'espace interfoliaire est occupé par l'eau. C'est pourquoi on peut voir deux pics pour les cations.

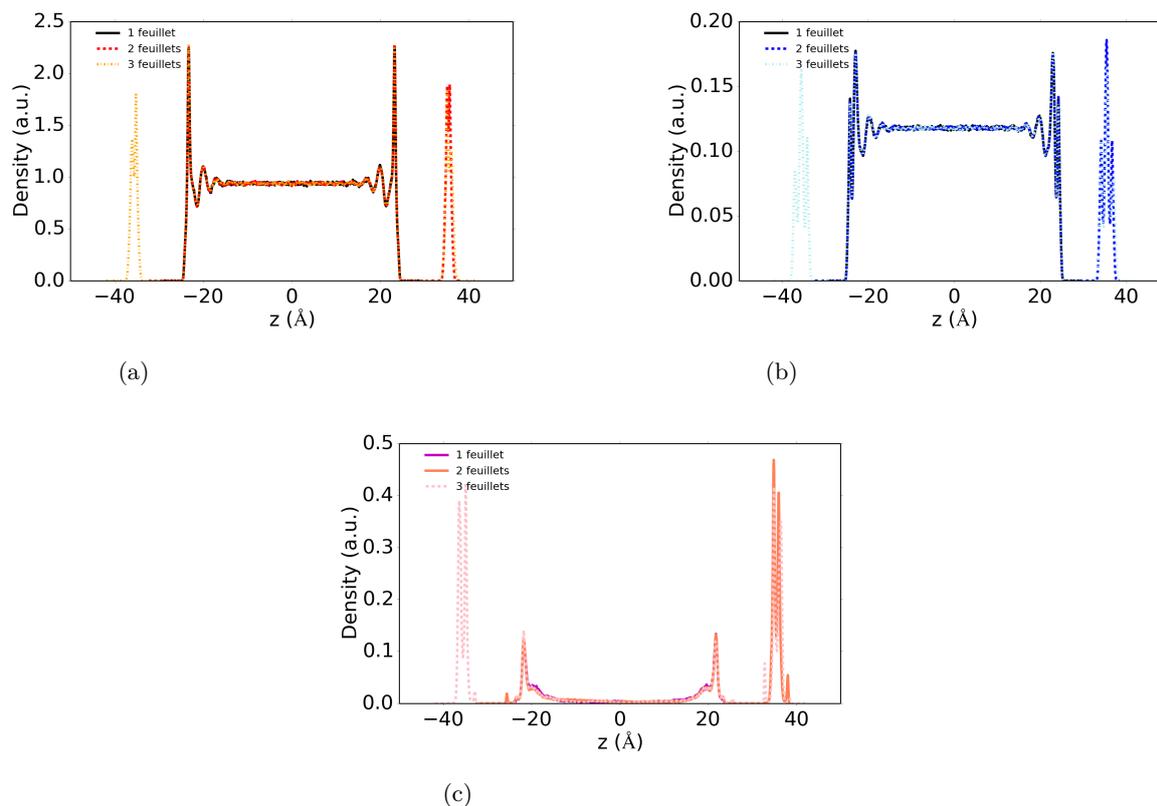


Figure 4.3 – Profils de densité des espèces mobiles dans le pore d'argile moyennés sur les 4 ns de production (systèmes A, B et D). En premier les profils de O de l'eau (a), puis les profils de H de l'eau (b) et finalement les profils de Na⁺ (c).

4.3.3 | Bilan : Choix des systèmes et des protocoles de simulation

Les simulations effectuées ont permis de déterminer une méthode d'équilibration fiable et qui s'applique à tous les systèmes à l'équilibre. Cette méthode se décompose en 3 phases :

1. NVT sur tout le système avec une constante de temps de 10 fs, pendant 50 ps, avec un pas de temps de 0.1 fs,
2. NVT sur tout le système avec une constante de temps de 10 fs, pendant 100 ps, avec un pas de temps de 1 fs,
3. NVT sur tout le système avec une constante de temps de 1000 fs, pendant 500 ps, avec un pas de temps de 1 fs,
4. NVT sur l'argile avec une constante de temps de 1000 fs, NVE sur le fluide, pendant 500 ps, avec un pas de temps de 1 fs,
5. NVT sur l'argile avec une constante de temps de 1000 fs, NVE sur le fluide, 5 ns de dynamique pour vérifier la température du système,

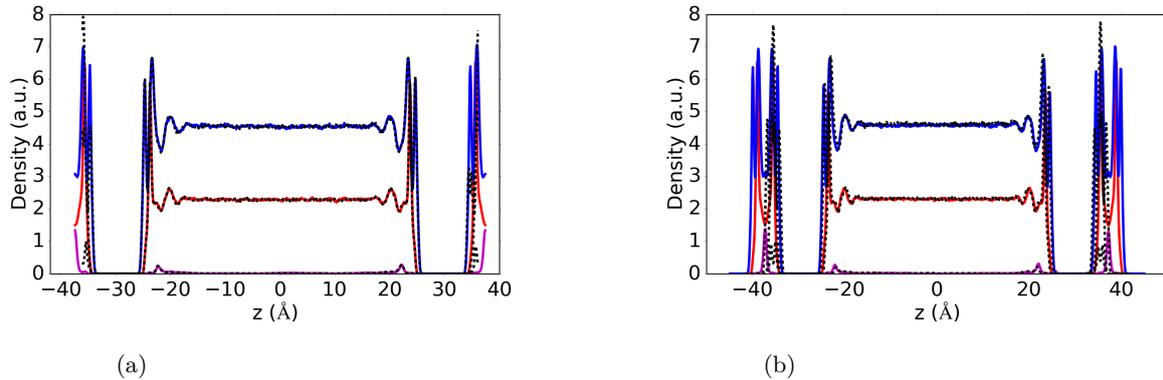


Figure 4.4 – Profils de densité des espèces mobiles dans le pore d’argile moyennés sur les 4 ns de production. En couleur les profils correspondent à deux couches d’eau et en noir pointillé, les profils correspondant à une couche d’eau. En bleu, le profil des H de l’eau, en rouge les O de l’eau et en rose les Na^+ . En (a) le profil de densité pour une boîte contenant 2 feuillets d’argile (systèmes B & C), et en (b) 3 feuillets d’argile (systèmes D & E).

6. NVT sur l’argile avec une constante de temps de 1000 fs, NVE sur le fluide, 4 ns de production (multiplié par 4 pour calculer l’erreur sur les coefficients de diffusion)

Le nombre de feuillets ne semble pas avoir d’influence sur la répartition des espèces dans le pore. Il en va de même à propos de l’influence du nombre de couches d’eau dans l’espace interfoliaire. Cependant, cela ne nous permet pas de conclure sur l’influence de la description sur la mobilité des espèces. Nous proposons donc par la suite de travailler sur un système contenant 1 feuillet pour l’étude préliminaire sur le système de référence (aucun espace interfoliaire), mais nous présenterons également à l’impact de la description du système sur la mobilité du fluide 4.4.3.

4.4 | Coefficients de diffusion

Les profils de densité ne permettent pas à eux seuls de conclure définitivement sur l’influence des paramètres mentionnés plus tôt sur le comportement des molécules d’eau et des cations. C’est pourquoi nous examinons également leur influence sur une propriété dynamique : le coefficient de diffusion de l’eau et des ions, qui nous permettra de s’approcher d’une compréhension plus complète du système.

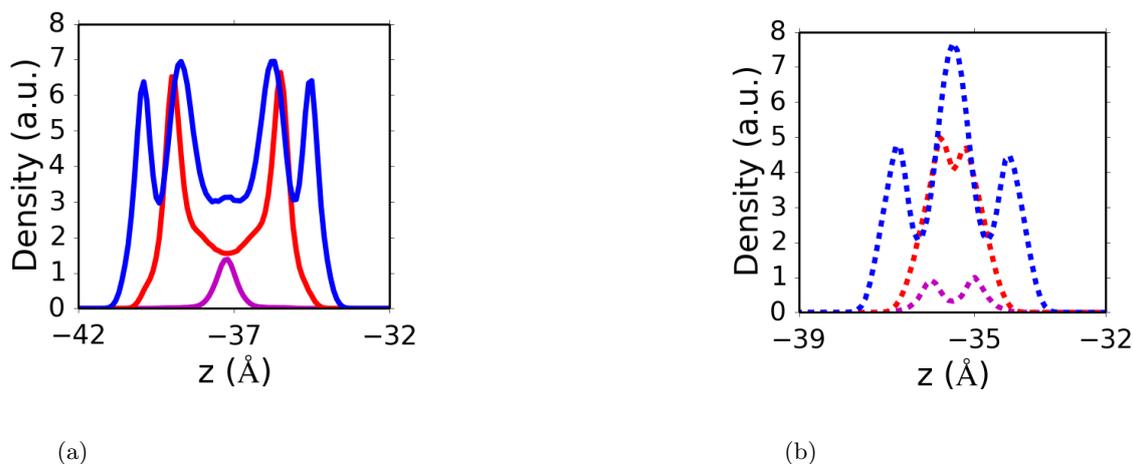


Figure 4.5 – Profils de densité des espèces mobiles dans l'espace interfoliaire moyennés sur les 4 ns de production (systèmes B et C). En bleu, le profil des H de l'eau, en rouge les O de l'eau et en rose les Na^+ . En traits pleins les profils correspondent à 2 couches d'eau, et en pointillé, les profils correspondent à 1 couche d'eau.

4.4.1 | Principe

Pour calculer le coefficient de diffusion, il faut se placer dans le régime linéaire du MSD et déterminer la pente de la droite (voir le Chapitre 2). Cette pente est proportionnelle au coefficient de diffusion D . Différents tests ont également été effectués pour déterminer la bonne fenêtre de temps dans laquelle calculer le coefficient de diffusion. Nous avons aussi tracé les coefficients de diffusion dans différentes couches, c'est pourquoi il faut prendre en compte également la probabilité de survie des particules dans la couche, d'après l'équation 2.22 (voir Figure 4.6). Nous nous sommes finalement placés entre 8 et 16 ps pour le calcul du coefficient de diffusion, fenêtre qui se trouve dans le régime linéaire, et compatible avec la probabilité de survie des atomes dans la couche pour nos systèmes confinés.

4.4.2 | Eau pure

Afin de tester la méthode sur un système type, et de vérifier que le programme que nous avons écrit obtient les résultats souhaités, nous avons dans un premier temps réalisé des simulations de boîtes d'eau pure. Ces boîtes ont été équilibrées suivant la méthode choisie précédemment. La première boîte est cubique et de longueur 20 Å. Le coefficient de diffusion est calculé sur la deuxième nanoseconde de la trajectoire, lorsque le système est équilibré. Par ailleurs, puisqu'il n'y pas de confinement dans ce cas, D a été calculé sur toute la boîte, mais aussi dans la partie

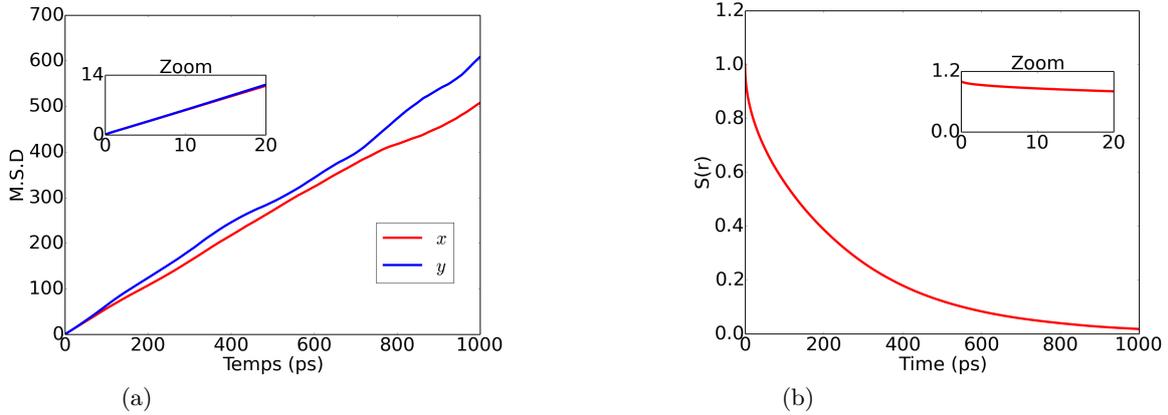


Figure 4.6 – En (a), MSD au cours du temps pour un système avec de la montmorillonite et de l'eau. Le MSD a été calculé dans la couche centrale δ (30.8 Å), sur 1 ns. En (b), probabilité de survie dans la couche considérée.

centrale de la boîte pour comparer. Aucune différence n'a été notée. Pour cette boîte de 20 Å de côté, la valeur du coefficient de diffusion est $D_{small} = 2.72 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$.

Pour une boîte deux fois plus grande (40 Å de côté) le coefficient de diffusion vaut $D_{large} = 2.98 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$. Cette augmentation avec la taille de la boîte n'est pas un résultat surprenant étant donné les travaux menés par Yeh et Hummer [147] qui montrent une dépendance de D avec l'inverse de la taille de boîte. Cet artefact de simulation est d'origine hydrodynamique et est connu dans le contexte de boîtes d'eau pure. En comparant nos résultats à ceux de Tazi *et al* [73], pour le modèle SPC/E, on peut constater que nos résultats sont en parfait accord. On peut d'ailleurs noter que ces valeurs sont supérieures au coefficient de diffusion expérimental de l'eau ($D_{exp} = 2.5 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$).

Les effets de taille de boîte sur l'hydrodynamique et donc la diffusion seront discutés en détail dans le chapitre 6.

4.4.3 | Eau dans l'argile de référence Montmorillonite-Na

Nous avons ensuite examiné le coefficient de diffusion de l'eau dans les nanopores d'argile, ici la montmorillonite-Na, et plus précisément la composante du tenseur de diffusion dans les directions parallèles aux surfaces (x et y). Les résultats présentés ici concernent les molécules "loin" des surfaces (à une distance supérieure à 1,3 nm), dans une couche centrale de 3.1 nm d'épaisseur (couche δ sur la figure 4.7) et dans le pore entier.

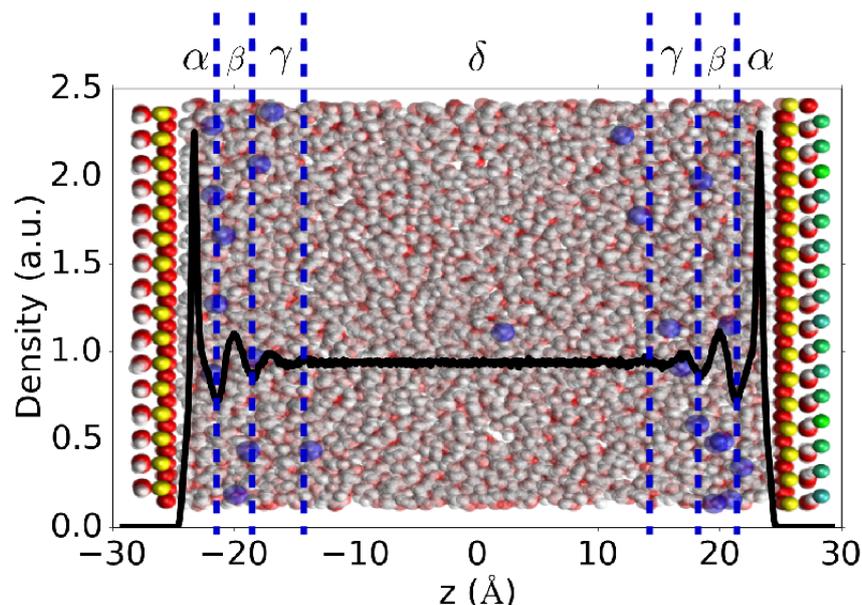


Figure 4.7 – Schéma du découpage en couches du fluide pour le calcul des coefficients de diffusion. Le découpage s'effectue en fonction des couches observées sur le profil de densité.

Nb feuillets	1	2		3	
Nb couches d'eau	–	1	2	1	2
Nom du système	A	B	C	D	E
D_{pore}	2.62 ± 0.02	2.735 ± 0.009	2.748 ± 0.008	2.730 ± 0.005	2.74 ± 0.01
D_{δ}	2.89 ± 0.02	3.00 ± 0.01	3.03 ± 0.01	3.03 ± 0.01	3.03 ± 0.02

Tableau 4.2 – Coefficients de diffusion en $10^{-9}m^2s^{-1}$ pour les différents systèmes simulés, en fonction du nombre de feuillets dans la boîte de simulation. Nous avons simulé des systèmes avec 1 et 2 couches d'eau dans l'espace interfoliaire. Les coefficients de diffusion sont calculés pour le pore entier (D_{pore}) et pour la couche δ (D_{δ}) (voir Figure 4.7).

La première constatation que l'on peut faire des résultats obtenus pour les différents systèmes est la différence entre le coefficient de diffusion obtenu pour le pore entier et pour la couche centrale δ . Le coefficient de diffusion dans la couche δ est plus grand que dans le pore entier systématiquement, peu importe la description choisie du système. On peut donc s'attendre à ce que la diffusion soit ralentie à la surface, en raison des charges (nous discuterons en détails des effets de surface sur les coefficients de diffusion dans le paragraphe 4.4.4).

Nous proposons ici une analyse des résultats^a en fonction des deux paramètres cités dans le paragraphe 4.2 :

- **Nombre de feuillets** : il est possible de comparer l'influence du nombre de feuillet sur le coefficient de diffusion de l'eau en comparant les systèmes A, B et D. Pour le système A, ne contenant qu'un seul feuillet, on constate que le coefficient de diffusion de l'eau vaut $2.62 \pm 0.02 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$, ce qui est plus petit que la valeur du coefficient de diffusion de l'eau dans une boîte d'eau bulk cubique de 40 Å de côté (pour rappel, $D_{large} = 2,98 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$), mais très proche de la valeur expérimentale du coefficient de diffusion ($D_{exp} = 2,5 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$). On constate par ailleurs qu'il y a une différence de l'ordre de 2 % dans le coefficient de diffusion lorsqu'on passe du système A au B et du A au D, soit lorsqu'on ajoute 1 feuillet ou 2 feuillets d'argile. Lorsque l'on ajoute des feuillets dans nos simulations, on augmente également la taille de boîte dans la direction z, ce qui pourrait expliquer cette différence de 2 %. Cependant, il n'y a pas de différence lorsque l'on passe du système B au système D, laissant penser que la diffusion dans le pore est affectée par la présence d'un deuxième feuillet (ou d'un troisième).
- **Etat d'hydratation interfoliaire** : pour comparer l'influence de l'état d'hydratation interfoliaire sur le coefficient de diffusion, nous nous intéressons maintenant aux systèmes B & C et D & E. On constate que pour les deux paires de systèmes, la différence du coefficient de diffusion est contenue dans l'erreur, donc on peut dire que les coefficients de diffusion sont similaires (par exemple pour B & C on a respectivement 2.735 ± 0.009 et $2.748 \pm 0.008 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$). On ne constate pas d'effet de l'état d'hydratation sur les coefficients de diffusion dans nos systèmes.

Finalement, les coefficients de diffusion pour les différentes représentations du système sont très similaires, de l'ordre de $2.7 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$ pour le pore entier et $3.0 \cdot 10^{-9} m^2 s^{-1}$ pour la couche centrale δ . Les petites variations que l'on peut observer peuvent être dues à la fois au nombre de feuillet, mais aussi à la variation de la taille de boîte dans la direction z (ces effets de taille finie sont discutés dans le Chapitre 6). Il est possible, à partir de ces résultats, d'avancer que le choix de n'utiliser qu'un seul feuillet dans les simulations suivantes n'impacte que très peu les résultats.

a. Les tendances étant les mêmes pour les coefficients de diffusion dans le pore ou dans la couche δ , nous ne discutons ici que des résultats obtenus dans le pore entier, D_{pore} .

4.4.4 | Eau dans les différentes argiles

4.4.4.1 | Sans sel

Nous avons ensuite choisi d'étudier les effets de la charge des feuillets sur la diffusion dans les nanopores d'argile. Pour ce faire, nous avons utilisé la même procédure d'équilibration que proposée précédemment. Nous avons ensuite choisi trois argiles différentes, dont la maille est identique en simulation ($5.18 \times 8.97 \text{ \AA}$), et dont la charge est répartie différemment. Ainsi, nous avons sélectionné la pyrophyllite, qui est une argile non chargée, la montmorillonite sodium, dont la charge est positionnée dans la couche octaédrique et la beidellite, dont la substitution est positionnée dans la couche tétraédrique. Nous avons représenté les systèmes avec un seul feuillet (un seul feuillet étant suffisant). Avec une substitution de 0.75 charge par maille, nous avons fabriqué une boîte de façon à avoir 24 contre-ions Na^+ (pour la beidellite et la montmorillonite). Nous avons aussi appliqué un thermostat par les bords^b, avec une constante de temps de 1 ps. Après la phase d'équilibration décrite précédemment, nous proposons une méthode pour calculer le coefficient de diffusion, tout en calculant l'erreur sur les simulations. Il s'agit de décorréler les trajectoires un maximum. Nous avons donc fait 4 simulations dont la graine pour les vitesses était différente, partant de la même configuration. Nous avons ainsi fait 2 ns d'équilibration à nouveau, puis 4 ns de production. Les coefficients de diffusions calculés et leur erreur sont la moyenne des résultats sur les 4 simulations.^c

Dans un premier temps, il est intéressant de comparer les profils de densité pour les différents solides 4.8. On peut remarquer une répartition différente des espèces à la surface du feuillet, en fonction de la nature de l'argile. Avec la beidellite et la montmorillonite, les deux argiles chargées, on constate un pic supplémentaire d'hydrogène, plus proche de la surface. Ce pic n'existe pas pour la pyrophyllite. Pour la répartition des contre-ions, on constate également une différence entre les deux argiles chargées. Le Na^+ se trouve plus proche de la surface dont la charge est en position tétraédrique que octaédrique. Avec la substitution en position tétraédrique, on constate également que les cations Na^+ s'organisent en deux couches et un épaulement, tandis que pour la substitution en position octaédrique, on ne constate qu'un seul pic, suivi d'un épaulement. En

b. Le thermostat par les bords choisi est discuté au Chapitre 3, il s'agit donc d'un thermostat de Nosé-Hoover appliqué dans les 3 directions de l'espace (xyz) uniquement sur le solide, avec la couche centrale des atomes du feuillet qui est maintenue fixe dans l'espace.

c. Nous avons effectué jusqu'à 16 simulations pour calculer l'erreur sur le coefficient de diffusion et avons déterminé que la différence cesse d'être significative après 4 simulations.

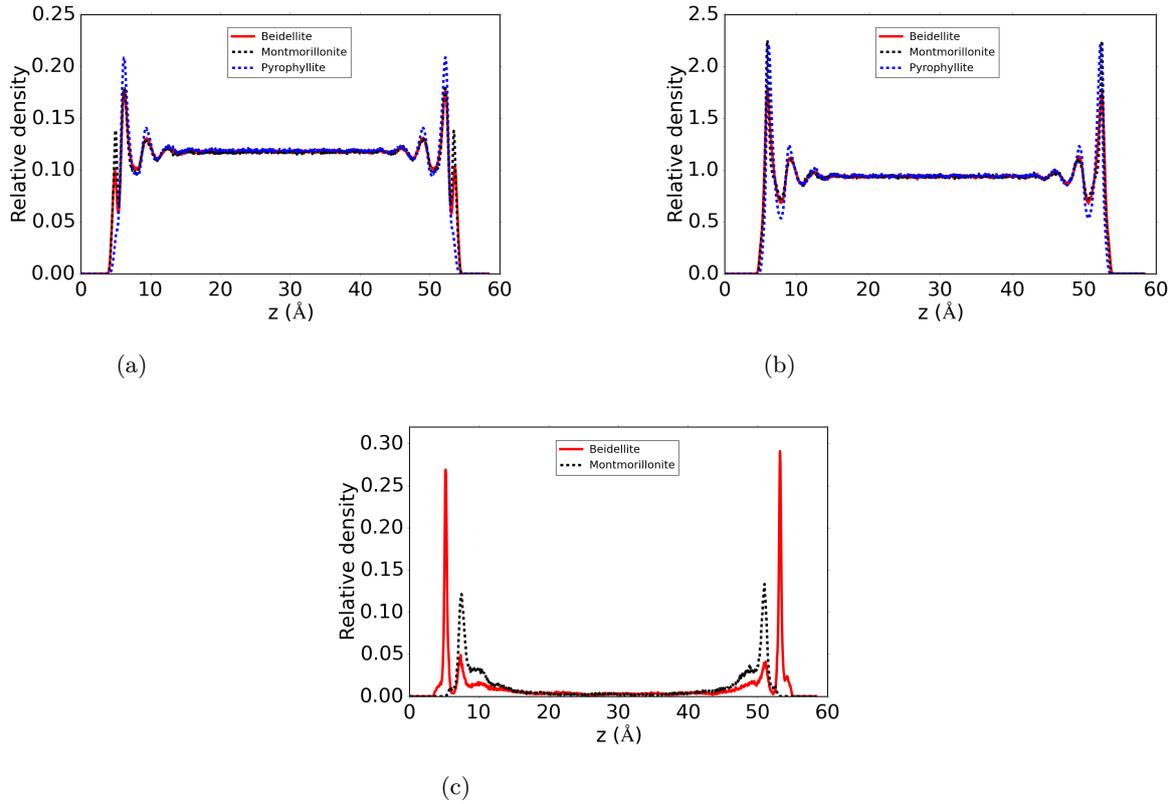


Figure 4.8 – Profils de densité des systèmes simulés, par nature d'espèce, avec différentes argiles. En (a) le H de l'eau, en (b) le O de l'eau et en (c) le Na^+ .

revanche, au milieu du pore la densité du fluide est la même pour toutes les argiles étudiées.

Argile	Pore entier	δ	γ	β	α
Pyrophyllite	2.71 ± 0.02	2.84 ± 0.02	2.45 ± 0.05	2.36 ± 0.02	2.00 ± 0.02
Beidellite	2.537 ± 0.009	2.84 ± 0.01	2.03 ± 0.05	1.56 ± 0.02	0.72 ± 0.01
Montmorillonite	2.62 ± 0.02	2.89 ± 0.02	1.98 ± 0.05	1.42 ± 0.02	1.52 ± 0.02

Tableau 4.3 – Coefficients de diffusion calculés dans le pore entier, puis par couches, pour trois argiles différentes : pyrophyllite, beidellite et montmorillonite. Les coefficients de diffusion sont exprimés en $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Grâce à ces profils de densité nous pouvons déterminer les couches pour calculer la diffusion par couche, en fonction de la largeur des pics. Tous les résultats obtenus pour les coefficients de diffusion sont contenus dans le tableau 4.3. La première colonne de résultats présente le

coefficient de diffusion pour tout le pore, sur une distance d'environ 50 Å, pour l'oxygène de l'eau. On constate un net ralentissement de la diffusion avec la charge du solide, par exemple on passe d'un coefficient de diffusion dans tout le pore pour la pyrophyllite $D_{pyro} = 2.80 \pm 0.0110^{-9}$ m² s⁻¹ à un coefficient de diffusion $D_{mont} = 2.58 \pm 0.01 10^{-9}$ m² s⁻¹ pour la montmorillonite. En revanche les différences entre la montmorillonite et la beidellite sont très faibles, de l'ordre de l'erreur dans le pore et dans les couches centrales. Dans le milieu du pore, les coefficients de diffusion calculés sont plus grand, car il y a un ralentissement de la diffusion à la surface de l'argile, en raison de la structure du fluide à l'interface avec le solide. La tendance observée dans le pore entier est comparable à ce qu'on observe dans le milieu du pore, avec une diminution du coefficient de diffusion dans les argiles chargées. En revanche, on constate que la localisation de la charge dans le solide change la diffusion de l'eau dans les couches proches de la surface. Avec une charge plus proche de la surface le coefficient de diffusion est plus petit dans la première couche d'hydratation de l'argile que pour une charge dans le milieu du feuillet $D_{\alpha Beid} = 0.75 \pm 0.01 10^{-9}$ m² s⁻¹ < $D_{\alpha Mont} = 1.36 \pm 0.01 10^{-9}$ m² s⁻¹. Le ralentissement de la diffusion avec la charge du feuillet a déjà été constaté expérimentalement et en simulation [69, 148].

4.4.4.2 | Avec Sel

Nous nous sommes ensuite penchés sur l'effet du sel sur la diffusion dans les nanopores. Nous avons reproduit exactement les mêmes simulations que présentées dans le paragraphe précédent, tout en ayant ajouté 1 M de sel dans le pore. La molarité dans nos systèmes a été choisie arbitrairement, afin de pouvoir comparer nos données aux données expérimentales, et d'avoir une statistique suffisamment grande pour calculer des propriétés. En conditions réelles de réservoir, la quantité de sel peut être très variable, suivant que l'on se trouve dans un aquifère salin ou dans une ancienne exploitation d'hydrocarbures. Nous avons choisi un sel simple NaCl, dont la nature du cation est la même que le cation compensateur de la charge du feuillet. On peut se pencher dans un premier temps sur les profils de densité, pour remarquer que la répartition est très similaire à la répartition des espèces dans le pore sans sel 4.9. Avec la beidellite et la montmorillonite, les deux argiles chargées, on constate un pic supplémentaire d'hydrogène, plus proche de la surface. Ce pic n'existe pas pour la pyrophyllite. Pour la répartition des contre-ions, on constate également une différence entre les deux argiles chargées. Par ailleurs, le profil de densité du Cl⁻ montre que l'espèce ne s'organise pas à la surface du solide, peu importe sa nature. Les anions sont répartis dans tout le pore. En ayant superposé les profils de densité de chaque espèce, en fonction de la présence de sel, on remarque effectivement que les profils sont

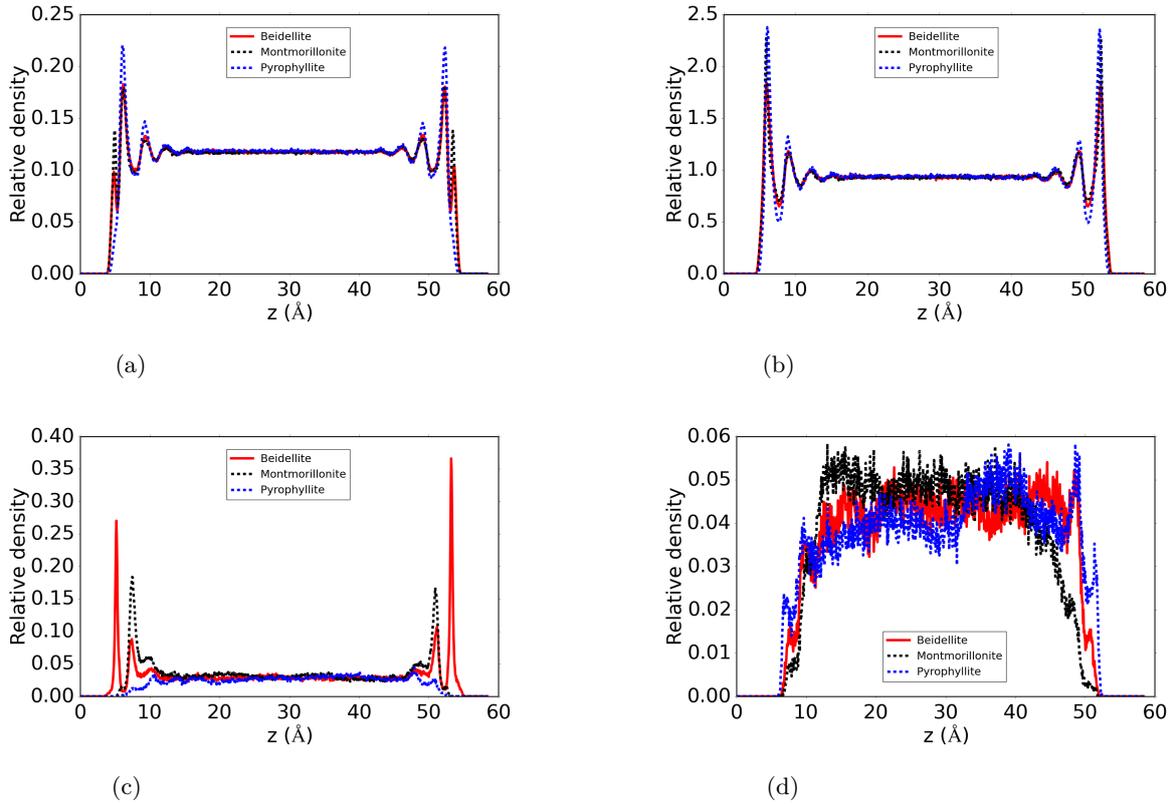


Figure 4.9 – Profils de densité des systèmes simulés, par nature d'espèce, avec différentes argiles. En (a) le H de l'eau, en (b) le O de l'eau, en (c) le Na^+ et en (d) le Cl^- .

très similaires. La présence de sel ne perturbe donc pas l'organisation du fluide et des cations à la surface. La structure en double couche des ions dans la boîte de simulation a déjà été observée en simulation [149], c'est ce que l'on appelle modèle de Stern.

Nous avons poursuivi cette étude par le calcul du coefficient de diffusion dans le pore. Nous reportons dans le tableau 4.4 les valeurs calculées selon la procédure évoquée au paragraphe 4.4.4.1, avec le calcul de l'erreur. On remarque tout d'abord que les valeurs obtenues pour le coefficient de diffusion de l'eau dans le pore entier sont inférieures aux valeurs obtenues pour un système sans sel. Le sel ralentit donc la diffusion du fluide, ce que nous attendions [149, 150]. On observe une diminution du coefficient de diffusion de l'ordre de 20% quelle que soit la nature du solide, dans le pore entier, comme dans la couche centrale. En fonction du sel utilisé, Ding *et al.* ont pu observer jusqu'à 32 % de diminution du coefficient de diffusion de l'eau. Par ailleurs, les observations faites précédemment sont toujours valables. Avec une argile non chargée, la diffusion de l'eau est plus rapide que dans les argiles chargées. En revanche, la position de la substitution dans le

feuillet n'affecte pas beaucoup la diffusion dans le milieu du pore. On peut noter également que la diffusion est plus rapide dans le milieu du pore que dans le pore entier, ce qui se confirme par un coefficient de diffusion très petit à la surface dans les premières couches.

Argile	Pore entier	δ	γ	β	α
Pyrophyllite	2.27 ± 0.03	2.37 ± 0.03	1.64 ± 0.03	1.82 ± 0.03	1.67 ± 0.01
Beidellite	2.06 ± 0.02	2.29 ± 0.02	1.47 ± 0.03	1.17 ± 0.01	0.68 ± 0.01
Montmorillonite	2.10 ± 0.01	2.28 ± 0.01	1.48 ± 0.02	1.13 ± 0.03	1.30 ± 0.02

Tableau 4.4 – Coefficients de diffusion calculés dans le pore entier, puis par couches, pour trois argiles différentes : pyrophyllite, beidellite et montmorillonite, avec une concentration en NaCl de 1 M. Les coefficients de diffusion sont exprimés en $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

4.5 | Écoulements

4.5.1 | Principe

Dans cette partie, on cherche à simuler un gradient de pression afin d'étudier les écoulements. Ainsi les simulations hors-équilibre reposent sur l'application d'une force qui pousse le fluide dans le pore. La définition et l'évaluation de la perméabilité du pore supposent que l'on se place dans le régime linéaire, c'est-à-dire que la réponse (autrement dit le profil de vitesse stationnaire) est proportionnelle à la perturbation F_x selon l'équation suivante :

$$\frac{v_x}{F_x} = \text{constante} \quad (4.2)$$

Cette constante est reliée à la perméabilité de la façon suivante :

$$K = \frac{2\eta S}{3} \frac{v_{max}}{F_x} \quad (4.3)$$

Il convient donc dans un premier temps de déterminer la gamme de force appliquée correspondant au régime linéaire.

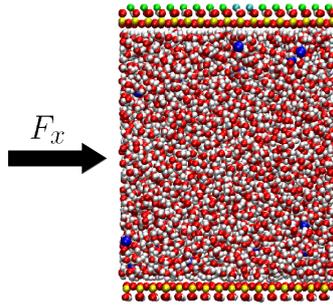


Figure 4.10 – Image d'un système avec 2 feuillets. Schématisation de la force appliquée sur le fluide contenu dans le pore.

4.5.2 | Réponse linéaire

Nous avons dans un premier temps évalué la gamme de force appliquée qui provoque une réponse linéaire du système. Ces simulations effectuées hors équilibre ont été réalisées sur un système contenant 1 feuillet d'argile, avec un pore de l'ordre de 50 Å. Pour estimer la force à appliquer sur le fluide, nous avons réalisé une première série de simulations dans lesquelles les murs sont "flexibles". Selon la nomenclature évoquée dans le chapitre 3, un système flexible est un système dont tous les atomes du feuillet bougent, ce qui nous permet alors de placer le thermostat (Nosé-Hoover) sur le solide. Ici le thermostat est couplé au solide dans la direction z uniquement^d. La force est appliquée sur chaque atome dans la direction x (voir Figure 4.10).

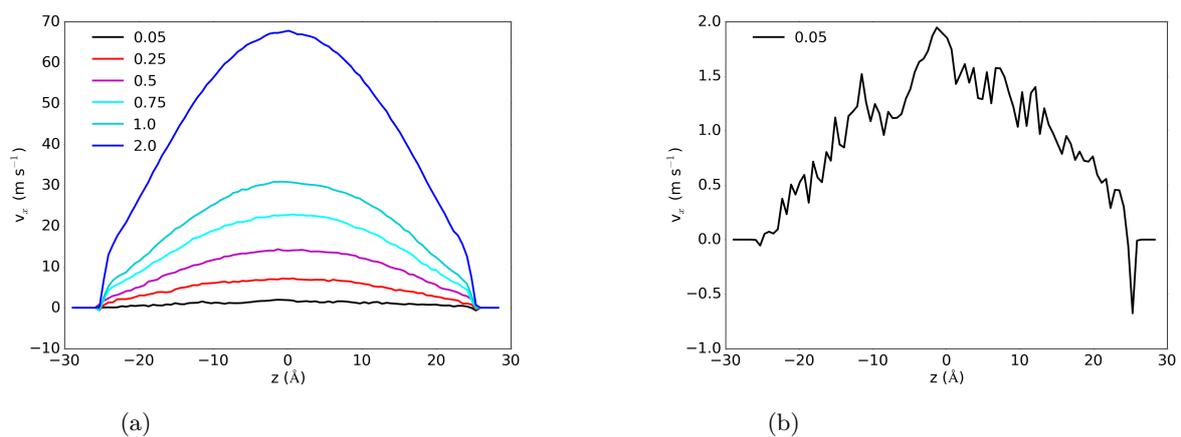


Figure 4.11 – Profil de vitesse moyenné sur 1 ns. En (a) les profils de vitesses pour différentes forces (en $\text{cal mol}^{-1} \text{Å}^{-1}$) et en (b) pour la plus petite force.

d. Les études réalisées dans le Chapitre 3 ont montré que l'application d'un thermostat dans la direction z des échanges d'énergie entre le fluide et le solide est une bonne méthode pour atteindre la température désirée dans le système.

Dans cette série de simulations, nous n'avons fait varier que la force appliquée au fluide, entre $0.05 \text{ cal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$ et $2.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. On obtient alors une série de profils de vitesse moyennés sur la 6 nanoseconde de trajectoire (après 11 ns d'équilibration). Comme on peut le constater sur la figure 4.11a, les profils sont tous paraboliques au centre du pore^e, excepté pour les très petites forces de l'ordre de $0.05 \text{ cal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Pour ces très petites forces (voir figure 4.11b), la moyenne de la vitesse est faible devant les fluctuations dues à l'agitation thermique. Le rapport signal/bruit est insuffisant dans ce cas. Il faut donc choisir des forces plus grandes. A partir des profils de vitesse obtenus, nous avons déterminé la vitesse maximale atteinte au centre du pore et tracé ainsi la réponse du système divisée par la force, en fonction de cette même force (voir Figure 4.12). Un régime linéaire est atteint lorsque l'on se place entre 0.25 et $1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Pour les calculs suivants, sauf mention contraire, nous avons retenu une force appliquée de $0.75 \text{ cal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

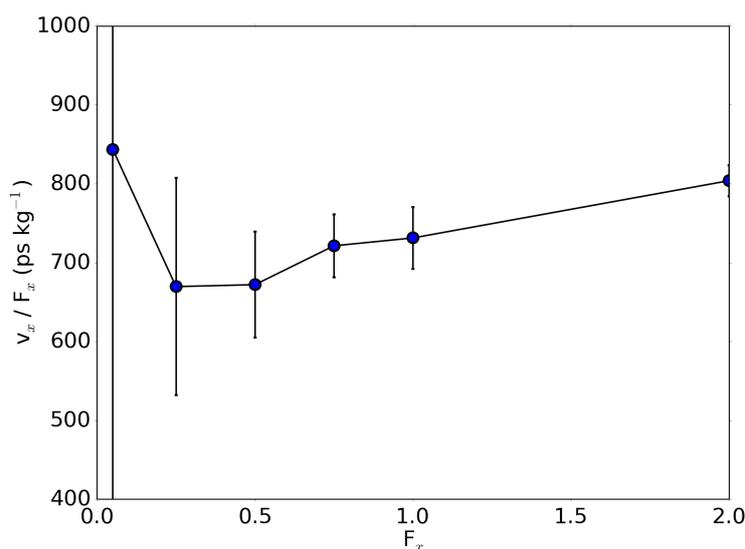


Figure 4.12 – Valeur de la vitesse maximum divisée par la force appliquée en fonction de cette même force externe appliquée sur le fluide (F_x en $\text{cal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$).

4.5.3 | Ecoulements dans les différentes argiles

Nous avons alors étudié la réponse du système à une force appliquée sur le fluide en fonction de la nature de la surface (voir Figure 4.13). Nous avons appliqué la même force sur les 3 fluides et enregistré le profil de vitesse toutes les 500 ps pendant 6 ns. Nous avons ensuite fait la moyenne

e. Nous reviendrons plus loin sur l'étude détaillée du profil de vitesse, en particulier près des parois.

du profil de vitesse, que nous présentons ici. D'après ces profils de vitesse, il est clair que le comportement du fluide sous une force appliquée est très différent suivant la nature de la surface. Dans la pyrophyllite, surface non chargée, le fluide glisse bien plus que dans les deux autres argiles, avec une vitesse maximale de l'ordre de 35 m/s pour une force de $0.75 \text{ cal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$. Plus la substitution est proche de la surface du feuillet, moins le fluide glisse.

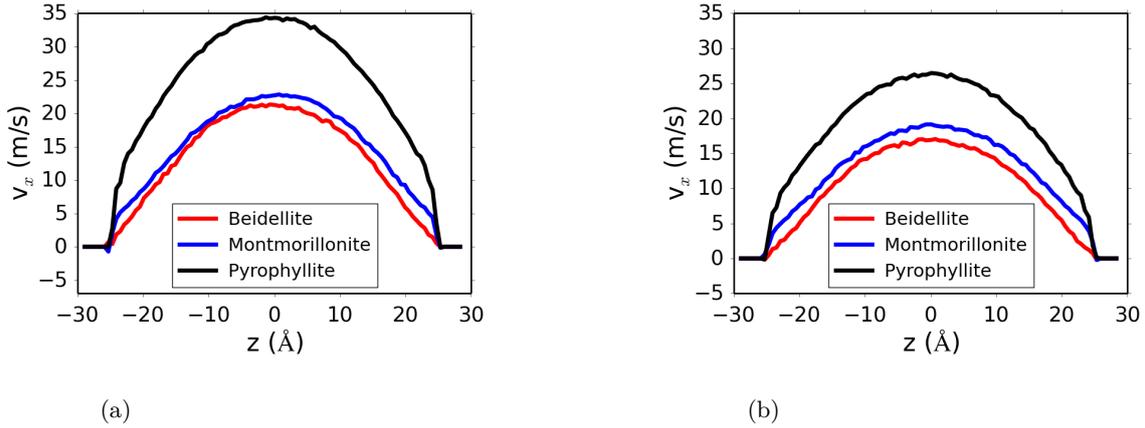


Figure 4.13 – Valeur de la vitesse maximale en fonction de la force appliquée sur le fluide (F_x) pour les trois argiles considérées. En (a) les profils de vitesse pour une concentration en sel de 0M et en (b) pour une concentration en sel de 1M.

4.5.3.1 | Viscosité dynamique

Grâce à ces profils de vitesse, nous sommes en mesure de calculer la viscosité dynamique du fluide, en utilisant un ajustement parabolique au centre du profil, comme on peut le voir sur la Figure 4.14 pour la montmorillonite. Les résultats obtenus pour ces trois systèmes sont contenus dans le Tableau 4.5. On peut constater pour les systèmes sans sels que la viscosité varie selon la nature de la surface et la position de la substitution.

Sel	Pyrophyllite	Montmorillonite	Beidellite
0 M	0.62 ± 0.02	0.70 ± 0.02	0.74 ± 0.02
1 M	0.83 ± 0.02	0.91 ± 0.02	0.91 ± 0.02

Tableau 4.5 – Viscosités dynamiques du fluide en cP, en fonction des différentes argiles étudiées et de la concentration en sel. La valeur de l'erreur estimée sur le calcul de la viscosité est sous estimée. L'erreur a été calculée en coupant la simulation en deux, et en tenant compte de l'erreur sur l'ajustement parabolique.

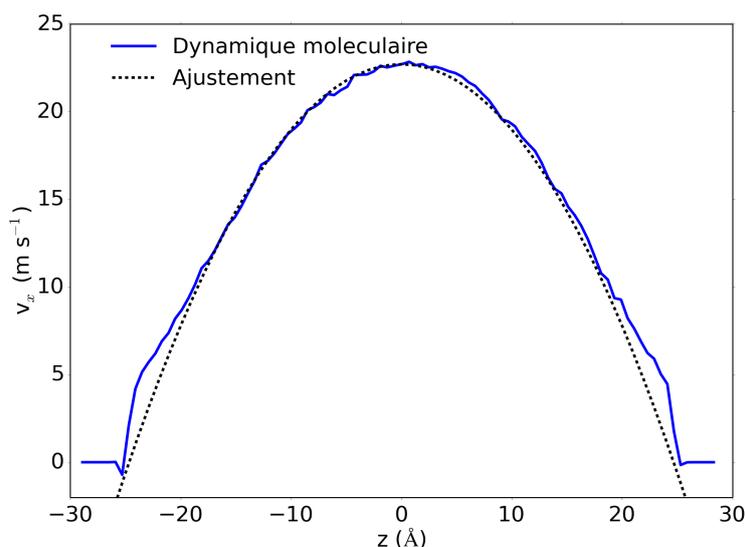


Figure 4.14 – Schéma des ajustements paraboliques effectués au centre des pores dans une région de $z = -10$ à $z = 10$, pour une force $F_x = 0.75 \text{ cal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-1}$.

En effet, pour un solide non chargé la viscosité est plus petite que pour un système contenant une argile chargée. Les viscosités calculées pour l'eau dans la montmorillonite et la beidellite sont proches, il est difficile ici de conclure sur l'effet de la position de la charge dans le feuillet sur la viscosité. Ces tendances observées sont identiques avec et sans sel. Par ailleurs, le sel provoque une augmentation de la viscosité, ce qui était attendu [151]. La valeur de la viscosité dynamique calculée précédemment, selon la méthode de Green-Kubo, dans des conditions de densité et de température similaires vaut $0.67 \pm 0.02 \text{ cP}$, ce qui est proche de la valeur que nous avons obtenu.

4.5.3.2 | Longueur de glissement

Les profils de vitesse nous permettent également de calculer la longueur de glissement b (voir Figure 4.15), en utilisant la définition de la surface de Gibbs 2.4.3.3. Nous nous sommes intéressés à l'effet du sel et de la position de la charge dans le solide sur le glissement. Il faut donc dans un premier temps déterminer la surface de Gibbs en intégrant le profil de densité. Il est ensuite possible de déterminer la longueur de glissement en calculant le point de contact entre la droite obtenue à partir du bord de l'écoulement et l'axe des abscisses. Les résultats obtenus sont consignés dans le tableau 4.6.

Les longueurs de glissement varient en fonction de la nature de la surface. On peut voir tout

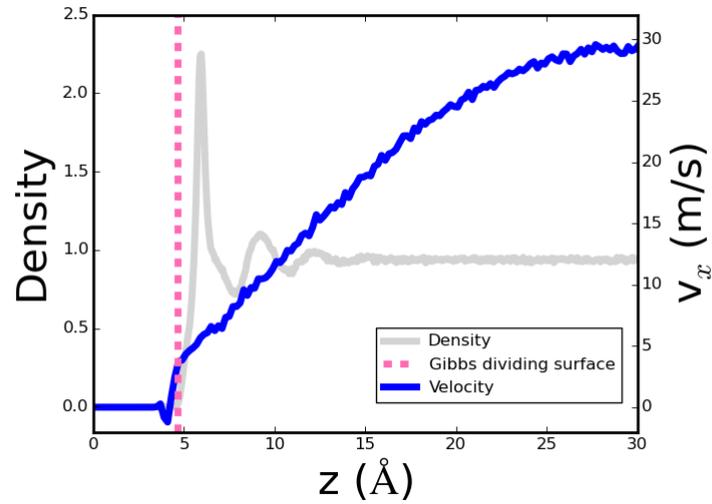


Figure 4.15 – Profil de vitesse calculé pour l'eau dans la montmorillonite (sans sel). Nous avons matérialisé ici la longueur de glissement ainsi que la surface de Gibbs. Le profil en gris est le profil de densité du fluide.

Sel	Pyrophyllite	Montmorillonite	Beidellite
0 M	4.3	3.1	0.5
1 M	5.7	3.3	0.6

Tableau 4.6 – Longueurs de glissement du fluide en Å, en fonction des différentes argiles étudiées et de la concentration en sel.

d'abord que pour une surface non chargée, la pyrophyllite, la longueur de glissement est très grande en comparaison des surfaces chargées, en particulier de la beidellite, pour laquelle la longueur de glissement est inférieure à 1 Å. Plus la charge est proche de la surface, moins le fluide glisse, retenu par des interactions électrostatiques fortes. Cette tendance est identique avec ou sans sel. De plus, l'ajout de sel augmente le glissement à la surface. La solvation des ions dans le système provoque un amoindrissement des interactions entre le fluide et le solide, ce qui explique que le fluide glisse plus.

4.6 | Conclusions

Les simulations de dynamique moléculaire que nous avons présentées dans ce chapitre permettent de conclure que la description du système importe, en particulier la largeur du pore. En revanche, le nombre de feuillets ou l'état d'hydratation interfoliaire n'a pas montré de différences significatives sur les propriétés calculées (coefficient de diffusion et profils de densité). Nous avons pu dans ce chapitre utiliser un thermostat par les bords, puisqu'il a été montré au chapitre précédent que ce thermostat s'applique parfaitement sur des simulations hors équilibre. Cependant, il est important de rester précautionneux sur son usage car la diffusion et les profils de vitesse peuvent changer en fonction du thermostat appliqué.

Nous avons pu constater que le sel a un effet considérable sur le transport dans les systèmes confinés lorsque l'on passe d'une concentration nulle à 1 M. A cette concentration, le coefficient de diffusion du fluide confiné est 20 % inférieur à celui en l'absence de sel. On constate que la charge du feuillet a également une forte influence sur la diffusion. Dans les argiles non chargées, le coefficient de diffusion est bien plus grand que dans les argiles chargées. Nous avons montré que plus la substitution est proche de la surface, plus la diffusion est ralentie, que le système contienne du sel ou pas.

En étudiant les écoulements dans les différentes argiles, nous avons également pu constater que la viscosité est affectée par la charge du solide. Pour la pyrophyllite, argile non chargée, la viscosité est plus faible que pour la montmorillonite ou la beidellite. La différence de viscosité entre les deux argiles chargées est faible. La présence du sel ne change rien aux tendances observées, mais augmente la viscosité du fluide. Ces conclusions sont en accord avec les observations effectuées sur la longueur de glissement. Nous avons vu que plus la charge est proche de la surface, plus le fluide est retenu à la surface, à cause de plus grandes interactions électrostatiques. Dans le système non chargé, l'eau glisse beaucoup à la surface de l'argile.

Écoulements diphasiques dans des nanopores d'argile

Sommaire

5.1	Introduction	102
5.2	Systèmes étudiés	102
5.3	Profils de densité	103
5.3.1	Eau - CO ₂	104
5.3.2	Eau - Méthane	104
5.4	Écoulements	105
5.4.1	Principe	105
5.4.2	Température des systèmes	106
5.4.3	Réponse linéaire	106
5.4.4	Résolution de Stokes dans un système diphasique	108
5.4.5	Écoulement du film d'eau	109
5.4.6	Modèle effectif à une phase	110
5.5	Conclusions	111

5.1 | Introduction

Les études sur les mélanges de fluides confinés dans les pores de taille nanoscopiques sont de plus en plus nombreuses, présentant des applications à la fois dans le domaine de l'extraction d'hydrocarbures non conventionnels, mais aussi dans le domaine de la microfluidique, les processus de séparation industriels ou encore les mélanges de polymères. Les diagrammes de phase pour des mélanges adsorbés diffèrent beaucoup, comme les propriétés de transport, des phases *bulk*, c'est pourquoi il peut être nécessaire d'étudier chaque cas précisément lorsque l'on veut se placer en conditions de réservoir par exemple [152, 153]. Le remplissage du pore par les deux phases, mouillante et non mouillante, est déterminé à la fois par la taille du pore, mais aussi par ses propriétés d'adsorption et sa forme [154, 155]. Nous avons décidé de nous placer dans des conditions de réservoir, calculées par Botan *et al.* pour un système contenant de l'eau et du dioxyde de carbone [142]. A des fins de comparaison, nous nous sommes également penchés sur les propriétés d'un second fluide, dans les mêmes conditions : le méthane.

Nous allons ainsi présenter les systèmes étudiés et la répartition des différentes espèces dans le pore, avant de passer aux écoulements obtenus à partir de simulations hors-équilibre. Nous nous intéressons ici aux limites de des équations de Navier-Stokes dans le cas d'un système diphasique.

5.2 | Systèmes étudiés

Le choix des systèmes étudiés dans ce chapitre repose sur une étude proposée par Botan *et al.*, qui a simulé un système diphasique contenant eau et dioxyde de carbone par méthode Monte-Carlo dans la montmorillonite [142]. Nous avons ainsi choisi des conditions qui correspondent à un système diphasique, avec du dioxyde de carbone supercritique dont la masse volumique vaut $\rho_{CO_2} = 0.301 \text{ g cm}^{-3}$, et une phase riche en eau. Cela correspond à une température de 348 K et une pression de 125 bar. Les boîtes de simulations sont de tailles identiques aux simulations présentées dans le chapitre précédent, soit un feuillet de 8 x 4 mailles de type montmorillonite dont la charge est compensée par 24 cations sodium. La taille moyenne d'un pore selon l'axe z est de l'ordre de 50 Å, ce qui correspond à environ 430 molécules d'eau (soit trois couches d'eau sur chaque surface) et 245 molécules de CO₂ (voir Figure 5.1a). A des fins de comparaison, et dans le cadre de la récupération d'hydrocarbures, nous avons également fait des simulations

sur des systèmes contenant de l'eau et du méthane (voir Figure 5.1b). Les boîtes de simulation sont identiques, avec 24 cations, environ 430 molécules d'eau et 245 molécules de méthane, la densité est dans ce cas $\rho_{CH_4} = 0.14 \text{ g cm}^{-3}$. Le modèle de CO_2 choisi est un modèle explicite rigide (voir paragraphe 2.2.1), tandis que le modèle de méthane choisi est un modèle atomes-unis, c'est-à-dire que le méthane est représenté par une seule sphère de charge nulle.

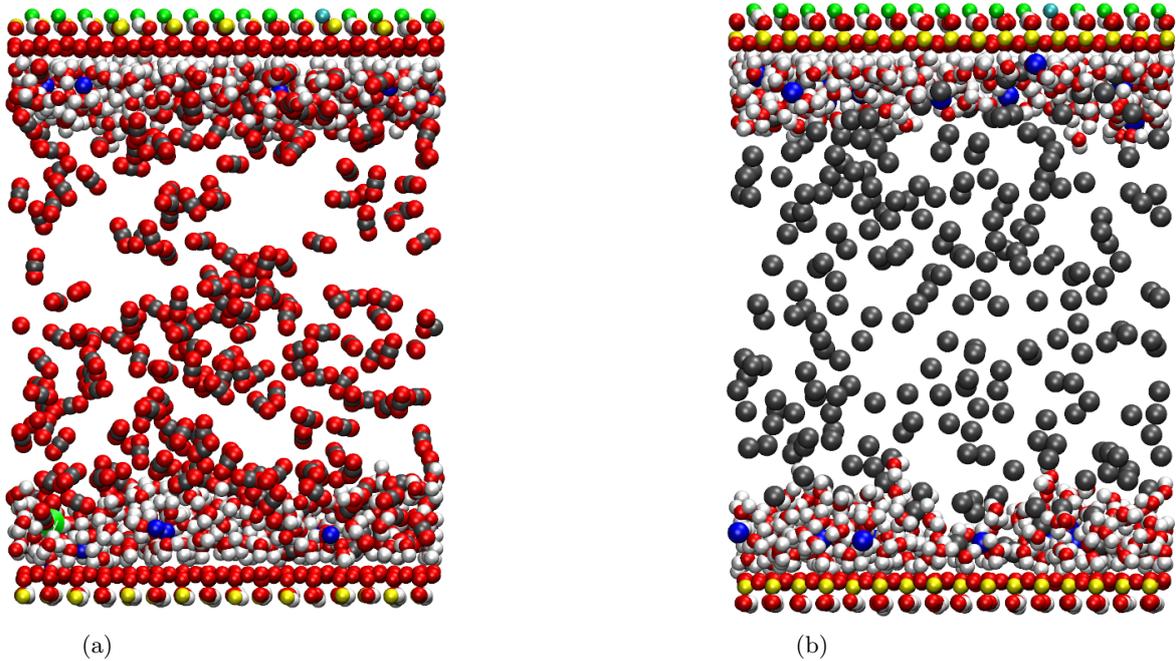


Figure 5.1 – Image des boîtes de simulation pour les systèmes diphasiques avec en (a) de l'eau et du CO_2 et en (b) de l'eau et du méthane.

Les simulations réalisées ci-après ont toutes été faites avec un thermostat de Nosé-Hoover sur le solide (thermostat par les bords), dont la couche centrale d'atomes a été fixée (feuillelet *semi-rigide*). Nous avons suivi pour ces simulations à l'équilibre la procédure proposée dans le paragraphe 4.3.3.

5.3 | Profils de densité

Nous avons tracé les profils de densité de chaque système moyennés sur les 4 nanosecondes de production. Les profils de densité nous permettent de voir la répartition des différentes espèces dans le système, en fonction des fluides considérés.

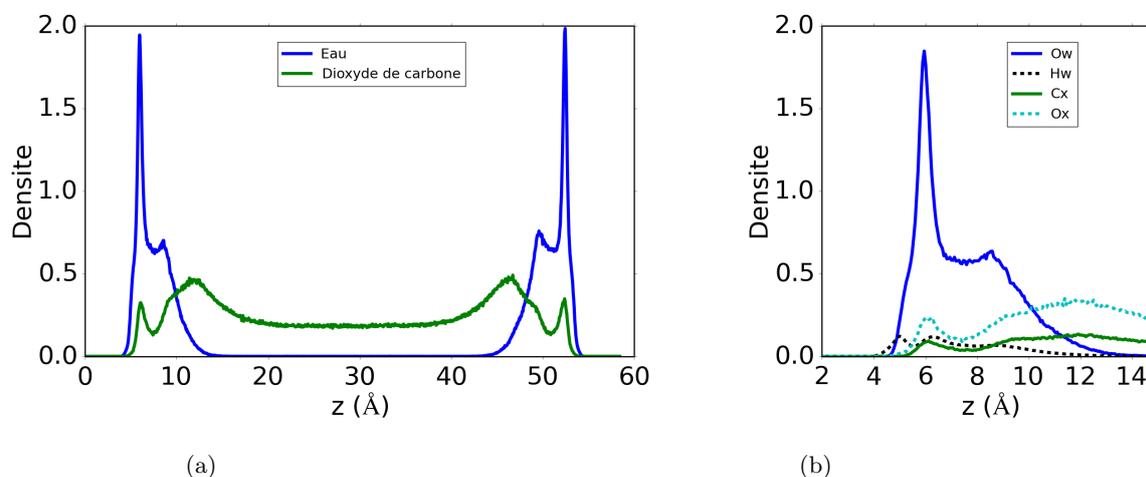
5.3.1 | Eau - CO₂

Figure 5.2 – Profils de densité des espèces dans le pore de montmorillonite. En (a) profils de densité de l'eau en bleu et du CO₂ en vert. En (b), zoom des profils de densité, par atome, à la surface de l'argile, avec en bleu l'oxygène de l'eau (Ow), en noir pointillés l'hydrogène de l'eau (Hw), en vert le carbone du CO₂ (Cx) et en bleu clair l'oxygène du CO₂ (Ox).

Nous nous sommes tout d'abord penchés sur les profils de densité de l'eau et du dioxyde de carbone dans l'argile (voir Figure 5.2). En comparant la répartition de l'eau et du CO₂ (Figure 5.2a), on peut remarquer que l'eau est située en couches à la surface du feuillet, tandis que le dioxyde de carbone est réparti dans tout le pore. On peut également constater qu'une partie du CO₂ se mélange à l'eau dans la couche d'hydratation du feuillet, en une seule couche solvatée par l'eau. On constate un deuxième pic de CO₂, juste après le pic d'hydratation du feuillet, ce qui signifie qu'il y a un excès de dioxyde de carbone à l'interface liquide-liquide. En regardant la répartition des espèces par atomes à la surface du solide (Figure 5.2b), on constate que les atomes les plus proches du feuillet sont les hydrogènes de l'eau (comme pour le cas monophasique), orientés vers les oxygènes des feuillets. Le second pic est composé des oxygènes de l'eau, du CO₂ et le carbone. La distribution des espèces est similaire à la distribution observée par Botan *et al.* [142].

5.3.2 | Eau - Méthane

En comparant la répartition de l'eau et du CH₄ (Figure 5.3a), on peut remarquer que l'eau est située en couches uniquement à la surface du feuillet, tandis que le méthane est réparti dans tout le pore, comme pour le système précédent. On a bien une répartition diphasique des espèces. On peut également constater qu'une partie du CH₄ se mélange à l'eau dans la couche d'hydratation

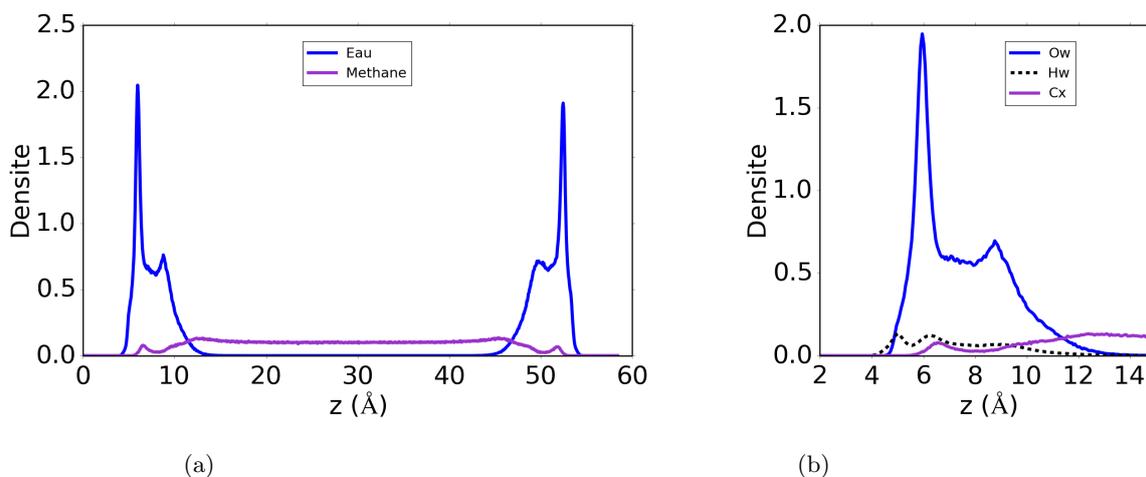


Figure 5.3 – Profils de densité des espèces dans le pore de montmorillonite. En (a) profils de densité de l'eau en bleu et du CH_4 en violet. En (b), zoom des profils de densité, par atome, à la surface de l'argile, avec en bleu l'oxygène de l'eau (Ow), en noir pointillés l'hydrogène de l'eau (Hw), en violet le méthane (Cx).

du feuillet, en une seule couche solvatée par l'eau. En revanche, contrairement au dioxyde de carbone, on ne constate pas de deuxième couche à l'interface avec l'eau, après cette première couche : le méthane est réparti uniformément dans le pore. Ceci peut s'expliquer par la forme sphérique et la charge neutre de la molécule, qui conduisent à une solvatation différente du CO_2 et à l'absence de film adsorbé à la surface de l'eau. En regardant la répartition des espèces par atomes à la surface du solide, on constate que les atomes les plus proches du feuillet sont les hydrogènes de l'eau (comme pour le cas monophasique et le cas eau - CO_2), orientés vers les oxygènes des feuillets. Le second pic est composé des oxygènes de l'eau. Le méthane est quant à lui réparti uniformément.

5.4 | Écoulements

5.4.1 | Principe

Comme présenté précédemment, on cherche à simuler un gradient de pression afin d'étudier les écoulements. Ainsi les simulations hors équilibre reposent sur l'application d'une force qui pousse le fluide dans le pore. Cela suppose que l'on se place dans le régime linéaire, c'est-à-dire que la réponse (autrement dit le profil de vitesse) est proportionnelle à la perturbation F_x selon l'équation 4.2 présentée dans le Chapitre 4. Dans le cas des systèmes diphasiques, nous appliquons

une force identique sur tous les atomes du fluide, à la fois l'eau et la deuxième phase.

5.4.2 | Température des systèmes

Nous avons réalisé toutes les simulations qui suivent à une température de 348 K, afin de respecter les conditions de réservoir mentionnées par Botan *et al.* [142]. Nous avons dans un premier temps vérifié que la répartition de la température dans le pore est bien uniforme, dans ces systèmes diphasiques. Les profils de température dans le pore en fonction de chaque espèce, illustrés sur la Figure 5.4 montrent que que l'on a atteint 348 K dans tout le pore, ce qui signifie que les échange d'énergie entre le solide et l'eau, puis entre l'eau et la deuxième phase sont suffisants pour thermostatier tout le système. Ceci confirme la pertinence du thermostat par les bords dans ce cas.

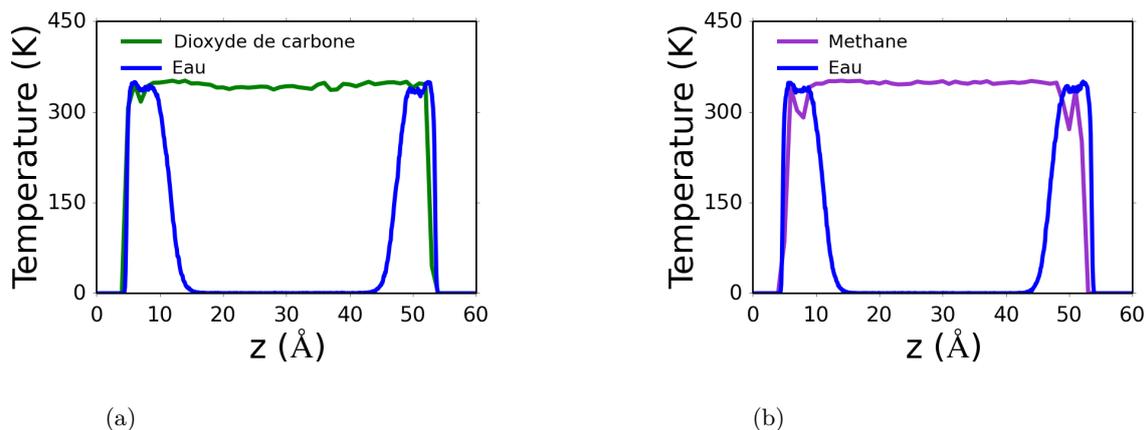


Figure 5.4 – Profils de température dans le pore. En a les profils de température de l'eau en bleu et du CO_2 en vert. En b, les profils de température de l'eau en bleu et du CH_4 en violet.

5.4.3 | Réponse linéaire

Nous avons dans un premier temps évalué la gamme de force appliquée qui provoque une réponse linéaire du système. Ces simulations effectuées hors équilibre ont été réalisées sur un système contenant 1 feuillet d'argile. Pour estimer la force à appliquer sur le fluide, nous avons réalisé une série de simulations dans lesquelles les murs sont flexibles, avec un thermostat de Nosé-Hoover sur les murs, sur des systèmes identiques à ceux présentés dans le paragraphe 5.2.

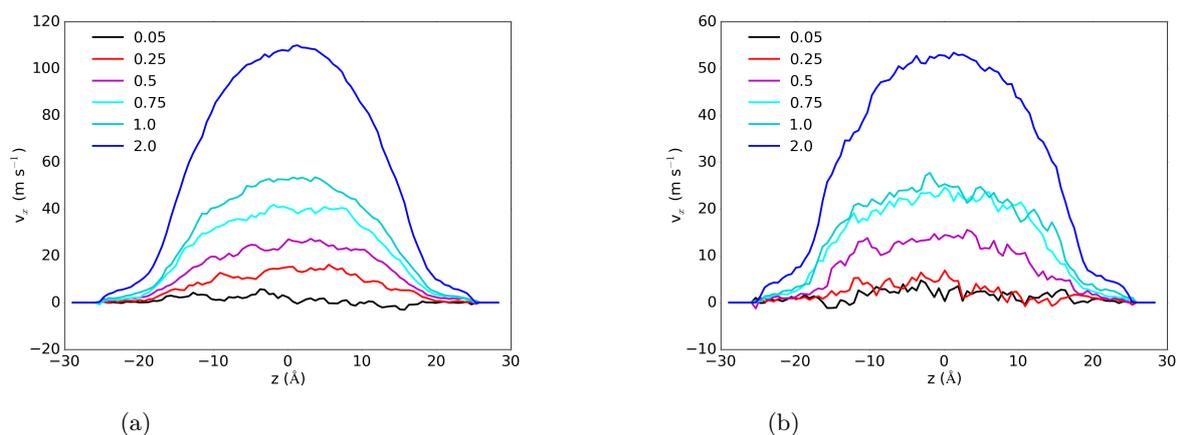


Figure 5.5 – Profil de vitesse moyenné sur 1 ns. En (a) les profils de vitesses pour différentes forces dans le système contenant du CO_2 et en (b) pour le système contenant du CH_4 .

Dans cette série de simulations, nous n'avons fait varier que la force appliquée au fluide, entre $0.05 \text{ cal mol}^{-1} \text{Å}^{-1}$ et $2.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{Å}^{-1}$. On obtient alors une série de profils de vitesse moyennés sur 6 nanosecondes de trajectoire (après 11 nanosecondes d'équilibration pour atteindre l'état stationnaire). Comme on peut le constater sur la figure 5.5, les profils sont tous paraboliques au centre du pore, excepté pour les très petites forces. Pour ces dernières, la moyenne de la vitesse est faible devant les fluctuations dues à l'agitation thermique. Le rapport signal/bruit est insuffisant dans ce cas. Il faut donc choisir des forces plus grandes que $0.05 \text{ cal mol}^{-1} \text{Å}^{-1}$. La vitesse maximale atteinte pour le système contenant du dioxyde de carbone est approximativement deux fois plus grande que celle du méthane, en raison de sa masse. Le bruit sur les profils de vitesse obtenus pour le méthane est plus grand que pour le dioxyde de carbone. L'état stationnaire a été atteint, cependant le nombre de molécule est peu élevé dans nos système, ce qui explique le bruit sur les profils. Il faudrait prolonger les simulations (qui sont déjà conséquentes puisque 17 nanosecondes de simulation pour la simulation hors équilibre, enchaînant les 5 ns d'équilibration à l'équilibre) pour augmenter la statistique.

A partir des profils de vitesse obtenus, nous avons déterminé la vitesse maximale atteinte au centre du pore et tracé ainsi la réponse du système, divisée par la force appliquée, en fonction de cette même force (voir Figure 5.6). L'erreur calculée pour chaque point, à partir de la dispersion des valeurs autour de la valeur maximale de la vitesse est bien plus grande pour les petites forces en raison du bruit. Un régime linéaire est atteint lorsque l'on se place entre 0.25 et $1.0 \text{ cal mol}^{-1} \text{Å}^{-1}$, tant avec le dioxyde de carbone qu'avec le méthane. Pour les cal-

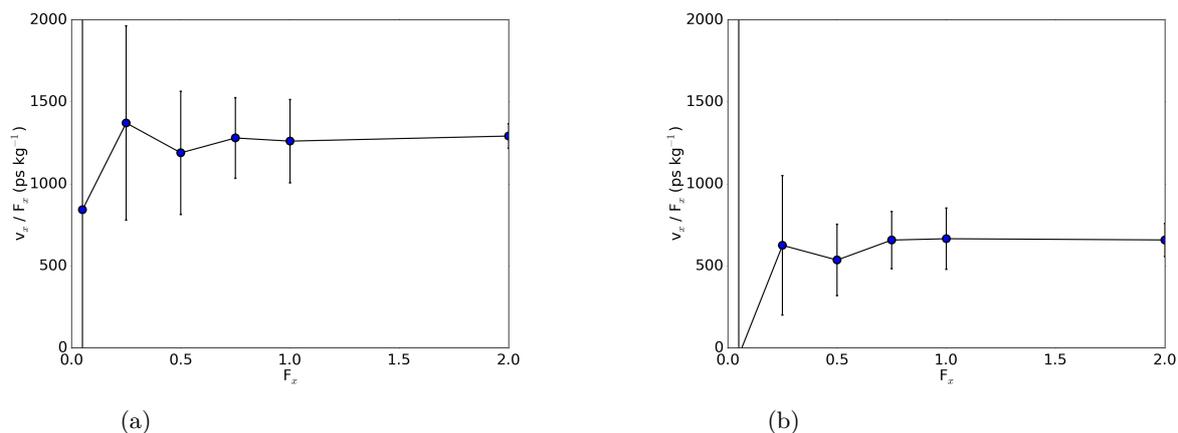


Figure 5.6 – Valeur de la vitesse maximum divisée par la force appliquée en fonction de la force externe appliquée au fluide pour le dioxyde de carbone en (a) et le méthane en (b). Les régions linéaires pour chacun des systèmes correspondent aux plateaux. On retiendra une force appliquée de $0.75 \text{ cal mol}^{-1} \text{Å}^{-1}$ dans les deux cas.

culs suivants, sauf mention contraire, nous avons retenu une force appliquée de $0.75 \text{ cal mol}^{-1} \text{Å}^{-1}$.

5.4.4 | Résolution de Stokes dans un système diphasique

Les calculs que nous avons effectués jusqu'à maintenant ont été possible car les deux phases sont non miscibles, et que l'eau, peu abondante, forme un film collant à la surface. Dans ces conditions, il y a bien deux phases distinctes, et l'écoulement au centre du pore est parabolique. Nous reportons dans le schéma 5.7 un écoulement de Poiseuille dans un fluide diphasique, que nous nous proposons ici de résoudre analytiquement, l'idée étant de comparer le résultat analytique à la forme de nos écoulements simulés.

Dans les deux phases présentées, il est possible de déterminer l'équation des paraboles comme étant :

$$v_1(z) = \frac{1}{2}a_1z^2 + c_1 \quad \text{et} \quad v_2(z) = \frac{1}{2}a_2z^2 + c_2 \quad (5.1)$$

On peut alors déterminer les paramètres des équations a_1 , a_2 , c_1 et c_2 comme étant :

$$a_1 = -\frac{\rho_1}{\eta_1}F_x \quad \text{et} \quad a_2 = -\frac{\rho_2}{\eta_2}F_x \quad (5.2)$$

$$c_1 = -\frac{\rho_1 F_x H^2}{8\eta_1} \quad \text{et} \quad c_2 = \frac{-\rho_1 F_x (L^2 - H^2)}{8\eta_1} + \frac{\rho_2 F_x L^2}{8\eta_2} \quad (5.3)$$

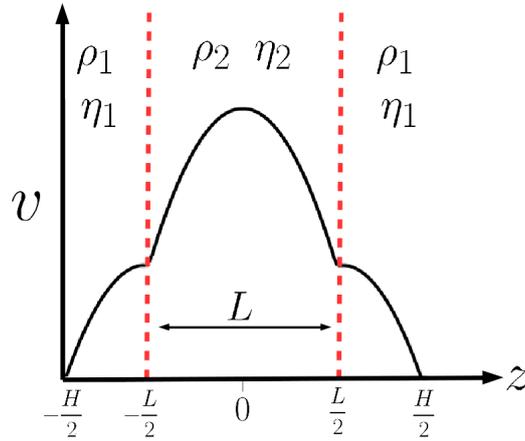


Figure 5.7 – Représentation schématique d'un écoulement diphasique dans un pore.

Dans nos systèmes, nous connaissons tous les paramètres descriptifs des milieux (ρ et η), il est donc possible d'estimer a_1 , a_2 , c_1 et c_2 . Nous avons tenté de résoudre Stokes pour nos systèmes, cependant les valeurs estimées pour les paramètres des deux paraboles ne reproduisent pas l'écoulement que l'on peut observer. Les systèmes que nous avons choisi de simuler ici ne contiennent que très peu d'eau à la surface du solide. On constate par ailleurs que l'eau n'est pas entraînée à la surface, elle forme un film collant. C'est pourquoi utiliser Stokes pour deux phases ici n'est pas la meilleure façon de décrire le système.

5.4.5 | Écoulement du film d'eau

Il est possible dans un premier temps de comparer l'écoulement de l'eau dans un système monophasique et dans un système diphasique (avec la même argile). Nous présentons tout d'abord les profils de densité de l'eau dans le système contenant une seule phase et dans le système diphasique (nous avons choisi ici le méthane, mais les résultats sont similaires avec le dioxyde de carbone), sur la Figure 5.8a. On constate que les profils de densité à la surface sont identiques, ce qui signifie que l'eau se positionne de la même façon dans les deux systèmes. Cependant, dans le cas du système diphasique, il y a moins d'eau à la surface, seulement 3 couches, ce qui explique que le deuxième pic soit plus petit que dans le cas monophasique.

On peut également comparer les écoulements, à proximité de la surface (voir Figure 5.8b). On constate que dans le cas d'un système ne contenant que de l'eau, comme on l'a vu au paragraphe 4.5.3.2, il y a du glissement à la surface. Or malgré un profil de densité similaire en première couche, dans le cas diphasique l'eau se comporte comme un film collant à la surface.

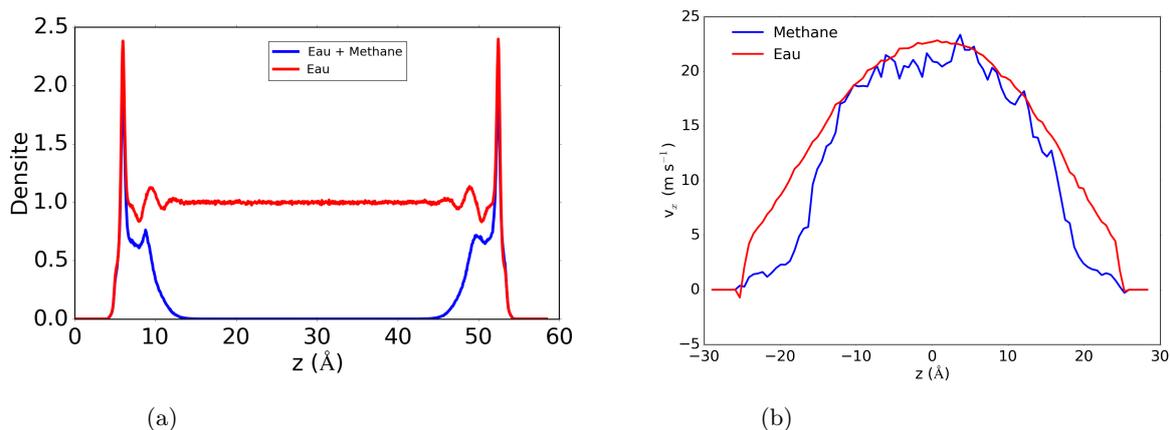


Figure 5.8 – En (a) profils de densité de l’eau dans les systèmes monophasique (en rouge) et diphasique (en bleu). En (b) profil de vitesse du fluide dans les systèmes monophasique (en rouge) et diphasique (en bleu).

Il convient de noter que les deux simulations que nous présentons ici sont à des températures différentes. Il serait donc intéressant de réaliser une simulation d’eau confinée dans les mêmes conditions de température pour découpler l’effet de la composition et celui de la température.

5.4.6 | Modèle effectif à une phase

Cependant, grâce à ces profils de vitesse, nous avons dans un premier temps été en mesure de calculer la viscosité dynamique de la deuxième phase en procédant comme dans le paragraphe 4.5.3.1. Nous avons calculé la viscosité en utilisant un ajustement parabolique dans le centre du pore, sur une fenêtre de 20 Å (voir Figure 5.9). Nous avons fait cette estimation car dans le centre du pore, l’écoulement est parabolique, et grâce aux profils de densité, on constate que la seule espèce présente est bien la deuxième phase (CO_2 ou CH_4). On trouve une viscosité de 0.023 cP pour le dioxyde de carbone et pour le méthane elle vaut 0.008 cP. La viscosité estimée à partir de simulations non confinées à l’équilibre (méthode d’autocorrelation) vaut 0.024 cP pour le CO_2 *bulk* [142], ce qui est très proche de la valeur que nous avons pu calculer. De plus, la viscosité du méthane à une température de 300 K est de 0.011 cP [156], encore une fois proche de la valeur estimée ici.

Il est alors possible de calculer, au lieu d’une longueur de glissement, une longueur de stagnation, qui est définie lorsque l’une des phases est stagnante à la surface, ou collante. Nous avons donc déterminé la longueur de stagnation d comme étant la longueur de la couche immobilisée à la surface, comme on peut le voir sur la Figure 5.10, comme étant la différence entre la surface de Gibbs et la position de la parabole. Nous avons ainsi calculé une longueur

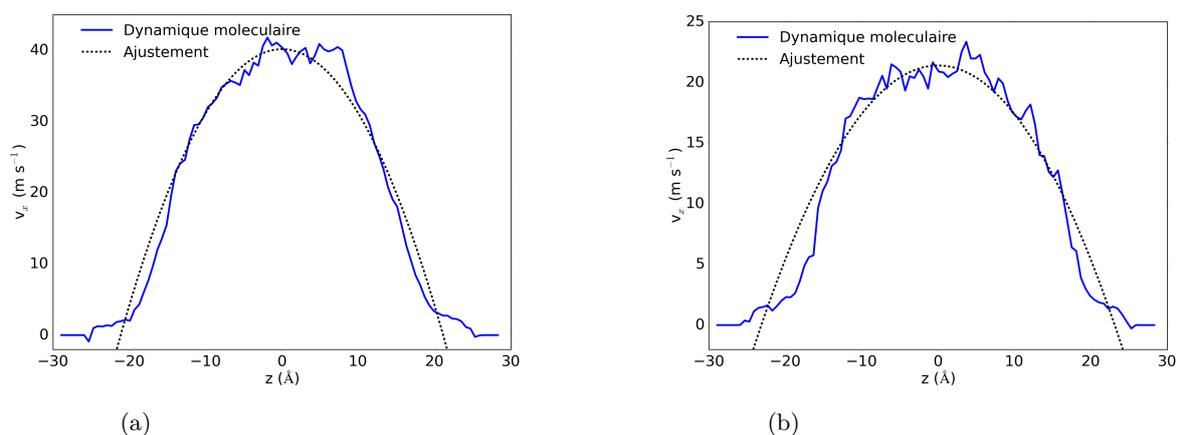


Figure 5.9 – Schéma des ajustements paraboliques effectués au centre des pores dans une région de $z = -10$ à $z = 10$, pour une force $F_x = 0.75 \text{ cal mol}^{-1} \text{ Å}^{-1}$. En (a) système contenant du CO_2 et en (b) système contenant du CH_4 .

de stagnation de l'ordre de 8 Å dans le cas du système contenant du méthane et de l'ordre de 9 Å dans le cas du système contenant du dioxyde de carbone. Les longueurs de stagnation sont très proches pour ces deux systèmes, ce qui laisse penser qu'elles ne dépendent pas du second fluide présent.

5.5 | Conclusions

Nous avons tout d'abord montré qu'il était possible de simuler des systèmes diphasiques avec un thermostat par les bords, ce qui nous a permis par la suite de calculer différentes grandeurs de transport dans des systèmes contenant à la fois de l'eau et une deuxième phase. Nous nous sommes penchés ici sur un premier système contenant de l'eau et du dioxyde de carbone, dans des conditions de pression et de température de réservoir. Dans ces conditions, le CO_2 et l'eau sont non miscibles et le CO_2 se comporte comme un fluide supercritique. Nous avons comparé ces simulations, dans les mêmes conditions thermodynamiques, avec du méthane et de l'eau.

La comparaison des profils de densité nous a montré que l'eau se place de la même manière dans les systèmes contenant uniquement de l'eau, et dans les deux systèmes diphasiques. Les hydrogènes de l'eau sont orientés vers les oxygènes des feuillets. On a ensuite une déplétion de l'eau en deuxième couche, car nous avons très peu d'eau dans les systèmes diphasiques. Le dioxyde de carbone est bien solvato par l'eau, il se place en couche près du feuillet, dans l'eau.

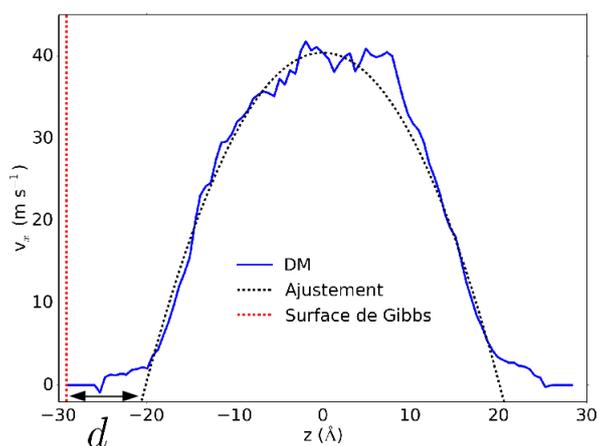


Figure 5.10 – Profil de vitesse du fluide dans un nanopore de montmorillonite contenant de l'eau et du dioxyde de carbone obtenu par Dynamique Moléculaire, en bleu. L'ajustement et la surface de Gibbs permettent de calculer la longueur de stagnation d . On utilise le point où le profil de vitesse s'annule.

En revanche le méthane, apolaire, se place essentiellement dans le reste du pore.

Nous avons tenté de résoudre les équations de Navier-Stokes dans un système diphasique, et d'appliquer cette résolution pour nos deux cas. Cependant les résultats obtenus ne sont pas cohérents avec les profils de vitesse obtenus. En effet, le fait que l'eau soit peu abondante, additionné au fait qu'elle se comporte comme un film collant en surface, ne permettent pas de décrire notre écoulement par un modèle diphasique. Il conviendrait de réaliser des simulations avec des films d'eau plus abondants en surface, ou dans d'autres conditions, pour mieux comprendre le comportement de la phase mouillante à l'interface avec le solide.

Nous avons tout de même pu estimer la viscosité du fluide au milieu du pore, car il est constitué uniquement de méthane ou de dioxyde de carbone. Nous avons trouvé une valeur de viscosité du dioxyde de carbone très proche de la valeur calculée pour le *bulk* en simulation. La valeur de la viscosité du méthane calculée est également proche de la valeur expérimentale à 300 K. Au lieu d'estimer la longueur de glissement dans notre configuration actuelle, nous avons pu estimer une longueur de stagnation. Pour les deux systèmes, nous avons trouvé des longueurs de stagnation très proches. Nous avons conclu que cette longueur dépend principalement du film d'eau stagnant à la surface et non du second fluide confiné dans notre système.

Diffusion dans les systèmes confinés : effets de taille finie hydrodynamiques en simulation

Sommaire

6.1	Introduction	113
6.2	Méthode	116
6.3	Coefficient de diffusion	117
6.4	Hydrodynamique	119
6.4.1	Systèmes allongés ($H/L \rightarrow \infty$)	122
6.4.2	Systèmes plats ($H < L$)	124
6.4.3	Discussion	125
6.5	Et avec de l'eau... ?	126
6.6	Conclusion	127

6.1 | Introduction

Le confinement est un paramètre qui modifie drastiquement la dynamique des fluides, en particulier lorsque la taille du pore est comparable à la taille des molécules, ce qui a déjà été observé par exemple dans les nanotubes [40, 157] ou encore dans les nanopores [49, 158]. Cette modification est due à la nature discrète de la matière et aux interactions à l'interface fluide-solide. Même dans des grands pores, plus grands qu'une dizaine de diamètres moléculaires (taille typique des dispositifs de nanofluidiques [11, 159]), pour lesquels l'hydrodynamique continue

reste valable [160], la dynamique des fluides peut être influencée par le confinement [161, 162]. On constate en effet que le coefficient de diffusion le long des murs est réduit à cause de la friction à l'interface. Bien que les géométries de pores cylindriques et désordonnées (par exemple, les nanotubes de carbone ou les solides nanoporeux amorphes) ne soient pas rares, le cas le plus simple mais fondamental du pore en fente, où le fluide est confiné entre deux parois solides parallèles, est pertinent pour de nombreuses applications : dispositifs de nanofluidiques, les matériaux lamellaires tels que les argiles, le graphène ou les carbones activés, la lubrification entre solides, pour n'en citer que quelques-uns. Quantitativement, la solution des équations de Stokes dans un pore en forme de fente implique une série de contributions des images hydrodynamiques situées à l'intérieur des murs. Cela conduit à une diminution du coefficient de diffusion le long des surfaces (par rapport au bulk), de l'ordre de σ/d , avec σ le diamètre de la particule et d la distance à la surface [163–165].

Il est possible de calculer l'expression de la correction hydrodynamique due au confinement et appliquée à la diffusion pour une pore en forme de fente de taille infinie, d'après Saugey *et al.* [166]. La diffusivité locale à la position z à l'intérieur du pore, définie ici comme la position des plans de cisaillement hydrodynamiques à $z = 0$ et $z = H$, est considérée comme résultant des frictions combinées des deux murs. Pour le cas sans glissement aux interfaces, auquel nous nous limiterons, on peut écrire :

$$\frac{D_{bulk}}{D_{\parallel}(z)} = \frac{1}{1 - \frac{9}{16} \frac{\sigma}{2z + \sigma}} + \frac{1}{1 - \frac{9}{16} \frac{\sigma}{2(H - z) + \sigma}} - 1 \quad (6.1)$$

avec D_{bulk} le coefficient de diffusion pour un fluide non confiné. Après avoir moyenné sur l'épaisseur de la tranche hydrodynamique H , on observe une diminution de la forme :

$$\frac{\langle D_{\parallel} \rangle}{D_{bulk}} = \frac{1}{H} \int_0^H \frac{D_{\parallel}(z)}{D_{bulk}} dz = 1 - \frac{9}{8\tilde{H}} \sqrt{\frac{7 + 16\tilde{H}}{25 + 16\tilde{H}}} \times \text{Argth} \left(\frac{16\tilde{H}}{\sqrt{(7 + 16\tilde{H})(25 + 16\tilde{H})}} \right)$$

avec $\tilde{H} = \frac{H}{\sigma}$. Pour les grands pores ($H \gg \sigma$) cela donne approximativement :

$$D_{\parallel}(H, \infty) \approx D_{bulk} \left[1 + \frac{9}{16} \frac{\sigma}{H} \ln \left(\frac{\sigma}{2H} \right) \right], \quad (6.2)$$

avec ∞ qui correspond aux dimensions latérales infinies de la fente et D_{bulk} au coefficient de diffusion d'un fluide bulk. Bocquet et Barrat ont obtenu un *scaling* similaire en utilisant la

théorie de couplage des modes, en bon accord avec les simulations de dynamique moléculaire. Ils ont ainsi mis en avant la suppression des modes de grande longueur d'onde en raison du confinement [167]. Le glissement à l'interface change la dépendance du coefficient de diffusion avec la distance à la surface [168], ce qui peut donner lieu dans certains cas à un coefficient de diffusion plus grand que celui du bulk [166].

Les simulations de dynamique moléculaire ont généralement confirmé la diminution du coefficient de diffusion pour différentes interfaces modèles et réalistes [37, 148, 149, 169–173], montrant ainsi l'importance des détails moléculaires dans les premières couches de fluide adsorbé. Cependant, l'utilisation des conditions limites périodiques dans ce type de simulation introduit des effets de taille finie qui se répercutent sur le coefficient de diffusion. Il y a à la fois une distortion du flux hydrodynamique et des interactions hydrodynamiques parasites entre les images périodiques. Pour les fluides bulk dans une boîte de simulation cubique, la correction du coefficient de diffusion [73, 147, 174, 175] est telle que

$$D(L) = D_{bulk} - \frac{\xi k_B T}{6\pi\eta L}, \quad (6.3)$$

avec L la taille de la boîte, k_B la constante de Boltzmann, T la température, η la viscosité et $\xi \approx 2.837$. Récemment, l'effet de la forme de la boîte a également été considéré pour des fluides bulk. On constate ainsi que les composantes du tenseur de diffusion dans une boîte anisotrope peuvent être plus grandes que D_{bulk} et peuvent diverger avec la taille du système dans la limite des boîtes très allongées (allumette) [176, 177]. Ces observations peuvent également être expliquées par l'hydrodynamique [178–180]

Etonnamment, malgré l'importance grandissante des simulations pour caractériser la dynamique des fluides confinés, de tels effets de taille finie n'ont pas été étudiés pour des systèmes confinés. Nous allons montrer ici que la diffusion des fluides confinés n'est pas seulement affectée par la distance de confinement mais aussi par les effets de taille finie dus à l'utilisation des conditions limites périodiques dans les directions parallèles aux surfaces. Pour ce faire, nous avons étudié par dynamique moléculaire un fluide simple confiné dans un pore en forme de fente. Nous avons ici constaté que le coefficient de diffusion le long des surfaces est généralement plus grand que la valeur pour un fluide non confiné, d'un facteur significatif pour des formes de boîte typiques, illustrant ainsi les limites des résultats obtenus pour les simulations précédentes. En utilisant l'hydrodynamique continue, nous avons par ailleurs obtenu le *scaling* du coefficient de diffusion en fonction de la taille du système dans les limites d'un système allongé (allumette) ou

plat.

6.2 | Méthode

Nous avons choisi pour ces études d'utiliser un fluide simple : un fluide de Lennard-Jones (LJ) entre des murs rigides de LJ. Les conditions thermodynamiques choisies sont similaires à de précédents travaux sur les effets de taille finie dans le fluide bulk [147, 178]. Nous avons donc utilisé une densité réduite et une température réduite de respectivement :

$$\rho^* = \rho\sigma^3 = 0.7 \quad \text{et} \quad T^* = k_B T / \epsilon = 2.75 \quad (6.4)$$

avec σ le diamètre d'une particule de LJ et ϵ l'énergie d'interaction. Le fluide est confiné entre deux plans rigides, de particules disposées en forme de grille carrée avec un espacement entre deux particules de 1σ . Les interactions fluide-solide sont caractérisées par le diamètre $\sigma_{FS} = \sigma$ et une énergie ϵ_{FS} égale à ϵ pour 3/4 des atomes du mur (atomes roses) et 3ϵ pour le quart restant (atomes bleus) comme on peut le voir sur la grille carrée de la Figure 6.1. Ce motif d'interaction permet d'assurer l'absence de glissement à la surface. En effet, sur le profil de vitesse dans le cas d'un cisaillement, on observe une vitesse du fluide au bord proche de celle du mur (comme illustré sur la Figure 6.1 avec $v_{wall} = \pm 0.5$ unités LJ). La largeur entre les murs de LJ est de $H + 2\sigma$, avec H étant la distance entre les plans de cisaillement des deux surfaces. La distance de la boîte L est la même dans les deux autres directions. Pour rendre compte des effets de taille finie dus à la fois aux conditions limites périodiques et au confinement, nous avons fait varier L de 6 à 80σ et H de 10 à 160σ , ce qui correspond à un nombre de particules allant de 587 à 30720.

Toutes les simulations ont été réalisées avec un pas de temps de $10^{-3}t^*$, avec

$$t^* = \sigma\sqrt{m/\epsilon} \quad (6.5)$$

où m est la masse des particules et un rayon de coupure de 2.5σ . Dans un premier temps, les systèmes sont équilibrés dans l'ensemble NVT pendant $200t^*$, en utilisant un thermostat de Nosé-Hoover avec une constante de temps de t^* . Après l'équilibration, les trajectoires ont été effectuées dans l'ensemble NVE , pour une durée de $4 \cdot 10^4 t^*$ à $1.6 \cdot 10^5 t^*$ en fonction de la taille du système. Le coefficient de diffusion parallèle aux surfaces est calculé à partir de la pente du déplacement quadratique moyen (MSD) dans une fenêtre de temps de $5 \cdot 10^3 - 1.5 \cdot 10^4 t^*$

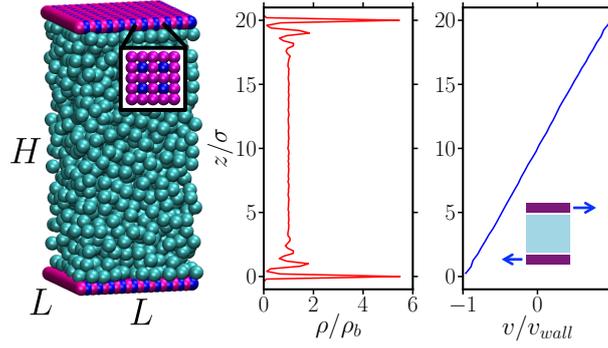


Figure 6.1 – Les systèmes simulés sont composés d’un fluide de LJ entre des murs rigides de LJ. Les atomes du mur sont placés sur une grille carrée, avec un quart des atomes qui interagissent trois fois plus fort avec le fluide que les autres. On s’intéresse, en plus de l’effet du confinement, à l’influence des conditions aux limites périodiques en faisant varier $L_x = L_y = L$ de la boîte de simulation dans les directions de la surface. $L_z = H$ indique la distance entre les premières couches adsorbées de fluide sur les deux surfaces (la distance entre les murs est $H + 2\sigma$), comme montré dans la partie centrale de la figure pour $H = 20\sigma$, ce qui correspond également aux plans de cisaillement pour ces surfaces sans glissement. On constate l’absence de glissement grâce au profil de vitesse sous cisaillement. Nous considérons à la fois des systèmes allongés ($H > L$, comme sur la figure) et plats ($H < L$).

($4 - 8 \cdot 10^5 t^*$ pour $H \geq 80\sigma$ avec $L = 6\sigma$). Pour chaque système, nous présenterons des résultats moyennés sur 16 simulations indépendantes. Dans le cas présent d’un fluide pur, le coefficient de diffusion est celui d’une particule marquée (en pratique on moyenne sur toutes les particules), donc avec le même diamètre σ que les autres particules. En outre, le coefficient de diffusion est calculé à partir du MSD "aux temps longs", de sorte que la particule explore la direction perpendiculaire à la surface sur l’échelle de temps correspondante et le coefficient de diffusion mesuré reflète une moyenne sur la largeur des pores.

6.3 | Coefficient de diffusion

Nous avons choisi de présenter les premiers résultats avec un *scaling* analogue à celui proposé pour une boîte cubique de fluide bulk. La Figure 6.2 montre ainsi le coefficient de diffusion le long des surfaces en fonction de $1/L$ pour différentes distances de confinement H . Cette figure montre également les résultats pour un système bulk infini avec $D_{bulk} = 0.312 \pm 0.005$ unités LJ dans le cas présent [178], ainsi que la prédiction de l’équation 6.2 pour la limite $L \rightarrow \infty$ dans un cas confiné. On peut tout d’abord remarquer que le coefficient de diffusion augmente avec H , comme attendu, et que les résultats pour un grand L sont cohérents avec l’équation 6.2 (sauf pour les pores les plus étroits). Cependant, il y a aussi une influence importante de la périodicité

le long de la surface qui augmente avec la largeur du pore H . Pour les petits L , le coefficient de diffusion est plus grand que D_{bulk} pour un fluide infini non confiné. Pour les grands pores fins (grand H , petit L), le coefficient de diffusion peut être plusieurs fois plus grand que D_{bulk} .

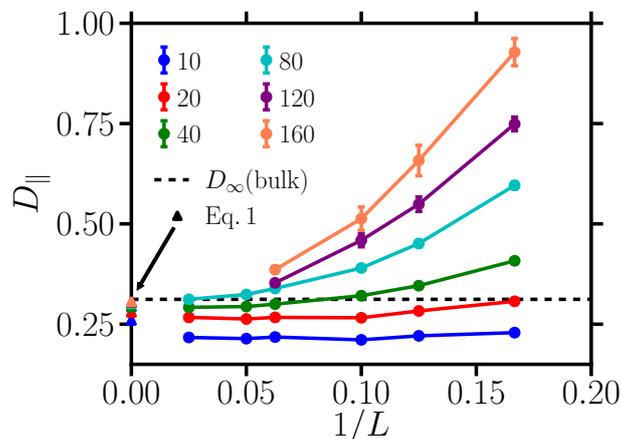


Figure 6.2 – Coefficient de diffusion le long des surfaces D_{\parallel} en fonction de l'inverse de la taille de boîte parallèle aux murs, $1/L$ pour différentes distances de confinement H (tout est en unités LJ). La ligne horizontale en pointillés indique la valeur extrapolée pour le fluide bulk dans une boîte cubique infinie, D_{bulk} . Les valeurs prédites par l'hydrodynamique pour $L \rightarrow \infty$, Eq. 6.2, sont indiquées par des triangles sur l'axe y .

Pour les boîtes allongées ($H > L$), les résultats de la Figure 6.2 semblent suggérer une correction du coefficient de diffusion proportionnel à H/L^2 . Un tel *scaling* dans ce régime a été prédit sur la base des arguments hydrodynamiques par Detcheverry et Bocquet, qui ont calculé l'augmentation de la diffusion dans des conduits nanométriques en raison des fluctuations thermiques du centre de masse du fluide [181, 182]. Cette augmentation :

$$\Delta D_{\parallel} = D_{\parallel}(H, L) - D_{\parallel}(H, \infty)., \quad (6.6)$$

avec $D_{\parallel}(H, \infty)$ donné par l'équation 6.2, est liée au coefficient de friction fluide-solide total λ via la relation d'Einstein $\Delta D_{\parallel} = k_B T / \lambda$. Le coefficient de friction est ensuite exprimé à partir de la force totale du fluide sur les murs avec une vitesse typique v telle que $F \sim \lambda v$, qui est aussi proportionnelle à l'aire de contact $2L^2$ entre le fluide et la surface et au stress visqueux à la l'interface $\sim \eta v / H$. Par conséquent, l'augmentation du coefficient de diffusion suit l'équation suivante :

$$\Delta D_{\parallel} \sim \frac{k_B T}{\eta} \frac{H}{L^2} \quad (6.7)$$

Plus précisément, on obtient le résultat suivant pour la géométrie en forme de fente :

$$\Delta D_{\parallel} = \mathcal{D}_{c.o.m.} = \frac{1}{12} \frac{k_B T}{\eta} \frac{H}{L^2}, \quad (6.8)$$

avec $\mathcal{D}_{c.o.m.}$ le coefficient de diffusion du centre de masse du fluide.

Nous présentons les résultats des simulations adimensionnés sur la figure 6.3, c'est à dire avec $\Delta D_{\parallel} H \eta / k_B T$ en fonction de H/L (on utilise ici la valeur bulk de la viscosité $\eta = 1.28$ unités LJ [178]). La superposition des résultats de simulation en une seule courbe maitresse confirme l'origine hydrodynamique des effets de taille finie. L'équation 6.8 permet de comprendre le comportement qualitatif, mais pas quantitativement.

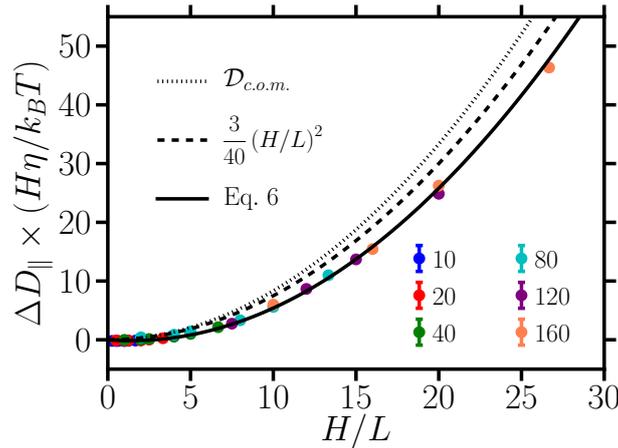


Figure 6.3 – Correction de taille finie sur les coefficients de diffusion de long de la surface ΔD_{\parallel} , par rapport à l'équation 6.2 pour une fente infinie d'épaisseur H . Les résultats sont présentés en fonction de H/L , L étant la taille du système périodique dans les directions des murs. La ligne en pointillés correspond à l'équation 6.8, soit les fluctuations hydrodynamiques du centre de masse.

6.4 | Hydrodynamique

Afin d'aller plus loin que le simple argument de *scaling*, nous allons maintenant calculer la correction au coefficient de diffusion due à la fois au confinement et aux conditions limites périodiques le long des surfaces en résolvant le problème hydrodynamique complet. Dans la

continuité des études précédentes sur les fluides bulk [147, 174, 178], on peut calculer la mobilité à partir de la solution de l'équation de Stokes pour un fluide incompressible :

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p + \mathbf{f} = 0, \quad (6.9)$$

avec \mathbf{v} et p les champs de vitesse et de pression. Dans les fluides bulk, la densité de force s'exprime :

$$\mathbf{f} = \mathbf{F} \left[\delta(\mathbf{r}) - \frac{1}{V} \right] \quad (6.10)$$

avec \mathbf{F} une force, δ la distribution de Dirac et V le volume du système. Elle inclue à la fois une perturbation en $\mathbf{r} = 0$ et une force compensatrice en *arrière plan* (*background*), ce qui impose la contrainte de force totale nulle sur le système. Cette force compensatrice fournit en fait la contribution principale à la dépendance en taille du coefficient de diffusion.

Dans le cas présent, la brisure de l'invariance translationnelle dans la direction de confinement rend le problème encore plus compliqué. Le tenseur de mobilité défini par :

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbb{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_0) \quad (6.11)$$

donne le flux en $\mathbf{r} = (x, y, z)$, induit par une force \mathbf{F} appliquée en $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$. Le tenseur de mobilité est relié au tenseur de diffusion par l'expression $\mathbb{T} = \mathbb{D}/k_B T$. Dans le cas d'un pore fente infini ($L \rightarrow \infty$), l'expression du tenseur de mobilité \mathbb{T}^∞ , sans glissement aux murs ($\mathbf{v} = 0$ pour $z = 0$ et H), obtenu précédemment par Liron et Mochon [183] ou Swan et Brady [165], est démontrée de manière plus pratique pour le présent travail dans les Appendix B des Annexes. Le tenseur de mobilité dépend de la position relative le long des surfaces ($x - x_0, y - y_0$) et de z et z_0 . On remarque que contrairement au cas bulk, la mobilité peut être obtenue en présence de murs solides même sans *background* compensateur. L'effet de ce dernier, qui reste nécessaire pour assurer la contrainte de conservation de la quantité de mouvement, peut être introduit séparément en soustrayant la mobilité moyenne dans le volume du pore. La correction moyenne appliquée au tenseur de diffusion devient donc :

$$\Delta \mathbb{D} = k_B T \left[\langle \delta \mathbb{T}^i \rangle - \langle \delta \mathbb{T}^b \rangle \right], \quad (6.12)$$

où le premier terme correspond à l'effet des images périodiques et le deuxième terme correspond au *background* compensateur. L'effet des images périodiques (mL, nL) le long des surfaces peut donc être exprimé dans l'espace réel comme une correction à la mobilité $\delta \mathbb{T}^i(x, y, z) =$

$\sum_{(m,n) \neq (0,0)} \mathbb{T}^\infty(x - mL, y - nL, z, z_0 = z)$, avec $z_0 = z$ puisque les images sont situées dans le même plan. Nous pouvons alors considérer la mobilité moyennée sur le pore entier, ce qui se simplifie en :

$$\langle \delta \mathbb{T}^i \rangle = \frac{1}{H} \int_0^H dz \sum_{(m,n) \neq (0,0)} \mathbb{T}^\infty(-mL, -nL, z, z), \quad (6.13)$$

d'après l'invariance translationnelle le long des surfaces. La contribution moyenne du *background* compensateur, sommée sur toutes les images périodiques peut alors être écrite comme une intégrale sur tout l'espace :

$$\langle \delta \mathbb{T}^b \rangle = \frac{1}{H^2} \iint_0^H dz dz_0 \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_0 dy_0}{L^2} \mathbb{T}^\infty(-x_0, -y_0, z, z_0). \quad (6.14)$$

Grâce à la symétrie du système, la composante le long des surfaces est calculée à partir de $\mathbb{T}_{\parallel} = \frac{1}{2} (\mathbb{T}_{xx} + \mathbb{T}_{yy})$. Par ailleurs, l'intégrale sur x_0 et y_0 dans $\langle \delta \mathbb{T}^b \rangle$ est calculée de façon pratique comme la valeur pour $\mathbf{q} = 0$ de la transformée de Fourier 2D $\tilde{\mathbb{T}}_{\parallel}^\infty(\mathbf{q}, z, z_0)$.

Quant à l'effet du *background* $\langle \delta \mathbb{T}^b \rangle$, la vitesse moyenne est prise sur z et z_0 indépendamment :

$$\hat{f}_{z,z_0}^{xx}(\mathbf{q}) = \frac{1}{H^2} \iint_0^H \iint_0^H dz dz_0 v_x(\mathbf{q}, z, z_0). \quad (6.15)$$

De la même façon, la composante yy est obtenue en appliquant le Stokeslet dans la direction y et en calculant v_y . Cette double integration peut être faite en utilisant la solution complète présentée en Appendix B des Annexes, avec le résultat sous forme tensorielle :

$$\hat{f}_{z,z_0}(\mathbf{q}) = \frac{(1 - \hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{q}})}{\eta q^2} \frac{1}{H} \left[1 - \frac{\tanh(qH/2)}{qH/2} \right], \quad (6.16)$$

avec 1 la matrice identité en 2D et $\hat{\mathbf{q}}$ un vecteur unitaire de l'espace réciproque. La composante parallèle, donnée par la demie-trace du tenseur, s'écrit alors simplement :

$$\hat{f}_{z,z_0}(q) = \frac{1}{2\eta q^2 H} \left[1 - \frac{\tanh(qH/2)}{qH/2} \right]. \quad (6.17)$$

Finalement, on obtient l'intégrale sur $x - x_0$ et $y - y_0$ comme la valeur de la transformée de Fourier 2D (voir Appendix C dans les Annexes) pour $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, soit $\hat{f}_{z,z_0}(0) = H/24\eta$. En combinant

avec le facteur $1/L^2$ pour la moyenne dans l'équation 6.14, on obtient le résultats final :

$$\langle \delta T_{\parallel}^b \rangle = \frac{1}{24\eta} \frac{H}{L^2} . \quad (6.18)$$

On peut alors distinguer deux cas : allongé et plat.

6.4.1 | Systèmes allongés ($H/L \rightarrow \infty$)

Pour les systèmes allongés, il est possible de faire l'approximation de la somme discrète de l'équation 6.13, en utilisant une intégrale, et en supprimant la contribution correspondant à $(m, n) = (0, 0)$ qui n'est pas incluse dans la somme :

$$\sum_{(m,n) \neq (0,0)} T_{\parallel}^{\infty}(-mL, -nL, z, z) \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_0 dy_0}{L^2} T_{\parallel}^{\infty}(-x_0, -y_0, z, z) - \iint_{-L/2}^{L/2} \frac{dx_0 dy_0}{L^2} T_{\parallel}^{\infty}(-x_0, -y_0, z, z) . \quad (6.19)$$

La première intégrale est calculée facilement en utilisant les résultats obtenus précédemment, on obtient alors la moyenne sur z :

$$\frac{1}{H} \int_0^H dz \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_0 dy_0}{L^2} T_{\parallel}^{\infty}(-x_0, -y_0, z, z) = \frac{1}{L^2} \hat{f}_{z_0, z_0}(0) = \frac{7}{60\eta} \frac{H}{L^2} . \quad (6.20)$$

On peut réécrire la seconde intégrale comme une convolution entre T_{\parallel}^{∞} et une fonction rectangulaire avec une valeur de 1 si $(x_0, y_0) \in [-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}] \times [-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}]$ et 0 sinon. Ce produit de convolution est calculé dans l'espace de Fourier, en utilisant les résultats de l'équation suivante :

$$\hat{f}_{z_0, z_0}(q) = \frac{1}{48\eta q^2 H [\sinh^2(qH) - q^2 H^2]} \times [9 + 12q^2 H^2 - 2q^4 H^4 - 9 \cosh(2qH) - 12q^3 H^3 \coth(qH) + 9qH \sinh(2qH)] \quad (6.21)$$

et la transformée connue de la fonction rectangulaire. On peut alors écrire la moyenne sur z comme étant :

$$\begin{aligned} \langle \delta T_{\parallel}^{\text{self}} \rangle &= \frac{1}{H} \int_0^H dz \iint_{-L/2}^{L/2} \frac{dx_0 dy_0}{L^2} T_{\parallel}^{\infty}(-x_0, -y_0, z, z) \\ &= \frac{1}{4\pi^2 \eta} \iint_{-\infty}^{\infty} dq_x dq_y \hat{f}_{z_0, z_0}(q) \frac{\sin(q_x L/2)}{q_x L/2} \frac{\sin(q_y L/2)}{q_y L/2}, \end{aligned} \quad (6.22)$$

avec $\hat{f}_{z_0, z_0}(q)$ donné par l'Eq. 6.21 et $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$. Il est ensuite possible de faire un changement de variable, $u_x = q_x L$ et $u_y = q_y L$:

$$\langle \delta T_{\parallel}^{\text{self}} \rangle = \frac{1}{4\pi^2 L^2} \iint_{-\infty}^{\infty} du_x du_y \hat{f}_{z_0, z_0}\left(\frac{u}{L}\right) \times \frac{\sin(u_x/2)}{u_x/2} \frac{\sin(u_y/2)}{u_y/2}, \quad (6.23)$$

avec $u = \sqrt{u_x^2 + u_y^2}$. Ensuite, le régime pour les boîtes allongées correspond à $H/L \rightarrow \infty$, donc il est possible d'estimer $\hat{f}_{z_0, z_0}(u/L)$ avec le développement asymptotique de $\hat{f}_{z_0, z_0}(q)$ pour $q \rightarrow \infty$, soit :

$$\hat{f}_{z_0, z_0}(q \rightarrow \infty) \approx \frac{3}{8\eta q}, \quad (6.24)$$

qui peut être obtenu à partir de l'expression totale Eq. 6.21. En insérant cette approximation dans l'équation 6.23, on obtient :

$$\langle \delta T_{\parallel}^{\text{self}} \rangle \approx \frac{3}{8\pi^2 \eta L} \times I \quad (6.25)$$

avec I l'intégrale définie par :

$$I = \iint_{-\infty}^{\infty} du_x du_y \frac{1}{\sqrt{u_x^2 + u_y^2}} \frac{\sin(u_x/2)}{u_x} \frac{\sin(u_y/2)}{u_y}. \quad (6.26)$$

Cette intégrale peut être calculée analytiquement en écrivant :

$$\frac{1}{\sqrt{u_x^2 + u_y^2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-t^2(u_x^2 + u_y^2)}. \quad (6.27)$$

On peut donc réécrire :

$$\begin{aligned}
 I &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \iint_{-\infty}^{\infty} du_x du_y e^{-t^2(u_x^2+u_y^2)} \times \frac{\sin(u_x/2)}{u_x} \frac{\sin(u_y/2)}{u_y} \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-t^2 u^2} \frac{\sin(u/2)}{u} \right]^2 \\
 &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\pi \operatorname{erf} \left(\frac{1}{4t} \right) \right]^2 = 2\pi \ln(1 + \sqrt{2}) .
 \end{aligned} \tag{6.28}$$

Dans la dernière ligne, on a introduit la fonction d'erreur et calculé l'intégrale restante analytiquement. En combinant les résultats avec l'équation 6.25, on obtient $\langle \delta T_{\parallel}^{\text{self}} \rangle = 3 \ln(1 + \sqrt{2})/4\pi\eta L$, qui avec les équations 6.13, 6.19 et 6.20 nous donne :

$$\langle \delta T_{\parallel}^i \rangle = \frac{7}{60\eta} \frac{H}{L^2} - \frac{3 \ln(1 + \sqrt{2})}{4\pi\eta L} . \tag{6.29}$$

En soustrayant le *background*, on obtient finalement la correction pour le coefficient de diffusion :

$$\begin{aligned}
 \Delta D_{\parallel}(H > L) &= k_B T \left[\langle \delta T_{\parallel}^i \rangle - \langle \delta T_{\parallel}^b \rangle \right] \\
 &= \frac{k_B T}{\eta} \left[\frac{3}{40} \frac{H}{L^2} - \frac{3 \ln(1 + \sqrt{2})}{4\pi L} \right] ,
 \end{aligned} \tag{6.30}$$

Le premier terme est en accord avec le *scaling* proposé par Detcheverry et Bocquet (voir Eq. 6.8), et la courbure est seulement 10% plus petite. Comme on peut le voir sur la Figure 6.3, ce terme est plus proche des résultats des simulations que le *scaling* proposé par Detcheverry et Bocquet. Cependant le second terme $\mathcal{O}(1/L)$, qui corrige l'auto-interaction parasite introduite en remplaçant la somme discrète par une intégrale, est nécessaire pour décrire les résultats de simulation de façon quantitative. L'accord entre l'équation 6.30 avec ces derniers est excellent, ce qui confirme l'origine hydrodynamique des effets de taille finie observés dus aux conditions limites périodiques, en plus de l'effet du confinement correctement décrit par l'équation 6.2 pour des pores suffisamment grands.

6.4.2 | Systèmes plats ($H < L$)

Dans le régime opposé, lorsque les boîtes de simulation sont plates ($H < L$), la mobilité T^{∞} décroît de façon exponentielle à cause de l'écrantage des interactions hydrodynamiques par

les murs (voir Appendix C dans les Annexes). En conséquence, la somme (Eq. 6.13) devient négligeable par rapport à l'effet du *background* (Eq. 6.14), de sorte que :

$$\Delta D_{\parallel}(H < L) \approx -\frac{1}{24} \frac{k_B T}{\eta} \frac{H}{L^2}. \quad (6.31)$$

Ceci explique la diminution du coefficient de diffusion avec $1/L$ observée pour les pores les plus étroits dans la Figure 6.2. L'équation 6.31 est en bon accord avec les résultats pour $H = 20\sigma$ (à 5% près) et 40σ (à 1% près), même si elle surestime le coefficient de diffusion pour $H = 10\sigma$ (d'environ $\sim 25\%$). Sachant que le fluide est perturbé par les surfaces sur 2 à 3 couches à chaque mur (ce que l'on peut observer sur le profil de densité sur la Figure 6.1), il n'est pas surprenant que les calculs hydrodynamiques continus présentés ici, qui négligent les effets moléculaires, ne soient pas quantitatifs dans ce cas.

6.4.3 | Discussion

Récemment, Vögele et Hummer ont obtenu les expressions analytiques pour la correction du tenseur de diffusion pour un fluide bulk dans des boîtes anisotropes [180], en accord avec les résultats des simulations numériques et moléculaires [178]. Pour les systèmes allongés, la correction pour la composante correspondant à D_{\parallel} suit la relation $\frac{k_B T}{\eta} [H/12L^2 - \xi_1/L]$, avec $\xi_1 \approx 0.23$, c'est à dire la même forme fonctionnelle que l'équation 6.30 mais avec des facteurs numériques différents. En revanche, pour les systèmes plats, le *scaling* est de la forme $\frac{k_B T}{\eta} [\ln(L/H)/4\pi H - \xi_2/H]$, avec $\xi_2 \approx 0.15$ et donc diverge avec $L \rightarrow \infty$, ce qui n'est évidemment pas le cas sous confinement. C'est pourquoi, malgré quelques similarités, le cas présent du fluide confiné est fondamentalement différent à cause des conditions aux limites à l'interface liquide-solide. Enfin, on remarque que, comme pour les fluides bulk, le rôle de la force de *background* qui assure la conservation de la quantité de mouvement est essentiel. Dans le bulk, la correction qui correspond à la cellule d'image minimale prend en compte $\approx 85\%$ de la correction totale [147]. Dans le cas confiné, la contribution totale du *background* représente une grande partie du terme $\mathcal{O}(H/L^2)$ de l'équation 6.30 pour les systèmes allongés (la cellule image la plus proche correspond au terme $\mathcal{O}(1/L)$) et presque 100% de l'effet pour les systèmes plats (Eq. 6.31), comme nous l'avons montré précédemment.

6.5 | Et avec de l'eau... ?

Nous n'avons pas été en mesure d'effectuer une étude systématique en fonction de la taille de boîte pour des systèmes contenant de l'eau avec des murs d'argile, en raison du coût computationnel associé. Nous avons tout de même réalisé des simulations avec deux tailles de système différentes dans les directions parallèles à la surface et la même distance de confinement. La petite boîte fait $35.88 \times 41.44 \times 58.4 \text{ \AA}^3$, tandis que la grande boîte fait $71.76 \times 82.88 \times 58.4 \text{ \AA}^3$. Nous avons ensuite calculé le coefficient de diffusion pour ces systèmes, que nous avons consignés dans le tableau 6.1.

-	D (petit système)	D (grand système)
poren entier	2.62 ± 0.02	2.38 ± 0.01
couche centrale	2.88 ± 0.02	2.66 ± 0.01

Tableau 6.1 – Coefficients de diffusion calculés dans le pore entier, puis dans une couche centrale, en fonction de la taille de boîte. Les coefficients de diffusion sont exprimés en $10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$.

Les coefficients de diffusion diffèrent avec la taille de boîte, ce que nous attendions compte tenu des résultats obtenus avec les fluides de Lennard-Jones. Le coefficient de diffusion calculé dans le système le plus grand est plus petit, ce qu'on attendait également. Par ailleurs, nous nous sommes placés dans des conditions qui correspondent à $H > L$, on peut donc d'après l'équation 6.30 estimer la différence entre notre coefficient de diffusion et la valeur infinie.

$$\Delta D_{\parallel}(H > L)_{\text{petitsystème}} = -1.5 \cdot 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1} \quad (6.32)$$

On s'attend donc à un coefficient de diffusion calculé plus petit que le coefficient de diffusion calculé à $L \rightarrow \infty$, puisque la correction est négative. C'est effectivement ce que l'on observe ici, puisque la valeur extrapolée à l'infinie pour SPC/E dans ces conditions vaut $2.97 \pm 0.05 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2/\text{s}$ [73]. Les résultats obtenus avec l'eau sont cohérents avec les résultats obtenus pour le fluide modèle et avec la solution analytique proposée.

6.6 | Conclusion

En utilisant des simulations de dynamique moléculaire, nous avons montré que l'usage des conditions aux limites périodiques dans les directions parallèles aux surfaces peut conduire à des effets de taille finie substantiels, en plus de la longueur physique pertinente de confinement. Comme dans les simulations pour des fluides bulk, ces effets proviennent des interactions hydrodynamiques parasites entre les images périodiques et de la contrainte de la conservation de la quantité de mouvement. Nous avons ici démontré l'expression analytique pour la correction dans les limites de systèmes allongés et plats. Idéalement, la limite $L \rightarrow \infty$ devrait être obtenue par des simulations avec $L \gg H$ afin de minimiser les effets de taille finie dus aux conditions aux limites périodiques (voir Figure 6.2). La seule exception est lorsque le confinement est de l'ordre de la taille moléculaire, quand les effets de taille finie sont moins importants (voir par exemple Ref. 86) à cause de la nature discrète du fluide et de la prédominance des effets interfaciaux. Cependant, en pratique, les boîtes typiques de simulations sont souvent plus allongées ou cubiques ($L \leq H$) que plates. En effet les simulations pour des boîtes plates sont plus coûteuses en temps de calcul. Les résultats montrés ici suggèrent qu'il est possible de minimiser les effets de taille finie dans la limite des boîtes allongées en choisissant un ratio de $H/L = 10 \ln(1 + \sqrt{2})/\pi \approx 2.8$ pour lequel ΔD_{\parallel} s'annule (voir Eq. 6.30). Par ailleurs, nous avons montré que l'origine hydrodynamique de ces effets sur le coefficient de diffusion, comme c'est le cas pour les fluides *bulk*. Nous offrons aussi ici une estimation de la correction à appliquer sur les résultats de simulation pour les systèmes de taille finie (même de petite taille).

Nous avons également tenté de reproduire ces résultats sur un fluide réel : l'eau. Nous avons donc conduit une étude sur deux boîtes identiques mais de taille différente le long des surfaces. Nous avons effectivement observé une différence dans le coefficient de diffusion calculé, cohérent avec l'effet attendu d'après la théorie développée dans les fluides modèles. Nous avons pu appliquer l'équation 6.30 pour le système le plus petit. Nous avons ainsi pu montrer que la solution analytique proposée fonctionne pour les simulations de fluides réels aussi.

Conclusions et Perspectives

Le transport dans les milieux très peu perméables représente un enjeu considérable pour la récupération des hydrocarbures, mais aussi pour le stockage de CO₂ et le stockage de l'énergie dans des milieux à faible porosité. Dans ce contexte, avec l'amélioration des techniques de caractérisation de la microstructure, des outils de calculs et d'investigation, il est essentiel de comprendre et prédire le transport des fluides confinés à l'échelle nanométrique. Le travail que nous avons mené ici tente de répondre en partie à cette question, en particulier pour des systèmes complexes diphasiques en milieux poreux naturel, plus particulièrement dans l'argile. Il s'agit d'un travail de recherche sur les propriétés interfaciales et de transport de fluides dans les milieux très confinés, lorsque la taille des molécules qui composent les fluides est comparable à la taille des pores. Pour cette étude nous avons utilisé la dynamique moléculaire, car elle permet une description atomique du système et une bonne compréhension des phénomènes interfaciaux.

Nous avons dans un premier temps revisité la méthodologie employée pour simuler ce type de systèmes. Une étude préliminaire nous a permis de déterminer la meilleure façon de thermostat nos simulations. En effet, il est d'usage d'employer un thermostat classique de Nosé-Hoover (ou autre) directement sur la zone à thermostat, ici le fluide. Or, lorsque l'on s'intéresse aux effets interfaciaux ou aux limites de l'hydrodynamique, il peut être important de s'affranchir d'un thermostat sur le fluide, déjà soumis à un gradient de pression en dynamique moléculaire hors équilibre. De plus, dans la nature, les échanges d'énergie à l'interface solide-liquide suffisent à thermostat le système dans son ensemble. Nous avons donc développé une procédure utilisant un thermostat par les bords permettant d'obtenir des systèmes à l'équilibre ou à l'état stationnaire en présence d'une force appliquée sur le fluide.

Nous nous sommes ensuite intéressés à la description des systèmes pertinents. Il convient en effet de tenir compte de la complexité structurale des argiles. Les particules d'argiles sont faites d'empilements de feuillets et la porosité se décrit sur plusieurs échelles. Nous avons montré que l'état d'hydratation interfoliaire, ou le nombre de feuillets utilisés pour décrire le système en

plus de la cellule principale ne changent pas les résultats obtenus sur la répartition des espèces dans le pore interparticulaire et sur la diffusion.

En revanche, d'autres paramètres physico-chimiques du système peuvent avoir une grande influence sur la diffusion et les écoulements. Nous avons donc étudié l'effet de la force ionique sur la diffusion, la viscosité et le glissement dans des nanopores d'argile contenant de l'eau. Nous avons ainsi pu montrer que l'ajout de sel ralentit la diffusion de l'eau, ce qui est cohérent avec l'augmentation de la viscosité, observée avec des simulations hors équilibre. La longueur de glissement augmente avec la salinité du système, qui modifie les interactions avec la surface.

Nous avons également étudié l'influence de la charge de surface et la position de cette charge dans le solide sur la diffusion et le transport. Nous avons montré que plus la charge est proche de la surface plus le coefficient de diffusion diminue dans les couches proches de la surface. L'effet à longue distance est moins visible dans le système sans sel, mais bien visible dans les systèmes avec sel. On constate également que la viscosité est légèrement plus grande dans la montmorillonite, argile chargée, que dans la pyrophyllite. Les tendances pour la longueur de glissement sont plus prononcées, avec une très petite longueur de glissement pour la beidellite dont la charge de surface est proche de l'interface avec le fluide, et plus grande pour la montmorillonite, dont la charge est située plus loin du fluide, et augmente encore pour la pyrophyllite qui est une argile non chargée. Nous avons ainsi pu proposer une description continue des écoulements monophasiques dans des nanopores d'argiles en fonction de la nature de la surface et de la composition en sel.

Nous avons étendu notre étude aux systèmes diphasiques, en comparant les résultats obtenus pour des systèmes hydratés par 3 couches d'eau à la surface et dont les pores contiennent du méthane ou du dioxyde de carbone. Pour les conditions thermodynamiques considérées, la répartition des espèces est bien diphasique, et elle diffère en fonction de la nature de la deuxième phase. Nous avons par ailleurs montré que la viscosité du CO_2 change peu avec le confinement par rapport au bulk. Il semble également peu pertinent de définir un écoulement diphasique dans nos conditions en résolvant Stokes pour un système diphasique. En effet, l'eau à la surface de l'argile, très peu abondante, se comporte comme un film collant, contrairement aux simulations avec une seule phase. Il est dès lors plus efficace de décrire uniquement l'écoulement de l'autre phase par l'équation de Stokes, en introduisant la présence du film d'eau comme conditions aux

limites.

Enfin, nous avons étudié de façon systématique les effets de la taille finie des boîtes de simulation sur la diffusion des espèces confinées. Nous avons montré que l'usage des conditions limites périodiques dans les directions le long des surfaces se traduit par des effets de taille finie importants qui s'ajoutent à l'effet du confinement. Les interactions hydrodynamiques entre les images périodiques et la contrainte de conservation de la quantité de mouvement en sont à l'origine. Nous avons ainsi montré qu'il était possible de quantifier ces effets grâce à la résolution analytique de l'équation de Stokes, et de choisir en simulation des systèmes pour lesquels ces effets sont minimes.

Dans de futures études, il conviendra de poursuivre l'investigation sur les systèmes monophasiques, en changeant la nature du contre-ion de l'argile et la nature du sel. Il pourrait être intéressant par ailleurs de quantifier les effets de charges de surface et de sel sur le transport dans les systèmes diphasiques, ou encore de complexifier le fluide non-mouillant en étudiant par exemple des alcanes. Par ailleurs, l'état d'hydratation choisi dans nos systèmes est faible et correspond à des conditions de réservoirs particulières dans lesquelles le CO_2 est non miscible à l'eau. Cependant, une étude complète par Monte-Carlo dans l'ensemble grand-canonique pourrait apporter des informations sur la composition d'un système contenant du méthane ou même des alcanes en fonction des conditions de température et de pression.

Le présent travail a porté uniquement sur les argiles à l'échelle moléculaire. Les perspectives naturelles sont doubles. D'une part il s'agira d'étendre à d'autres types de minéraux pertinents dans le contexte géologique tels que les carbonates ou la silice, ou encore d'autres types de surfaces impliquées par exemple dans les dispositifs de nanofluidique (graphène, ...). D'autre part, il conviendra d'évaluer l'impact des résultats de cette étude à l'échelle d'un nanopore sur le transport aux échelles méso- et macroscopiques. Ceci pourrait être effectué dans le cadre soit de la théorie d'homogénéisation, soit de simulations mésoscopiques (par exemple de type Lattice Boltzmann) dans lesquelles on introduira les paramètres hydrodynamiques déterminés au cours de ce travail en fonction de la nature de la surface et de la composition des fluides.

Bibliographie

- [1] F. BERGAYA et G. LAGALY : Chapter 1 General Introduction : Clays, Clay Minerals, and Clay Science. *In Developments in Clay Science*, Handbook of Clay Science, page 1. Elsevier, 2006.
- [2] A. MEUNIER : *Argiles*. GB Science Publisher, 2003.
- [3] J. CHEN, H. YU, J. FAN, F. WANG, D. LU, H. LIU et H. WU : Channel-width dependent pressure-driven flow characteristics of shale gas in nanopores. *AIP Advances*, 7:045217, 2017.
- [4] J. COLLELL et G. GALLIÉRO : Transport of Multicomponent Hydrocarbon Mixtures in Shale Organic Matter by Molecular Simulations. *Journal of Physical Chemistry C*, 119, 2015.
- [5] A. OBLIGER, R. PELLENQ, F.-J. ULM et B. COASNE : Free Volume Theory of Hydrocarbon Mixture Transport in Nanoporous Materials. *The Journal of Physical Chemistry Letters*, 7:3712, 2016.
- [6] T. A. HO et A. STRIOLO : Water and methane in shale rocks : Flow pattern effects on fluid transport and pore structure. *AIChE Journal*, 61:2993, 2015.
- [7] S. De LUCA, B. D. TODD, J. S. HANSEN et P. J. DAVIS : A new and effective method for thermostatting confined fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 140:054502, 2014.
- [8] S. TESSON : *Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire*. Thèse de doctorat, 2016. Thèse de doctorat dirigée par Marry, Virginie Physique-Chimie Paris 6 2016.
- [9] S. J. BAINES et R. H. WORDEN : The long-term fate of CO₂ in the subsurface : natural analogues for CO₂ storage. *Geological Society, London, Special Publications*, 233:59, 2004.
- [10] H.-M. CHENG, Q.-H. YANG et C. LIU : Hydrogen storage in carbon nanotubes. *Carbon*, 39:1447, 2001.

- [11] A. SIRIA, P. PONCHARAL, A.-L. BIANCE, R. FULCRAND, X. BLASE, S. T. PURCELL et L. BOCQUET : Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature*, 494:455, 2013.
- [12] W. VERMEIREN et J.-P. GILSON : Impact of Zeolites on the Petroleum and Petrochemical Industry. *Topics in Catalysis*, 52:1131, 2009.
- [13] C. MERLET, B. ROTENBERG, P. A. MADDEN, P.-L. TABERNA, P. SIMON, Y. GOGOTSI et M. SALANNE : On the molecular origin of supercapacitance in nanoporous carbon electrodes. *Nature Materials*, 11:306, 2012.
- [14] L. B. MCCUSKER, F. LIEBAU et G. ENGELHARDT : Nomenclature of structural and compositional characteristics of ordered microporous and mesoporous materials with inorganic hosts(IUPAC Recommendations 2001). *Pure and Applied Chemistry*, 73:381, 2009.
- [15] G. ALLAIRE : Homogenization of the Navier-Stokes equations with a slip boundary condition. *Communications on Pure and Applied Mathematics*, 44:605, 1991.
- [16] J.-L. AURIAULT et J. LEWANDOWSKA : Non-gaussian diffusion modeling in composite porous media by homogenization : Tail effect. *Transport in Porous Media*, 21:47, 1995.
- [17] C. MOYNE et M. A. MURAD : Electro-chemo-mechanical couplings in swelling clays derived from a micro/macro-homogenization procedure. *International Journal of Solids and Structures*, 39:6159, 2002.
- [18] I. BROVCHENKO et A. OLENIKOVA : *Interfacial and Confined Water*. Elsevier, 2008.
- [19] J. N. ISRAELACHVILI et S. J. KOTT : Liquid structuring at solid interfaces as probed by direct force measurements : The transition from simple to complex liquids and polymer fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 88:7162, 1988.
- [20] G. E. KARNIADAKIS, A. BESKOK et N. ALURU : *Microflows and Nanoflows : Fundamentals and Simulation*. Springer Science & Business Media, 2006.
- [21] D. HESSE : Gasdiffusion : Diffusion in Gases and Porous Media. *Nachrichten aus Chemie, Technik und Laboratorium*, 29:559, 1981.
- [22] A. MALEVANETS et R. KAPRAL : Mesoscopic model for solvent dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 110:8605, 1999.
- [23] T. IHLE et D. M. KROLL : Stochastic rotation dynamics : A Galilean-invariant mesoscopic model for fluid flow. *Physical Review E*, 63:020201, 2001.

-
- [24] G. R. MCNAMARA et G. ZANETTI : Use of the Boltzmann Equation to Simulate Lattice-Gas Automata. *Physical Review Letters*, 61:2332, 1988.
- [25] F. J. HIGUERA et J. JIMÉNEZ : Boltzmann Approach to Lattice Gas Simulations. *EPL (Europhysics Letters)*, 9:663, 1989.
- [26] P. J. HOOGERBRUGGE et J. M. V. A. KOELMAN : Simulating Microscopic Hydrodynamic Phenomena with Dissipative Particle Dynamics. *Europhysics Letters (EPL)*, 19:155, 1992.
- [27] S. K. BHATIA et D. NICHOLSON : Hydrodynamic Origin of Diffusion in Nanopores. *Physical Review Letters*, 90:016105, 2003.
- [28] K. P. TRAVIS, B. D. TODD et D. J. EVANS : Departure from Navier-Stokes hydrodynamics in confined liquids. *Physical Review E*, 55:4288, 1997.
- [29] J. M. DI LEO et J. MARAÑÓN : Water flow through nanopore. *International Journal of Quantum Chemistry*, 108:1623, 2008.
- [30] K. P. TRAVIS et K. E. GUBBINS : Poiseuille flow of Lennard-Jones fluids in narrow slit pores. *The Journal of Chemical Physics*, 112:1984, 2000.
- [31] B. D. TODD et D. J. EVANS : The heat flux vector for highly inhomogeneous nonequilibrium fluids in very narrow pores. *The Journal of Chemical Physics*, 103:9804, 1995.
- [32] G. GALLIÉRO, C. BONED et A. BAYLAUCQ : Molecular Dynamics Study of the Lennard-Jones Fluid Viscosity : Application to Real Fluids. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 44:6963, 2005.
- [33] G. GALLIÉRO et C. BONED : Shear viscosity of the Lennard-Jones chain fluid in its gaseous, supercritical, and liquid states. *Physical Review E*, 79:021201, 2009.
- [34] H. HOANG et G. GALLIÉRO : Local viscosity of a fluid confined in a narrow pore. *Physical Review E*, 86:021202, 2012.
- [35] L. BOCQUET et J.-L. BARRAT : Hydrodynamic boundary conditions and correlation functions of confined fluids. *Physical Review Letters*, 70:2726, 1993.
- [36] L. BOCQUET et J.-L. BARRAT : Hydrodynamic boundary conditions, correlation functions, and Kubo relations for confined fluids. *Physical Review E*, 49:3079, 1994.
- [37] A. BOŦAN, B. ROTENBERG, V. MARRY, P. TURQ et B. NOETINGER : Hydrodynamics in Clay Nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:16109, 2011.
- [38] D. AMEUR et G. GALLIÉRO : Slippage of binary fluid mixtures in a nanopore. *Microfluidics and Nanofluidics*, 15:1, 2013.
-

- [39] K. S. SMIRNOV et D. BOUGEARD : Water behaviour in nanoporous aluminosilicates. *Journal of Physics. Condensed Matter : An Institute of Physics Journal*, 22:284115, 2010.
- [40] K. FALK, F. SEDLMEIER, L. JOLY, R. R. NETZ et L. BOCQUET : Molecular Origin of Fast Water Transport in Carbon Nanotube Membranes : Superlubricity versus Curvature Dependent Friction. *Nano Letters*, 10:4067, 2010.
- [41] M. LIAO, Q.-D. TO, C. LÉONARD, V. MONCHIET et V.-H. VO : Strain-induced friction anisotropy between graphene and molecular liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 146:014707, 2017.
- [42] G. TOCCI, L. JOLY et A. MICHAELIDES : Friction of Water on Graphene and Hexagonal Boron Nitride from Ab Initio Methods : Very Different Slippage Despite Very Similar Interface Structures. *Nano Letters*, 14:6872, 2014.
- [43] L. JOLY, C. YBERT, E. TRIZAC et L. BOCQUET : Liquid friction on charged surfaces : From hydrodynamic slippage to electrokinetics. *The Journal of Chemical Physics*, 125:204716, 2006.
- [44] R. BHADOURIA et N. R. ALURU : A multiscale transport model for Lennard-Jones binary mixtures based on interfacial friction. *The Journal of Chemical Physics*, 145:074115, 2016.
- [45] D. REITH et F. MÜLLER-PLATHE : On the nature of thermal diffusion in binary Lennard-Jones liquids. *The Journal of Chemical Physics*, 112:2436, 2000.
- [46] K. BJORLYKKE : *Petroleum Geoscience : From Sedimentary Environments to Rock Physics*. Springer Science & Business Media, 2010.
- [47] B. DURAND : *Kerogen : Insoluble Organic Matter from Sedimentary Rocks*. Editions TECHNIP, 1980.
- [48] C. BOUSIGE, C. Matei GHIMBEU, C. VIX-GUTERL, A. E. POMERANTZ, A. SULEIMENOVA, G. VAUGHAN, G. GARBARINO, M. FEYGENSON, C. WILDGRUBER, F.-J. ULM, R. J.-M. PELLENQ et B. COASNE : Realistic molecular model of kerogen/s nanostructure. *Nature Materials*, 15:576, 2016.
- [49] K. FALK, B. COASNE, R. PELLENQ, F.-J. ULM et L. BOCQUET : Subcontinuum mass transport of condensed hydrocarbons in nanoporous media. *Nature Communications*, 6:6949, 2015.
- [50] T. LEE, L. BOCQUET et B. COASNE : Activated desorption at heterogeneous interfaces and long-time kinetics of hydrocarbon recovery from nanoporous media. *Nature Communications*, 7:11890, 2016.

-
- [51] S. GUGGENHEIM et R. T. MARTIN : Definition of clay and clay mineral ; joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43:255, 1995.
- [52] S. W. BAILEY : Summary of recommendations of aipea nomenclature committee. *Clay Science*, 5, 1979.
- [53] R. L. JOHNSON, J. A. CHERRY et J. F. PANKOW : Diffusive contaminant transport in natural clay : a field example and implications for clay-lined waste disposal sites. *Environmental Science & Technology*, 23:340, 1989.
- [54] J. P. G. VILLALUENGA, M. KHAYET, M. A. LÓPEZ-MANCHADO, J. L. VALENTIN, B. SEOANE et J. I. MENGUAL : Gas transport properties of polypropylene/clay composite membranes. *European Polymer Journal*, 43:1132, 2007.
- [55] Th. J. S. KEIJZER, P. J. KLEINGELD et J. P. G. LOCH : Chemical osmosis in compacted clayey material and the prediction of water transport. *Engineering Geology*, 53:151, 1999.
- [56] J. W. CHOI et D. W. OSCARSON : Diffusive transport through compacted Na- and Ca-bentonite. *Journal of Contaminant Hydrology*, 22:189, 1996.
- [57] D. TIAB et E. C. DONALDSON : *Petrophysics : Theory and Practice of Measuring Reservoir Rock and Fluid Transport Properties*. Gulf professional publishing édition, 2015.
- [58] S. TESSON, M. SALANNE, B. ROTENBERG, S. TAZI et V. MARRY : Classical Polarizable Force Field for Clays : Pyrophyllite and Talc. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120:3749, 2016.
- [59] S. GUGGENHEIM, J. M. ADAMS, D. C. BAIN, F. BERGAYA, M. F. BRIGATTI, V. A. DRITS, M. L. L. FORMOSO, E. GALÁN, T. KOGURE et H. STANJEK : Summary of Recommendations of Nomenclature Committees Relevant to Clay Mineralogy : Report of the Association Internationale Pour L'étude Des Argiles (aipea) Nomenclature Committee for 2006. *Clays and Clay Minerals*, 54:761, 2006.
- [60] B. DAZAS, B. LANSON, J. BREU, J.-L. ROBERT, M. PELLETIER et E. FERRAGE : Smectite fluorination and its impact on interlayer water content and structure : A way to fine tune the hydrophilicity of clay surfaces. *Microporous and Mesoporous Materials*, 181:233, 2013.
- [61] N. T. SKIPPER, K. REFSON et J. D. C. MCCONNELL : Computer calculations of water-clay interactions using atomic pair potentials. *Clay Minerals*, 24:411, 1989.
- [62] A. DELVILLE : Structure of liquids at a solid interface : an application to the swelling of clay by water. *Langmuir*, 8:1796, 1992.
-

- [63] A. DELVILLE : Structure and properties of confined liquids : a molecular model of the clay-water interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 97:9703, 1993.
- [64] F.-R. C. CHANG, N. T. SKIPPER et G. SPOSITO : Computer Simulation of Interlayer Molecular Structure in Sodium Montmorillonite Hydrates. *Langmuir*, 11:2734, 1995.
- [65] R. K. HAWKINS et P. A. EGELSTAFF : Interfacial water structure in montmorillonite from neutron diffraction experiments. *Clays and Clay Minerals*, 28:19, 1980.
- [66] D. J. CEBULA, R. K. THOMAS, S. MIDDLETON, R. H. OTTEWILL et J. W. WHITE : Neutron diffraction from clay-water systems. *Clays and Clay Minerals*, 27:39, 1979.
- [67] B. DAZAS, B. LANSON, A. DELVILLE, J.-L. ROBERT, S. KOMARNENI, L. J. MICHOT et E. FERRAGE : Influence of Tetrahedral Layer Charge on the Organization of Interlayer Water and Ions in Synthetic Na-Saturated Smectites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119:4158, 2015.
- [68] R. SUTTON et G. SPOSITO : Molecular Simulation of Interlayer Structure and Dynamics in 12.4 Å Cs-Smectite Hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237:174, 2001.
- [69] N. MALIKOVA, A. CADÈNE, V. MARRY, E. DUBOIS et P. TURQ : Diffusion of Water in Clays on the Microscopic Scale : Modeling and Experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110:3206, 2006.
- [70] N. MALIKOVA, A. CADÈNE, V. MARRY, E. DUBOIS, P. TURQ, J. M. ZANOTTI et S. LONGEVILLE : Diffusion of water in clays – microscopic simulation and neutron scattering. *Chemical Physics*, 317:226, 2005.
- [71] N. MALIKOVA, V. MARRY, J.-F. DUFRÊCHE, C. SIMON, P. TURQ et E. GIFFAUT : Temperature effect in a montmorillonite clay at low hydration—microscopic simulation. *Molecular Physics*, 102:1965, 2004.
- [72] V. MARRY et P. TURQ : Microscopic Simulations of Interlayer Structure and Dynamics in Bihydrated Heteroionic Montmorillonites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107:1832, 2003.
- [73] S. TAZI, A. BOĞAN, M. SALANNE, V. MARRY, P. TURQ et B. ROTENBERG : Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24:284117, 2012.
- [74] J. D. F. RAMSAY, S. W. SWANTON et J. BUNCE : Swelling and dispersion of smectite clay colloids : determination of structure by neutron diffraction and small-angle neutron scattering. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 86:3919, 1990.

-
- [75] J. WANG, A. G. KALINICHEV et R. J. KIRKPATRICK : Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces1 Iassociate editor : U. Becker. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68:3351, 2004.
- [76] E. S. BOEK, P. V. COVENEY et N. T. SKIPPER : Molecular Modeling of Clay Hydration : A Study of Hysteresis Loops in the Swelling Curves of Sodium Montmorillonites. *Langmuir*, 11:4629, 1995.
- [77] A. V. C. SIQUERIA, N. T. COVENEY, Skipper P. V. et E. S. BOEK : Computer simulation evidence for enthalpy driven dehydration of smectite clays at elevated pressures and temperatures. *Molecular Physics*, 92:1, 1997.
- [78] R. M. SHROLL et D. E. SMITH : Molecular dynamics simulations in the grand canonical ensemble : Application to clay mineral swelling. *The Journal of Chemical Physics*, 111:9025, 1999.
- [79] H. D. WHITLEY et D. E. SMITH : Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na-, and Sr-montmorillonite clays. *The Journal of Chemical Physics*, 120:5387, 2004.
- [80] D. E. SMITH, Y. WANG, A. CHATURVEDI et H. D. WHITLEY : Molecular Simulations of the Pressure, Temperature, and Chemical Potential Dependencies of Clay Swelling. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110:20046, 2006.
- [81] Brice F. NGOUANA W. et A. G. KALINICHEV : Structural Arrangements of Isomorphic Substitutions in Smectites : Molecular Simulation of the Swelling Properties, Interlayer Structure, and Dynamics of Hydrated Cs-Montmorillonite Revisited with New Clay Models. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:12758, 2014.
- [82] F.-R. C. CHANG, N. T. SKIPPER et G. SPOSITO : Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Electrical Double-Layer Structure in Potassium-Montmorillonite Hydrates. *Langmuir*, 14:1201, 1998.
- [83] V. MARRY, P. TURQ, T. CARTAILLER et D. LEVESQUE : Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite. *The Journal of Chemical Physics*, 117:3454, 2002.
- [84] B. J. TEPPEL et D. M. MILLER : Hydration Energy Determines Isovalent Cation Exchange Selectivity by Clay Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 70:31, 2006.
- [85] B. ROTENBERG, V. MARRY, R. VUILLEUMIER, N. MALIKOVA, C. SIMON et P. TURQ : Water and ions in clays : Unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71:5089, 2007.
-

- [86] M. HOLMBOE et I. C. BOURG : Molecular Dynamics Simulations of Water and Sodium Diffusion in Smectite Interlayer Nanopores as a Function of Pore Size and Temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118:1001, 2014.
- [87] R. J. KIRKPATRICK, A. G. KALINICHEV et J. WANG : Molecular dynamics modelling of hydrated mineral interlayers and surfaces : structure and dynamics. *Mineralogical Magazine*, 69:289, 2005.
- [88] A. G. KALINICHEV, N. LOGANATHAN, B. F. Ngouana WAKOU et Z. CHEN : Interaction of Ions with Hydrated Clay Surfaces : Computational Molecular Modeling for Nuclear Waste Disposal Applications. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17:566, 2017.
- [89] C. TOURNASSAT, H. GAILHANOU, C. CROUZET, G. BRAIBANT, A. GAUTIER et E. C. GAUCHER : Cation Exchange Selectivity Coefficient Values on Smectite and Mixed-Layer Illite/Smectite Minerals. *Soil Science Society of America Journal*, 73:928, 2009.
- [90] S. ALTMANN, C. TOURNASSAT, F. GOUTELARD, J.-C. PARNEIX, T. GIMMI et N. MAES : Diffusion-driven transport in clayrock formations. *Applied Geochemistry*, 27:463, 2012.
- [91] I. C. BOURG, A. C. M. BOURG et G. SPOSITO : Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite : a critical review. *Journal of Contaminant Hydrology*, 61:293, 2003.
- [92] I. C. BOURG, G. SPOSITO et A. C. M. BOURG : Modeling the acid–base surface chemistry of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 312:297, 2007.
- [93] I. C. BOURG et G. SPOSITO : Molecular dynamics simulations of the electrical double layer on smectite surfaces contacting concentrated mixed electrolyte (NaCl–CaCl₂) solutions. *Journal of Colloid and Interface Science*, 360:701, 2011.
- [94] P. LEROY, C. TOURNASSAT, O. BERNARD, N. DEVAU et M. AZAROUAL : The electrophoretic mobility of montmorillonite. Zeta potential and surface conductivity effects. *Journal of Colloid and Interface Science*, 451:21, 2015.
- [95] A. BOĞAN, V. MARRY, B. ROTENBERG, P. TURQ et B. NOETINGER : How Electrostatics Influences Hydrodynamic Boundary Conditions : Poiseuille and Electro-osmotic Flows in Clay Nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117:978, 2012.
- [96] D. J. BONTHUIS et R. R. NETZ : Unraveling the Combined Effects of Dielectric and Viscosity Profiles on Surface Capacitance, Electro-Osmotic Mobility, and Electric Surface Conductivity. *Langmuir*, 28:16049, 2012.
- [97] S. B. CHA, H. OUAR, T. R. WILDEMAN et E. D. SLOAN : A third-surface effect on hydrate formation. *The Journal of Physical Chemistry*, 92:6492, 1988.

-
- [98] S. GUGGENHEIM et A. F. K. van GROOS : New gas-hydrate phase : Synthesis and stability of clay–methane hydrate intercalate. *Geology*, 31:653, 2003.
- [99] S.-H. PARK et G. SPOSITO : Do Montmorillonite Surfaces Promote Methane Hydrate Formation? Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107:2281, 2003.
- [100] R. T. CYGAN, J.-J. LIANG et A. G. KALINICHEV : Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108:1255, 2004.
- [101] B. A. BUFFETT et O. Y. ZATSEPINA : Formation of gas hydrate from dissolved gas in natural porous media. *Marine Geology*, 164:69, 2000.
- [102] J. O. TITLOYE et N. T. SKIPPER : Computer simulation of the structure and dynamics of methane in hydrated Na-smectite clay. *Chemical Physics Letters*, 329:23, 2000.
- [103] J. O. TITLOYE et N. T. SKIPPER : Molecular dynamics simulation of methane in sodium montmorillonite clay hydrates at elevated pressures and temperatures. *Molecular Physics*, 99:899, 2001.
- [104] J. O. TITLOYE et N. T. SKIPPER : Monte Carlo and molecular dynamics simulations of methane in potassium montmorillonite clay hydrates at elevated pressures and temperatures. *Journal of Colloid and Interface Science*, 282:422, 2005.
- [105] X. YANG et C. ZHANG : Structure and diffusion behavior of dense carbon dioxide fluid in clay-like slit pores by molecular dynamics simulation. *Chemical Physics Letters*, 407:427, 2005.
- [106] G. ROTHER, E. S. ILTON, D. WALLACHER, T. HAUSS, H. T. SCHAEF, O. QAFOKU, K. M. ROSSO, A. R. FELMY, E. G. KRUKOWSKI, A. G. STACK, N. GRIMM et R. J. BODNAR : CO₂ Sorption to Subsingle Hydration Layer Montmorillonite Clay Studied by Excess Sorption and Neutron Diffraction Measurements. *Environmental Science & Technology*, 47:205, 2013.
- [107] J. ZHANG et S. K. CHOI : Molecular dynamics simulation of methane in potassium montmorillonite clay hydrates. *Journal of Physics B : Atomic, Molecular and Optical Physics*, 39:3839, 2006.
- [108] A. BOTAN, B. ROTENBERG, V. MARRY, P. TURQ et B. NOETINGER : Carbon Dioxide in Montmorillonite Clay Hydrates : Thermodynamics, Structure, and Transport from Molecular Simulation. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114:14962, 2010.
-

- [109] A. KADOURA, A. K. NARAYANAN NAIR et S. SUN : Molecular Simulation Study of Montmorillonite in Contact with Variably Wet Supercritical Carbon Dioxide. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121:6199, 2017.
- [110] N. YANG, S. LIU et X. YANG : Molecular simulation of preferential adsorption of CO₂ over CH₄ in Na-montmorillonite clay material. *Applied Surface Science*, 356:1262, 2015.
- [111] Q. RAO et Y. LENG : Methane Aqueous Fluids in Montmorillonite Clay Interlayer under Near-Surface Geological Conditions : A Grand Canonical Monte Carlo and Molecular Dynamics Simulation Study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 118:10956, 2014.
- [112] N. METROPOLIS et S. ULAM : The Monte Carlo Method. *Journal of the American Statistical Association*, 44:335, 1949.
- [113] D. FRENKEL et B. SMIT : *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2001.
- [114] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY : *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, 1989.
- [115] R. L. DAVIDCHACK, R. HANDEL et M. V. TRETYAKOV : Langevin thermostat for rigid body dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 130:234101, 2009.
- [116] S. NOSÉ : A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods. *The Journal of Chemical Physics*, 81:511, 1984.
- [117] S. NOSÉ : A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52:255, 1984.
- [118] W. G. HOOVER : Canonical dynamics : Equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31:1695, 1985.
- [119] G. J. MARTYNA, D. J. TOBIAS et M. L. KLEIN : Constant pressure molecular dynamics algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 101:4177, 1994.
- [120] F. MOUČKA, I. NEZBEDA et W. R. SMITH : Molecular Force Field Development for Aqueous Electrolytes : 1. Incorporating Appropriate Experimental Data and the Inadequacy of Simple Electrolyte Force Fields Based on Lennard-Jones and Point Charge Interactions with Lorentz–Berthelot Rules. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 9:5076, 2013.
- [121] H. J. C. BERENDSEN, J. R. GRIGERA et T. P. STRAATSMA : The missing term in effective pair potentials. *The Journal of Physical Chemistry*, 91:6269, 1987.

-
- [122] J.-P. RYCKAERT, G. CICCOTTI et H. J. C BERENDSEN : Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23:327, 1977.
- [123] G. CICCOTTI, M. FERRARIO et J.-P. RYCKAERT : Molecular dynamics of rigid systems in cartesian coordinates A general formulation. *Molecular Physics*, 47:1253, 1982.
- [124] J. G. HARRIS et K. H. YUNG : Carbon Dioxide's Liquid-Vapor Coexistence Curve And Critical Properties as Predicted by a Simple Molecular Model. *The Journal of Physical Chemistry*, 99:12021, 1995.
- [125] W. L. JORGENSEN, D. S. MAXWELL et J. TIRADO-RIVES : Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids. *Journal of the American Chemical Society*, 118:11225, 1996.
- [126] L. X. DANG : Computational Study of Ion Binding to the Liquid Interface of Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106:10388, 2002.
- [127] Computer Simulation Using Particles - R.W Hockney, J.W Eastwood - Google Livres.
- [128] J. KOLAFA et J. W. PERRAM : Cutoff Errors in the Ewald Summation Formulae for Point Charge Systems. *Molecular Simulation*, 9:351, 1992.
- [129] M. DESERNO et C. HOLM : How to mesh up Ewald sums. II. An accurate error estimate for the particle-particle-particle-mesh algorithm. *The Journal of Chemical Physics*, 109:7694, 1998.
- [130] J.-L. BARRAT et L. BOCQUET : Influence of wetting properties on hydrodynamic boundary conditions at a fluid/solid interface. *Faraday Discussions*, 112:119, 1999.
- [131] H. C. ANDERSEN : Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *The Journal of Chemical Physics*, 72:2384, 1980.
- [132] G. S. GREY et K. KREMER : Molecular dynamics simulation for polymers in the presence of a heat bath. *Physical Review A*, 33:3628, 1986.
- [133] H. J. C. BERENDSEN, J. P. M. POSTMA, W. F. van GUNSTEREN, A. DiNOLA et J. R. HAAK : Molecular dynamics with coupling to an external bath. *The Journal of Chemical Physics*, 81:3684, 1984.
- [134] G. J. MARTYNA, M. L. KLEIN et M. TUCKERMAN : Nosé-Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics. *The Journal of Chemical Physics*, 97:2635, 1992.
- [135] N. V. PRIEZJEV : Interfacial friction between semiflexible polymers and crystalline surfaces. *The Journal of Chemical Physics*, 136:224702, 2012.
-

- [136] P. A. THOMPSON et M. O. ROBBINS : Shear flow near solids : Epitaxial order and flow boundary conditions. *Physical Review A*, 41:6830, 1990.
- [137] K. P. TRAVIS, P. J. DAIVIS et D. J. EVANS : Thermostats for molecular fluids undergoing shear flow : Application to liquid chlorine. *The Journal of Chemical Physics*, 103:10638, 1995.
- [138] D. J. EVANS et G. P. MORRIS : Shear Thickening and Turbulence in Simple Fluids. *Physical Review Letters*, 56:2172, 1986.
- [139] S. BERNARDI, B. D. TODD et D. J. SEARLES : Thermostating highly confined fluids. *The Journal of Chemical Physics*, 132:244706, 2010.
- [140] D. T. SEMIROMI et A. R. AZIMIAN : Nanoscale Poiseuille flow and effects of modified Lennard–Jones potential function. *Heat and Mass Transfer*, 46:791, 2010.
- [141] X. YONG et L. T. ZHANG : Thermostats and thermostat strategies for molecular dynamics simulations of nanofluidics. *The Journal of Chemical Physics*, 138:084503, 2013.
- [142] A. BOTAN : Modélisation moléculaire d’argile en contact avec un réservoir de CO₂, 2011.
- [143] K. NORRISH : The swelling of montmorillonite. *Discussions of the Faraday Society*, 18:120, 1954.
- [144] E. FERRAGE, B. LANSON, N. MALIKOVA, A. PLANÇON, B. A. SAKHAROV et V. A. DRITS : New Insights on the Distribution of Interlayer Water in Bi-Hydrated Smectite from X-ray Diffraction Profile Modeling of 00l Reflections. *Chemistry of Materials*, 17:3499, 2005.
- [145] E. FERRAGE, B. LANSON, B. A. SAKHAROV, N. GEOFFROY, E. JACQUOT et V. A. DRITS : Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles : Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, 92:1731, 2007.
- [146] E. FERRAGE, B. A. SAKHAROV, L. J. MICHOT, A. DELVILLE, A. BAUER, B. LANSON, S. GRANGEON, G. FRAPPER, M. JIMÉNEZ-RUIZ et G. J. CUELLO : 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. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115:1867, 2011.
- [147] I.-C. YEH et G. HUMMER : System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108:15873, 2004.

-
- [148] B. SIBOULET, J. MOLINA, B. COASNE, P. TURQ et J.-F. DUFRECHE : Water self-diffusion at the surface of silica glasses : effect of hydrophilic to hydrophobic transition. *Molecular Physics*, 111:3410, 2013.
- [149] V. MARRY, B. ROTENBERG et P. TURQ : Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10:4802, 2008.
- [150] Y. DING, A. A. HASSANALI et M. PARRINELLO : Anomalous water diffusion in salt solutions. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 111:3310, 2014.
- [151] J. KLEIN, U. RAVIV, S. PERKIN, N. KAMPF, L. CHAI et S. GIASSON : Fluidity of water and of hydrated ions confined between solid surfaces to molecularly thin films. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 16:S5437, 2004.
- [152] L. D. GELB et K. E. GUBBINS : Liquid-liquid phase separation in cylindrical pores : Quench molecular dynamics and Monte Carlo simulations. *Physical Review E*, 56:3185, 1997.
- [153] P. KEBLINSKI, W.-J. MA, A. MARITAN, J. KOPLIK et J. R. BANAVAR : Molecular dynamics of phase separation in narrow channels. *Physical Review E*, 47:R2265, 1993.
- [154] H. KIM, C. H. CHO et E. K. LEE : Dynamics of simple fluids confined in cylindrical pore : effect of pore size. *Journal of Theoretical and Computational Chemistry*, 04:305, 2005.
- [155] D. K. BHATTACHARYA et G. C. LIE : Molecular-Dynamics Simulations of Nonequilibrium Heat and Momentum Transport in Very Dilute Gases. *Physical Review Letters*, 62:897, 1989.
- [156] A. ALLAL, C. BONED et A. BAYLAUCQ : Free-volume viscosity model for fluids in the dense and gaseous states. *Physical Review E*, 64:011203, 2001.
- [157] A. STRIOLO : The Mechanism of Water Diffusion in Narrow Carbon Nanotubes. *Nano Letters*, 6:633, 2006.
- [158] L. F. MERCIER FRANCO, M. CASTIER et I. G. ECONOMOU : Diffusion in Homogeneous and in Inhomogeneous Media : A New Unified Approach. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12:5247, 2016.
- [159] K. MATHWIG, D. MAMPALLIL, S. KANG et S. G. LEMAY : Electrical Cross-Correlation Spectroscopy : Measuring Picoliter-per-Minute Flows in Nanochannels. *Physical Review Letters*, 109:118302, 2012.

- [160] L. BOCQUET et E. CHARLAIX : Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chemical Society Reviews*, 39:1073, 2010.
- [161] M. H. J. HAGEN, I. PAGONABARRAGA, C. P. LOWE et Daan FRENKEL : Algebraic decay of velocity fluctuations in a confined fluid. *Physical review letters*, 78:3785, 1997.
- [162] K. HUANG et I. SZLUFARSKA : Effect of interfaces on the nearby Brownian motion. *Nature Communications*, 6:8558, 2015.
- [163] H. FAXÉN : Der Widerstand gegen die Bewegung einer starren Kugel in einer zähen Flüssigkeit, die zwischen zwei parallelen ebenen Wänden eingeschlossen ist. *Annalen der Physik*, 373:89, 1922.
- [164] J. R. BLAKE et A. T. CHWANG : Fundamental singularities of viscous flow. *Journal of Engineering Mathematics*, 8:23, 1974.
- [165] J. W. SWAN et J. F. BRADY : Particle motion between parallel walls : Hydrodynamics and simulation. *Physics of Fluids (1994-present)*, 22:103301, 2010.
- [166] A. SAUGEY, L. JOLY, C. YBERT, J. L. BARRAT et L. BOCQUET : Diffusion in pores and its dependence on boundary conditions. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 17:S4075, 2005.
- [167] L. BOCQUET et J.-L. BARRAT : Diffusive Motion in Confined Fluids : Mode-Coupling Results and Molecular-Dynamics Calculations. *EPL (Europhysics Letters)*, 31:455, 1995.
- [168] E. LAUGA et T. M. SQUIRES : Brownian motion near a partial-slip boundary : A local probe of the no-slip condition. *Physics of Fluids (1994-present)*, 17:103102, 2005.
- [169] P. LIU, E. HARDER et B. J. BERNE : On the Calculation of Diffusion Coefficients in Confined Fluids and Interfaces with an Application to the Liquid–Vapor Interface of Water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108:6595, 2004.
- [170] C. SENDNER, D. HORINEK, L. BOCQUET et R. R. NETZ : Interfacial water at hydrophobic and hydrophilic surfaces : Slip, viscosity, and diffusion. *Langmuir*, 25:10768, 2009.
- [171] M.-J. WEI, L. ZHANG, L. LU, Y. ZHU, K. E. GUBBINS et X. LU : Molecular behavior of water in TiO₂ nano-slits with varying coverages of carbon : a molecular dynamics simulation study. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 14(48):16536, 2012.
- [172] H. HOANG et G. GALLIÉRO : Grand canonical-like molecular dynamics simulations : Application to anisotropic mass diffusion in a nanoporous medium. *The Journal of Chemical Physics*, 136:184702, 2012.

- [173] Y. von HANSEN, S. GEKLE et R. R. NETZ : Anomalous anisotropic diffusion dynamics of hydration water at lipid membranes. *Physical Review Letters*, 111(11):118103, 2013.
- [174] B. DÜNWEG et K. KREMER : Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution. *The Journal of chemical physics*, 99:6983, 1993.
- [175] M. FUSHIKI : System size dependence of the diffusion coefficient in a simple liquid. *Physical Review E*, 68, 2003.
- [176] D. ROZMANOV et P. G. KUSALIK : Transport coefficients of the TIP4p-2005 water model. *The Journal of Chemical Physics*, 136:044507, 2012.
- [177] G. KIKUGAWA, S. ANDO, J. SUZUKI, Y. NARUKE, T. NAKANO et T. OHARA : Effect of the computational domain size and shape on the self-diffusion coefficient in a Lennard-Jones liquid. *The Journal of chemical physics*, 142:024503, 2015.
- [178] A. BOTAN, V. MARRY et B. ROTENBERG : Diffusion in bulk liquids : finite-size effects in anisotropic systems. *Molecular Physics*, 113:2674, 2015.
- [179] G. KIKUGAWA, T. NAKANO et T. OHARA : Hydrodynamic consideration of the finite size effect on the self-diffusion coefficient in a periodic rectangular parallelepiped system. *The Journal of Chemical Physics*, 143:024507, 2015.
- [180] M. VÖGELE et G. HUMMER : Divergent diffusion coefficients in simulations of fluids and lipid membranes. *The Journal of Physical Chemistry B*, 120:8722, 2016.
- [181] F. DETCHEVERRY et L. BOCQUET : Thermal fluctuations in nanofluidic transport. *Physical Review Letters*, 109:24501, 2012.
- [182] F. DETCHEVERRY et L. BOCQUET : Thermal fluctuations of hydrodynamic flows in nanochannels. *Physical Review E*, 88, 2013.
- [183] N. LIRON et S. MOCHON : Stokes flow for a stokeslet between two parallel flat plates. *Journal of Engineering Mathematics*, 10:287, 1975.

Annexes

Diffusion under Confinement: Hydrodynamic Finite-Size Effects in Simulation

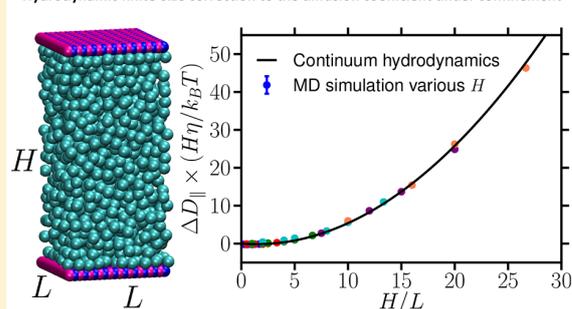
Pauline Simonnin,^{†,‡} Benoît Noetinger,[‡] Carlos Nieto-Draghi,[‡] Virginie Marry,[†] and Benjamin Rotenberg^{*,†}

[†]Sorbonne Universités, UPMC Univ Paris 06, CNRS, Laboratoire PHENIX, Case 51, 4 Place Jussieu, F-75005 Paris, France

[‡]IFP Energies Nouvelles, 1 & 4 avenue de Bois-Préau, 92852 Reuil-Malmaison, France

ABSTRACT: We investigate finite-size effects on diffusion in confined fluids using molecular dynamics simulations and hydrodynamic calculations. Specifically, we consider a Lennard-Jones fluid in slit pores without slip at the interface and show that the use of periodic boundary conditions in the directions along the surfaces results in dramatic finite-size effects, in addition to that of the physically relevant confining length. As in the simulation of bulk fluids, these effects arise from spurious hydrodynamic interactions between periodic images and from the constraint of total momentum conservation. We derive analytical expressions for the correction to the diffusion coefficient in the limits of both elongated and flat systems, which are in excellent agreement with the molecular simulation results except for the narrowest pores, where the discreteness of the fluid particles starts to play a role. The present work implies that the diffusion coefficients for wide nanopores computed using elongated boxes suffer from finite-size artifacts which had not been previously appreciated. In addition, our analytical expression provides the correction to be applied to the simulation results for finite (possibly small) systems. It applies not only to molecular but also to all mesoscopic hydrodynamic simulations, including Lattice-Boltzmann, Multiparticle Collision Dynamics or Dissipative Particle Dynamics, which are often used to investigate confined soft matter involving colloidal particles and polymers.

Hydrodynamic finite-size correction to the diffusion coefficient under confinement



I. INTRODUCTION

The dynamics of fluids can be dramatically modified under confinement down to the molecular scale in nanotubes^{1,2} or nanopores,^{3,4} owing to the discreteness of matter and to the interfacial fluid–solid interactions. Even in larger pores, wider than tens of molecular sizes which are typical of nanofluidic devices^{5,6} and for which continuum hydrodynamics hold,⁷ confining walls influence the dynamics of the fluids and solutes.^{8,9} In particular, the diffusion coefficient of particles along a wall is generally reduced due to the friction at the interface. While cylindrical and disordered pore geometries (e.g., carbon nanotubes or amorphous nanoporous solids) are not uncommon, the simplest yet fundamental case of the slit pore, where the fluid is confined between two parallel solid walls, is relevant to many applications: nanofluidic devices, lamellar materials such as clays, graphene, or model activated carbons, lubrication between solids, to name but a few.

Quantitatively, the solution of the Stokes equation in a slit pore involves a series of contributions of hydrodynamic images situated inside the solid walls. It predicts a decrease in the diffusion coefficient along the surface with respect to the bulk value, of leading order σ/d , where σ is the diameter of the particle and d is the distance to the surface.^{10–12} After averaging over the hydrodynamic slab width H , this results (see Appendix A) in a decrease governed by

$$D_{\parallel}(H, \infty) \approx D_{\text{bulk}} \left[1 + \frac{9}{16} \frac{\sigma}{H} \ln \left(\frac{\sigma}{2H} \right) \right] \quad (1)$$

where ∞ refers to infinite lateral dimensions $L \rightarrow \infty$ of the slit (see Figure 1) and D_{bulk} is the diffusion coefficient in the bulk fluid. Using mode-coupling theory, Bocquet and Barrat obtained a similar scaling, in good agreement with molecular dynamics (MD) simulations, and emphasized its origin as the suppression of long-wavelength modes due to confinement.¹³ Slippage at the interface changes the dependence of the diffusion coefficient with distance to the surface¹⁴ and may result in some cases in an average diffusion coefficient larger than the bulk value.¹⁵

MD simulations have generally confirmed the decrease in the diffusion coefficient near a variety of model and realistic boundaries^{16–23} as well as the importance of molecular details in the first adsorbed fluid layers. However, the use of periodic boundary conditions (PBC) in such simulations introduces finite-size effects on the diffusion coefficient, never appreciated under confinement to date, due to the distortion of hydrodynamic flows and the spurious hydrodynamic interaction between periodic images. For bulk fluids in a cubic simulation

Received: March 30, 2017

Published: May 23, 2017

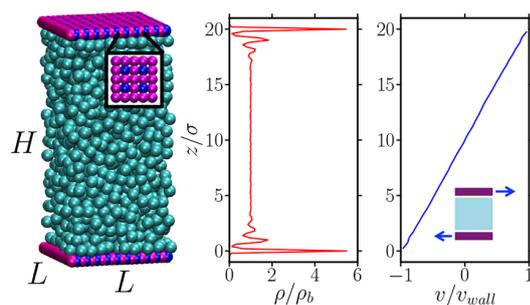


Figure 1. Simulated system consisting of a LJ fluid between rigid LJ walls. The wall atoms are placed on a square lattice, with every fourth atom interacting three times more strongly with the fluid than the others. In addition to the effect of the confining distance, we investigate the influence of periodic boundary conditions by varying the size $L_x = L_y = L$ of the simulation box in the directions along the surfaces. $L_z = H$ indicates the distance between the first adsorbed fluid layers on both surfaces (the distance between the walls is $H + 2\sigma$), as shown in the central part of the figure for $H = 20\sigma$, which also corresponds to the shear planes for such surfaces without slip at the walls, as demonstrated by the velocity profile under shear. We consider both elongated ($H > L$, as shown) and flat ($H < L$) systems.

box, the correction to the diffusion coefficient reads^{24–27} $D(L) = D_{\text{bulk}} - \xi k_B T / 6\pi\eta L$, where L is the box size, k_B is Boltzmann's constant, T is the temperature, η is the viscosity, and $\xi \approx 2.837$. Recently, the effect of the box shape has also been considered for bulk fluids: The components of the diffusion tensor in anisotropic boxes may in some cases be larger than D_{bulk} and diverge with system size in the limit of highly elongated boxes.^{28,29} These features can also be explained from hydrodynamics.^{30–32}

Surprisingly, despite the ever growing importance of simulations to characterize the dynamics of confined fluids, such finite-size effects have not been investigated under confinement. Here we show that the diffusion of confined fluids is not only affected by the confining distance but is also influenced within simulations by finite-size effects due to the use of PBC in the directions parallel to the surfaces. We demonstrate this fact using MD simulations of a simple fluid confined inside a slit pore. We show that the diffusion coefficient is generally larger than the value for the unconfined fluid, by a factor which is in fact significant for typical box shapes, thereby illustrating the limitations of previous simulation results. Using continuum hydrodynamics, we further obtain the scaling with system size in the limits of elongated and flat systems. As in the case of bulk fluids, the present analysis opens the way to systematic extrapolation to the limit of infinite systems (for a fixed confining distance). Section II presents the molecular simulation details, while section III reports the results for the diffusion coefficient. The predictions of analytical hydrodynamic calculations for the finite-size correction to the diffusion coefficient, derived in detail in the Appendix, are given and discussed in section IV.

II. MOLECULAR SIMULATIONS

We simulate a Lennard-Jones (LJ) fluid under the same conditions as in a previous work illustrating finite-size effects in bulk fluids,^{26,30} namely a reduced density $\rho^* = \rho\sigma^3 = 0.7$ and reduced temperature $T^* = k_B T / \epsilon = 2.75$ where σ and ϵ are the LJ diameter and energy, respectively. The fluid is confined between rigid planar surfaces consisting of a square lattice with

a spacing of 1σ . The fluid–surface interactions are characterized by a diameter $\sigma_{\text{FS}} = \sigma$ and an energy ϵ_{FS} equal to ϵ for $3/4$ of the wall atoms and 3ϵ for the remaining $1/4$ (see the square lattice in Figure 1). This pattern ensures the absence of slippage at the wall, as demonstrated by the velocity profile under shear (with a wall velocity of $v_{\text{wall}} = \pm 0.5$ LJ velocity units $\sqrt{\epsilon/m}$, where m is the mass of the particles) in Figure 1. The distance between the LJ walls is $H + 2\sigma$, with H being the distance between the shear planes on both surfaces, while the size of the simulation box L is the same in the other two directions. To assess the finite-size effects due to both the PBC and the confinement, we consider systems with L values between 6 and 80σ and H ranging from 10 to 160σ , corresponding to particle numbers from 587 to 30720.

All MD simulations are performed using the LAMMPS simulation package,³³ using a time step of $10^{-3}t^*$, where $t^* = \sigma\sqrt{m/\epsilon}$ is the LJ time unit and a cutoff distance of 2.5σ is used to compute the LJ interactions. The systems are first equilibrated in the NVT ensemble during $200t^*$, using a Nosé–Hoover thermostat with a time constant of t^* . After equilibration, trajectories in the NVE ensemble are produced for $(4 \times 10^4)t^*$ up to $(1.6 \times 10^5)t^*$ depending on system size, from which diffusion coefficients parallel to the surfaces are computed from the slope of the mean-square displacement (MSD) in the time range $(5 \times 10^3$ to $1.5 \times 10^4)t^*$ [$(4-8 \times 10^5)t^*$ for $H \geq 80\sigma$ with $L = 6\sigma$]. For each system, reported results correspond to averages and standard errors over 16 independent runs. In the present case of a pure fluid, the diffusion coefficient is that of a tagged particle (in practice we average over all particles), hence with the same diameter σ as the other particles. In addition, the diffusion coefficient is computed from the mean-square displacement “at long times”, so that the particle explores the direction perpendicular to the surface on the corresponding time scale and the measured diffusion coefficient reflects an average over the pore width.

III. DIFFUSION COEFFICIENT

Figure 2 reports the diffusion coefficient parallel to the surfaces D_{\parallel} as a function of $1/L$ (by analogy with the scaling for a cubic box of bulk fluid) for the various confining distances H . This figure also shows the results for an infinite bulk system, equal to $D_{\text{bulk}} = 0.312 \pm 0.005$ LJ units in the present case,³⁰ as well as the prediction of eq 1 for the limit $L \rightarrow \infty$ under confinement.

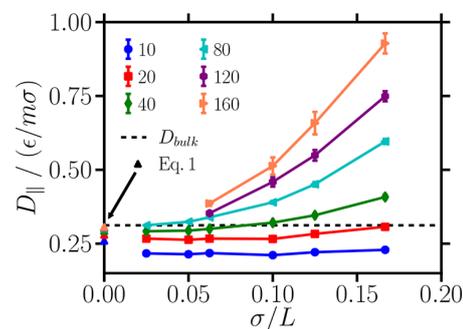


Figure 2. Diffusion coefficient along the surface D_{\parallel} as a function of the inverse box size parallel to the walls, $1/L$, for the various confining distances H (all in LJ units). The horizontal dashed line indicates the extrapolated value for the bulk fluid in an infinite cubic box, D_{bulk} , while the values predicted by hydrodynamics for $L \rightarrow \infty$, eq 1, are indicated by triangles on the y axis.

We first note that the diffusion coefficient increases with H , as expected, and that the results for large L are consistent with eq 1 (except for the narrowest pore). However, there is also a dramatic influence of the periodicity along the surface which increases with pore width H . For the smaller L , the diffusion coefficient is larger than D_{bulk} for an infinite unconfined fluid. For wide thin pores (large H , small L), it can be several times larger than D_{bulk} .

For elongated boxes ($H > L$), the results of Figure 2 seem to suggest a correction to the diffusion coefficient proportional to H/L^2 . Such a scaling in this regime has been predicted on the basis of hydrodynamic arguments by Detcheverry and Bocquet, who computed the enhancement of diffusion in nanometric pipes due to the thermal fluctuations of the center of mass of the fluid.^{34,35} This increase:

$$\Delta D_{\parallel} = D_{\parallel}(H, L) - D_{\parallel}(H, \infty) \quad (2)$$

with $D_{\parallel}(H, \infty)$ given by eq 1, is related to the total fluid–wall friction coefficient λ via the Einstein relation $\Delta D_{\parallel} = k_{\text{B}}T/\lambda$. The friction coefficient is then derived from the total force on the walls exerted by the fluid with typical velocity v as $F \sim \lambda v$, which is also proportional to the fluid–wall contact area $2L^2$ and the viscous stress at the boundary $\sim \eta v/H$. Therefore, the increase in the diffusion coefficient scales as $\Delta D_{\parallel} \sim \frac{k_{\text{B}}T H}{\eta L^2}$. More precisely, they obtained the following result for the present slit geometry:

$$\Delta D_{\parallel} = \mathcal{D}_{\text{com}} = \frac{1}{12} \frac{k_{\text{B}}T H}{\eta L^2} \quad (3)$$

where \mathcal{D}_{com} is the diffusion coefficient for the center of mass of the fluid. Figure 3 reports the simulation results in a

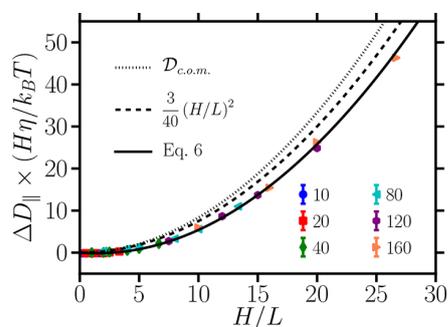


Figure 3. Finite size correction to the diffusion coefficient along the surface, ΔD_{\parallel} , with respect to eq 1 for an infinite slit pore of width H , as a function of H/L with L the size of the periodic system in the directions along the walls. The dotted line corresponds to eq 3, that is, the hydrodynamic fluctuations of the center-of-mass; the dashed line indicates the prediction obtained by treating the sum over periodic images (eq C1) as an integral, while the solid line is the full result of eq 6 which corrects for the spurious self-interaction introduced by this assumption.

dimensionless form, namely $\Delta D_{\parallel} H \eta / k_{\text{B}} T$ as a function of H/L (here we use the bulk value of the viscosity, $\eta = 1.28$ LJ units³⁰). The collapse of the simulation results on a master curve confirms the hydrodynamic origin of the finite-size effects. While eq 3 accounts qualitatively for the observed behavior it is not quantitative.

IV. HYDRODYNAMICS

To go beyond this simple scaling argument, we now compute the correction to the diffusion coefficient due to both confinement and PBC along the surfaces by solving the full hydrodynamic problem. Following previous studies of bulk fluids,^{24,26,30} this is achieved by computing the mobility from the solution of the Stokes equation for an incompressible fluid, $\eta \nabla^2 \mathbf{v} - \nabla p + \mathbf{f} = 0$, with \mathbf{v} and p the velocity and pressure fields. In bulk fluids, the force density $\mathbf{f} = \mathbf{F} \left[\delta(\mathbf{r}) - \frac{1}{V} \right]$ where \mathbf{F} is a force, δ is the Dirac distribution, and V is the volume of the system, includes both a perturbation at $\mathbf{r} = 0$ and a compensating “background force” which enforces the constraint of vanishing total force on the system. This compensating force provides in fact the main contribution to the system-size dependence of the diffusion coefficient.

In the present case, the broken translational invariance in the direction of confinement renders the problem more difficult. The mobility tensor defined by $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbb{T}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_0)$, provides the flow at $\mathbf{r} = (x, y, z)$ induced by a force \mathbf{F} applied at $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$ and is related to the diffusion tensor as $\mathbb{T} = \mathbb{D}/k_{\text{B}}T$. The expression of the mobility tensor \mathbb{T}^{∞} for the case of an infinite slit pore ($L \rightarrow \infty$) with nonslip boundary conditions at the walls ($\mathbf{v} = 0$ for $z = 0$ and H), previously obtained by Liron and Mocho³⁶ or Swan and Brady,¹² is derived in a convenient form for the present work in Appendix B, which also provides the details of the following calculations. It depends on the relative position along the wall ($x - x_0, y - y_0$) and on both z and z_0 . We note that contrary to the bulk case, the mobility can be obtained in the presence of solid walls even without compensating background. The effect of the latter, which remains necessary to enforce the constraint of total momentum conservation, can be introduced separately by subtracting the average mobility over the pore volume. The average correction to the diffusion tensor then reads

$$\Delta \mathbb{D} = k_{\text{B}}T [\langle \delta \mathbb{T}^i \rangle - \langle \delta \mathbb{T}^b \rangle]$$

where the first term corresponds to the effect of periodic images and the second to that of the compensating background.

The effect of periodic images (mL, nL) along the surfaces can then be expressed in real space as a correction to the mobility

$$\delta \mathbb{T}^i(x, y, z) = \sum_{(m,n) \neq (0,0)} \mathbb{T}^{\infty}(x - mL, y - nL, z, z_0 = z)$$

where $z_0 = z$ since the images are located in the same plane. We consider here the mobility averaged over the whole pore, which from translational invariance along the surfaces simplifies to

$$\langle \delta \mathbb{T}^i \rangle = \frac{1}{H} \int_0^H dz \sum_{(m,n) \neq (0,0)} \mathbb{T}^{\infty}(-mL, -nL, z, z) \quad (4)$$

The average contribution of the background force, summed over all periodic images, can be written as an integral over all space:

$$\langle \delta \mathbb{T}^b \rangle = \frac{1}{H^2} \int_0^H dz \int_0^H dz_0 \int_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_0 dy_0}{L^2} \mathbb{T}^{\infty}(-x_0, -y_0, z, z_0) \quad (5)$$

Taking advantage of the symmetry of the system, the component along the surface is computed from

$T_{\parallel} = \frac{1}{2}(\mathbb{T}_{xx} + \mathbb{T}_{yy})$. In addition, the integral over x_0 and y_0 in $\langle \delta \mathbb{T}^b \rangle$ is conveniently computed as the value for $\mathbf{q} = 0$ of the 2D Fourier transform $\tilde{T}_{\parallel}^{\infty}(\mathbf{q}, z, z_0)$. We show in Appendix C that the contribution of the background is equal to $\langle \delta T_{\parallel}^b \rangle = H/24\eta L^2$.

For elongated systems ($H > L$), the discrete sum over images in eq C1 can be estimated by the corresponding integral, which is equal to $7H/60\eta L^2$, after removing the term corresponding to $(m, n) = (0, 0)$, which is given by $-3 \ln(1+\sqrt{2})/4\pi\eta L$ (see Appendix C for both demonstrations). Subtracting the background, we finally obtain the correction to the diffusion coefficient:

$$\Delta D_{\parallel}(H > L) = \frac{k_B T}{\eta} \left[\frac{3}{40} \frac{H}{L^2} - \frac{3 \ln(1 + \sqrt{2})}{4\pi L} \right] \quad (6)$$

The first term is consistent with the scaling argument of Detchevry and Bocquet (see eq 3) and the curvature is only 10% smaller. As shown in Figure 3, it is closer to the simulation results, but the second $O(1/L)$ term, which corrects for the spurious self-interaction introduced upon replacing the discrete sum by an integral, is necessary to describe the simulation results quantitatively. The agreement of eq 6 with the latter is excellent. This confirms the hydrodynamic origin of the observed finite-size effects due to the PBC, in addition to the effect of confinement correctly described by eq 1 for sufficiently wide pores.

In the opposite regime of flat simulation boxes ($H < L$), the mobility T^{∞} decays exponentially due to the screening of hydrodynamic interactions by the walls (see Appendix C). Therefore, the sum (eq C1) becomes negligible compared to the effect of the background (eq 5), so that

$$\Delta D_{\parallel}(H < L) \approx -\frac{1}{24} \frac{k_B T}{\eta} \frac{H}{L^2} \quad (7)$$

This explains the decrease in the diffusion coefficient with $1/L$ observed for the narrower pores in Figure 2. Equation 7 is in very good agreement with the results for $H = 20\sigma$ (within 5%) and 40σ (within 1%), but still overestimates the diffusion coefficient for $H = 10\sigma$ (by $\sim 25\%$). Since the fluid is perturbed by the surfaces over 2–3 layers on each wall (see the density profile in Figure 1), it is not surprising that the present continuum hydrodynamics calculations, which neglect molecular effects, are not quantitative in this case.

Vögele and Hummer recently obtained analytical expressions for the correction to the diffusion tensor for bulk fluids in anisotropic boxes,³² in good agreement with numerical and molecular simulation results.³⁰ For elongated systems, the correction for the component corresponding to D_{\parallel} scales as $\frac{k_B T}{\eta} [H/12L^2 - \xi_1/L]$, with $\xi_1 \approx 0.23$, that is, the same functional form as eq 6 but with different numerical factors. In contrast, for flat systems the scaling goes as $\frac{k_B T}{\eta} [\ln(L/H)/4\pi H - \xi_2/H]$, with $\xi_2 \approx 0.15$ and therefore diverges as $L \rightarrow \infty$, which is of course not the case under confinement. Therefore, despite some similarities, the present case of confined fluids is fundamentally different due to the boundary conditions at the solid–liquid interface. We finally note that, as for bulk fluids, the role of the background force enforcing the constraint of total momentum conservation is essential. In the bulk, the correction corresponding to the

minimum-image cell accounts for $\approx 85\%$ of the total correction.²⁶ Under confinement, the total background contribution represents a large part of the $O(H/L^2)$ term in eq 6 for elongated systems (the nearest-image cell corresponds to the $O(1/L)$ term) and almost 100% of the effect for flat systems (eq 7), as shown in Appendix C.

V. CONCLUSION

Using MD simulations, we have shown that the use of PBC in the directions along the surfaces results in dramatic finite-size effects, in addition to that of the physically relevant confining length. As in the simulation of bulk fluids, these effects arise from spurious hydrodynamic interactions between periodic images and from the constraint of total momentum conservation. We derived analytical expression for the correction in the limits of elongated and flat systems. Ideally, the limit $L \rightarrow \infty$ should be obtained from simulations with $L \gg H$ in order to minimize the finite-size effects due to PBC (see Figure 2). The only exception is that of confinement down to the molecular scale, where such finite-size effects are less dramatic (see e.g. ref 37) due to the discreteness of the fluid and the predominance of interfacial features. However, in practice typical boxes are elongated or cubic ($L \leq H$) rather than flat, because the latter regime is computationally more expensive. The present work suggests that it is possible to minimize the finite-size effects in the other limit of elongated boxes by choosing an aspect ratio of $H/L = 10 \ln(1+\sqrt{2})/\pi \approx 2.8$ for which ΔD_{\parallel} cancels (see eq 6). Note that such a cancellation occurs for the diffusion coefficient at this particular aspect ratio, but that other dynamic observables may behave differently. This work further demonstrates the hydrodynamic origin of these effects on the diffusion coefficient, as for bulk fluids, and offers with eq 6 an estimate of the correction to be applied to the simulation results for finite (possibly small) systems.

The present work not only applies to molecular simulations, but also to all mesoscopic hydrodynamic simulations, including Lattice-Boltzmann, Multiparticle Collision Dynamics or Dissipative Particle Dynamics. Therefore, the effects of PBC should also be taken into account in the study of confined soft matter involving colloidal particles and polymers. The analysis could also be extended to other geometries such as nanotubes, as well as to slip boundary conditions at the interface, since slippage is known to have an influence on the diffusion coefficient.^{14,15} For example, Detchevry and Bocquet obtained for the center-of-mass diffusion coefficient in a nanotube a scaling as $\left[1 + \frac{4b}{R}\right] \frac{k_B T}{8\pi\eta L}$, where b is the slip length, R is the tube radius, and L is its length.^{34,35} It would be interesting to apply the strategy of the present work, using molecular dynamics and the mobility tensor for the limit of an infinite system along the surfaces to see whether a similar scaling holds for the self-diffusion of a tagged particle.

APPENDIX A

Confined Diffusion for an Infinite Slit Pore

Here we explain the expression for the hydrodynamic correction to the diffusion due to the confinement, for an infinite slit pore (eq 1) of the main text. We simply express the results of Saugey *et al.*¹⁵ with the notations of the present work. The local diffusivity at position z within the pore, defined here by the position of the hydrodynamic shear planes at $z = \pm H/2$,

is assumed to result from the combined frictions due to the two walls. For the case of non-slip boundary conditions considered in the present work, this reads

$$\frac{D_{\text{bulk}}}{D_{\parallel}(z)} = \frac{1}{1 - \frac{9}{16} \frac{\sigma}{2z + \sigma}} + \frac{1}{1 - \frac{9}{16} \frac{\sigma}{2(H-z) + \sigma}} - 1 \quad (\text{A1})$$

with D_{bulk} the diffusion coefficient of the unconfined fluid and σ the particle diameter. Averaging over the pore width, we obtain

$$\begin{aligned} \frac{\langle D_{\parallel} \rangle}{D_{\text{bulk}}} &= \frac{1}{H} \int_0^H \frac{D_{\parallel}(z)}{D_{\text{bulk}}} dz = 1 - \frac{9}{8\tilde{H}} \sqrt{\frac{7 + 16\tilde{H}}{25 + 16\tilde{H}}} \\ &\times \tanh^{-1} \left(\frac{16\tilde{H}}{\sqrt{(7 + 16\tilde{H})(25 + 16\tilde{H})}} \right) \end{aligned} \quad (\text{A2})$$

where $\tilde{H} = \frac{H}{\sigma}$. For wide pores ($H \gg \sigma$) this is approximately given by $\approx 1 + \frac{9}{16} \frac{\sigma}{H} \ln\left(\frac{\sigma}{2H}\right)$, which corresponds to eq 1 of the main text.

APPENDIX B

Mobility Tensor for an Infinite Slit Pore

In the main text we use the mobility tensor defined by $\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbb{T}^{\infty}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0) \cdot \mathbf{F}(\mathbf{r}_0)$ which provides the fluid velocity $\mathbf{v}(\mathbf{r})$ at position $\mathbf{r} = (x, y, z)$ induced by a force \mathbf{F} applied at $\mathbf{r}_0 = (x_0, y_0, z_0)$, for an infinite slit pore. Here we derive its expression.

1. Basic Hypotheses and Equations. We consider the flow of a Newtonian fluid at low Reynolds number. The motion of the fluid confined between two infinite plates $z = \pm H/2$ parallel to the xy plane is governed by the Stokes equation $\eta \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) + \mathbf{f}(\mathbf{r}) - \nabla p(\mathbf{r}) = \mathbf{0}$, its incompressibility (eq B2) and the nonslip boundary conditions at the wall (eq B3). Here η denote the viscosity, while $\mathbf{f}(\mathbf{r})$ and $p(\mathbf{r})$ denote a body force field and the associated pressure. The mobility tensor $\mathbb{T}^{\infty}(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ is obtained as the solution of the so-called Stokeslet problem:

$$\eta \nabla^2 \mathbf{v}(\mathbf{r}) = -\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_0) F_{\parallel} \mathbf{e}_x + \nabla p(\mathbf{r}) \quad (\text{B1})$$

$$\nabla \cdot \mathbf{v}(\mathbf{r}) = 0 \quad (\text{B2})$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{r}) = \mathbf{0} \quad \text{for } z = \pm H/2 \quad (\text{B3})$$

with a unit horizontal force density ($F_{\parallel} = 1$) acting without loss of generality at $\mathbf{r}_0 = (0, 0, z_0)$ in the x direction. This problem was fully solved by Liron and Mochon.³⁶ Their solution involves multiple reflexions at the walls, complex integral representations and series expansion techniques, which render the final form difficult to exploit for the present work. We present here a more direct route, along the lines of Swan and Brady.¹²

2. Solution of the Stokeslet Problem under Confinement. From the Stokes and incompressibility eqs (eqs B1 and B2), the pressure obeys:

$$\nabla^2 p(\mathbf{r}) = \delta'(x) \delta(y) \delta(z - z_0) F_{\parallel} \quad (\text{B4})$$

It is convenient to introduce the partial Fourier transform with respect to x and y defined by

$$h(\mathbf{q}, z) = \iint_{-\infty}^{\infty} dx dy h(x, y, z) e^{iq_x x + iq_y y} \quad (\text{B5})$$

with $\mathbf{q} = (q_x, q_y)$. The local velocity may also be decomposed into parallel $\mathbf{v}_{\parallel}(x, y, z)$ and vertical directions $\mathbf{v}_z(x, y, z)$. Using

these notations, the Fourier transforms $p(\mathbf{q}, z)$, $\mathbf{v}_{\parallel}(\mathbf{q}, z)$, and $\mathbf{v}_z(\mathbf{q}, z)$ are solutions of

$$-q^2 p(\mathbf{q}, z) + \frac{\partial^2 p(\mathbf{q}, z)}{\partial z^2} = iq_x \delta(z - z_0) F_{\parallel} \quad (\text{B6})$$

$$\eta q^2 \mathbf{v}_{\parallel}(\mathbf{q}, z) - \eta \frac{\partial^2 \mathbf{v}_{\parallel}(\mathbf{q}, z)}{\partial z^2} = F_{\parallel} \delta(z - z_0) \mathbf{e}_x - i\mathbf{q} p(\mathbf{q}, z) \quad (\text{B7})$$

$$\eta q^2 \mathbf{v}_z(\mathbf{q}, z) - \eta \frac{\partial^2 \mathbf{v}_z(\mathbf{q}, z)}{\partial z^2} = \frac{\partial p(\mathbf{q}, z)}{\partial z} \quad (\text{B8})$$

$$i\mathbf{q} \cdot \mathbf{v}_{\parallel}(\mathbf{q}, z) + \frac{\partial \mathbf{v}_z(\mathbf{q}, z)}{\partial z} = 0 \quad (\text{B9})$$

$$\mathbf{v}(\mathbf{q}, z) = \mathbf{0} \quad \text{for } z = \pm H/2 \quad (\text{B10})$$

These second order differential equations can be solved using standard methods. The solution can be written in a compact form by introducing

$$\mathbf{C} = \text{diag} \begin{pmatrix} \cosh(qz) \\ \cosh(qz) \\ \sinh(qz) \end{pmatrix}; \quad \mathbf{S} = \text{diag} \begin{pmatrix} \sinh(qz) \\ \sinh(qz) \\ \cosh(qz) \end{pmatrix}; \quad \mathbf{Q} = \begin{pmatrix} q_x \\ q_y \\ -iq \end{pmatrix} \quad (\text{B11})$$

where $q = \|\mathbf{q}\|$, as well as $\mathbf{v}^0(z)$ defined by

$$\eta \begin{pmatrix} v_x^0(z) \\ v_y^0(z) \\ v_z^0(z) \end{pmatrix} = - \begin{pmatrix} \frac{q_x^2}{4q^2} |z - z_0| + \frac{1}{2q} - \frac{q_x^2}{4q^3} \\ \frac{q_x q_y}{4q^2} |z - z_0| - \frac{q_x q_y}{4q^3} \\ -\frac{i q_x (z - z_0)}{4q} \end{pmatrix} e^{q|z - z_0|} F_{\parallel} \quad (\text{B12})$$

The result involves eight constants A, B, A^x, B^x, A^y, B^y , and A^z, B^z , which all depend on z_0 and are determined in the following from the boundary conditions and the divergence-free condition. In the following this dependence is dropped for the sake of clarity, but it needs to be included when performing averages over the pore in the next sections. Introducing further:

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} A^x \\ A^y \\ A^z \end{pmatrix}; \quad \mathbf{B} = \begin{pmatrix} B^x \\ B^y \\ B^z \end{pmatrix} \quad (\text{B13})$$

the pressure and velocity fields are expressed as

$$\begin{aligned} p(\mathbf{q}, z) &= A \cosh(qz) + B \sinh(qz) + \frac{iq_x}{2q} e^{q|z - z_0|} F_{\parallel} \\ -\eta \mathbf{v}(\mathbf{q}, z) &= -\eta \mathbf{v}^0(z) + \mathbf{C} \cdot \left[\mathbf{A} - \frac{iBz}{2q} \mathbf{Q} \right] \\ &\quad + \mathbf{S} \cdot \left[\mathbf{B} - \frac{iAz}{2q} \mathbf{Q} \right] \end{aligned} \quad (\text{B14})$$

One must manipulate quantities such as $(z - z_0)$ and $|z - z_0|$ with caution, especially when computing derivatives of $e^{q|z - z_0|}$

with respect to z . Differentiating the last equation with respect to z gives

$$\begin{aligned}
 -\eta \frac{\partial v_z(\mathbf{q}, z)}{\partial z} &= \cosh(qz) \left[qA^z - \frac{A + Bqz}{2} \right] \\
 &+ \sinh(qz) \left[qB^z - \frac{B + Aqz}{2} \right] \\
 &- \frac{iq_x}{4q} [1 + q|z - z_0|] e^{q|z - z_0|} F_{\parallel}
 \end{aligned} \quad (\text{B15})$$

Inserting this expression together with v_x and v_y into the incompressibility condition eq B9, one obtains the following simple conditions:

$$\begin{cases} \cosh(qz) \left(iq_x A^x + iq_y A^y + qA^z - \frac{1}{2}A \right) = 0 \\ \sinh(qz) \left(iq_x B^x + iq_y B^y + qB^z - \frac{1}{2}B \right) = 0 \end{cases} \quad (\text{B16})$$

Since this holds for every position z , the terms in parentheses must vanish. These conditions can be written as

$$\begin{cases} A = 2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{A} \\ B = 2i\mathbf{Q} \cdot \mathbf{B} \end{cases} \quad (\text{B17})$$

Inserting these results in eq B14 and using the nonslip boundary conditions on $z = \pm H/2$ provides the remaining six equations that permit the determination of the unknowns A , \mathbf{A} , B , and \mathbf{B} . By introducing

$$\mathbf{V}^{(0)+} = \frac{1}{2} [\mathbf{v}^0(H/2) + \mathbf{v}^0(-H/2)] \quad (\text{B18})$$

$$\mathbf{V}^{(0)-} = \frac{1}{2} [\mathbf{v}^0(H/2) - \mathbf{v}^0(-H/2)] \quad (\text{B19})$$

and exploiting the parity of hyperbolic functions, the six nonslip conditions, we express \mathbf{A} and \mathbf{B} as a function of A and B :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\cosh(qH/2)} \left[\eta V_x^{(0)+} + \frac{iq_x H}{2q} A \sinh(qH/2) \right] \\ \frac{1}{\cosh(qH/2)} \left[\eta V_y^{(0)+} + \frac{iq_y H}{2q} A \sinh(qH/2) \right] \\ \frac{1}{\sinh(qH/2)} \left[\eta V_z^{(0)-} + \frac{A H}{2} \cosh(qH/2) \right] \end{pmatrix} \quad (\text{B20})$$

$$\mathbf{B} = \begin{pmatrix} \frac{1}{\sinh(qH/2)} \left[\eta V_x^{(0)-} + \frac{iq_x H}{2q} B \cosh(qH/2) \right] \\ \frac{1}{\sinh(qH/2)} \left[\eta V_y^{(0)-} + \frac{iq_y H}{2q} B \cosh(qH/2) \right] \\ \frac{1}{\cosh(qH/2)} \left[\eta V_z^{(0)+} + \frac{B H}{2} \sinh(qH/2) \right] \end{pmatrix} \quad (\text{B21})$$

Finally, inserting these relations in eq B17 we obtain the expression of A and B as a function of $\mathbf{V}^{(0)+}$ and $\mathbf{V}^{(0)-}$:

$$\begin{aligned}
 A &= \frac{2i\eta}{1 - \frac{qH}{\sinh(qH)}} \left[\frac{q_x V_x^{(0)+} + q_y V_y^{(0)+}}{\cosh(qH/2)} - \frac{iq V_z^{(0)-}}{\sinh(qH/2)} \right] \\
 B &= \frac{2i\eta}{1 + \frac{qH}{\sinh(qH)}} \left[\frac{q_x V_x^{(0)-} + q_y V_y^{(0)-}}{\sinh(qH/2)} - \frac{iq V_z^{(0)+}}{\cosh(qH/2)} \right]
 \end{aligned} \quad (\text{B22})$$

Inserting eq B22 in eqs B20 and B21, and substituting into eq B14 provides, after straightforward although tedious calculations, the desired solution for $v_x(\mathbf{q}, z, z_0)$.

The xx component of the mobility tensor $\mathbb{T}^\infty(\mathbf{r}, \mathbf{r}_0)$ then follows as the inverse 2D Fourier transform in the particular case $F_{\parallel} = 1$, and the yy component can be obtained similarly by computing $v_y(\mathbf{q}, z, z_0)$ under a perturbation along the y axis. The parallel component is finally $T_{\parallel} = \frac{1}{2} (\mathbb{T}_{xx}^\infty + \mathbb{T}_{yy}^\infty)$. The computation of the inverse 2D Fourier transform is difficult, but in fact unnecessary. Indeed, for our purpose we only need to compute averages of the mobility over the pore width. This involves integrals over z and z_0 , as explained in the next section, as well as over x and y which are computed directly from the value of the 2D Fourier transform for $\mathbf{q} = \mathbf{0}$.

3. Computation of the Associated Averages Along z . As explained in the main text, two different vertical averages must be computed. For the effect of the background $\langle \delta \mathbb{T}^b \rangle$ the average velocity is taken over z and z_0 independently:

$$\hat{f}_{z, z_0}^{xx}(\mathbf{q}) = \frac{1}{H^2} \int_{-H/2}^{H/2} \int_{-H/2}^{H/2} dz dz_0 v_x(\mathbf{q}, z, z_0) \quad (\text{B23})$$

Similarly the yy component is obtained by applying the Stokeslet in the y direction and computing v_y . This double integral can be performed using the full solution of section B2, with the result in tensorial form:

$$\hat{f}_{z, z_0}(\mathbf{q}) = \frac{(\mathbb{1} - \hat{\mathbf{q}}\hat{\mathbf{q}})}{\eta q^2} \frac{1}{H} \left[\mathbb{1} - \frac{\tanh(qH/2)}{qH/2} \right] \quad (\text{B24})$$

where $\mathbb{1}$ is the 2D identity matrix and $\hat{\mathbf{q}}$ is a unit vector in reciprocal space. The parallel component, given by the half-trace of this tensor, is particularly simple:

$$\hat{f}_{z, z_0}(q) = \frac{1}{2\eta q^2 H} \left[1 - \frac{\tanh(qH/2)}{qH/2} \right] \quad (\text{B25})$$

Finally, the integral over $x - x_0$ and $y - y_0$ is obtained as the value of this 2D Fourier transform for $\mathbf{q} = \mathbf{0}$, namely: $\hat{f}_{z, z_0}(0) = H/24\eta$. Combined with the $1/L^2$ factor for the average in eq 5 of the main text, this leads to the final result:

$$\langle \delta T_{\parallel}^b \rangle = \frac{1}{24\eta} \frac{H}{L^2} \quad (\text{B26})$$

For the effect of periodic images $\langle \delta \mathbb{T}^i \rangle$, the average is taken over $z = z_0$ that is,

$$\hat{f}_{z_0, z_0}(\mathbf{q}) = \frac{1}{H} \int_{-H/2}^{H/2} dz_0 v_x(\mathbf{q}, z_0, z_0) \quad (\text{B27})$$

The solution in that case is lengthier. The final result for the half-trace reads:

$$\hat{f}_{z_0, z_0}(q) = \frac{1}{48\eta q^2 H [\sinh^2(qH) - q^2 H^2]} \times [9 + 12q^2 H^2 - 2q^4 H^4 - 9 \cosh(2qH) - 12q^3 H^3 \coth(qH) + 9qH \sinh(2qH)] \quad (\text{B28})$$

Here again the value of the integral over $x - x_0$ and $y - y_0$ is obtained as the $\mathbf{q} = \mathbf{0}$ value of this 2D Fourier transform, namely:

$$\hat{f}_{z_0, z_0}(0) = \frac{7H}{60\eta} \quad (\text{B29})$$

APPENDIX C

Asymptotic Results

As explained in the main text, the correction to the diffusion coefficient due to periodic boundary conditions is given by $\Delta D_{\parallel} = k_B T [\langle \delta T_{\parallel}^i \rangle - \langle \delta T_{\parallel}^b \rangle]$, where we have already computed the background correction $\langle \delta T_{\parallel}^b \rangle$ in eq B26. Here we derive asymptotic expressions in the regimes of elongated and flat systems for the effect of periodic images:

$$\langle \delta T_{\parallel}^i \rangle = \frac{1}{H} \int_0^H dz \sum_{(m,n) \neq (0,0)} T_{\parallel}^{\infty}(-mL, -nL, z, z) \quad (\text{C1})$$

1. Elongated Systems ($H \gg L$). For elongated systems, we can approximate the discrete sum in eq C1 by an integral, provided that we remove the contribution corresponding to $(m, n) = (0, 0)$ which is not included in the sum:

$$\sum_{(m,n) \neq (0,0)} T_{\parallel}^{\infty}(-mL, -nL, z, z) \approx \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_0 dy_0}{L^2} T_{\parallel}^{\infty}(-x_0, -y_0, z, z) - \iint_{-L/2}^{L/2} \frac{dx_0 dy_0}{L^2} T_{\parallel}^{\infty}(-x_0, -y_0, z, z) \quad (\text{C2})$$

The first integral is computed easily using the results of the previous section. From eq B29, one readily obtains for the average over z

$$\frac{1}{H} \int_0^H dz \iint_{-\infty}^{\infty} \frac{dx_0 dy_0}{L^2} T_{\parallel}^{\infty}(-x_0, -y_0, z, z) = \frac{1}{L^2} \hat{f}_{z_0, z_0}(0) = \frac{7}{60\eta} \frac{H}{L^2} \quad (\text{C3})$$

The second integral can be rewritten as a convolution between T_{\parallel}^{∞} and a rectangular function with value 1 if

$$(x_0, y_0) \in \left[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right] \times \left[-\frac{L}{2}, \frac{L}{2}\right]$$

and zero otherwise. This convolution product is conveniently computed in Fourier space, using the result eq B28 and the well-known transform of the rectangular function. The average over z then reads:

$$\langle \delta T_{\parallel}^{\text{self}} \rangle = \frac{1}{H} \int_0^H dz \iint_{-L/2}^{L/2} \frac{dx_0 dy_0}{L^2} T_{\parallel}^{\infty}(-x_0, -y_0, z, z) = \frac{1}{4\pi^2 \eta} \iint_{-\infty}^{\infty} dq_x dq_y \hat{f}_{z_0, z_0}(q) \frac{\sin(q_x L/2)}{q_x L/2} \frac{\sin(q_y L/2)}{q_y L/2} \quad (\text{C4})$$

with $\hat{f}_{z_0, z_0}(q)$ given by eq B28 and $q = \sqrt{q_x^2 + q_y^2}$. We first make a change of variables, $u_x = q_x L$ and $u_y = q_y L$:

$$\langle \delta T_{\parallel}^{\text{self}} \rangle = \frac{1}{4\pi^2 L^2} \iint_{-\infty}^{\infty} du_x du_y \hat{f}_{z_0, z_0}\left(\frac{u}{L}\right) \times \frac{\sin(u_x/2)}{u_x/2} \frac{\sin(u_y/2)}{u_y/2} \quad (\text{C5})$$

with $u = \sqrt{u_x^2 + u_y^2}$. Now, the regime of elongated boxes corresponds to $H/L \rightarrow \infty$, so that we can approximate $\hat{f}_{z_0, z_0}\left(\frac{u}{L}\right)$ by the asymptotic expansion of $\hat{f}_{z_0, z_0}(q)$ for $q \rightarrow \infty$, namely:

$$\hat{f}_{z_0, z_0}(q \rightarrow \infty) \approx \frac{3}{8\eta q} \quad (\text{C6})$$

which can be derived from the full expression eq B28. Inserting this approximation into eq C7, we obtain

$$\langle \delta T_{\parallel}^{\text{self}} \rangle \approx \frac{3}{8\pi^2 \eta L} \times I \quad (\text{C7})$$

where the integral I is defined by

$$I = \iint_{-\infty}^{\infty} du_x du_y \frac{1}{\sqrt{u_x^2 + u_y^2}} \frac{\sin(u_x/2)}{u_x} \frac{\sin(u_y/2)}{u_y} \quad (\text{C8})$$

This integral can be computed analytically by writing:

$$\frac{1}{\sqrt{u_x^2 + u_y^2}} = \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt e^{-t^2(u_x^2 + u_y^2)} \quad (\text{C9})$$

We then rewrite:

$$\begin{aligned} I &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \iint_{-\infty}^{\infty} du_x du_y e^{-t^2(u_x^2 + u_y^2)} \times \frac{\sin(u_x/2)}{u_x} \frac{\sin(u_y/2)}{u_y} \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\int_{-\infty}^{\infty} du e^{-t^2 u^2} \frac{\sin(u/2)}{u} \right]^2 \\ &= \frac{1}{\sqrt{\pi}} \int_{-\infty}^{\infty} dt \left[\pi \operatorname{erf}\left(\frac{1}{4t}\right) \right]^2 = 2\pi \ln(1 + \sqrt{2}) \end{aligned} \quad (\text{C10})$$

In the last line the error function is introduced and the remaining integral was computed analytically. Gathering the result with eq C7, we obtain $\langle \delta T_{\parallel}^{\text{self}} \rangle = 3 \ln(1 + \sqrt{2}) / 4\pi\eta L$, which together with eqs C1, C2, and C3 provides

$$\langle \delta T_{\parallel}^i \rangle = \frac{7}{60\eta} \frac{H}{L^2} - \frac{3 \ln(1 + \sqrt{2})}{4\pi\eta L} \quad (\text{C11})$$

Finally, the complete solution for the correction to the diffusion coefficient is obtained by subtracting the contribution of the background, eq B26:

$$\begin{aligned} \Delta D_{\parallel}(H > L) &= k_{\text{B}}T[\langle \delta T_{\parallel}^{\text{i}} \rangle - \langle \delta T_{\parallel}^{\text{b}} \rangle] \\ &= \frac{k_{\text{B}}T}{\eta} \left[\frac{3}{40} \frac{H}{L^2} - \frac{3 \ln(1 + \sqrt{2})}{4\pi L} \right] \end{aligned} \quad (\text{C12})$$

which is eq 6 of the main text.

2. *Flat systems* ($L \gg H$). Here we show that the mobility tensor T_{\parallel}^{∞} decays exponentially fast with distance in real space, so that the interaction between periodic images $\langle \delta T_{\parallel}^{\text{i}} \rangle$ is negligible compared to the effect of the background $-\langle \delta T_{\parallel}^{\text{b}} \rangle$. To that end, we need to compute the inverse Fourier transform of $\hat{f}_{z_0, z_0}(q)$:

$$\hat{f}_{z_0, z_0}(r) = \frac{1}{2\pi} \int_0^{\infty} dq q J_0(qr) \hat{f}_{z_0, z_0}(q) \quad (\text{C13})$$

where $\hat{f}_{z_0, z_0}(q)$ is given by eq B28 and J_0 is the zeroth-order Bessel function of the first kind. This calculation is much more involved than the previous ones, which only required the $q \rightarrow 0$ and $q \rightarrow \infty$ limits of $\hat{f}_{z_0, z_0}(q)$. Liron and Mochon³⁶ evaluated such integrals using the Hankel contour illustrated in Figure 4.

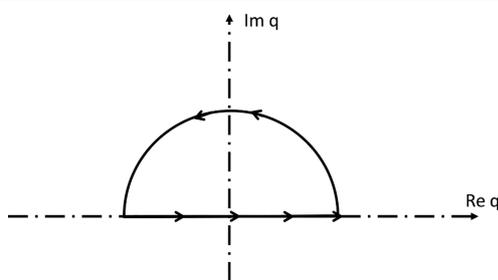


Figure 4. Integration contour in the complex q -plane.

The real-space function is then given by

$$\hat{f}_{z_0, z_0}(r) = \text{Re} \left[\frac{i}{2} \times \text{sum of residues in upper half plane of residues } \hat{f}_{z_0, z_0}(q) q H_0^{(1)}(qr) \right] \quad (\text{C14})$$

where the function $\hat{f}_{z_0, z_0}(q)$ given by eq B28 is now understood as a function of the complex variable q and is itself complex valued. The function $H_0^{(1)}$ is a Hankel function given by $H_0^{(1)}(z) = J_0(z) + iY_0(z)$, with Y_0 the zeroth-order Bessel function of the second kind. The function $\hat{f}_{z_0, z_0}(q) q H_0^{(1)}(qr)$ has no pole at the origin, but an infinite number of poles corresponding to the coth function (except at the origin) and additional poles denoted s_n corresponding to the solutions of the transcendental equation $\sinh(s)^2 = s^2$. For large n the asymptotic behavior of these poles is given by

$$s_n = x_n + iy_n \simeq \ln(2n + 1)\pi + i(n + 1/2)\pi \quad (\text{C15})$$

The net result appears as an absolutely convergent series of functions involving modified Bessel functions

$$K_0(n\pi r/H) \propto \sqrt{\frac{H}{r}} \exp(-n\pi r/H)$$

coming from the residues arising from the coth function. An additional series of Bessel functions

$$|H_0^{(1)}(s_n r/H)| \propto \frac{\pi}{2} \sqrt{\frac{H}{r}} \exp(-y_n r/H)$$

comes from the residues associated with the s_n poles. As in both cases, the imaginary part of the poles behaves as an arithmetic sequence, the associated series can be approximated by their first term for large r/H . Overall, the asymptotic behavior for large r/H is given by

$$\hat{f}_{z_0, z_0}(r) \sim \sqrt{\frac{H}{r}} \exp(-\pi r/H) \quad (\text{C16})$$

that is, an exponentially decreasing correction. This result can in fact be recovered using eq 49 of Liron and Mochon,³⁶ by computing the required trace that suppresses the long-range contribution, and performing the associated (z_0, z_0) average term by term in the resulting series. The exponential decay in real space implies that the sum over periodic images is dominated for flat systems ($L \gg H$) by the nearest images, so that this sum also decays exponentially fast with L/H . Overall, confinement screens the hydrodynamic interactions between the periodic images, and the corresponding contribution $\langle \delta T_{\parallel}^{\text{i}} \rangle$ is negligible compared to the effect of the background— $\langle \delta T_{\parallel}^{\text{b}} \rangle$.

AUTHOR INFORMATION

Corresponding Author

*E-mail: benjamin.rotenberg@upmc.fr

ORCID

Pauline Simonnin: 0000-0002-6197-7435

Virginie Marry: 0000-0001-5743-4844

Funding

The authors acknowledge financial support from IFPEN.

Notes

The authors declare no competing financial interest.

ACKNOWLEDGMENTS

The authors acknowledge access to computing resources on Curie (TGCC, French National HPC) via the GENCI project x2016087684 and on MeSU (UPMC) and are grateful to Lydéric Bocquet and Jean-Pierre Hansen for useful discussions.

REFERENCES

- (1) Striolo, A. The Mechanism of Water Diffusion in Narrow Carbon Nanotubes. *Nano Lett.* **2006**, *6*, 633–639.
- (2) Falk, K.; Sedlmeier, F.; Joly, L.; Netz, R. R.; Bocquet, L. Molecular Origin of Fast Water Transport in Carbon Nanotube Membranes: Superlubricity versus Curvature Dependent Friction. *Nano Lett.* **2010**, *10*, 4067–4073.
- (3) Falk, K.; Coasne, B.; Pellenq, R.; Ulm, F.-J.; Bocquet, L. Subcontinuum mass transport of condensed hydrocarbons in nanoporous media. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 6949.
- (4) Mercier Franco, L. F.; Castier, M.; Economou, I. G. Diffusion in Homogeneous and in Inhomogeneous Media: A New Unified Approach. *J. Chem. Theory Comput.* **2016**, *12*, S247–S255.
- (5) Mathwig, K.; Mampallil, D.; Kang, S.; Lemay, S. G. Electrical Cross-Correlation Spectroscopy: Measuring Picoliter-per-Minute Flows in Nanochannels. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 118302.
- (6) Siria, A.; Poncharal, P.; Bianco, A.-L.; Fulcrand, R.; Blase, X.; Purcell, S. T.; Bocquet, L. Giant osmotic energy conversion measured in a single transmembrane boron nitride nanotube. *Nature* **2013**, *494*, 455–458.
- (7) Bocquet, L.; Charlaix, E. Nanofluidics, from bulk to interfaces. *Chem. Soc. Rev.* **2010**, *39*, 1073–1095.

- (8) Hagen, M. H. J.; Pagonabarraga, I.; Lowe, C. P.; Frenkel, D. Algebraic decay of velocity fluctuations in a confined fluid. *Phys. Rev. Lett.* **1997**, *78*, 3785.
- (9) Huang, K.; Szlafarska, I. Effect of interfaces on the nearby Brownian motion. *Nat. Commun.* **2015**, *6*, 8558.
- (10) Faxén, H. Der Widerstand gegen die Bewegung einer starren Kugel in einer zähen Flüssigkeit, die zwischen zwei parallelen ebenen Wänden eingeschlossen ist. *Ann. Phys.* **1922**, *373*, 89–119.
- (11) Blake, J. R.; Chwang, A. T. Fundamental singularities of viscous flow. *J. Eng. Math.* **1974**, *8*, 23–29.
- (12) Swan, J. W.; Brady, J. F. Particle motion between parallel walls: Hydrodynamics and simulation. *Phys. Fluids* **1994**, *22*, 103301.
- (13) Bocquet, L.; Barrat, J.-L. Diffusive Motion in Confined Fluids: Mode-Coupling Results and Molecular-Dynamics Calculations. *Europhys. Lett.* **1995**, *31*, 455.
- (14) Lauga, E.; Squires, T. M. Brownian motion near a partial-slip boundary: A local probe of the no-slip condition. *Phys. Fluids* **1994**, *17*, 103102.
- (15) Saugey, A.; Joly, L.; Ybert, C.; Barrat, J. L.; Bocquet, L. Diffusion in pores and its dependence on boundary conditions. *J. Phys.: Condens. Matter* **2005**, *17*, S4075–S4090.
- (16) Liu, P.; Harder, E.; Berne, B. J. On the Calculation of Diffusion Coefficients in Confined Fluids and Interfaces with an Application to the Liquid-Vapor Interface of Water. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 6595–6602.
- (17) Marry, V.; Rotenberg, B.; Turq, P. Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4802–4813.
- (18) Sendner, C.; Horinek, D.; Bocquet, L.; Netz, R. R. Interfacial water at hydrophobic and hydrophilic surfaces: Slip, viscosity, and diffusion. *Langmuir* **2009**, *25*, 10768–10781.
- (19) Botan, A.; Rotenberg, B.; Marry, V.; Turq, P.; Noetinger, B. Hydrodynamics in Clay Nanopores. *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 16109–16115.
- (20) Wei, M.-J.; Zhang, L.; Lu, L.; Zhu, Y.; Gubbins, K. E.; Lu, X. Molecular behavior of water in TiO₂ nano-slits with varying coverages of carbon: a molecular dynamics simulation study. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2012**, *14*, 16536–16543.
- (21) Hoang, H.; Galliero, G. Grand canonical-like molecular dynamics simulations: Application to anisotropic mass diffusion in a nanoporous medium. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 184702–184702–11.
- (22) Siboulet, B.; Molina, J.; Coasne, B.; Turq, P.; Dufreche, J.-F. Water self-diffusion at the surface of silica glasses: effect of hydrophilic to hydrophobic transition. *Mol. Phys.* **2013**, *111*, 3410–3417.
- (23) von Hansen, Y.; Gekle, S.; Netz, R. R. Anomalous Anisotropic Diffusion Dynamics of Hydration Water at Lipid Membranes. *Phys. Rev. Lett.* **2013**, *111*, 118103.
- (24) Dünweg, B.; Kremer, K. Molecular dynamics simulation of a polymer chain in solution. *J. Chem. Phys.* **1993**, *99*, 6983–6997.
- (25) Fushiki, M. System size dependence of the diffusion coefficient in a simple liquid. *Phys. Rev. E: Stat. Phys., Plasmas, Fluids, Relat. Interdiscip. Top.* **2003**, *68*.10.1103/PhysRevE.68.021203
- (26) Yeh, I.-C.; Hummer, G. System-Size Dependence of Diffusion Coefficients and Viscosities from Molecular Dynamics Simulations with Periodic Boundary Conditions. *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 15873–15879.
- (27) Tazi, S.; Botan, A.; Salanne, M.; Marry, V.; Turq, P.; Rotenberg, B. Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models. *J. Phys.: Condens. Matter* **2012**, *24*, 284117.
- (28) Rozmanov, D.; Kusalik, P. G. Transport coefficients of the TIP4P-2005 water model. *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 044507.
- (29) Kikugawa, G.; Ando, S.; Suzuki, J.; Naruke, Y.; Nakano, T.; Ohara, T. Effect of the computational domain size and shape on the self-diffusion coefficient in a Lennard-Jones liquid. *J. Chem. Phys.* **2015**, *142*, 024503.
- (30) Botan, A.; Marry, V.; Rotenberg, B. Diffusion in bulk liquids: finite-size effects in anisotropic systems. *Mol. Phys.* **2015**, *113*, 2674–2679.
- (31) Kikugawa, G.; Nakano, T.; Ohara, T. Hydrodynamic consideration of the finite size effect on the self-diffusion coefficient in a periodic rectangular parallelepiped system. *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 024507.
- (32) Vögele, M.; Hummer, G. Divergent Diffusion Coefficients in Simulations of Fluids and Lipid Membranes. *J. Phys. Chem. B* **2016**, *120*, 8722–8732.
- (33) LAMMPS. <http://lammps.sandia.gov> (accessed May 2017).
- (34) Detcheverry, F.; Bocquet, L. Thermal Fluctuations in Nanofluidic Transport. *Phys. Rev. Lett.* **2012**, *109*, 24501.
- (35) Detcheverry, F.; Bocquet, L. Thermal fluctuations of hydrodynamic flows in nanochannels. *Phys. Rev. E* **2013**, *88*.10.1103/PhysRevE.88.012106
- (36) Liron, N.; Mochon, S. Stokes flow for a stokeslet between two parallel flat plates. *J. Eng. Math.* **1975**, *10*, 287–303.
- (37) Holmboe, M.; Bourg, I. C. Molecular Dynamics Simulations of Water and Sodium Diffusion in Smectite Interlayer Nanopores as a Function of Pore Size and Temperature. *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 1001–1013.

