



**HAL**  
open science

# Simulation moléculaire d'interfaces solide-liquide : calcul de la tension de surface

Thibaud Dreher

► **To cite this version:**

Thibaud Dreher. Simulation moléculaire d'interfaces solide-liquide : calcul de la tension de surface. Chimie théorique et/ou physique. Université Clermont Auvergne [2017-2020], 2018. Français. NNT : 2018CLFAC089 . tel-02284851

**HAL Id: tel-02284851**

**<https://theses.hal.science/tel-02284851>**

Submitted on 12 Sep 2019

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

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

UNIVERSITÉ CLERMONT AUVERGNE

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES FONDAMENTALES  
N°:178

# THÈSE

présentée pour obtenir le grade de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ

THIBAUD DREHER

Master Physique Sciences de la Matière

## SIMULATION MOLÉCULAIRE D'INTERFACES SOLIDE-LIQUIDE : CALCUL DE LA TENSION DE SURFACE

soutenue publiquement le 10 Décembre 2018, devant la commission d'examen :

VIRGINIE MARRY	(Professeur, Université Pierre et Marie Curie)	Presidente du jury
VÉRONIQUE LACHET	(Ingénieur de recherche, IFP Energies nouvelles)	Rapporteur
BERNARD ROUSSEAU	(Directeur de recherche, Université Paris-Saclay)	Rapporteur
ANDRES SAÚL	(Directeur de recherche, Université d'Aix-Marseille)	Examineur
EMERIC BOURASSEAU	(Ingénieur-chercheur, CEA)	Co-directeur de thèse
CLAIRE LEMARCHAND	(Ingénieur-chercheur, CEA)	Encadrant
PATRICE MALFREYT	(Professeur, Université Clermont Auvergne)	Directeur de thèse
NICOLAS PINEAU	(Ingénieur-chercheur, CEA)	Encadrant



# Remerciements

Je tiens en premier lieu à remercier le commissariat à l'énergie atomique et aux énergies alternatives (CEA) ainsi que la région Auvergne d'avoir financé cette thèse.

Je remercie l'ensemble des membres du jury pour leurs intéressantes questions et remarques lors de la soutenance de thèse, et parmi eux les rapporteurs de thèse pour leurs commentaires et remarques approfondis et bienveillants du présent manuscrit.

Je remercie Patrice Malfreyt d'avoir soutenu ma candidature auprès de la région Auvergne pour effectuer cette thèse, de m'avoir accueilli en tant que chef d'équipe au sein de l'Institut de Chimie de Clermont Ferrand, mais surtout en tant que directeur de thèse. Ce travail de thèse aurait été impossible sans ton expertise scientifique de la simulation moléculaire et de la tension de surface, mais aussi sans ton coaching concernant tout ce qui fait qu'une thèse est au delà d'un travail de recherche, une formation de haut niveau pour le monde professionnel.

Je remercie Emeric Bourasseau d'avoir soutenu ma candidature auprès du CEA, d'une part, mais aussi en tant que co-directeur de thèse. Malgré la distance, tu as mis un point d'honneur à rester disponible pour toutes les questions que j'ai pu avoir, qu'elles soient de nature scientifique, technique ou professionnelle. Tes remarques et conseils se sont toujours avérés précieux et fructueux dans l'avancée de ces travaux de thèse.

Je remercie Laurent Soulard en tant que chef de laboratoire au CEA, d'avoir soutenu ma candidature auprès du CEA, ainsi que pour ses conseils avisés lors des différentes réunions techniques qui ont ponctué cette thèse.

Je remercie chaleureusement mes encadrants de thèse. À commencer par Florent Goujon qui m'a mis le pied à l'étrier et m'a appris les rudiments du calcul de la tension de surface, et plus largement de la dynamique moléculaire, pendant cette première année de thèse à Clermont-Ferrand. Je remercie infiniment Claire Lemarchand et Nicolas Pineau, pour leur encadrement sans failles durant les deux dernières années de thèse au CEA. Votre soutien, bienveillant, bien au delà du devoir professionnel, que ce soit au niveau scientifique, technique, même lors des périodes où je n'étais pas à la hauteur du travail demandé, ont porté cette thèse jusqu'à son aboutissement. Un doctorant ne pourrait espérer avoir un meilleur encadrement. J'espère que le prochain vous donnera moins de fil à retordre !

Je remercie Julien Devémy (RTFM) et Muriel Delaveau de m'avoir aidé notamment lorsque l'informatique me jouait de mauvais tours.

Je remercie l'ensemble des collègues que j'ai pu rencontré à l'occasion de ses trois années de thèse, qu'ils furent chercheurs, ingénieurs, techniciens, personnel

---

administratif, post-doc, doctorants ou stagiaires, pour l'ensemble des discussions, parfois scientifiques, mais aussi sur des sujets bien plus divers, qui font du doctorat non pas qu'une expérience scientifique et technique, mais aussi une aventure humaine.

Je remercie en dernier lieu ma famille, grands-parents, cousins et cousine, oncles et tantes, ma soeur et mon frère, pour leur soutien durant ces trois années d'une part, mais toutes celles d'avant aussi, avec une pensée émue pour ceux qui ne sont plus parmi nous. Enfin, je remercie infiniment mes parents, pour leur soutien indéfectible et leur amour pendant ces presque trente années. Je ne serais pas la personne que je suis aujourd'hui sans vous. Cette thèse vous est dédiée.

# Table des matières

<b>Remerciements</b>	<b>3</b>
<b>1 Introduction</b>	<b>7</b>
1.1 Importance des systèmes interfaciaux . . . . .	7
1.2 Calcul numérique de la tension de surface fluide-fluide . . . . .	9
1.3 Le défi des interfaces solide-liquide . . . . .	11
1.4 Plan du manuscrit . . . . .	12
<b>2 Théorie</b>	<b>15</b>
2.1 Définitions . . . . .	15
2.2 Cas isotrope . . . . .	17
2.2.1 Equivalence avec la définition de Gibbs . . . . .	17
2.2.2 Applications . . . . .	20
2.3 Cas anisotrope . . . . .	23
<b>3 Mise en oeuvre</b>	<b>25</b>
3.1 Cas général . . . . .	25
3.2 Cas d'un solide sans cisaillement . . . . .	26
3.3 Répartition en tranches des contributions au tenseur de pression . . . . .	27
3.4 Opérateurs mathématiques . . . . .	28
<b>4 Etude méthodologique d'un système école : graphène-méthane</b>	<b>29</b>
4.1 Introduction . . . . .	29
4.2 Description du système et des outils mathématiques . . . . .	29
4.2.1 Système modèle . . . . .	29
4.2.2 Calcul de la tension de surface . . . . .	30
4.3 Paramètres de simulations . . . . .	30
4.4 Résultats . . . . .	31
4.4.1 Analyse d'une simulation . . . . .	31
4.4.2 Analyse d'un ensemble de simulations . . . . .	35
4.4.3 Effets de taille . . . . .	40
4.4.4 Influences d'autres effets . . . . .	42
4.5 Conclusion . . . . .	45
<b>5 Etude d'un système anisotrope : cuivre-méthane</b>	<b>47</b>
5.1 Introduction . . . . .	47
5.2 Description du système et des outils mathématiques . . . . .	47
5.3 Paramètres de simulations . . . . .	48

TABLE DES MATIÈRES

---

5.4	Analyse de l'orientation $\{110\}$ : effets d'anisotropie . . . . .	49
5.4.1	Analyse d'une simulation . . . . .	49
5.4.2	Analyse de cent simulations . . . . .	52
5.5	Analyse de la face $\{100\}$ . . . . .	53
5.5.1	Analyse du cas $\{100\}_p$ . . . . .	54
5.5.2	Effets de taille . . . . .	62
5.6	Conclusion . . . . .	69
<b>6</b>	<b>Etude de l'influence du terme d'interaction fluide-solide</b>	<b>71</b>
6.1	Introduction . . . . .	71
6.2	Système modèle et paramètres de simulation . . . . .	71
6.3	Résultats . . . . .	72
6.3.1	Analyse d'une simulation . . . . .	72
6.3.2	Analyse de cent simulations . . . . .	75
6.4	Conclusion . . . . .	76
<b>7</b>	<b>Etude de systèmes applicatifs</b>	<b>81</b>
7.1	Introduction . . . . .	81
7.2	Système graphène-eau . . . . .	81
7.2.1	Description du système . . . . .	82
7.2.2	Résultats . . . . .	85
7.2.3	Conclusion . . . . .	89
7.3	Système TATB-Polymère . . . . .	91
7.3.1	Système modèle . . . . .	91
7.3.2	Calcul de la tension de surface . . . . .	92
7.3.3	Résultats . . . . .	92
7.3.4	Conclusion . . . . .	98
<b>8</b>	<b>Conclusion</b>	<b>101</b>

# Chapitre 1

## Introduction

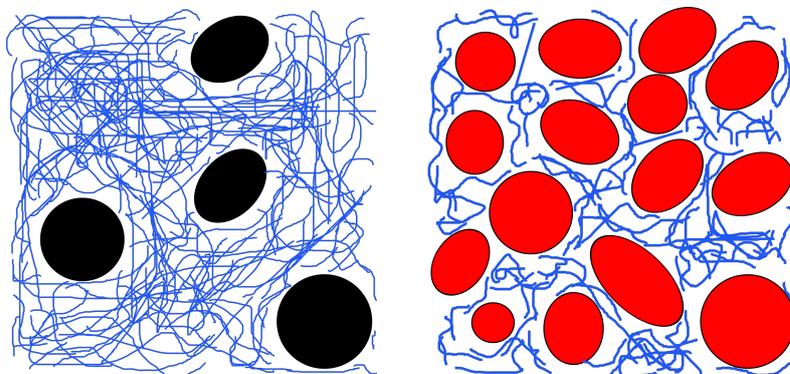
### 1.1 Importance des systèmes interfaciaux

Les phénomènes interfaciaux sont au cœur d'une myriade de problématiques qui interviennent dans des domaines aussi variés que la vie domestique, les applications biologiques ou industrielles. Ainsi, les tensioactifs, utilisés dans les produits ménagers comme les lessives, agissent directement sur les interfaces eau-salissures pour favoriser la solubilisation de la salissure dans l'eau et permettent de nettoyer les surfaces [1]. La science du mouillage étudie la capacité d'un liquide à s'étaler plus ou moins sur un substrat solide [2]. Cela permet de rendre par exemple un vêtement imperméable, mais aussi de traiter un pare-brise de voiture afin que ne s'accumule pas la pluie qui pourrait gêner la visibilité du conducteur [3]. Le traitement de surface permet de rendre les extérieurs des bâtiments hydrophobes, facilitant leur entretien [3]. De plus, l'utilisation du caractère hydrophile ou hydrophobe des matériaux est à la base de la technique de séparation dite de flottation par moussage [4] utilisée dans la minéralurgie, ainsi que dans le traitement des eaux usées par l'extraction des matières grasses.

Dans le domaine biologique, les systèmes interfaciaux ont un rôle primordial à jouer : la plupart des réactions biologiques ont lieu non pas en volume mais sur des interfaces [5]. En médecine, la culture d'organe ex-vivo ne se fera, entre autres, que par le contrôle de l'adhésion des cellules souches sur un modèle synthétique afin de garantir la bonne croissance des tissus [6]. Concernant le monde industriel, l'injection de solutions diluées dans les réservoirs de pétrole permet d'optimiser la récupération de produit car elle abaisse la tension de surface du pétrole le rendant plus soluble, et donc de limiter les pertes [7].

Les systèmes constitués d'une matrice polymère chargée sont grandement utilisés d'une part dans l'industrie pneumatique, et dans la synthèse des explosifs plastiques d'autre part, et sont des objets d'études de l'Institut de Chimie de Clermont-Ferrand et du CEA/DAM. Ces systèmes présentent de grandes interfaces qui sont susceptibles de modifier leur comportement mécanique. Dans l'industrie pneumatique, les bandes de roulement sont constituées de polymères chargés par du noir de carbone, comme le montre le schéma 1.1a. Le but de cet ajout est d'améliorer entre autres la longévité du pneumatique. La physico-chimie des interfaces polymère-charge est essentielle pour comprendre par exemple les propriétés mécaniques du matériau composite [8]. Les explo-

sifs à liant plastique, quant à eux, possèdent des propriétés intéressantes pour les applications industrielles ou militaires, tels que leur insensibilité aux chocs, ou leur facilité d'usinage [9]. Ces explosifs constituent le système cible de cette thèse. Un schéma de leur composition est présenté sur la figure 1.1b. Au moment de la synthèse de ces systèmes, le polymère, sous forme d'un fluide visqueux, est mélangé avec le solide sous forme de poudre, puis compacté. Le rôle des interfaces polymère-solide sur les propriétés du matériau reste une question ouverte. Entre les systèmes explosifs à liant plastique d'un côté et les polymères chargés de l'autre, le ratio polymère/solide varie. Les explosifs plastiques contiennent essentiellement du solide sous forme de grains, le polymère se logeant dans l'espace interstitiel et effectuant le rôle de liant. Au contraire pour les bandes de roulement, le polymère est présent en grande majorité et les grains de solide s'y incorporent. Dans les deux cas, l'interface joue un grand rôle sur les propriétés macroscopiques du matériau, ce qui justifie l'étude de l'interface en elle-même.



(a) Schéma d'une portion de bande de roulement.

(b) Schéma d'une portion d'explosif plastique.

FIGURE 1.1 – Schémas de systèmes polymère-solide. Les ellipses représentent les grains de solide et les courbes bleues représentent les molécules de polymère.

Pour l'ensemble des situations précédemment citées, les interfaces font intervenir des systèmes fluide-fluide et des systèmes solide-fluide. Plusieurs grandeurs clés permettent de caractériser ces interfaces. Parmi elles, on note notamment l'énergie libre surfacique, qui est reliée aux propriétés d'adhésion, ainsi que la tension de surface, qui traduit la variation d'énergie libre par rapport à la déformation de l'interface. La deuxième propriété est au cœur du sujet de cette thèse.

La détermination expérimentale de la tension de surface fluide-fluide fait intervenir plusieurs techniques [3]. Les méthodes d'arrachement consistent à déterminer la force nécessaire pour arracher un film de liquide à l'aide d'une plaque (plaque de Wilhelmy [10]) ou d'un anneau (anneau de du Noüy [11]). La méthode de la goutte pendante [12] mesure la forme d'une goutte qui résulte de la compétition entre forces capillaires et forces de gravité. La méthode de la montée capillaire [12, 13] mesure la tension de surface en déterminant la hauteur à laquelle monte un fluide dans un capillaire de rayon connu. Enfin, la méthode des ondes de surface [14] consiste à trouver la relation de dispersion des ondes de surface dans laquelle intervient la tension de surface. Toutefois, ces techniques

## 1.2. CALCUL NUMÉRIQUE DE LA TENSION DE SURFACE FLUIDE-FLUIDE

---

ne peuvent se transposer au cas des systèmes solide-liquide. Pour ces derniers, la méthode la plus courante est de mesurer l'angle de contact d'une goutte de fluide posée sur un solide [15]. Cette méthode est en revanche indirecte car elle nécessite de connaître aussi la tension de surface entre le solide et la vapeur et entre le liquide et la vapeur. De plus, cette méthode requiert un régime de mouillage partiel du liquide sur le solide afin de garantir l'existence d'un angle de contact.

Ces méthodes pouvant s'avérer difficiles à mettre en place pour certains systèmes, la simulation numérique constitue une solution naturelle pour calculer la tension de surface. En particulier, la bonne échelle pour étudier ces phénomènes est l'échelle atomique, l'épaisseur des interfaces étant de l'ordre de grandeur de quelques distances inter-atomiques [16]. Pour les systèmes fluide-fluide, le calcul numérique de la tension de surface a été scrupuleusement étudié au cours des dernières décennies. Ces avancées sont présentées dans le paragraphe suivant.

### 1.2 Calcul numérique de la tension de surface fluide-fluide

Historiquement, deux approches ont été développées pour calculer la tension de surface via des simulations atomistiques.

La voie mécanique, surtout utilisée en dynamique moléculaire, rassemble un ensemble de méthodes de calcul de la tension de surface, dans laquelle cette dernière est exprimée à partir du viriel. Ce sont Kirkwood et Buff [17] qui les premiers ont exprimé la tension de surface comme la différence entre les pressions normale et tangentielle du système par rapport à l'interface (cf. figure 1.2a), exploitant la nature intrinsèquement isotrope des interfaces fluide-fluide. Ensuite, Irving et Kirkwood [18] ont proposé une expression qui consiste à intégrer le long de la normale à l'interface la différence entre les composantes locales de la pression normale et tangentielle. Cette méthode permet d'accéder à une information locale sur la tension de surface, facilitant l'analyse.

La voie thermodynamique, utilisée essentiellement en simulation Monte Carlo, se base directement sur la définition de Gibbs de la tension de surface et a notamment permis à Gloor et al.[19] puis Vega et al.[20] de développer la méthode appelée Test-Area. L'idée est de calculer la variation d'énergie libre du système en faisant varier l'aire de l'interface tout en conservant le volume du système (cf. figure 1.2b).

Quelle que soit la méthode de calcul employée, des problèmes liés aux simulations atomistiques ont émergé. Le premier d'entre eux est l'effet de troncature. Les simulations de type Monte-Carlo utilisent des potentiels tronqués tandis que les simulations de dynamique moléculaire utilisent des forces tronquées. Cela est dû au fait que les simulations Monte-Carlo utilisent l'énergie du système tandis que les simulations de dynamique moléculaire résolvent les équations du mouvement en utilisant les forces. Cette différence revient à ne pas utiliser rigoureusement le même potentiel pour les deux types de simulations. Cette différence de comportement entre le calcul via les forces ou via le potentiel se traduit aussi par l'obtention de valeurs différentes de tension de surface en fonction de la voie utilisée, de l'ordre de 9% [21]. Afin de corriger cette différence de comportement qui influe sur le calcul des propriétés interfaciales, deux mé-

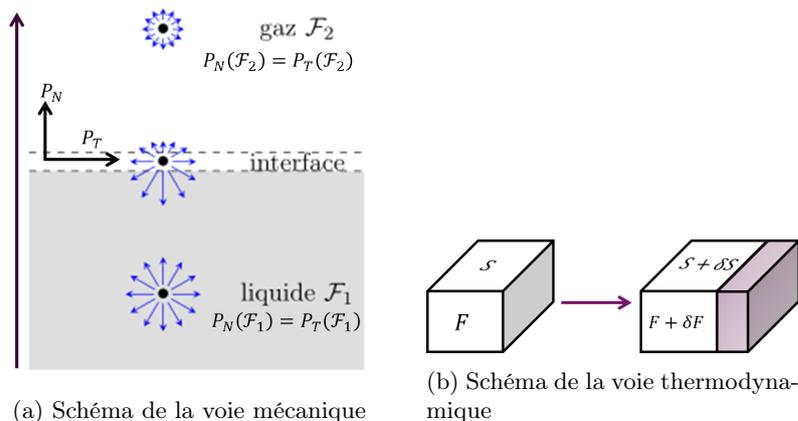


FIGURE 1.2 – Schémas des différentes voies de calcul de la tension de surface

thodes ont été proposées d'abord par Trokhymchuk et Alejandre [22] puis par Goujon et al [23]. Toutefois, l'apport des corrections à longue distance permet de compenser ces différences. Les corrections à longue distance sont des termes additionnels ayant pour but de tenir compte des interactions du système pour des distances supérieures au rayon de coupure et qui sont donc négligées dans la simulation. Ces corrections sont apportées sur différentes grandeurs, comme par exemple l'énergie. Les corrections à longue distance ont d'abord été développées pour les systèmes bulk [16], mais celles-ci ne peuvent s'appliquer directement à des systèmes comportant des interfaces. Aussi plusieurs approches ont été développées, toutes basées sur le profil de densité du système. Fowler [24] présente une méthode qui considère une interface d'épaisseur nulle et un saut de densité entre les phases liquide et solide. Parmi les expressions qui ont été développées par la suite, on notera celle de Gao et Lu [25] se basant sur l'introduction d'une énergie locale pour chaque tranche de système, qui comprend deux termes : un premier terme basé sur la densité locale du système et un second terme qui prend en compte les inhomogénéités par une intégration de différence de densité. Ces corrections sont apportées à chaque pas de simulation, ce qui constitue un coût de calcul supplémentaire. Une autre expression basée sur une expression locale de la correction en énergie a été exposée par Janeček [26], puis améliorée par MacDowell et Blas [27] afin de ne pas calculer les corrections à chaque pas de calcul, ce qui représente un gain de temps de calcul mais cause potentiellement une trajectoire faussée. Ces deux méthodes, celle de Gao et Lu d'une part et de Janeček d'autre part donnent des résultats similaires. Toutefois, la méthode de Janeček est celle qui est actuellement recommandée [28] et qui sera utilisée dans ce manuscrit.

Une autre problématique concernant le calcul de la tension de surface est celle des effets de taille. Afin de modéliser un système infini, il est d'usage en simulation atomistique d'utiliser des conditions aux limites périodiques dans les trois directions de l'espace. Quelle que soit la direction considérée, il a été montré que la valeur de la tension de surface présente des oscillations qui s'amortissent progressivement avec la taille de la surface [29, 30].

Le calcul de la tension de surface dépend bien entendu du potentiel utilisé

pour rendre compte des interactions entre les particules constitutives du système. Ainsi, on peut citer l'influence du choix du potentiel sur les propriétés interfaciales pour les systèmes eau-alcane présentée par Bresme et al [31]. Coleman et al [32] quant à eux comparent l'efficacité des potentiels pour les liquides organiques. Un autre exemple nous vient de Müller et Mejía [33] qui comparent entre eux des potentiels Atomes Unifiés (UA) sur la détermination des propriétés interfaciales des longues chaînes d'alcane. Dans cette approximation n'ont été considérés que des potentiels d'interaction de paires. Afin d'améliorer la précision et l'accord avec l'expérience du calcul de la tension de surface, un potentiel à trois corps peut être utilisé [34]. Un tel potentiel a permis à Goujon et al [35] d'avoir un très bon accord entre simulation et expérience pour le système liquide-gaz d'argon.

On notera que tous les systèmes évoqués jusqu'ici font intervenir des interfaces planes. Or, tout un pan de la littérature sur la tension de surface concerne l'étude des interfaces courbes, comme les interfaces sphériques ou cylindriques, pour lesquelles un grand nombre de questions restent ouvertes et qui sortent du cadre de cette étude [36-40]

Toutefois, l'ensemble de ces progrès n'ont été réalisés que pour des interfaces liquide-liquide ou liquide-vapeur. Le paragraphe suivant est dédié à la présentation des problématiques spécifiques aux interfaces solide-fluide qui font l'objet de ce travail de thèse.

## 1.3 Le défi des interfaces solide-liquide

L'étude numérique des interfaces solide-liquide a débuté plus récemment que pour les interfaces liquide-liquide ou liquide-vapeur. Plusieurs raisons expliquent cela.

Tout d'abord, pour les systèmes fluide-fluide, les interfaces sont naturellement isotropes, contrairement aux interfaces solide-liquide qui sont potentiellement anisotropes. Le terme anisotropie regroupe plusieurs notions. La première, qu'on nommera anisotropie d'orientation, et déjà bien présente dans la littérature, correspond au fait qu'un cristal peut être orienté différemment par rapport à l'interface, et donc mettre en contact différentes faces avec le fluide. La tension de surface du système peut dépendre de la face en contact. Plusieurs études vont dans ce sens. Gruber et Mullins [41] ont ainsi étudié l'effet en température des défauts de surface sur le calcul de la tension de surface du cuivre pour différentes orientations du cristal, montrant que deux paramètres suffisent pour la déterminer : une valeur qui correspond à une surface sans défaut et une autre qui dépend des défauts "en marche d'escalier". Une autre étude plus récente par Müller et Métois [42] porte sur le rôle de cette forme d'anisotropie sur les propriétés thermodynamiques de surface du silicium. Les auteurs montrent par des mesures expérimentales que l'énergie libre surfacique, la tension de surface et la rigidité de surface dépendent de l'orientation des ondulations de défauts à la surface, en particulier ces variations sont plus importantes que celles dues à la variation de l'orientation du cristal. Par ailleurs, Laird et Davidchack ont présenté un résumé [43] de leur travaux sur le calcul de la tension de surface solide-fondu, montrant que leur calcul de la tension de surface par la méthode des murs mobiles clivant était suffisamment précise pour résoudre les anisotropies d'orientation du cristal qui jouent un rôle central dans la croissance des

dendrites.

Une deuxième problématique qui implique de l'anisotropie apparaît lorsqu'on passe des interfaces fluide-fluide à solide-fluide. Dans la littérature, la notion de tension de surface peut faire référence de manière interchangeable à deux notions fondamentalement différentes. La première est l'énergie libre surfacique qui correspond au travail nécessaire pour former une interface entre deux matériaux en contact initialement infiniment éloignés, c'est à dire l'excès d'énergie libre par unité de surface du système par rapport à un système identique où les matériaux se comporteraient en tout point comme en phase bulk. La deuxième notion est celle de tenseur des contraintes surfacique, appelée tension de surface, qui correspond à un excès de tenseur des contraintes au niveau de l'interface par rapport au bulk, par unité de surface, comme le définissent Saúl et Müller [44]. En effet, le tenseur des contraintes surfaciques est une grandeur tensorielle, tandis que l'énergie libre surfacique est une grandeur scalaire. Les deux sont liées par la relation de Shuttleworth [45]. Dans le cas des systèmes fluide-fluide isotropes le tenseur des contraintes surfacique se réduit à un scalaire de même valeur que l'énergie libre surfacique d'où la dénomination commune mais abusive de tension de surface. Pour les systèmes solide-fluide, le tenseur des contraintes surfacique ne se réduit pas automatiquement à un scalaire, et par conséquent se pose la question du comportement relatif des différentes composantes du tenseur dans le plan de l'interface, ce qui constitue une autre forme d'anisotropie, qu'on nommera anisotropie de symétrie.

Une autre problématique concerne l'absence d'étude méthodologique sur le calcul de la tension de surface pour les interfaces solide-liquide. Bien que des études numériques aient été conduites [46-51] sur des interfaces solide-liquide, aucune d'entre elles n'offre d'étude systématique des effets méthodologiques sur la valeur de la tension de surface comme cela a été mené pour les interfaces fluide-fluide [28]. En effet, les effets de taille finie, les corrections à longue distance et le choix du potentiel sont connus pour influencer la valeur de la tension de surface pour les interfaces fluide-fluide. Qu'en est-il pour les interfaces solide-liquide ? Les effets de taille finie en particulier peuvent être très importants pour les interfaces solide-liquide qui ont la propriété supplémentaire par rapport aux interfaces fluide-fluide de nécessiter une boîte de simulation adaptée à la maille cristalline. Ce problème a été récemment soulevé par d'Oliveira et al sur le système graphène méthane [52].

Le présent manuscrit a pour but d'apporter des éléments de réponse concernant d'une part l'influence des paramètres de simulations dans le calcul de la tension de surface solide-liquide et d'autre part le rôle de l'anisotropie des composantes du tenseur des contraintes surfaciques, qu'elle soit d'orientation ou de symétrie. Parmi les paramètres étudiés, nous nous intéresserons particulièrement aux effets de taille finie du système simulé, à l'influence du rayon de coupure et des corrections à longue distance sur la détermination de la tension de surface, ainsi qu'au rôle du potentiel d'interaction entre le solide et le liquide.

## 1.4 Plan du manuscrit

Le présent manuscrit est organisé comme suit. Nous présentons tout d'abord dans le chapitre 2 les développements théoriques utilisés dans le manuscrit. Nous exposons ensuite dans le chapitre 3 les méthodes pour implémenter ces concepts

#### 1.4. PLAN DU MANUSCRIT

---

dans les simulations de dynamique moléculaire. Le chapitre 4 répond aux questions méthodologiques se rapportant au calcul de la tension de surface d'une interface plane présentant une phase solide. Le chapitre 5 traite de l'influence des différentes formes d'anisotropie sur cette dernière. Puis le chapitre 6 étudiera l'influence du potentiel d'interaction, notamment les composantes croisées responsables de l'interaction entre les particules de solide et les particules de fluide. Finalement, le chapitre 7 introduit l'application de ces résultats à des systèmes réalistes, comme les systèmes polymère-charge. Nous concluons et présentons les perspectives de ce travail dans le chapitre 8.



# Chapitre 2

## Théorie

Dans ce chapitre, nous commençons par poser le cadre dans lequel la tension de surface est calculée. Pour cela, nous définissons l'ensemble des grandeurs nécessaires, ainsi que la formulation de la tension de surface proposée par Saúl et Müller qui servira de base à l'ensemble de cette étude.

Nous montrons ensuite comment cette définition correspond dans le cas d'un système isotrope à la définition usuelle de Gibbs de la tension de surface, puis comment le calcul est appliqué aux simulations atomistiques.

Finalement, nous poursuivons en montrant comment ce calcul est implémenté pour un système anisotrope.

### 2.1 Définitions

Nous donnons dans cette partie la définition générale de la tension de surface pour une interface plane comme le montre la figure 2.1. Soit un système particulaire d'énergie libre  $F$  constitué de deux matériaux 1 et 2, comportant respectivement  $N_1$  et  $N_2$  particules, en contact le long d'une interface plane  $\Sigma$ . On se place dans un repère cartésien décrit par les coordonnées  $(x, y, z)$  dans lequel  $\Sigma$  est parallèle au plan  $(yz)$ . Les tailles du système sont  $L_x, L_y, L_z$ . On définit la position de référence de chaque atome, notée  $R_i$ , et une position déformée notée  $r_i$  avec  $i \in x, y, z$ . On définit le tenseur des déformations par  $u_{ij} = \frac{\partial(r_i - R_i)}{\partial R_j}$ . On se restreint à des déformations homogènes. Le volume total du système et l'aire de l'interface sont notés respectivement  $V(u_{ij})$  et  $A(u_{ij})$ .

À déformation nulle ( $u_{ij} = 0$ ), on notera les grandeurs avec un exposant 0 (exemple :  $F^0$ ). On a pour un système orthorhombique :  $A^0 = L_y^0 L_z^0$  et  $V^0 = L_x^0 L_y^0 L_z^0 = L_x^0 A^0$ . On se place donc dans l'ensemble  $(N_1, N_2, V(u_{ij}), A(u_{ij}), u_{ij}, T)$ , ou de manière équivalente  $(N_1, N_2, V^0, A^0, u_{ij}, T)$ . Le système présentant une interface, il n'est pas homogène, et est a priori anisotrope. Loin des interfaces, on peut définir pour chaque matériau une région dans laquelle les grandeurs ont pour valeurs celles qu'elles auraient en phase bulk. Ces grandeurs sont notées avec l'exposant  $B1$  et  $B2$  pour les matériaux respectifs 1 et 2 (exemple :  $F^{B1}$ ). Le tenseur des contraintes global  $\sigma$  à déformation nulle est défini par :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial F}{\partial u_{ij}} \right)^0. \quad (2.1)$$



## 2.2. CAS ISOTROPE

---

où  $\sigma_{ij}^{B1}$  et  $\sigma_{ij}^{B2}$  sont les tenseurs des contraintes bulk des phases 1 et 2 respectivement,  $x_\Sigma$  est la position de l'interface  $\Sigma$  et  $H$  est la fonction de Heaviside :

$$H(x) = \begin{cases} 1 & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (2.7)$$

L'équation (2.5) traduit le fait que le tenseur des contraintes surfaciques quantifie l'excès de tenseur de contraintes par rapport à leur valeur bulk par unité de surface.

## 2.2 Cas isotrope

Dans cette partie, nous nous intéressons aux systèmes pour lesquels les matériaux sont invariants par les opérations de symétrie suivantes : toute translation dans le plan  $(yz)$ , toute rotation autour de l'axe  $(x)$  et toute symétrie par un plan contenant l'axe  $(x)$ . Ces hypothèses s'appliquent, entre autres, aux systèmes liquide-liquide et liquide-vapeur. Nous démontrons dans un premier temps que la définition générale (2.5) redonne la définition historique de Gibbs [54] :

$$\gamma = \left. \frac{\partial F}{\partial A} \right|_{N,V,T} \quad (2.8)$$

Dans un deuxième temps nous exposons des développements usuels qui permettent de calculer la tension de surface dans les simulations de dynamique moléculaire.

### 2.2.1 Equivalence avec la définition de Gibbs

Dans le cas isotrope, le système est invariant par symétrie de plan  $(xy)$  et  $(xz)$  ainsi que pour toute rotation autour de  $(x)$ . L'application de l'invariance par symétrie de plan  $(xy)$  permet d'écrire pour le tenseur des contraintes :

$$\sigma^0 = {}^t P_{(xy)} \sigma^0 P_{(xy)}, \quad (2.9)$$

avec :

$$P_{(xy)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} = {}^t P_{(xy)}. \quad (2.10)$$

On obtient alors :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & \sigma_{yx}^0 & \sigma_{zx}^0 \\ \sigma_{xy}^0 & \sigma_{yy}^0 & \sigma_{zy}^0 \\ \sigma_{xz}^0 & \sigma_{yz}^0 & \sigma_{zz}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & \sigma_{yx}^0 & \sigma_{zx}^0 \\ \sigma_{xy}^0 & \sigma_{yy}^0 & \sigma_{zy}^0 \\ \sigma_{xz}^0 & \sigma_{yz}^0 & \sigma_{zz}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}, \quad (2.11a)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & \sigma_{yx}^0 & \sigma_{zx}^0 \\ \sigma_{xy}^0 & \sigma_{yy}^0 & \sigma_{zy}^0 \\ \sigma_{xz}^0 & \sigma_{yz}^0 & \sigma_{zz}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & \sigma_{yx}^0 & -\sigma_{zx}^0 \\ \sigma_{xy}^0 & \sigma_{yy}^0 & -\sigma_{zy}^0 \\ \sigma_{xz}^0 & \sigma_{yz}^0 & -\sigma_{zz}^0 \end{pmatrix}, \quad (2.11b)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & \sigma_{yx}^0 & \sigma_{zx}^0 \\ \sigma_{xy}^0 & \sigma_{yy}^0 & \sigma_{zy}^0 \\ \sigma_{xz}^0 & \sigma_{yz}^0 & \sigma_{zz}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & \sigma_{yx}^0 & -\sigma_{zx}^0 \\ \sigma_{xy}^0 & \sigma_{yy}^0 & -\sigma_{zy}^0 \\ -\sigma_{xz}^0 & -\sigma_{yz}^0 & \sigma_{zz}^0 \end{pmatrix}. \quad (2.11c)$$

On en déduit alors :

$$\sigma_{yz}^0 = \sigma_{xz}^0 = \sigma_{zx}^0 = \sigma_{zy}^0 = 0. \quad (2.12)$$

Un raisonnement similaire pour l'invariance par symétrie de plan  $(xz)$  donne :

$$\sigma_{yz}^0 = \sigma_{xy}^0 = \sigma_{yx}^0 = \sigma_{zy}^0 = 0. \quad (2.13)$$

Finalement, le tenseur des contraintes s'écrit :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy}^0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^0 \end{pmatrix}. \quad (2.14)$$

L'invariance par rotation autour de l'axe  $(x)$  permet d'écrire en particulier :

$$\sigma^0 = {}^t R_{(x)} \sigma^0 R_{(x)}, \quad (2.15)$$

avec :

$$R_{(x)} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}. \quad (2.16)$$

On obtient alors :

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy}^0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy}^0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \\ 0 & -1 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.17a)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy}^0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \\ 0 & 1 & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & 0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{yy}^0 \\ 0 & -\sigma_{zz}^0 & 0 \end{pmatrix}, \quad (2.17b)$$

$$\begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{yy}^0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{zz}^0 \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \sigma_{xx}^0 & 0 & 0 \\ 0 & \sigma_{zz}^0 & 0 \\ 0 & 0 & \sigma_{yy}^0 \end{pmatrix}. \quad (2.17c)$$

On en déduit la relation suivante :

$$\sigma_{yy}^0 = \sigma_{zz}^0 \quad (2.18)$$

De manière analogue, pour les composantes bulk du tenseur des contraintes qui est parfaitement isotrope, on a :

$$\begin{cases} \sigma_{xx}^{B0} = \sigma_{yy}^{B0} = \sigma_{zz}^{B0}, \\ \sigma_{xy}^{B0} = \sigma_{yz}^{B0} = \sigma_{xz}^{B0} = 0. \end{cases} \quad (2.19)$$

Ces relations permettent d'écrire pour la tension de surface à partir de l'équation (2.5) :

$$\begin{cases} \gamma_{yy} = \gamma_{zz} = \gamma, \\ \gamma_{yz} = \gamma_{zy} = 0. \end{cases} \quad (2.20)$$

Le système est invariant par translation selon les axes  $(y)$  et  $(z)$ . Le tenseur des contraintes ne dépend donc que de  $x$ . Dans le cas d'un tenseur des contraintes de la forme (2.14), l'équilibre mécanique s'écrit :

$$\frac{\partial \sigma_{xx}}{\partial x} = 0, \quad (2.21)$$

## 2.2. CAS ISOTROPE

---

On en déduit :

$$\sigma_{xx}^{B0} = \sigma_{xx}^0. \quad (2.22)$$

En utilisant la première ligne de (2.20), on peut écrire :

$$\gamma = \frac{1}{2} (\gamma_{yy} + \gamma_{zz}), \quad (2.23a)$$

puis en utilisant (2.5) :

$$\gamma = \frac{V^0}{2A^0} [(\sigma_{yy}^0 - \sigma_{yy}^{0B}) + (\sigma_{zz}^0 - \sigma_{zz}^{0B})]. \quad (2.23b)$$

On permute les termes centraux

$$\gamma = \frac{V^0}{2A^0} [(\sigma_{yy}^0 + \sigma_{zz}^0) - (\sigma_{yy}^{B0} + \sigma_{zz}^{B0})]. \quad (2.23c)$$

En ajoutant et soustrayant le même terme issu de (2.22), on forme un deuxième terme qui s'annule en vertu de la première ligne de (2.19)

$$\gamma = \frac{V^0}{2A^0} \left[ (\sigma_{yy}^0 + \sigma_{zz}^0 - 2\sigma_{xx}^0) - \underbrace{(\sigma_{yy}^{B0} + \sigma_{zz}^{B0} - 2\sigma_{xx}^{B0})}_{=0} \right], \quad (2.23d)$$

$$\gamma = \frac{V^0}{2A^0} [\sigma_{yy}^0 + \sigma_{zz}^0 - 2\sigma_{xx}^0]. \quad (2.23e)$$

En utilisant l'expression du tenseur des contraintes en fonction de la dérivée de l'énergie libre par rapport au tenseur des déformations (2.1), on a de façon équivalente :

$$\gamma = \frac{1}{2A^0} \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial u_{yy}} \right)^0 + \left( \frac{\partial F}{\partial u_{zz}} \right)^0 - 2 \left( \frac{\partial F}{\partial u_{xx}} \right)^0 \right]. \quad (2.23f)$$

La relation établie étant valable pour toute déformation, on peut en choisir une qui préserve le volume et qui ne dépend que de l'aire déformée  $A$  :

$$u_{ij}(A) = \begin{pmatrix} \frac{A^0}{A} - 1 & & \\ & \sqrt{\frac{A}{A^0}} - 1 & \\ & & \sqrt{\frac{A}{A^0}} - 1 \end{pmatrix} \quad (2.24)$$

On peut donc évaluer  $\frac{\partial u_{ij}}{\partial A}$  :

$$\frac{\partial u_{ij}}{\partial A} = \begin{pmatrix} -\frac{A^0}{A^2} & & \\ & \frac{1}{2\sqrt{AA^0}} & \\ & & \frac{1}{2\sqrt{AA^0}} \end{pmatrix} \quad (2.25)$$

et donc :

$$\left( \frac{\partial u_{ij}}{\partial A} \right)^0 = \begin{pmatrix} -\frac{1}{A^0} & & \\ & \frac{1}{2A^0} & \\ & & \frac{1}{2A^0} \end{pmatrix} \quad (2.26)$$

Par ailleurs, on peut ré-exprimer (2.23f) :

$$\gamma = \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial u_{xx}} \right)^0 \left( -\frac{1}{A^0} \right) + \left( \frac{\partial F}{\partial u_{yy}} \right)^0 \frac{1}{2A^0} + \left( \frac{\partial F}{\partial u_{zz}} \right)^0 \frac{1}{2A^0} \right]. \quad (2.27a)$$

En utilisant Eq. (2.26), on obtient :

$$\gamma = \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial u_{xx}} \right)^0 \left( \frac{\partial u_{xx}}{\partial A} \right)^0 + \left( \frac{\partial F}{\partial u_{yy}} \right)^0 \left( \frac{\partial u_{yy}}{\partial A} \right)^0 + \left( \frac{\partial F}{\partial u_{zz}} \right)^0 \left( \frac{\partial u_{zz}}{\partial A} \right)^0 \right], \quad (2.27b)$$

et donc :

$$\gamma = \left( \frac{\partial F}{\partial A} \right)_{N,V,T}^0 \quad (2.27c)$$

On retrouve bien la définition (2.8) de la tension de surface par Gibbs.

## 2.2.2 Applications

Dans cette partie, nous montrons que la définition générale (2.5) est équivalente aux deux formules utilisées usuellement en dynamique moléculaire pour calculer la tension de surface dans le cas isotrope :

1. la voie mécanique ou formule de Kirkwood-Buff [17]
2. la voie thermodynamique ou méthode "Test-Area" [20]

### 2.2.2.1 Voie mécanique

La voie dite mécanique permet d'obtenir la tension de surface à partir du tenseur de pression, comme montré par Kirkwood et Buff [17]. On repart de l'équation (2.23f) :

$$\gamma = \frac{1}{2A^0} \left[ \left( \frac{\partial F}{\partial u_{yy}} \right)^0 + \left( \frac{\partial F}{\partial u_{zz}} \right)^0 - 2 \left( \frac{\partial F}{\partial u_{xx}} \right)^0 \right], \quad (2.28a)$$

$$\gamma = \frac{V^0}{A^0} \left[ -\frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial F}{\partial u_{xx}} \right)^0 + \frac{1}{2} \left( \frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial F}{\partial u_{yy}} \right)^0 + \frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial F}{\partial u_{zz}} \right)^0 \right) \right], \quad (2.28b)$$

on utilise la relation  $V^0 = A^0 L_x^0$ , ainsi que la relation entre pression et tenseur des contraintes qui peuvent s'exprimer en fonction de l'énergie libre :

$$P_{ij} = -\sigma_{ij} = -\frac{1}{V^0} \left( \frac{\partial F}{\partial u_{ij}} \right)^0. \quad (2.28c)$$

On obtient finalement :

$$\gamma = L_x^0 \left[ P_{xx} - \frac{P_{yy} + P_{zz}}{2} \right]. \quad (2.28d)$$

On retrouve la définition de la tension de surface de Kirkwood-Buff [17].

## 2.2. CAS ISOTROPE

---

Dans cette formulation, on parle généralement dans la littérature de pressions normales et tangentielles, respectivement notées  $P_N$  et  $P_T$ , calculées à partir des composantes du tenseur de pression comme suit :

$$\begin{cases} P_T = \frac{P_{yy} + P_{zz}}{2}, \\ P_N = P_{xx}, \end{cases} \quad (2.29)$$

En terme de pression locale comme définie dans les équations (2.3) et (2.4), l'équation (2.28d) donne

$$\gamma = L_x^0 \frac{1}{V_0} \int_{V_0} d^3\vec{r} \left[ \tilde{P}_N(\vec{r}) - \tilde{P}_T(\vec{r}) \right], \quad (2.30a)$$

Comme le système est invariant par translation selon les axes ( $y$ ) et ( $z$ ), la pression ne dépend que de la position selon l'axe ( $x$ ), d'où :

$$\gamma = L_x^0 \frac{1}{V_0} \int_{A^0} dydz \int_{-\frac{L_x^0}{2}}^{\frac{L_x^0}{2}} dx \left[ \tilde{P}_N(x) - \tilde{P}_T(x) \right], \quad (2.30b)$$

$$\gamma = \frac{L_x^0 A^0}{V_0} \int_{-\frac{L_x^0}{2}}^{\frac{L_x^0}{2}} dx \left[ \tilde{P}_N(x) - \tilde{P}_T(x) \right], \quad (2.30c)$$

$$\gamma = \int_{-\frac{L_x^0}{2}}^{\frac{L_x^0}{2}} dx \left[ \tilde{P}_N(x) - \tilde{P}_T(x) \right], \quad (2.30d)$$

La tension de surface  $\gamma$  peut être reformulée de la manière suivante :

$$\gamma = \int_{-\frac{L_x^0}{2}}^{\frac{L_x^0}{2}} dx \Delta \tilde{P}(x), \quad (2.31)$$

avec

$$\Delta \tilde{P}(x) = \tilde{P}_N(x) - \tilde{P}_T(x), \quad (2.32)$$

L'expression (2.31) correspond à la formulation usuelle de Kirkwood-Buff[17].

### 2.2.2.2 Voie thermodynamique

La méthode Test-Area développée par C.Vega [20] permet de calculer la tension de surface en déformant le système à volume constant, ce qui correspond à l'application directe de la formulation de la tension de surface de Gibbs. Nous montrons dans ce paragraphe comment obtenir la formule utilisée dans la voie thermodynamique à partir de l'expression (2.27c) de la tension de surface. Pour cela, on exprime l'énergie libre du système [55] :

$$F = -k_B T \ln \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\frac{U+K}{k_B T}}, \quad (2.33)$$

où  $\Gamma$  représente l'espace des phases accessibles au système,  $T$  sa température,  $U$  l'énergie configurationnelle,  $K$  l'énergie cinétique et  $k_B$  la constante de Boltzmann.

La méthode Test-Area suppose un régime linéaire de variation de l'énergie libre avec la déformation d'aire de l'interface, ce qui permet d'écrire à partir de (2.27c)

$$\gamma = \frac{F - F^0}{\Delta A}, \quad (2.34a)$$

$$\gamma = -\frac{k_B T}{\Delta A} \left( \ln \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\frac{\Delta U + U^0 + \Delta K + K^0}{k_B T}} - \ln \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\frac{U^0 + K^0}{k_B T}} \right), \quad (2.34b)$$

où les grandeurs précédées de  $\Delta$  correspondent à la différence entre cette grandeur et leur valeur à déformation nulle (exemple :  $\Delta A = A - A^0$ ). Puisque nous travaillons à température constante, nous aurons dans la suite :  $\Delta K = 0$ . En séparant les termes sous la première intégrale et en rassemblant les logarithmes, on obtient :

$$\gamma = -\frac{k_B T}{\Delta A} \ln \frac{\int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} e^{-\frac{U^0 + K^0}{k_B T}}}{\int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\frac{U^0 + K^0}{k_B T}}}. \quad (2.34c)$$

On reconnaît dans ce dernier résultat une moyenne thermodynamique calculée dans l'état non-déformé, que l'on note  $\langle \dots \rangle_0$  :

$$\gamma = -\frac{k_B T}{\Delta A} \ln \left\langle e^{-\frac{\Delta U}{k_B T}} \right\rangle_0, \quad (2.35)$$

qui est la formulation de la tension de surface par la méthode Test-Area. Cette expression de la tension de surface peut être simplifiée pour de faibles variations d'énergie. En effectuant un développement limité au premier ordre de l'exponentielle avec  $\frac{\Delta U}{k_B T} \ll 1$ , on obtient :

$$\gamma = -\frac{k_B T}{\Delta A} \ln \left\langle 1 - \frac{\Delta U}{k_B T} \right\rangle_0, \quad (2.36a)$$

$$\gamma = -\frac{k_B T}{\Delta A} \ln \left( 1 - \frac{\langle \Delta U \rangle_0}{k_B T} \right). \quad (2.36b)$$

On effectue un développement limité au premier ordre du logarithme avec  $\frac{\langle \Delta U \rangle_0}{k_B T} \ll 1$ . On obtient :

$$\gamma = -\frac{k_B T}{\Delta A} \left( -\frac{\langle \Delta U \rangle_0}{k_B T} \right) \quad (2.36c)$$

$$\gamma = \frac{\langle \Delta U \rangle_0}{\Delta A} \quad (2.36d)$$

Ce même résultat peut-être obtenu par un chemin différent. En effet, en

### 2.3. CAS ANISOTROPE

---

substituant (2.33) dans (2.27c), on obtient :

$$\gamma = \frac{\partial}{\partial A} \left( -k_B T \ln \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\frac{U+K}{k_B T}} \right) \Big|_{N,V,T}^0 \quad (2.37a)$$

$$\gamma = -k_B T \frac{\frac{\partial}{\partial A} \left( \int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\frac{U+K}{k_B T}} \right) \Big|_{N,V,T}^0}{\int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\frac{U^0+K^0}{k_B T}}}, \quad (2.37b)$$

$$\gamma = -k_B T \frac{-\frac{1}{k_B T} \int_{\Gamma} d\Gamma \frac{\partial(U+K)}{\partial A} \Big|_{N,V,T}^0 e^{-\frac{U^0+K^0}{k_B T}}}{\int_{\Gamma} d\Gamma e^{-\frac{U^0+K^0}{k_B T}}}, \quad (2.37c)$$

$$\gamma = \left\langle \frac{\partial(U+K)}{\partial A} \Big|_{N,V,T}^0 \right\rangle_0 \quad (2.37d)$$

Travaillant à température constante, on obtient

$$\gamma = \left\langle \frac{\partial U}{\partial A} \Big|_{N,V,T}^0 \right\rangle_0 \quad (2.37e)$$

Pour de faibles variations, on peut écrire :

$$\gamma = \left\langle \frac{\Delta U}{\Delta A} \right\rangle_0, \quad (2.38a)$$

et en supposant la variation d'aire constante,

$$\gamma = \frac{\langle \Delta U \rangle_0}{\Delta A}, \quad (2.38b)$$

ce qui correspond bien à (2.36d).

## 2.3 Cas anisotrope

Dans cette partie, nous montrons comment mettre en œuvre dans une simulation de dynamique moléculaire la formule générale de la tension de surface (2.5) :

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{A^0} \int_{V^0} d^3\vec{r} [\tilde{\sigma}_{ij}(\vec{r}) - \tilde{\sigma}_{ij}^B(\vec{r})]$$

A contrario du système isotrope, l'invariance par rotation dans le plan de l'interface n'est a priori pas conservée. Les directions  $yy$  et  $zz$  ne sont donc pas de facto équivalentes. De même, la symétrie par les plans orthogonaux à l'interface n'est pas garantie, n'assurant pas que le tenseur des contraintes soit diagonal. En revanche, est conservée comme opération de symétrie l'invariance par translation à une échelle mésoscopique selon les axes ( $y$ ) et ( $z$ ). Nous calculons les valeurs bulk du tenseur des contraintes dans les matériaux 1 et 2 dans les zones hachurées d'épaisseurs respectives  $e_1$  et  $e_2$  représentées dans la figure 2.1, situées suffisamment loin pour ne pas être influencées par l'interface, et suffisamment

grandes pour correctement échantillonner le tenseur des contraintes :

$$\begin{cases} \sigma_{ij}^{B1} &= \frac{1}{e_1} \int_{-\frac{L_x}{2}}^{-\frac{L_x}{2}+e_1} dx \tilde{\sigma}_{ij}(x), \\ \sigma_{ij}^{B2} &= \frac{1}{e_2} \int_{\frac{L_x}{2}-e_2}^{\frac{L_x}{2}} dx \tilde{\sigma}_{ij}(x). \end{cases} \quad (2.39)$$

On définit la déviation au bulk du tenseur des contraintes comme :

$$\Delta \tilde{\sigma}_{ij}(x) = \tilde{\sigma}_{ij}(x) - \tilde{\sigma}_{ij}^B(x), \quad (2.40)$$

avec :

$$\tilde{\sigma}_{ij}^B(\vec{r}) = \sigma_{ij}^{B1} + (\sigma_{ij}^{B2} - \sigma_{ij}^{B1}) H(x - x_\Sigma). \quad (2.41)$$

La tension de surface est alors obtenue en utilisant l'équation (2.5) :

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{A^0} \int_{V_0} d^3 \vec{r} [\Delta \tilde{\sigma}_{ij}(x)] \quad (2.42a)$$

$$\gamma_{ij} = \frac{1}{A^0} A^0 \int_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} dx [\Delta \tilde{\sigma}_{ij}(x)] \quad (2.42b)$$

$$\gamma_{ij} = \int_{-\frac{L_x}{2}}^{\frac{L_x}{2}} dx [\Delta \tilde{\sigma}_{ij}(x)] \quad (2.42c)$$

Cette définition de la tension de surface sera utilisée à titre principalement illustratif en fin de manuscrit sur un exemple d'application pour un système anisotrope en cisaillement. Il faut noter que la présence de symétries supplémentaires dans les phases potentiellement anisotropes (solide hexagonal par nature isotrope par exemple) permet de simplifier cette formulation, voire de retomber sur la définition purement isotrope de Kirkwood-Buff.

## Chapitre 3

# Mise en oeuvre

Nous présentons ici la mise en oeuvre des concepts présentés dans la partie Théorie. Pour cela, nous détaillons l'implémentation de la méthode de Saúl et Müller dans un code de simulation atomistique ainsi que certaines méthodes afférentes.

### 3.1 Cas général

Nous nous plaçons dans ce paragraphe dans le cas d'un système constitué d'une tranche de solide d'épaisseur  $T$  entourée de liquide. Une représentation schématique du système est présentée sur la figure 3.1.

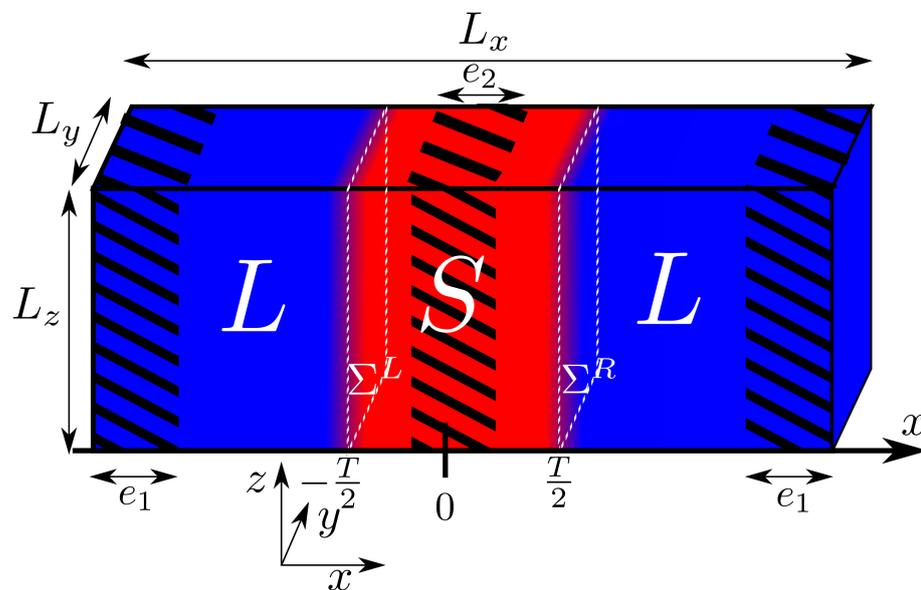


FIGURE 3.1 – Schéma d'une boîte de simulation utilisée pour calculer la tension interfaciale dans un code de simulation atomistique. L'application de conditions périodiques en trois dimensions impose l'existence de deux interfaces  $\Sigma^L$  et  $\Sigma^R$

Ce système présente deux interfaces  $\Sigma^L$  et  $\Sigma^R$ , respectivement situées en  $-\frac{T}{2}$  et  $\frac{T}{2}$ . Ce type de construction est imposé par l'application des conditions aux limites périodiques. Le bulk du liquide est isotrope, son tenseur des contraintes peut donc s'écrire :

$$\sigma_{ij}^{BL} = \sigma^{BL} \delta_{ij} \quad (3.1)$$

Le solide ne possède pas a priori de propriétés d'isotropie, en particulier les termes hors-diagonaux peuvent être non-nuls et les termes diagonaux différents entre eux.

Les pressions bulk dans les phases liquide et solide sont calculées comme suit :

$$\begin{cases} P_{ij}^{BL} = \frac{1}{2e_1} \left( \int_{-\frac{Lx}{2}}^{-\frac{Lx}{2}+e_1} dx \tilde{P}_{ij}(x) + \int_{\frac{Lx}{2}-e_1}^{\frac{Lx}{2}} dx \tilde{P}_{ij}(x) \right) \\ P_{ij}^{BS} = \frac{1}{e_2} \int_{-\frac{e_2}{2}}^{\frac{e_2}{2}} dx \tilde{P}_{ij}(x) \end{cases} \quad (3.2)$$

La déviation du tenseur de pression notée  $\Delta \tilde{P}_{ij}(x)$  est calculée comme suit :

$$\Delta \tilde{P}_{ij}(x) = \tilde{P}_{ij}(x) - P_{ij}^B(x) \quad (3.3)$$

avec :

$$P_{ij}^B(x) = P_{ij}^{BL} + (P_{ij}^{BS} - P_{ij}^{BL}) \left( H(x + \frac{T}{2}) - H(x - \frac{T}{2}) \right), \quad (3.4)$$

Le profil de tension de surface est alors calculé de la manière suivante, en accord avec (2.42) :

$$\gamma_{ij}(x) = - \int_{-\frac{Lx}{2}}^x dx \Delta \tilde{P}_{ij}(x) \quad (3.5)$$

On peut alors associer une tension de surface pour chaque interface  $\Sigma^L$  et  $\Sigma^R$ , notées respectivement  $\gamma_{ij}^G$  et  $\gamma_{ij}^D$ , calculées comme suit :

$$\begin{cases} \gamma_{ij}^G = - \int_{-\frac{Lx}{2}}^0 dx \Delta \tilde{P}_{ij}(x) = \gamma_{ij}(0), \\ \gamma_{ij}^D = - \int_0^{\frac{Lx}{2}} dx \Delta \tilde{P}_{ij}(x) = \gamma_{ij}(\frac{Lx}{2}) - \gamma_{ij}(0). \end{cases} \quad (3.6)$$

Cette formulation permet d'étudier entre autres des systèmes sous cisaillement, ce qui peut-être intéressant pour étudier des systèmes soumis à des contraintes externes

### 3.2 Cas d'un solide sans cisaillement

Par soucis de simplification, cette thèse étudie en partie des systèmes pour lesquels la pression dans le solide bulk s'exprime comme suit :

$$P_{ij}^{BS} = P^{BS} \delta_{ij}, \quad (3.7)$$

### 3.3. RÉPARTITION EN TRANCHES DES CONTRIBUTIONS AU TENSEUR DE PRESSION

ce qui correspond à un solide ne subissant pas de cisaillement. L'équilibre mécanique du système appliqué à un volume autour de l'interface délimité par deux surfaces appartenant chacune à une phase bulk nous permet d'égaliser les deux tenseurs de pression des phases bulk liquide et solide. L'équation (3.4) se simplifie alors :

$$P_{ij}^{BS}(x) = P_{ij}^{BL} = P^B \delta_{ij}, \quad (3.8)$$

où  $P^B$  est la pression commune au sein des deux phases bulk. La déviation du tenseur de pression devient :

$$\Delta \tilde{P}_{ij}(x) = \tilde{P}_{ij}(x) - P^B \delta_{ij}, \quad (3.9)$$

et la tension de surface est calculée comme exprimée par les equations (3.5) et (3.6).

### 3.3 Répartition en tranches des contributions au tenseur de pression

En dynamique moléculaire, il existe différentes manières pour répartir en tranches la pression locale à partir des grandeurs particulières.

La méthode de Harasima [56] consiste à attribuer à une tranche la moitié de la contribution dues aux particules présentes dans la tranche. Le tenseur de pression est alors calculé comme suit :

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{\alpha\beta}(x) = \\ \frac{1}{A^0 \Delta x} \left( \sum_{i=1}^N m_i v_i^\alpha v_i^\beta W(x - x_i) - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \frac{W(x - x_i) + W(x - x_j)}{2} \right) \end{aligned} \quad (3.10)$$

où  $(\alpha, \beta) \in \{x, y, z\}^2$ ,  $m_i$  est la masse de la particule  $i$ ,  $v_i^\alpha$  la composante  $(\alpha)$  de la vitesse de la particule  $i$ ,  $N$  le nombre total de particules,  $F_{ij}^\alpha$  la force appliquée sur la particule  $j$  par la particule  $i$  selon la direction  $(\alpha)$ ,  $r_{ij}^\beta = r_j^\beta - r_i^\beta$  avec  $r_i^\beta$  la composante selon la direction  $(\beta)$  de la position de la particule  $i$ ,  $x_i$  la position de la particule  $i$  selon l'axe  $(x)$ ,  $\Delta x$  la largeur des tranches selon l'axe  $(x)$ , et  $W$  une fonction définie comme suit :

$$W(x - x_i) = \begin{cases} 1 & \text{si } 0 \leq (x - x_i) < \Delta x \\ 0 & \text{sinon} \end{cases} . \quad (3.11)$$

Une autre méthode, proposée par Irving et Kirkwood [18] consiste à distribuer la contribution d'une paire aux tranches traversées par le vecteur reliant les particules et proportionnellement à l'épaisseur de la tranche concernée. Le tenseur de pression est calculé de la manière suivante :

$$\begin{aligned} \tilde{P}_{\alpha\beta}(x) = \\ \frac{1}{A^0} \left( \sum_{i=1}^N m_i v_i^\alpha v_i^\beta W(x - x_i) - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{ij}^\alpha r_{ij}^\beta \frac{H(\frac{x-x_i}{x_j-x_i})H(\frac{x_j-x}{x_j-x_i})}{|x_j - x_i|} \right) \end{aligned} \quad (3.12)$$

où  $H$  est la fonction de Heaviside.

La forme des profils dépend de la méthode d'attribution des contributions dans les tranches. L'intégrale sur l'ensemble du volume est bien entendu indépendante de la méthode de distribution puisqu'elles donnent chacune le tenseur de pression global du système. Dans ce manuscrit, nous utilisons sauf mention contraire la méthode d'Harasima.

### 3.4 Opérateurs mathématiques

Nous définissons quelques opérateurs utilisés dans l'ensemble du manuscrit. Soit  $X_{n_r}^Y(x, n_c)$  la contribution  $Y$  (exemple :  $\text{CH}_4\text{-CH}_4$  pour l'interaction méthane-méthane) à la grandeur physique  $X$  évaluée en  $x$  dans la configuration  $n_c$  de la simulation  $n_r$ . La grandeur sera généralement une tension de surface ou une pression. On définit la moyenne cumulée sur un ensemble  $n_c$  de configurations pour la simulation  $n_r$  comme

$$\bar{X}_{n_r}^Y(x, n_c) = \frac{1}{n_c} \sum_{\tau=1}^{n_c} X_{n_r}^Y(x, \tau), \quad (3.13)$$

En l'absence d'exposant  $Y$ , la moyenne est effectuée sur la somme des contributions. Si l'argument  $n_c$  n'est pas spécifié, la moyenne est faite sur toutes les configurations de la simulation  $n_r$ , soit :  $\bar{X}_{n_r}^Y(x) = \bar{X}_{n_r}^Y(x, n_c = N_{\text{conf}})$  où  $N_{\text{conf}}$  est le nombre total de configurations. Finalement, la moyenne sur l'ensemble des  $N_{\text{Runs}}$  simulations est :

$$\langle X^Y \rangle(x) = \frac{1}{N_{\text{Runs}}} \sum_{n_r=1}^{N_{\text{Runs}}} \bar{X}_{n_r}^Y(x) \quad (3.14)$$

## Chapitre 4

# Etude méthodologique d'un système école : graphène-méthane

### 4.1 Introduction

Le calcul, par simulation moléculaire, de la tension de surface d'une interface solide-liquide comporte deux difficultés majeures par rapport à son équivalent pour une interface fluide-fluide : la dépendance de la tension de surface aux paramètres de simulation, qui est l'objet de ce chapitre et le traitement de l'anisotropie due au cristal qui sera abordé dans le chapitre suivant. En particulier, la dépendance de la tension de surface à la taille du système, au rayon de coupure du potentiel et à la prise en compte ou non des corrections à longue distance n'est pas bien connue pour les interfaces solide-liquide alors qu'on connaît son importance pour les interfaces fluide-fluide [24-27]. Dans ce chapitre, nous étudierons spécifiquement ces dépendances pour un système simple dans un cas isotrope.

### 4.2 Description du système et des outils mathématiques

#### 4.2.1 Système modèle

Le liquide est du méthane modélisé par un fluide de Lennard-Jones dont les molécules sont ponctuelles (atomes unifiés). Le solide est constitué d'une feuille de graphène figée. Par ailleurs, il a été montré que les solides possédant une symétrie hexagonale, à l'instar du graphène, ont des propriétés isotropes dans le plan hexagonal [57]. Par conséquent, l'ensemble du système est assimilable à un milieu isotrope dans toute direction parallèle au plan du graphène, dite direction transverse.

### 4.2.2 Calcul de la tension de surface

Le calcul de la tension de surface est grandement simplifié du fait de l'isotropie du graphène, puisque cette grandeur tensorielle se réduit à un scalaire. Cela nous permet d'utiliser le formalisme Kirkwood-Buff [17, 58] formulé dans l'équation (2.31) du paragraphe 2.2.2.1. La méthode Test-Area a aussi été testée, donnant des résultats proches de la méthode Kirkwood-Buff à 2%. Dans la suite du chapitre, seuls les résultats obtenus par la méthode Kirkwood-Buff sont présentés.

Du fait que dans le système étudié le solide est infiniment fin, nous ne pouvons pas définir une tension de surface pour chacune des interfaces gauche et droite, comme exposé dans le paragraphe 3.1. Dans ce chapitre uniquement, on considère donc une tension de surface moyenne définie par :

$$\gamma_{n_r}^Y(x, n_c) = \frac{1}{2} \int_{-\frac{L_x}{2}}^x d\xi [\Delta P_{n_r}^Y(\xi, n_c)], \quad (4.1)$$

où le pré-facteur 1/2 est ajouté pour tenir compte de la présence des deux interfaces, de part et d'autre du feuillet de graphène. En l'absence de l'argument  $x$ , l'intégration est alors faite sur l'ensemble du système, soit :  $\gamma_{n_r}^Y(n_c) = \gamma_{n_r}^Y(x = \frac{L_x}{2}, n_c)$  qui est la contribution  $Y$  à la tension de surface du système telle que définie par l'équation (2.31), pour la configuration  $n_c$  de la simulation  $n_r$ .

## 4.3 Paramètres de simulations

Le feuillet de graphène, constitué d'atomes de carbone notés  $C_g$ , est placé en  $x = 0$  parallèlement au plan  $(yz)$  dans une boîte de simulation parallélépipédique. L'espace subsistant est rempli de particules de méthane, notées  $CH_4$ . Le feuillet de graphène est figé pour réduire le coût de calcul sous l'hypothèse que les fluctuations thermiques sont négligeables. Les conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois directions. Afin de prendre en compte la périodicité du feuillet de graphène, les dimensions transverses de la boîte de simulation  $L_y$  et  $L_z$  sont contraintes : elles doivent être des multiples de la maille élémentaire orthorhombique du graphène. La densité de la phase liquide est choisie de sorte que la pression du système pour une température de  $T = 120$  K soit proche de 0 Pa. Le schéma d'intégration de Verlet a été utilisé avec un pas de temps de 1 fs. Les simulations ont été réalisées dans l'ensemble NVT avec un thermostat de Langevin pourvu d'un coefficient de friction de  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Les simulations ont été effectuées avec le logiciel de dynamique moléculaire STAMP développé au CEA.

Les particules interagissent via des potentiels de Lennard-Jones décalés tels que

$$U_{LJ}^{decal}(r) = \begin{cases} U_{LJ}(r) - U_{LJ}(r_c) & \text{pour } r \leq r_c, \\ 0 & \text{pour } r > r_c, \end{cases} \quad (4.2)$$

avec :

$$U_{LJ}(r) = 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] \quad (4.3)$$

dont les paramètres sont reportés dans le tableau 4.1. Les termes croisés sont obtenus par application des lois de mélange de Lorentz-Berthelot [59, 60]. Sauf indication contraire le rayon de coupure  $r_c$  est fixé à 13 Å.

## 4.4. RÉSULTATS

	$CH_4$ [61]	$C_g$ [62]
$\epsilon_{ii}$ (K)	149.92	43.26
$\sigma_{ii}$ (Å)	3.7327	3.3997

TABLEAU 4.1 – Paramètres des potentiels de Lennard-Jones

Pour chaque cas le protocole suivi est le suivant. Une première simulation est effectuée à 1000 K pendant 1 ns. Une configuration est sauvegardée toutes les 10 ps, générant un ensemble de 100 configurations indépendantes. Chaque configuration constitue le point de départ d’une nouvelle simulation à une température de 120 K pendant une période de 1 ns, décomposée en 100 ps d’équilibration et 900 ps d’acquisition. Les propriétés thermodynamiques sont calculées toutes les 0.1 ps pour un total de  $N_{\text{conf}} = 9000$  configurations par simulation.

Un résumé des différents cas étudiés est présenté dans le tableau 4.2. Les noms des cas seront explicités en 4.4.

Cas	$L_x$ (Å)	$L_y$ (Å)	$L_z$ (Å)	$r_c$ (Å)	$N_{\text{tot}}$	$N_C$	$N_{CH_4}$
(A)	196.1	137.7	136.3	13	61760	7168	54972
(B)	196.1	275.4	272.7	13	247040	28672	218368
(B-)	100.0	275.4	272.7	13	139284	28672	110612
(B_11)	196.1	275.4	272.7	11	61760	7168	54972
(B_15)	196.1	275.4	272.7	15	61760	7168	54972
(B_17)	196.1	275.4	272.7	17	61760	7168	54972
(A')	196.1	140.1	136.3	13	62822	7296	55526
(B')	196.1	272.9	272.7	13	245229	28416	216813

TABLEAU 4.2 – Résumé des différents jeux de paramètres.  $L_x$ ,  $L_y$ , et  $L_z$  sont les longueurs de boîte dans les directions respectives ( $x$ ), ( $y$ ), et ( $z$ ).  $r_c$  est le rayon de coupure.  $N_{\text{tot}}$ ,  $N_C$ ,  $N_{CH_4}$  sont respectivement le nombre de particules total, de carbone et de méthane.

## 4.4 Résultats

### 4.4.1 Analyse d’une simulation

Dans cette partie, nous analysons une seule simulation du cas (A) dont les dimensions sont  $L_x = 196.1$  Å,  $L_y = 137.7$  Å, and  $L_z = 136.3$  Å (cf. tableau 4.2). L’analyse se portant sur une seule simulation, l’indice  $n_r$  sera omis pour plus de clarté.

En arrière plan de la figure 4.1 est représentée une partie du système dans le voisinage du feuillet de graphène. Les boules rouges correspondent aux particules de méthane tandis que les boules noires correspondent aux atomes de carbone constitutifs du graphène. Le méthane se structure en couches près du feuillet de graphène, tandis qu’il semble retrouver un état désordonné, attendu pour un fluide, loin du graphène. Afin de quantifier cet effet de structuration, les profils de densité du méthane et du graphène sont calculés en fonction de  $x$ . Ils sont présentés en insert de la figure 4.1 pour l’ensemble du système tandis qu’un agrandissement du profil de densité du méthane autour du graphène est présenté

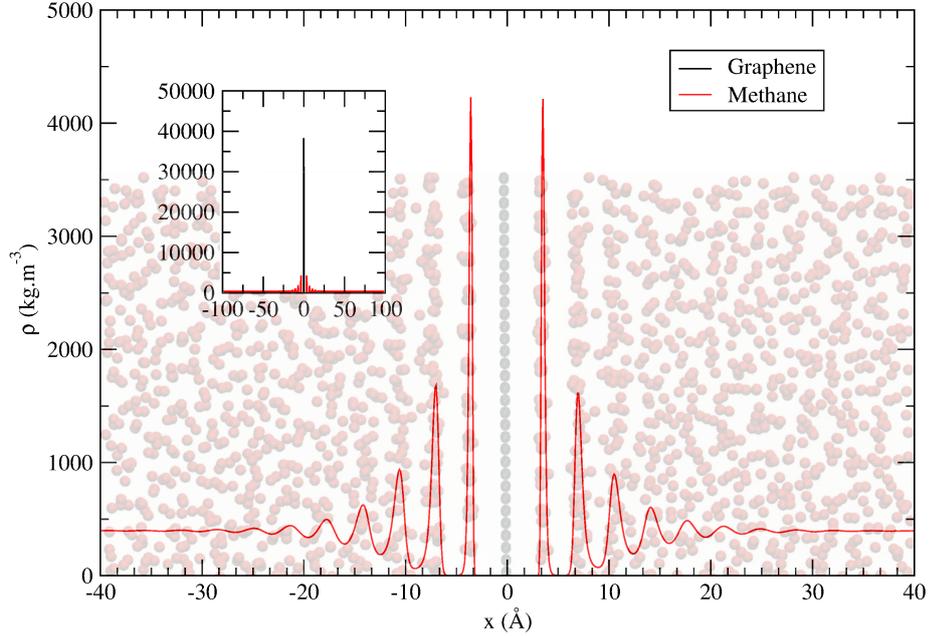


FIGURE 4.1 – Arrière plan : Image d’une partie du système graphène-méthane dans le plan  $(xy)$  centrée sur le graphène. Les boules noires correspondent aux atomes de carbone du graphène et les boules rouges aux particules de méthane. Premier plan : profil de densité du méthane en fonction de  $x$  compris entre  $-40$  Å and  $+40$  Å. Insert : profils de densité du graphène et du méthane pour l’ensemble du système. Les courbes rouges et noires correspondent respectivement au méthane et au graphène.

au premier plan de la figure principale. Le profil de densité du méthane montre des pics étroits et hauts proches du graphène, localisés approximativement en  $+/- 4$  Å,  $+/- 7$  Å et  $+/- 11$  Å. Les pics suivants décroissent en intensité et s’élargissent au fur et à mesure que la distance au feuillet de graphène augmente. Au delà de  $+/- 30$  Å la densité est pratiquement constante, confirmant le retour à une structure désordonnée. Il faut noter que la densité du méthane entre les premières et deuxièmes couches devient nulle, suggérant que les atomes de la première couche sont confinés dans celle-ci.

Afin d’obtenir la tension de surface du système, il est nécessaire d’intégrer le profil de différence de pression  $\overline{\Delta P}(x)$ . On calcule également les contributions  $\overline{\Delta P}^{CH_4-CH_4}(x)$ ,  $\overline{\Delta P}^{CH_4-C_g}(x)$  qui correspondent respectivement aux interactions méthane-méthane et méthane-graphène. Ces trois profils sont présentés en figure 4.2 et sont reliés entre eux par la relation :  $\overline{\Delta P}(x) = \overline{\Delta P}^{CH_4-CH_4}(x) + \overline{\Delta P}^{CH_4-C_g}(x)$ . On observe un pic en  $x = 0$  pour  $\overline{\Delta P}(x)$  et des oscillations d’apparence symétrique autour de lui. Leur intensité décroît avec l’augmentation de la distance au feuillet de graphène. Les profils deviennent constants au delà de  $x = 20$  Å. Les variations des profils de pression sont cohérentes avec celles des profils de densité : les positions des pics de pression correspondent aux points de haut gradient de densité. Le pic central est dû à l’interaction méthane-graphène.

#### 4.4. RÉSULTATS

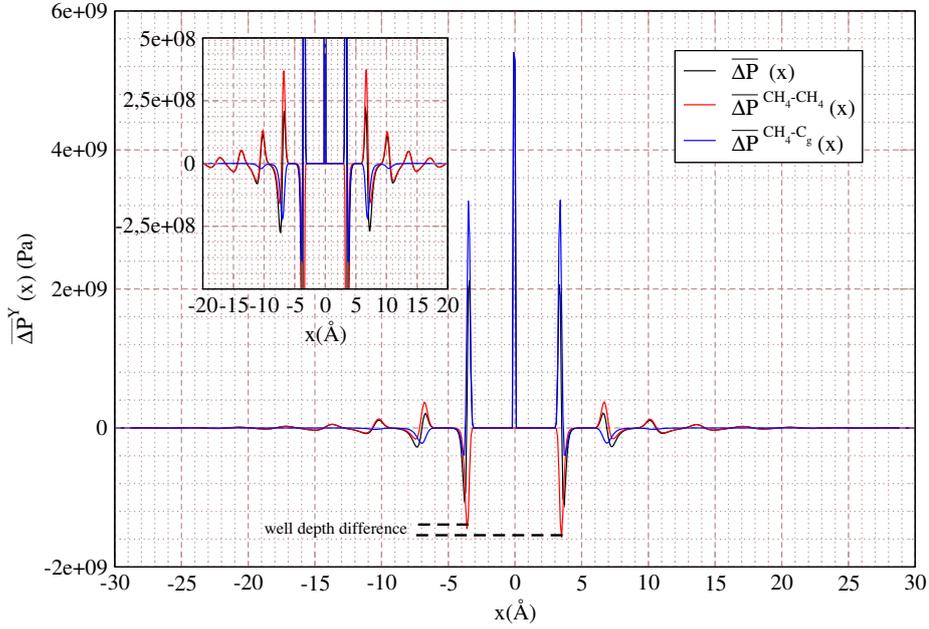


FIGURE 4.2 – Profil moyen de la différence de pression  $\overline{\Delta P}^Y(x)$  sur une simulation du système graphène-méthane. Le profil est affiché dans le voisinage du feuillet de graphène. Les courbes noire, rouge et bleue correspondent respectivement aux contributions totale, méthane-méthane, et méthane-graphène. L'insert présente un agrandissement de la figure principale sur les plus petits pics. Les lignes noires en pointillé soulignent la différence de profondeur entre les deux premiers puits.

Les pics de pression en  $\pm 4$  Å résultent de la compétition entre la contribution positive de l'interaction méthane-graphène et la contribution négative de l'interaction méthane-méthane, la première étant plus importante que la deuxième en valeur absolue. Il faut noter que les profondeurs des puits en  $+4$  Å et  $-4$  Å sont différentes, ce qui est souligné sur la figure par les deux segments en pointillés. Cette différence est propre aux premiers pics, les pics suivants tels que montrés dans l'insert sont symétriques. Cette asymétrie n'est pas physique puisque les deux interfaces sont équivalentes et devraient donc avoir des pressions égales : l'étude de cette différence est le point clef de ce chapitre. Elle indique que plusieurs états de surface peuvent être atteints par la première couche de méthane, suggérant la nécessité d'une étude statistique. Les pics plus éloignés de l'interface subissent une chute importante en intensité et résultent majoritairement de la contribution méthane-méthane. Au delà de  $\pm 20$  Å les profils de différence de pression s'annulent. L'interface possède donc une largeur effective d'environ 40 Å.

La figure 4.3 montre le profil de tension de surface  $\overline{\gamma}(x)$  et ses contributions  $\overline{\gamma}^{CH_4-CH_4}(x)$  et  $\overline{\gamma}^{CH_4-C_g}(x)$ , résultant respectivement de l'intégration suivant  $(x)$  des profils  $\overline{\Delta P}(x)$ ,  $\overline{\Delta P}^{CH_4-CH_4}(x)$  et  $\overline{\Delta P}^{CH_4-C_g}(x)$ , exposés en figure 4.2. Comme attendu de l'analyse des profils de pressions, les variations de tensions de surface sont limitées à  $\pm 20$  Å de l'interface, soit une épaisseur d'interface de

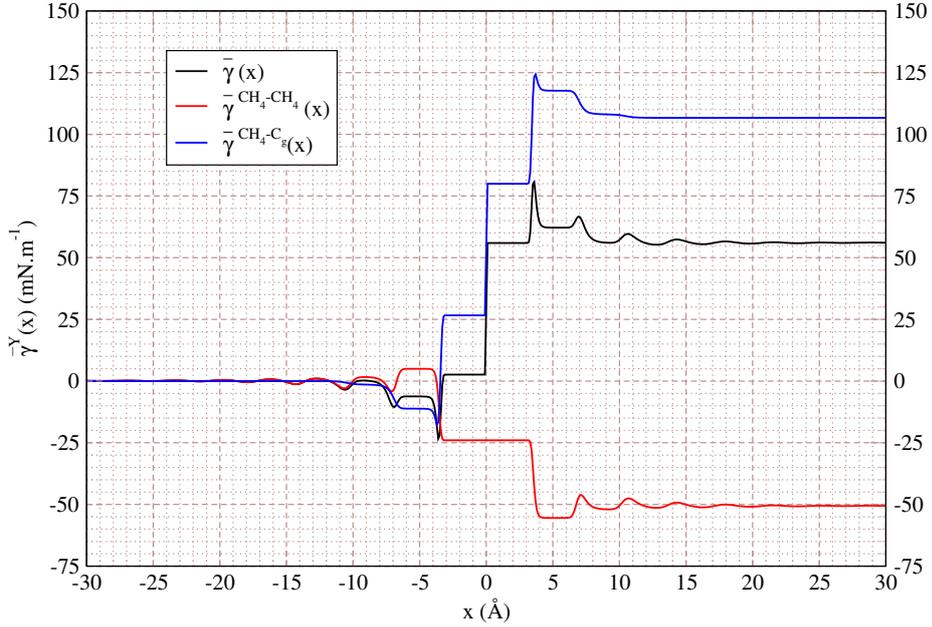


FIGURE 4.3 – Moyenne des profils de tensions de surface  $\bar{\gamma}^Y(x)$  sur une simulation du système graphène-méthane. Les courbes noires, rouge et bleues correspondent respectivement aux contributions totales, méthane-méthane et méthane-graphène. Les valeurs de  $\bar{\gamma}^Y$  sont lues en  $x = 30$  Å.

40 Å. La contribution méthane-graphène,  $\bar{\gamma}^{CH_4-C_g} = 106.6$  mN.m<sup>-1</sup> est positive, tandis que la contribution méthane-méthane,  $\bar{\gamma}^{CH_4-CH_4} = -50.4$  mN.m<sup>-1</sup> est négative. La tension de surface totale est alors positive,  $\bar{\gamma} = 56.2$  mN.m<sup>-1</sup>.

Afin de déterminer l'incertitude sur le calcul de la tension de surface, on utilise la méthode de moyenne par blocs. Elle consiste en la séparation des ( $N_{\text{conf}} = 9000$ ) blocs en  $N_b$  blocs de taille  $n_b = N_{\text{conf}}/N_b$ , puis le calcul dans chacun des blocs de la tension de surface moyenne  $\bar{\gamma}_b$ . On modifie légèrement la définition donnée par l'équation 3.13 pour définir la tension de surface moyenne cumulée dans un bloc comme suit :

$$\bar{\gamma}_b^X(n_c) = \frac{1}{n_c} \sum_{\tau=(b-1)n_b+1}^{(b-1)n_b+n_c} \gamma^Y(\tau) \quad (4.4)$$

où  $b \in \{1, \dots, N_b\}$  est l'indice du bloc considéré,  $(b-1)n_b + 1$  l'indice de la première configuration du bloc  $b$ , et  $\tau \in \{1, \dots, \frac{N_{\text{conf}}}{N_b}\}$  désignant les configurations dans le bloc. La figure 4.4 présente un exemple de moyennes cumulées de tension de surface par bloc pour  $N_b = 5$  blocs. La moyenne de chaque bloc converge vers une valeur, définissant ainsi un ensemble de  $N_b$  tensions de surface  $\{\bar{\gamma}_b\}$ . L'écart-type de cet ensemble est noté  $\sigma(\bar{\gamma}_b)$  et l'erreur type de la moyenne est définie par  $\text{err} = \sigma(\bar{\gamma}_b)/\sqrt{N_b}$ .

La figure 4.5 montre les variations de l'erreur type de la moyenne en fonction du nombre de blocs  $N_b$ . Le nombre total de configurations reste constant. On

#### 4.4. RÉSULTATS

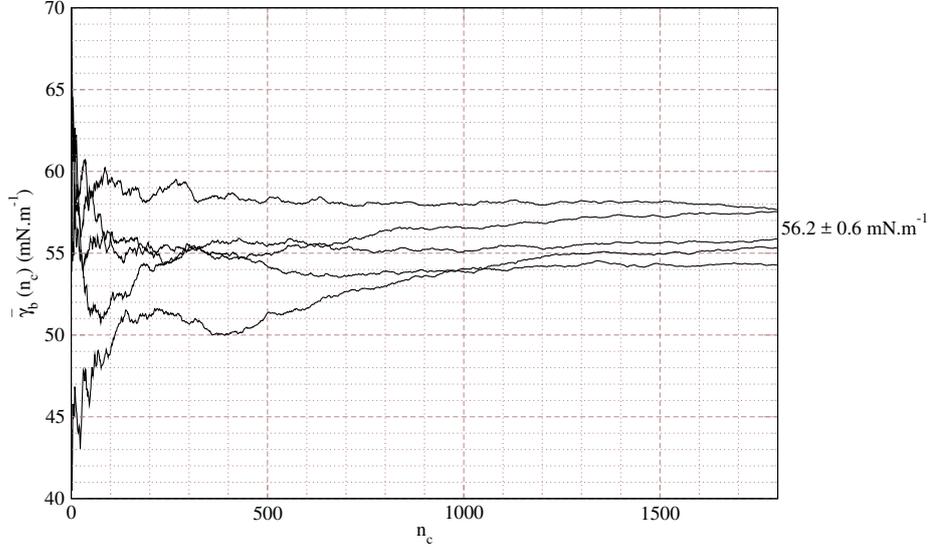


FIGURE 4.4 – Évolution de la tension de surface  $\bar{\gamma}_b$  dans un bloc en fonction du nombre de configurations, tel que calculée par l'équation (4.4), pour un nombre de blocs de  $N_b = 5$  pour une simulation du système graphène-méthane. La valeur finale pour chaque bloc est lue à  $n_c=1800$ .

observe l'établissement d'un plateau pour un nombre de blocs compris entre 5 et 15. La valeur de ce plateau correspond à l'erreur type de la moyenne sur le calcul de la tension de surface pour la simulation et vaut  $\sim 0.5 \text{ mN.m}^{-1}$ , de l'ordre de ce qui est observé pour les interfaces fluide-fluide [21]. Cela représente une valeur relative de 0.9% pour  $\bar{\gamma}$ . A la gauche du plateau sur la figure, le nombre de blocs est trop petit pour définir un écart type pertinent. A la droite du plateau, la taille de chaque bloc devient trop petite pour que la tension de surface converge.

#### 4.4.2 Analyse d'un ensemble de simulations

Comme souligné dans l'analyse de la figure 4.2 de la partie 4.4.1, la profondeur du puits de pression des premières couches de méthane dans les profils  $\overline{\Delta P}$  converge vers des valeurs différentes. Nous faisons l'hypothèse que différentes configurations initiales conduisent à différents états métastables correspondant à des valeurs différentes valeurs de tension de surface. Pour éprouver cette hypothèse, nous effectuons une analyse statistique sur  $N_{\text{Runs}} = 100$  simulations, chacune partant de conditions initiales distinctes. La tension de surface moyenne  $\bar{\gamma}_{n_r}^X$  est alors calculée pour chaque simulation  $n_r \in \{1, \dots, N_{\text{Runs}}\}$ .

La partie gauche de la figure 4.6 montre l'évolution de la moyenne cumulée de la tension de surface  $\bar{\gamma}_{n_r}^X$  en fonction du nombre de configurations  $n_c$  pour  $N_R = 100$  simulations. Les courbes sont convergées pour un nombre de  $n_c = 9000$  configurations, définissant un ensemble de tensions de surface moyennes  $\{\bar{\gamma}_{n_r}^X\}$ . Les distributions de ces tensions de surface moyennes sont exposées dans la partie droite de la figure. On calcule finalement la moyenne sur l'ensemble des simulations, notée  $\langle \gamma^X \rangle$ , en utilisant l'équation 3.14. Leurs valeurs sont 56

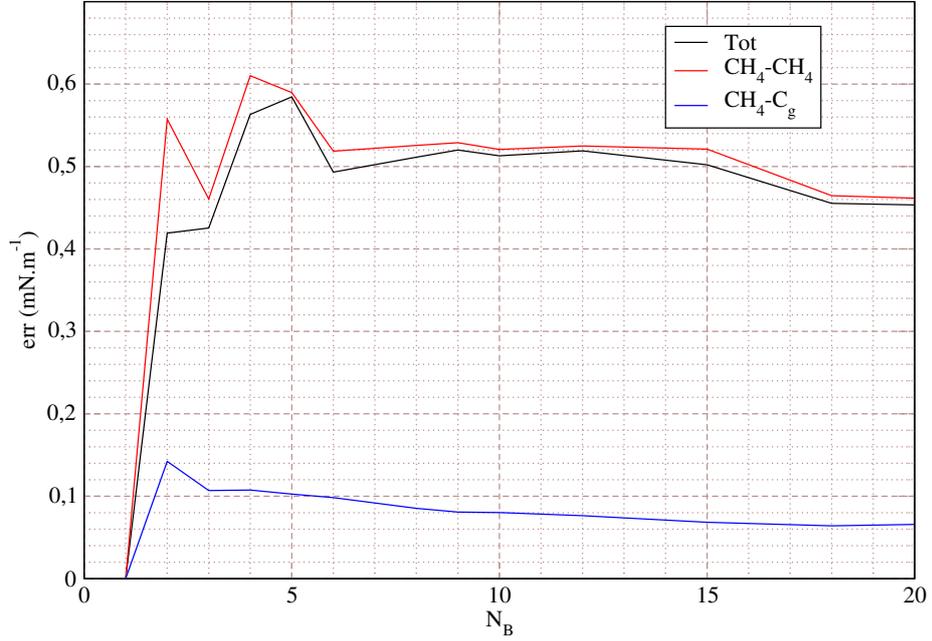


FIGURE 4.5 – Variation de l'erreur type de la moyenne  $err$  en fonction du nombre de blocs  $N_b$  pour une simulation du système graphène-méthane. Le nombre total de configurations est constant. Les courbes noire, rouge et bleue correspondent respectivement aux contributions totale, méthane-méthane et méthane-graphène.

$mN.m^{-1}$ ,  $107 mN.m^{-1}$ , et  $-51 mN.m^{-1}$  pour les contributions totale, méthane-graphène, et méthane-méthane, respectivement.

L'écart type de l'ensemble  $\bar{\gamma}_{n_r}^X$ , noté  $\sigma(\bar{\gamma}_{n_r}^X)$ , correspond à la dispersion des tensions de surface moyennées dans les simulations autour de la valeur moyennée sur l'ensemble des simulations,  $\langle \gamma^X \rangle$ . Leur valeur sont  $4 mN.m^{-1}$ ,  $1 mN.m^{-1}$ , et  $5 mN.m^{-1}$  pour les contributions totales, méthane-méthane et méthane-graphène, respectivement. Cela correspond à des écarts relatifs de 6% par rapport à la valeur totale. Il faut remarquer que l'écart entre les simulations,  $\sigma(\bar{\gamma}_{n_r}) = 4 mN.m^{-1}$ , est un ordre de grandeur plus grand que l'erreur type de la moyenne sur une simulation,  $err = 0.6 mN.m^{-1}$ . Cela semble indiquer que l'écart d'une simulation à l'autre provient des différences entre états métastables dans lesquels le système est bloqué plutôt qu'un manque de précision sur la tension de surface pour chaque simulation.

De plus, la figure 4.6 nous indique que l'écart de la contribution méthane-méthane,  $\sigma(\bar{\gamma}_{n_r}^{CH_4-CH_4}) = 5 mN.m^{-1}$ , est plus importante que celle de la contribution méthane-graphène,  $\sigma(\bar{\gamma}_{n_r}^{CH_4-C_g}) = 1 mN.m^{-1}$ . L'écart est donc principalement dû à la contribution méthane-méthane. Cela est cohérent avec l'asymétrie du profil de différence de pression observée précédemment sur la figure 4.2. Nous allons donc concentrer nos efforts dans la suite sur la contribution méthane-méthane.

Pour l'ensemble des simulations, la contribution méthane-méthane au profil

#### 4.4. RÉSULTATS

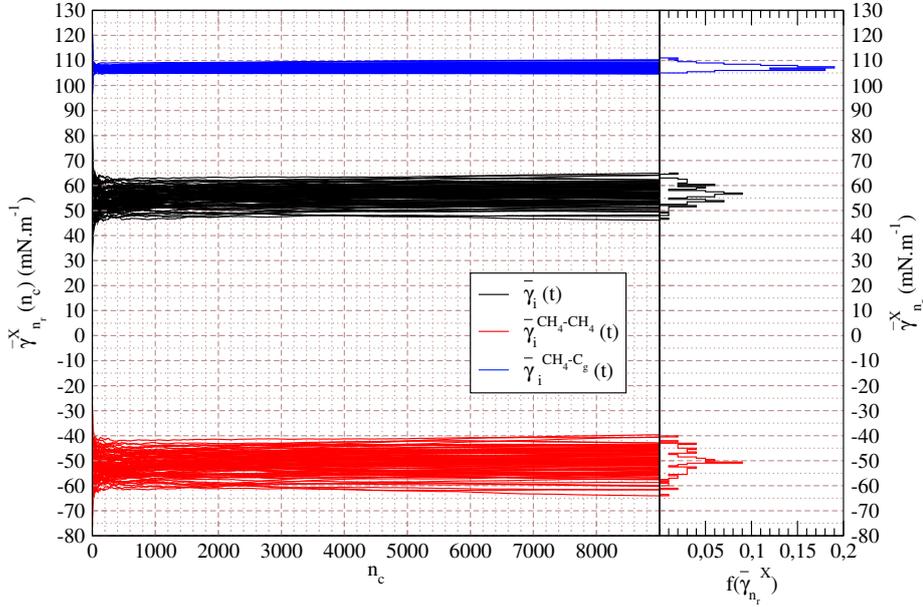


FIGURE 4.6 – Partie gauche : Évolution de la moyenne cumulée de la tension de surface  $\bar{\gamma}_{n_c}^X$  en fonction du nombre de configurations pour 100 simulations du système graphène-méthane. Chaque simulation voit sa moyenne calculée sur 9000 configurations. Chaque courbe correspond à des configurations initiales différentes. Partie droite : Distribution des tensions de surface moyennes. Pour les deux parties, les courbes noire, rouge et bleue correspondent respectivement aux contributions totales, méthane-méthane et méthane-graphène.

de différence de pression  $\overline{\Delta P_{n_r}^{CH_4-CH_4}}(x)$  est affichée en haut de la figure 4.7, tandis que leur différence avec la moyenne des profils sur l'ensemble des simulations  $\langle \Delta P^{CH_4-CH_4} \rangle(x)$  est présentée dans la partie basse. On observe que les différences sont principalement localisées au niveau de la première couche de méthane, renforçant l'observation faite lors de l'analyse de la figure 4.2. L'existence d'états métastables est principalement due à la première couche de méthane.

Dans le but de comprendre l'effet de métastabilité, nous analysons la structure de la première couche de méthane. La figure 4.8 représente une coupe d'une configuration du système dans le plan  $(yz)$  correspondant à la première couche de méthane et au feuillet de graphène. On constate que les particules se structurent selon un réseau hexagonal, contraint par les conditions aux limites périodiques de la boîte orthorhombique. Remarquons que la symétrie hexagonale est une organisation naturelle pour un système dense de particules sphériques en deux dimensions. Afin de mieux quantifier cette structuration, nous calculons la fonction de distribution radiale des paires méthane-méthane à deux dimensions  $\overline{RDF}_{2D}$  sur une simulation comme suit :

$$\overline{RDF}_{2D}(r, x) = \frac{\sum_{(i,j)(x)} W(r - r_{ij})}{\sum_{(i,j)(x)} \frac{2\pi r \Delta r}{L_y L_z}} \quad (4.5)$$

où  $x$  est la distance par rapport au feuillet de graphène,  $\sum_{(i,j)(x)}$  est la somme

CHAPITRE 4. ETUDE MÉTHODOLOGIQUE D'UN SYSTÈME ÉCOLE :  
GRAPHÈNE-MÉTHANE

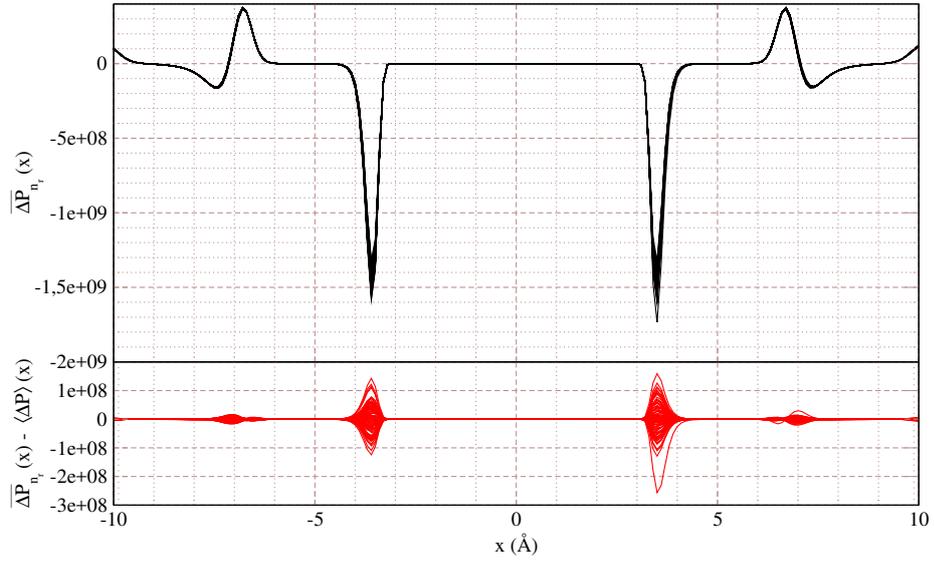


FIGURE 4.7 – Partie haute : détail de la contribution méthane-méthane de  $\overline{\Delta P}_{nr}(x)$  pour  $N_{Runs} = 100$  simulations du système graphène-méthane. Partie basse : Différence entre les profils  $\overline{\Delta P}_{nr}^{CH_4-CH_4}$  et leur moyenne sur l'ensemble des simulations  $\langle \Delta P^{CH_4-CH_4} \rangle$

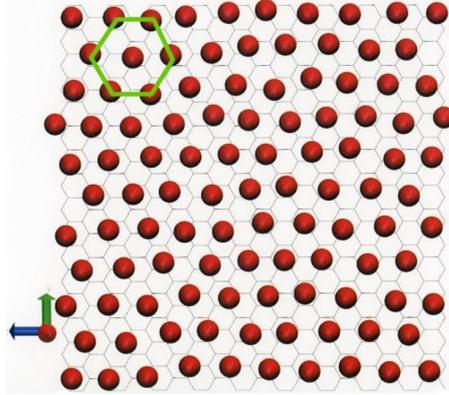


FIGURE 4.8 – Image d'une coupe d'une configuration du système graphène-méthane dans le plan  $(yz)$  correspondant à la première couche de méthane et au feuillet de graphène. Les boules rouges correspondent aux particules de méthane, les lignes noires au feuillet de graphène et les lignes vertes à la cellule hexagonale de la couche de méthane.

sur l'ensemble des paires de particules  $\{i, j\}$  comprises entre  $x$  et  $x + \Delta x$ ,  $r_{ij}$  est la distance entre les particules  $i$  et  $j$ ,  $\Delta r = 0.1 \text{ \AA}$  est la largeur de la tranche, et  $W$  est la même fonction que celle définie par l'équation (3.11) de la partie 3.3. La fonction de distribution de radiale de paires à deux dimensions  $\overline{RDF}_{2D}(x, r)$  est présentée sur la figure 4.9, pour différentes couches de méthane, dans le voisinage du graphène et plus loin dans le fluide. La fonction de distribution radiale

#### 4.4. RÉSULTATS

de paires à trois dimensions d'un système de méthane pur est aussi présentée par soucis de comparaison. Les  $\overline{\text{RDF}}_{2D}(r)$  de la première couche montrent une

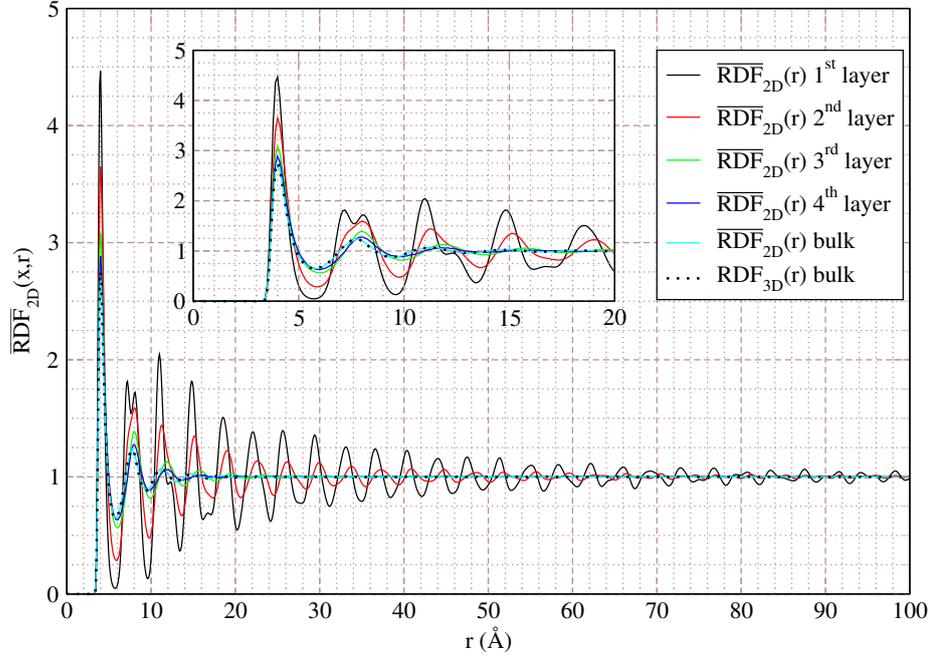


FIGURE 4.9 – Fonctions de distribution radiales de paires à deux dimensions pour une simulation du système graphène-méthane. Courbe noire : première couche de méthane ( $\sim 4$  Å du graphène). Courbe rouge : deuxième couche de méthane ( $\sim 7$  Å). Courbe verte : troisième couche de méthane ( $\sim 11$  Å). Courbe bleue : quatrième couche de méthane ( $\sim 15$  Å). Courbe cyan : région fluide de méthane ( $\sim 30$  Å). Courbe pointillée : fonction de distribution radiale de paires à trois dimensions d'un système de méthane pur.

organisation à longue portée similaire à un solide hexagonal à deux dimensions, avec un double pic caractéristique autour de 8 Å, confirmant l'observation faite à la figure 4.8 d'une structuration hexagonale. L'organisation à longue portée est aussi présente dans la seconde couche, mais dans une moindre mesure. Pour les couches plus éloignées encore, la structure obtenue ressemble de plus en plus de celle d'un liquide, se rapprochant ainsi de la fonction de distribution radiale de paires à trois dimensions d'un système de méthane pur. Loin de l'interface, la distribution radiale de paires à deux et trois dimensions se superposent confirmant que les particules de méthane ne peuvent plus être considérées comme appartenant à l'interface.

Cette observation suggère que les états métastables pourraient trouver leur origine dans l'interférence de l'ordre à longue portée du réseau hexagonal entre la première couche de méthane et les conditions aux limites périodiques orthorhombiques appliquées au système. Une analyse détaillée est faite dans la partie 4.4.3.

### 4.4.3 Effets de taille

Tel que montré dans la partie 4.4.2, la structuration de la première couche, dont les atomes sont confinés, est contrainte par les conditions aux limites périodiques. Par conséquent, elle peut dépendre de la taille du système. Pour comprendre l'impact de la structuration sur les variations de valeur de tension de surface observées sur la figure 4.6, nous faisons varier la taille du système dans les directions transverse et normale et calculons les distributions de tension de surface pour chacun des cas.

#### 4.4.3.1 Analyse de l'influence de la taille transverse

Nous étudions ici les effets de la taille transverse en considérant deux tailles de section. La première section a pour dimensions  $L_y = 137.7 \text{ \AA}$  et  $L_z = 136.3 \text{ \AA}$  (cas (A)) ce qui correspond au système étudié dans les parties 4.4.1 et 4.4.2. La seconde section possède des dimensions doubles du cas (A) dans les deux directions :  $L_y = 275.4 \text{ \AA}$  et  $L_z = 272.7 \text{ \AA}$  (cas (B)). Pour les deux cas, la longueur de la boîte est la même :  $L_x = 196.1 \text{ \AA}$ . La figure 4.10 présente les

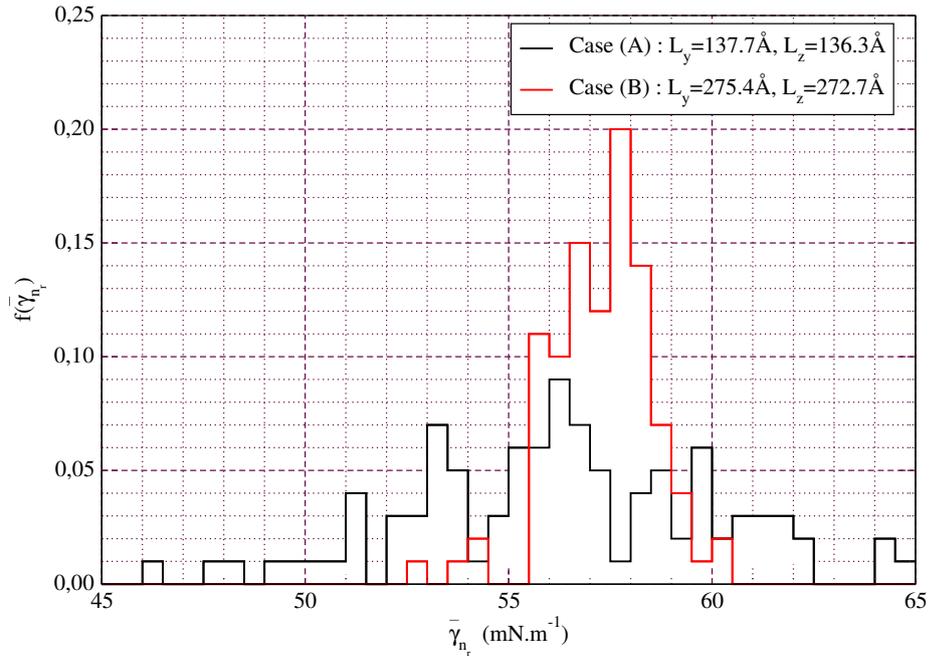


FIGURE 4.10 – Distributions des tensions de surfaces moyennes  $\bar{\gamma}_{nr}$  pour le système graphène-méthane. Noir : cas (A). Rouge : cas (B).

distributions de tensions de surface moyenne pour les deux tailles de section. La moyenne de ces distributions  $\langle \gamma \rangle$  pour la petite et la grande section sont respectivement  $56 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $57 \text{ mN.m}^{-1}$ , d'écart-types  $\sigma^{tot}(\bar{\gamma}_i)$  respectifs  $4 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $1 \text{ mN.m}^{-1}$ . Bien que le cas (A) présente un écart-type plus grand, les deux distributions se recouvrent et leurs moyennes sont en excellent accord. L'erreur type de la moyenne err pour une simulation est de  $0.6 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $0.3 \text{ mN.m}^{-1}$  pour la petite et la grande section, respectivement. Dans les deux cas, l'erreur

#### 4.4. RÉSULTATS

type de la moyenne est bien en deçà de l'écart-type des distributions de tensions de surface moyennes. Dans le même temps, l'écart-type relatif à la moyenne valeur moyenne est plus faible pour le cas (B) (2%) que pour le cas (A) (6%), indiquant que les états métastables atteints par le cas (B) donnent des valeurs moins dispersées. Globalement, ces résultats montrent que la convergence de la tension de surface s'améliore avec l'augmentation de la taille de la section. Pour des sections très importantes, on peut s'attendre à ce que les effets de taille finie disparaissent et que l'écart-type  $\sigma^{tot}(\bar{\gamma}_i)$  des distributions de tension de surface deviennent du même ordre que l'erreur type de la moyenne err sur une simulation. Toutefois, ces systèmes de grande section impliqueraient des coûts de calcul très importants. La procédure statistique que nous proposons contourne cette difficulté, nonobstant que la précision requise sur la détermination de la tension de surface soit modérée ( $> 1\%$ ).

Pour analyser l'origine des effets de taille finie d'un point de vue structural, nous comparons les fonctions de distribution radiale de paires à deux dimensions  $\overline{\text{RDF}}_{2D}$  dans la première couche de méthane, et ce pour cent simulations pour chacun des cas (A) et (B). Ces courbes sont présentées sur la figure 4.11. Les fluctuations de structurations à longue portée observées pour le cas (A) se réduisent dans le cas (B). En particulier, les pics multiples pour des grandes valeurs de  $r$  dans le cas (A) se rassemblent pour ne former que des simples pics dans le cas (B). Cela est caractéristique de la diminution du désaccord entre le réseau hexagonal et la symétrie orthorhombique des conditions aux limites.

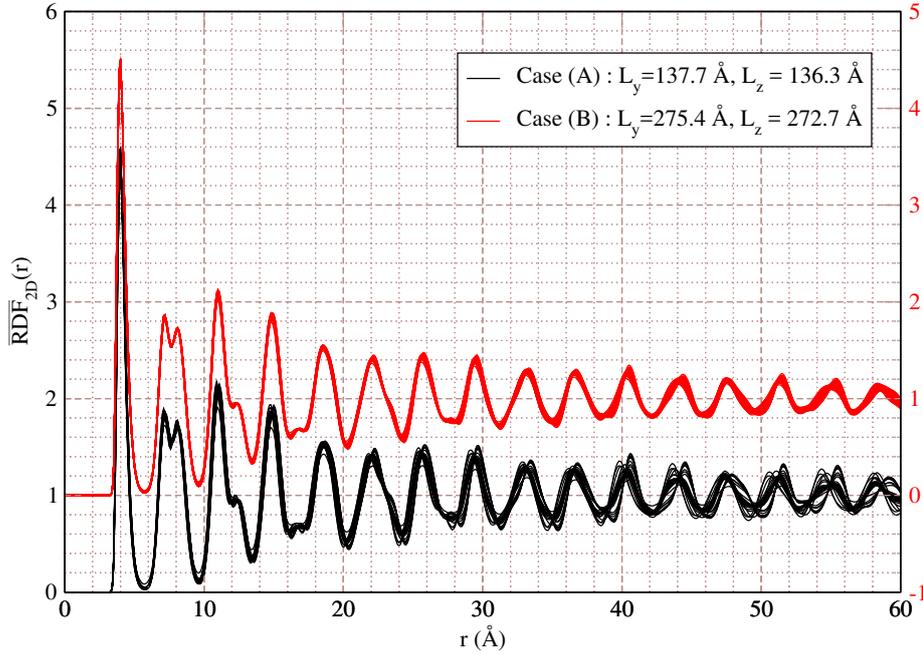


FIGURE 4.11 – Fonctions de distribution radiale de paires à deux dimensions dans la première couche de méthane du système graphène-méthane. Noir : cas (A). Rouge : cas (B).

#### 4.4.3.2 Analyse de l'effet de la longueur

Comme nous avons pu le voir dans l'analyse des figures 4.2 et 4.9, l'épaisseur de l'interface est d'environ 40 Å. La longueur de la boîte de simulation étant approximativement de 200 Å, la question de l'optimisation du temps de calcul par la réduction de la longueur de boîte peut se poser. C'est pourquoi nous effectuons l'étude de l'influence de ce paramètre sur la valeur de la tension de surface. La figure 4.12 montre les distributions de tension de surface obtenues pour deux longueurs de boîte différentes :  $L_x = 196.1$  Å (cas (B)) et  $L_x = 100.0$  Å (cas (B-)). La section reste constante et a pour dimensions :  $L_y = 275.4$  Å et  $L_z = 272.7$  Å. Le nombre de particules de méthane est adapté afin de conserver la même densité de fluide dans les deux cas. Les deux distributions obtenues conduisent à des moyennes et des écarts-types similaires, indiquant qu'une longueur de 100 Å est suffisante pour obtenir une valeur pertinente de tension de surface ( $57 \pm 1$  mN.m<sup>-1</sup> pour le cas (B) et  $57 \pm 2$  mN.m<sup>-1</sup> pour le cas (B-)).

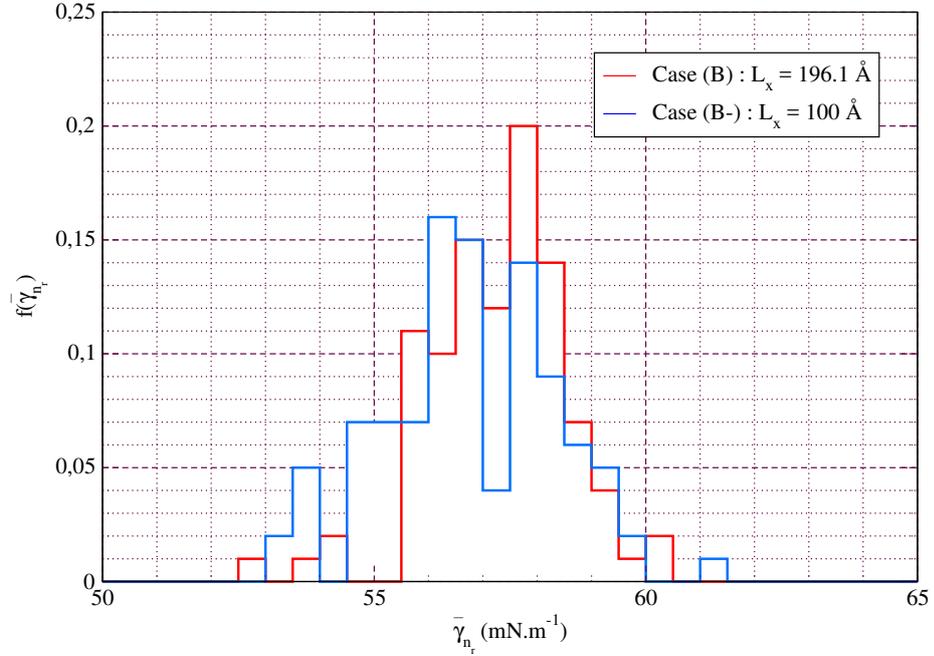


FIGURE 4.12 – Distributions des tensions de surface moyennes pour différentes longueurs de boîte  $L_x$  du système graphène-méthane. Rouge : cas (B),  $L_x = 196.1$  Å. Bleu : cas (B-),  $L_x = 100.0$  Å.

#### 4.4.4 Influences d'autres effets

Dans cette section, divers paramètres de simulations ont été analysés afin d'en étudier les effets sur la détermination de la tension de surface. On se focalise sur l'influence du rayon de coupure du potentiel d'interaction, sur les corrections à longue distance ainsi que sur les effets de commensurabilité [52].

## 4.4.4.1 Effet du rayon de coupure

Rigoureusement, le rayon de coupure du potentiel de Lennard-Jones est un paramètre d'ajustement au même titre que  $\sigma$  et  $\epsilon$ , conséquemment optimisé pour reproduire les propriétés du système ciblé [63]. Ainsi, changer le rayon de coupure revient à changer de manière non-négligeable le potentiel et peut impacter les grandeurs thermodynamiques. Toutefois, c'est une pratique courante dans la littérature que de considérer que le potentiel complet de Lennard-Jones soit le même avec des paramètres  $\sigma$  et  $\epsilon$  identiques et un rayon de coupure infini. Augmenter le rayon de coupure n'a alors pour effet que de se rapprocher du potentiel complet. On peut alors considérer une valeur intrinsèque de la tension de surface, obtenue avec un potentiel tronqué, d'une part et une correction à longue distance d'autre part. Dans cette partie, nous étudions l'influence du rayon de coupure sur le calcul de la tension de surface. La figure 4.13 présente la distribution des tensions de surface moyennes obtenues pour les rayons de coupure suivants :  $r_c = 11 \text{ \AA}$  (cas (B\_11)),  $r_c = 13 \text{ \AA}$  (cas (B), le système de référence),  $r_c = 15 \text{ \AA}$  (cas (B\_15)), et  $r_c = 17 \text{ \AA}$  (case B\_17). Les dimensions du système sont identiques au cas (B). Les distributions pour les différents rayons de coupure sont très similaires, suggérant que le choix du rayon de coupure n'influence pas le calcul de la tension de surface, moyennant qu'une valeur suffisamment grande soit utilisée. Les valeurs moyennes intrinsèques de tensions de surface sont  $57 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $57 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $58 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$ , et  $58 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$  pour des rayons de coupures respectifs de  $11 \text{ \AA}$ ,  $13 \text{ \AA}$ ,  $15 \text{ \AA}$ , et  $17 \text{ \AA}$ .

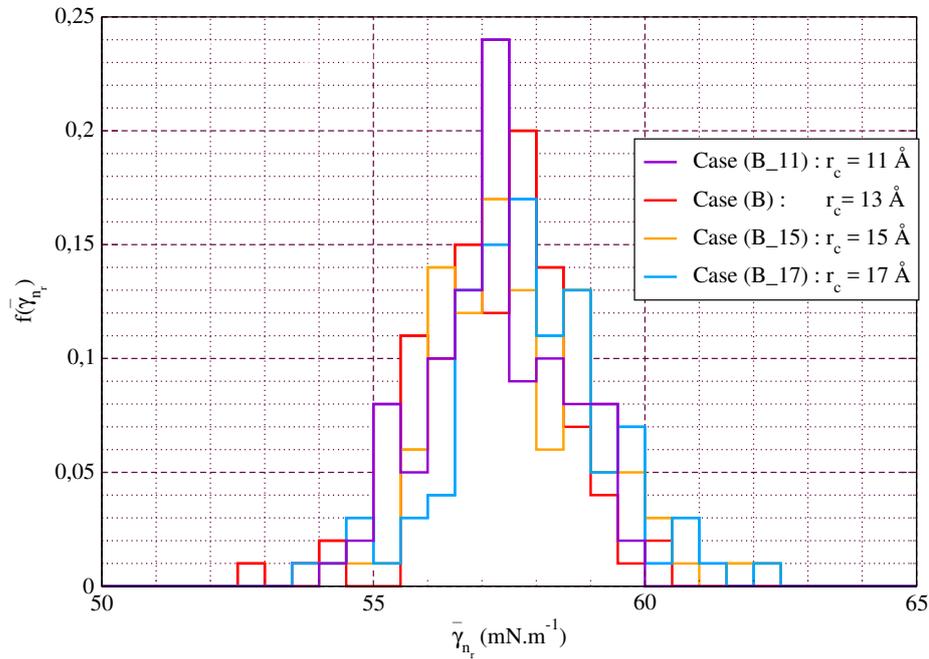


FIGURE 4.13 – Distributions des tensions de surface moyennes  $\bar{\gamma}_i$  pour différents rayons de coupure pour le système graphène-méthane. Courbe violette :  $r_c = 11 \text{ \AA}$  (case (B\_11)). Courbe rouge :  $r_c = 13 \text{ \AA}$  (case (B)). Courbe orange :  $r_c = 15 \text{ \AA}$  (case (B\_15)). Courbe bleue :  $r_c = 17 \text{ \AA}$  (case (B\_17))

#### 4.4.4.2 Correction à longue distance

Si on considère que le potentiel de paire complet est celui doté d'un rayon de coupure infini, l'utilisation d'un rayon de coupure a pour effet de négliger une partie des interactions. La contribution de ces interactions est un équilibre entre l'intensité de la force dérivée du potentiel qui décroît avec la distance d'interaction, et le nombre de particules impliquées qui augmente avec la distance d'interaction. Cette contribution disparaît de manière monotone pour de grandes distances mais peut ne pas être négligeable pour des distances proches du rayon de coupure. Dans cette section nous calculons la correction à longue distance à la tension de surface  ${}^{LRC}\gamma$  en utilisant la méthode proposée par Janěček [26]. On montre les profils de correction à longue distance à la tension de surface,  ${}^{LRC}\bar{\gamma}_{n_r}(x)$  sur la figure 4.14 pour cent simulations et pour des rayons de coupure de 11 Å, 13 Å, 15 Å, et 17 Å. Les valeurs asymptotiques donnent les valeurs de correction à longue distance à la tension de surface, qui valent  $-2 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $-0.6 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $-0.4 \text{ mN.m}^{-1}$ , et  $-0.2 \text{ mN.m}^{-1}$ , pour des rayons de coupure respectifs de 11 Å, 13 Å, 15 Å, et 17 Å. Nous remarquons tout d'abord que ces valeurs sont négatives, ce qui est inhabituel au vu de ce que l'on observe pour les systèmes fluide-fluide [28]. A mesure que le rayon de coupure augmente, les corrections à longue distance à la tension de surface diminuent en valeur absolue, ce qui est cohérent avec le fait que les interactions à longue portée s'annulent avec la distance d'interaction. En outre, à l'exception du plus petit rayon de coupure, l'écart-type de la distribution des tensions de surface ( $\sigma(\bar{\gamma}_{n_r}) = 1 \text{ mN.m}^{-1}$ ) est plus grande que les valeurs de correction à longue distance. Cela indique que les corrections à longue distance à la tension de surface peuvent être négligées pour ce système.

#### 4.4.4.3 Effet de commensurabilité

Nous montrons dans la figure 4.8 que la première couche de méthane se structure d'une manière hexagonale, ce qui n'est pas sans rappeler la structuration du feuillet de graphène. La question peut se poser sur une éventuelle relation entre ces deux structures. D'Oliveira et al. [52] suggèrent que le paramètre de maille idéal pour le réseau hexagonal du méthane doit être un multiple, dans la pratique le triple, de celui du graphène. Un système pour lequel cette condition est réalisée est appelé commensurable, et D'Oliveira et al. [52] ont proposé que l'aspect commensurable ou non d'un système influence le calcul de la tension de surface.

Les systèmes étudiés jusqu'ici ne sont pas commensurables. C'est pourquoi nous adaptons les cas (A) et (B) en ajoutant le nombre nécessaire de cellules de graphène pour obtenir des cas commensurables. Nous obtenons les dimensions suivantes :  $L_y = 140.1 \text{ Å}$  et  $L_z = 136.3 \text{ Å}$  (cas (A')),  $L_y = 272.9 \text{ Å}$  et  $L_z = 272.7 \text{ Å}$  (cas (B')). Les distributions de tension de surface moyennes pour ces cas sont comparées à leur pendant non-commensurable sur la figure 4.15. Pour les cas (A') et (A), les distributions se recouvrent raisonnablement, les valeurs moyennes sont en bon accord et valent  $56 \pm 3 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $56 \pm 4 \text{ mN.m}^{-1}$ , respectivement. Pour les cas (B') et (B), le recouvrement est meilleur : les valeurs moyennes sont respectivement  $58 \pm 2 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $57 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$ . Par conséquent, l'effet de la commensurabilité sur la tension de surface n'est pas observé pour ces tailles de section.

## 4.5. CONCLUSION

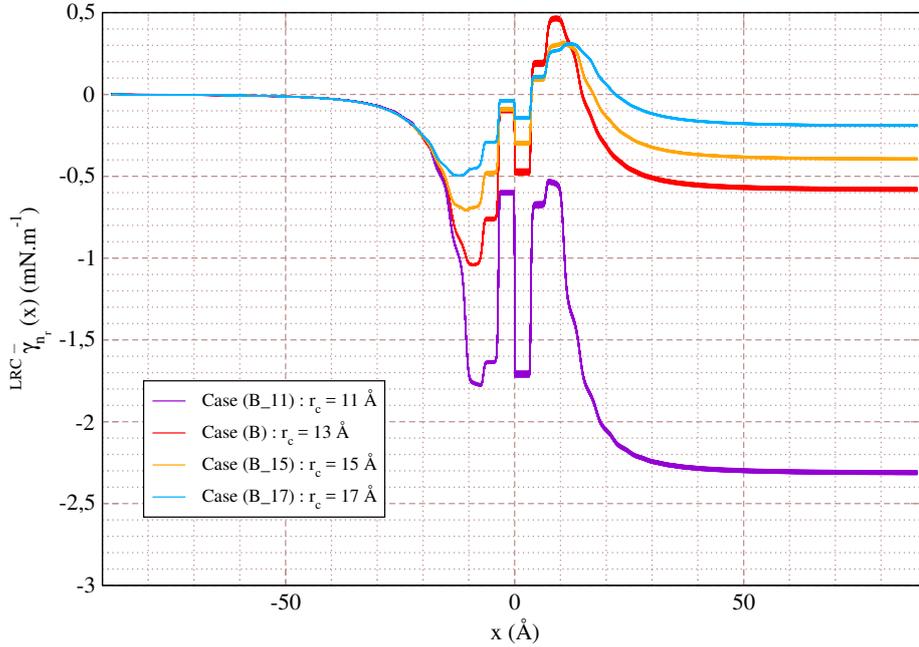


FIGURE 4.14 – Profils de correction à longue distance à la tension de surface  $LRC\bar{\gamma}_{n,r}(x)$  pour cent simulations du système graphène-méthane et pour différents rayons de coupures. Courbe violette :  $r_c = 11 \text{ \AA}$  (case (B\_11)). Courbe rouge :  $r_c = 13 \text{ \AA}$  (case (B)). Courbe orange :  $r_c = 15 \text{ \AA}$  (case (B\_15)). Courbe bleue :  $r_c = 17 \text{ \AA}$  (case (B\_17)). La valeur finale est lue pour  $x = 90 \text{ \AA}$ .

## 4.5 Conclusion

Dans ce chapitre, la tension de surface d'un système constitué d'un feuillet de graphène entouré par du méthane liquide a été calculée par dynamique moléculaire dans le formalisme de Kirkwood-Buff.

On a montré que contrairement aux interfaces fluide-fluide, les interfaces solide-liquide présentent une structuration de la première couche. Une structure donnée correspond à une valeur de la tension de surface. Les variations de la tension de surface dues à l'existence de plusieurs structures distinctes de la première couche peuvent être importantes, jusqu'à 6% pour les petites tailles. L'obtention de ces structures distinctes dépend de la taille de la section. Simuler un système suffisamment grand pour éliminer complètement les variations de la tension de surface dues aux effets de taille requiert une trop grande puissance de calcul. C'est pourquoi nous avons présenté une approche statistique consistant en la réalisation d'un grand nombre de simulations partant de configurations initiales distinctes, conduisant à des distributions de tensions de surface desquelles peuvent être extraites une moyenne et une incertitude. La convergence en taille est considérée comme suffisante quand deux tailles successives donnent la même valeur moyenne aux incertitudes de chaque taille près, même si cette incertitude reste plus élevée que l'erreur sur la tension de surface d'une seule simulation.

Nous avons montré que la tension de surface n'est pas particulièrement sen-

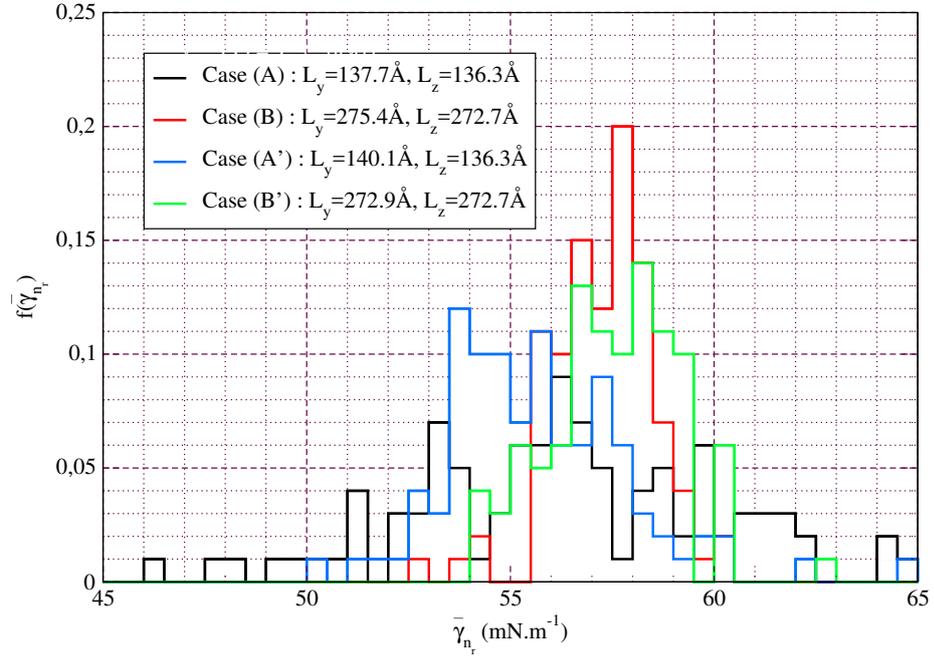


FIGURE 4.15 – Distributions de tensions de surface moyennes  $\bar{\gamma}_i$  pour des cas commensurables et non-commensurables, et pour différentes sections du système graphène-méthane. Courbe noire : cas (A) (non-commensurable). Courbe rouge : cas (B) (non-commensurable). Courbe bleue : cas (A') (commensurable). Courbe verte : cas (B') (commensurable).

sible au choix du rayon de coupure du potentiel, pourvu qu'il soit suffisamment grand, et que les corrections à longue distance à la tension de surface peuvent être négligées. L'effet de commensurabilité du système n'a pas été observé.

Cette étude montre qu'une attention particulière à la taille du système doit être portée lorsqu'il s'agit de calculer la tension de surface d'une interface solide-liquide. Cette approche statistique va être utilisée dans les chapitres suivants lors de l'étude de systèmes plus complexes.

## Chapitre 5

# Etude d'un système anisotrope : cuivre-méthane

### 5.1 Introduction

Dans le chapitre précédent, nous nous sommes concentrés sur les problèmes méthodologiques associés à l'introduction d'un solide périodique dans le calcul de la tension de surface. Nous avons en particulier mis en évidence l'importance des effets de taille. Dans ce chapitre, nous nous intéressons plus particulièrement au problème du calcul de la tension de surface au regard de l'anisotropie d'orientation et de symétrie intrinsèque à ces systèmes. Pour cela nous utilisons le formalisme proposé par Saúl et Müller [53] explicité dans le paragraphe 2.3. Nous l'appliquons, au cas d'un système modèle constitué d'une interface de cuivre cristallin et de méthane fluide. Plus précisément, nous l'appliquons à deux orientations de la surface du cuivre : un cas où la surface de cuivre présente des symétries de rotation (que nous appellerons "isotrope") et un cas sans symétrie de rotation (que nous appellerons "anisotrope"). L'objectif est d'évaluer l'impact de ces symétries sur la forme du tenseur de tension de surface. Nous voulons vérifier que le tenseur de surface calculé par ce formalisme a bien les mêmes symétries que la surface choisie.

### 5.2 Description du système et des outils mathématiques

Comme pour l'étude méthodologique précédente (voir chapitre 4), nous utilisons le méthane liquide pour la phase fluide, c'est-à-dire du méthane modélisé par des particules ponctuelles qui interagissent entre elles même par interaction de van der Waals. Le solide est un cristal de cuivre cubique à faces centrées. Nous considérons deux orientations pour l'interface de cuivre : une orientation  $\{100\}$  pour laquelle les directions ( $y$ ) et ( $z$ ) sont équivalentes, que nous qualifierons alors d'isotrope et une orientation  $\{110\}$  pour laquelle les directions  $y$  et  $z$  ne le sont pas, que nous qualifierons d'anisotrope. Pour les deux orientations, les plans ( $xy$ ) et ( $xz$ ) sont des plans de symétrie du système. Nous nous plaçons par construction dans le cas particulier du formalisme présenté dans la partie 3.2

## CHAPITRE 5. ETUDE D'UN SYSTÈME ANISOTROPE : CUIVRE-MÉTHANE

d'un solide sans cisaillement pour lequel le tenseur de pression bulk est isotrope et égale dans les deux phases. Une représentation d'une partie de la première couche de cuivre pour ces deux orientations est présentée sur les figures 5.1a et 5.1b.

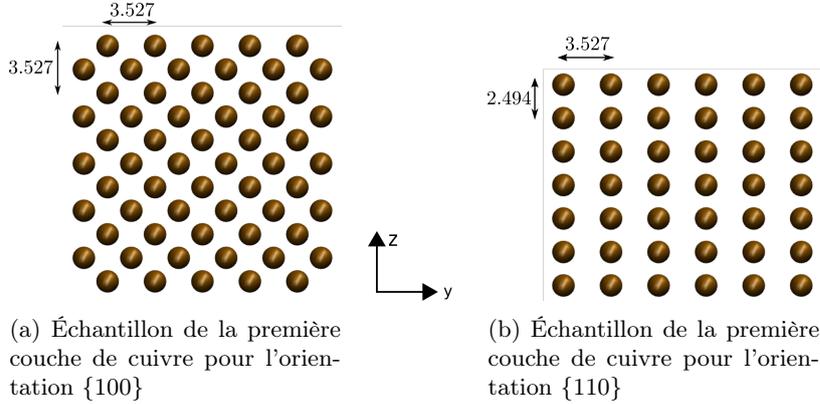


FIGURE 5.1 – Positions des atomes de cuivre (sphères marrons) dans un échantillon de la première couche de cuivre en interface avec le méthane pour les deux orientations du système cuivre-méthane.

### 5.3 Paramètres de simulations

Une tranche de cuivre cubique à faces centrées constituée d'atomes notés  $Cu$  est placée dans une boîte de simulation parallélépipédique. Son centre de masse est en  $x = 0$ . Le cristal possède une épaisseur de 40 Å et ses faces peuvent être orientées selon les plans  $\{100\}$  ou  $\{110\}$ . L'espace subsistant est complété par les particules de méthane, notées  $CH_4$ . Des conditions aux limites périodiques sont appliquées dans les trois directions. Afin de prendre en compte la périodicité du cristal de cuivre, les dimensions transverses de la boîte de simulation  $L_y$  et  $L_z$  sont contraintes : elles doivent être des multiples de la maille élémentaire cubique du cuivre. Les tailles et le nombre d'atomes des systèmes étudiés sont présentés dans le tableau 5.1. Les interactions entre atomes de cuivre sont calculées à l'aide d'un potentiel de type "Embedded Atom Model" (EAM) utilisant les paramètres de Sutton Chen [64]. Des potentiels de Lennard-Jones décalés sont utilisés pour les interactions méthane-méthane et méthane-cuivre. Le terme croisé est obtenu par application des lois de mélange de Lorentz-Berthelot [59, 60] à partir des paramètres Lennard-Jones du méthane et de paramètres du cuivre issus de la littérature [65]. Les paramètres utilisés pour le potentiel de Lennard-Jones sont présentés dans le tableau 5.2. Le rayon de coupure est fixé à 13 Å. Les simulations ont été effectuées à l'aide du logiciel de dynamique moléculaire STAMP développé au CEA.

La densité de la phase liquide est choisie de sorte que la pression du système pour une température de  $T = 120$  K soit proche de 0 Pa. Le schéma d'intégration de Verlet a été utilisé avec un pas de temps de 2 fs.

Pour chaque cas le protocole est identique au chapitre précédent. Une première simulation est effectuée à 1000 K pendant 2 ns avec le cuivre figé dans

#### 5.4. ANALYSE DE L'ORIENTATION $\{110\}$ : EFFETS D'ANISOTROPIE

Cas	$L_x$ (Å)	$L_y$ (Å)	$L_z$ (Å)	$N_{tot}$	$N_{Cu}$	$N_{CH_4}$
$\{100\}_p$	282	141	141	144960	73600	71360
$\{100\}_m$	282	282	282	580440	294400	286040
$\{100\}_g$	282	564	564	2321760	1177600	1144160
$\{110\}_p$	200	100	141	87269	52800	34479

TABLEAU 5.1 – Résumé des différents jeux de paramètres pour les simulations du système cuivre-méthane.  $L_x$ ,  $L_y$ , et  $L_z$  sont les longueurs de boîte dans les directions respectives ( $x$ ), ( $y$ ), et ( $z$ ).  $N_{tot}$ ,  $N_{Cu}$ ,  $N_{CH_4}$  sont respectivement le nombre de particules total, de cuivre et de méthane.  $\{100\}$  et  $\{110\}$  est la notation correspondant à un système où la face  $\{100\}$  et  $\{110\}$  du cuivre est en contact avec le fluide, respectivement. Les indices  $p$ ,  $m$  et  $g$  correspondant à un système de petite, moyenne et grande taille, respectivement.

	$CH_4 - CH_4$ [61]	$Cu - CH_4$ [65]
$\epsilon_{ii}$ (K)	149.92	844
$\sigma_{ii}$ (Å)	3.7327	3.035

TABLEAU 5.2 – Paramètres des potentiels de Lennard-Jones. Les paramètres  $Cu-CH_4$  sont obtenus par application des lois de mélanges de Lorentz-Berthelot à partir des paramètres du cuivre renseignés dans la référence [65] et de ceux du méthane utilisés dans les simulations.

l'ensemble NVT. Une configuration est sauvegardée toutes les 20 ps, générant un ensemble de 100 configurations indépendantes. Chaque configuration constitue le point de départ d'une nouvelle simulation à une température de 120 K pendant une période de 3.2 ns, décomposée en 400 ps de thermalisation du fluide dans l'ensemble NVT où le cuivre est toujours figé, 400 ps de thermalisation du système avec le cuivre libre, 400 ps d'équilibration dans l'ensemble NVE et 2 ns d'acquisition dans l'ensemble NVE. Les simulations effectuées dans l'ensemble NVT utilisent le thermostat de Langevin avec d'un coefficient de friction de  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ . Les propriétés thermodynamiques sont calculées toutes les 0.2 ps pour un total de  $N_{conf} = 10000$  configurations par simulation.

## 5.4 Analyse de l'orientation $\{110\}$ : effets d'anisotropie

Dans ce paragraphe, nous étudions l'effet de l'anisotropie de symétrie du système en considérant un cristal de cuivre dont l'interface est orientée selon la face  $\{110\}$ . Cette face est qualifiée d'anisotrope car les directions ( $y$ ) ( $z$ ) ne sont pas équivalentes comme montré sur la figure 5.1b. Les dimensions de ce système, dénommé  $\{110\}_p$  sont :  $L_x = 200 \text{ Å}$ ,  $L_y = 100 \text{ Å}$  et  $L_z = 141 \text{ Å}$ .

### 5.4.1 Analyse d'une simulation

Nous étudions d'abord le comportement du système pour une simulation. La figure 5.2 présente le profil de densité du cuivre et du méthane en fonction de  $x$ , position de la tranche relative au centre de masse du cuivre. Le cuivre occupe

CHAPITRE 5. ETUDE D'UN SYSTÈME ANISOTROPE :  
CUIVRE-MÉTHANE

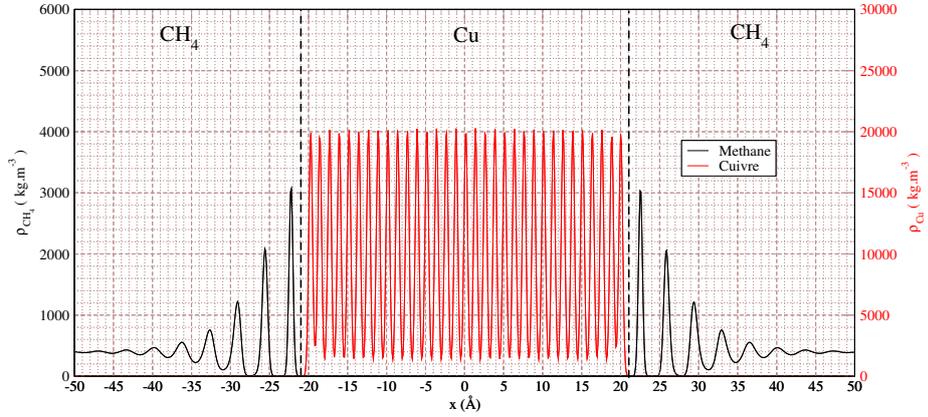


FIGURE 5.2 – Profils de densité du méthane et du cuivre pour une simulation du système cuivre-méthane. Les courbes rouge et noire correspondent respectivement au cuivre et au méthane.

l'espace compris entre  $\pm 20$  Å, soit une épaisseur de 40 Å. Il s'organise en 33 couches espacées d'un peu plus de 1 Å. Les intensités des pics sont identiques aux fluctuations près, à l'exception des 2 premiers pics situés à chaque bord du cristal, pour lesquels les maxima sont plus faibles et le minima entre les deux pics est plus élevé, indiquant une relaxation de la surface. Le méthane se structure en couches en bordure des interfaces : son profil de densité montre des pics en  $\pm 22$  Å,  $\pm 25.5$  Å,  $\pm 29$  Å,  $\pm 32.5$  Å. L'intensité des maxima décroît avec la distance au cuivre. Au delà de  $\pm 50$  Å, la densité du méthane est constante, caractéristique du retour à la phase bulk. Cette structuration du méthane rappelle celle décrite pour le système graphène-méthane (cf 4.4.1) : nous observons une annulation de la densité entre la première couche et la deuxième couche de méthane. En revanche, nous observons une annulation entre la deuxième et la troisième couche de méthane contrairement à ce qui peut être observé pour le système méthane-graphène, ce qui indique la formation de deux couches isolées et potentiellement structurées. La structuration du méthane est modifiée du fait de la présence de l'interface sur une distance bien plus grande que celle du cuivre.

La figure 5.3 présente le profil de déviation de la pression  $\Delta P_{ij}(x)$ , pour les quatre composantes  $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$ . Les valeurs bulk ont été calculées dans le liquide avec une épaisseur  $e = 20$  Å. Le profil  $\Delta P_{yz}$  est constant et nul sur toute la longueur  $L_x$  de la boîte. Comme par construction aucun cisaillement n'est appliqué, cela est cohérent avec les symétries planaires évoquées au paragraphe 5.2, qui ont pour conséquence d'annuler les composantes hors diagonales du tenseur des contraintes. Les autres profils sont nuls à l'exception de deux zones : entre  $-30$  Å et  $-10$  Å pour l'interface de gauche, et entre  $10$  Å et  $30$  Å pour l'interface de droite. Cela confirme que la zone bulk a été correctement déterminée pour la mesure de  $P^B$  dans le fluide d'une part, et d'autre part que la valeur bulk dans le solide est la même que pour le fluide, confirmant que le système est à l'équilibre mécanique, comme indiqué dans le paragraphe 3.2. Dans le cuivre au voisinage de l'interface, le profil  $\Delta P_{xx}$  a ses contributions les plus importantes correspondant aux couches atomiques situées en  $\pm 19.5$  Å et  $\pm 17.5$  Å, de

#### 5.4. ANALYSE DE L'ORIENTATION $\{110\}$ : EFFETS D'ANISOTROPIE

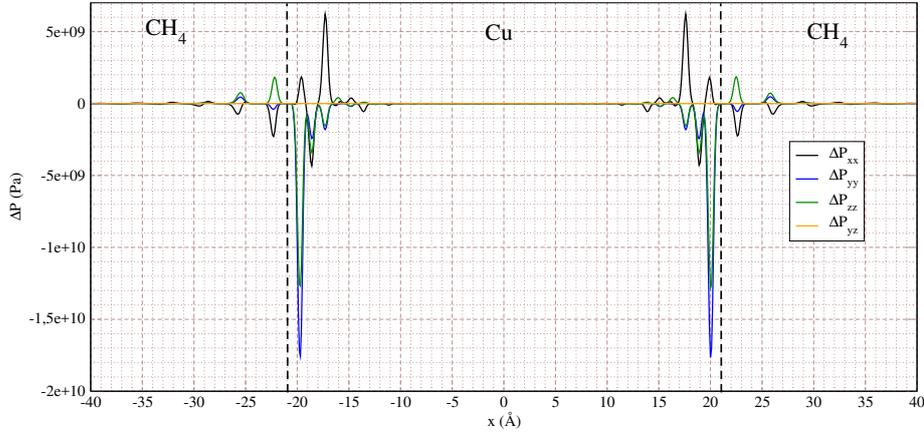


FIGURE 5.3 – Profils de déviation du tenseur de pression à la valeur bulk pour une simulation du système cuivre-méthane. Les courbes noire, bleue, verte et orange correspondent respectivement aux composantes  $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$  du tenseur.

signe opposé mais égales en valeur absolue. Le profil  $\Delta P_{xx}$  n'est pas nul au niveau de l'interface malgré l'équilibre mécanique. En effet le caractère local de la "pression" attribuée à chaque tranche diffère de la définition macroscopique de cette propriété, qui ne peut donc être interprétée comme une force agissant sur les interfaces fictives entre tranches. L'équilibre mécanique n'implique donc pas que  $\Delta P_{xx}$  soit nul pour tout  $x$  [66]. Pour les profils  $\Delta P_{yy}$  et  $\Delta P_{zz}$ , les contributions principales correspondent aux tranches situées en  $\pm 19.5 \text{ \AA}$ , très négatives. Les contributions ne sont pas identiques entre les deux composantes  $yy$  et  $zz$ . De même pour la partie fluide de l'interface, la première couche, située en  $\pm 22 \text{ \AA}$ , contribue légèrement de manière négative pour la composante  $yy$  tandis qu'elle contribue de manière franchement positive pour la composante  $zz$ , ce qui souligne le caractère anisotrope de ce système.

La figure 5.4 présente le profil de tension de surface  $\gamma_{ij}(x)$  correspondant à l'intégration de la déviation de la pression selon  $x$  tel que définie par (3.5) pour les composantes  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$ . Jusqu'à  $-40 \text{ \AA}$ , les trois composantes sont nulles. Le profil  $\gamma_{yz}(x)$  est nul par intégration du profil  $\Delta P_{yz}$  lui-même nul. Les deux autres profils redeviennent constants après avoir traversé l'interface de gauche ce qui permet de bien localiser l'interface et de définir sans ambiguïté une valeur pour chaque interface, conformément à (3.6). Les composantes  $yy$  et  $zz$  prennent respectivement pour valeur  $\gamma_{yy}^G = 1360 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma_{zz}^G = 890 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$ . Cette différence semble montrer le caractère anisotrope esquissé dans la description de la figure 5.3. Le comportement est identique à la traversée de l'interface de droite. Les composantes  $yy$  et  $zz$  prennent pour valeurs respectives  $\gamma_{yy}^D = 1360 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma_{zz}^D = 890 \pm 1 \text{ mN.m}^{-1}$ , soit des valeurs identiques à celles de l'interface de gauche.

La figure 5.5 présente la première couche de méthane pour l'orientation  $\{110\}$  et la première couche de cuivre. On constate que les particules de méthane se structurent en un réseau quasi hexagonal en épitaxie avec le réseau rectangulaire du cuivre. Cette organisation correspond à l'organisation naturelle d'un solide

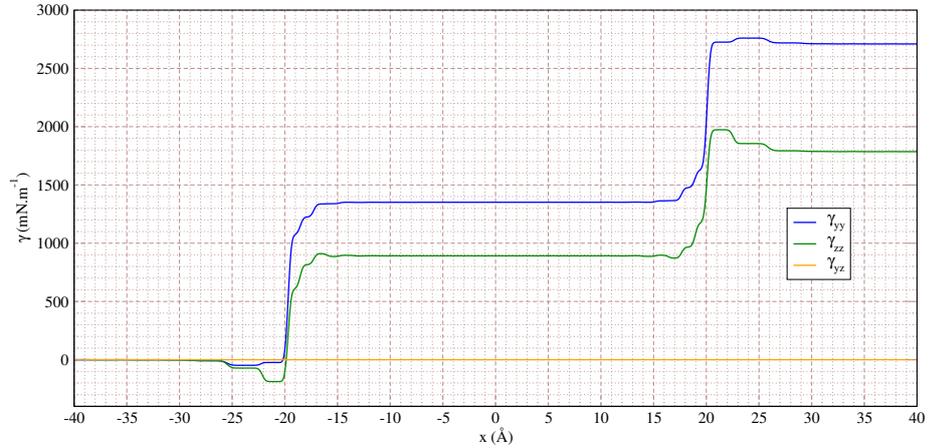


FIGURE 5.4 – Profils de tension de surface pour une simulation du système cuivre-méthane. Les courbes noire, bleue, verte et orange correspondent respectivement aux composantes  $xx$ ,  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$  du tenseur.

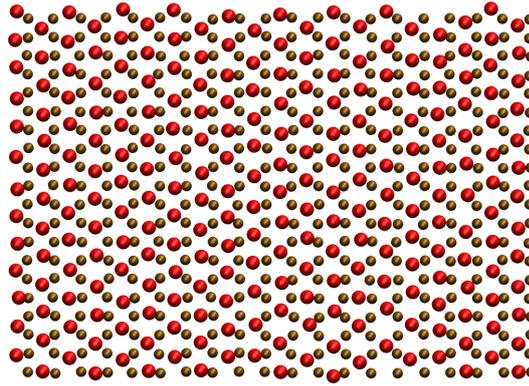


FIGURE 5.5 – Représentation de la superposition de la première couche de méthane et de la première couche de cuivre pour l'orientation  $\{110\}$  de la surface de cuivre pour une configuration d'une simulation du système cuivre-méthane. Les sphères rouge et marron correspondent respectivement aux particules de méthane et de cuivre.

de Lennard-Jones à deux dimensions.

## 5.4.2 Analyse de cent simulations

Dans le chapitre précédent nous avons vu que même pour des grandes tailles de  $196 \text{ \AA} \times 275 \text{ \AA} \times 273 \text{ \AA}$ , les valeurs de tensions de surface pouvaient beaucoup dépendre du choix des conditions initiales. Afin de s'assurer que les valeurs obtenues dans la partie 5.4.1 sont bien représentatives du système, nous avons effectués 100 simulations indépendantes. Cela génère 200 valeurs indépendantes de la tension de surface, puisqu'il y a deux interfaces par simulation.

La figure 5.6 montre la distribution de tensions de surface pour le système

## 5.5. ANALYSE DE LA FACE $\{100\}$

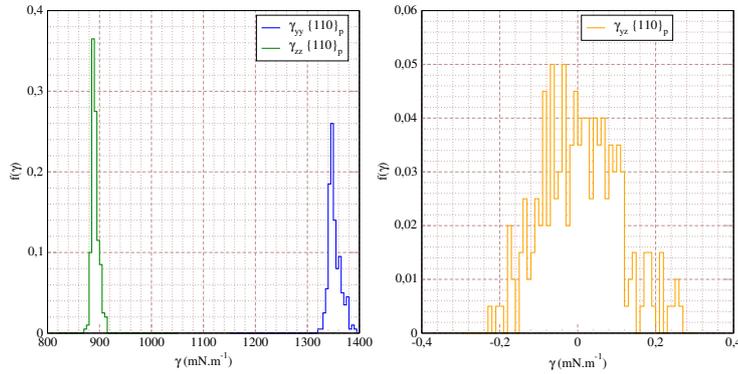


FIGURE 5.6 – Distribution des tensions de surface pour le système cuivre-méthane. Les courbes bleue et verte de la figure de gauche correspondent respectivement aux composantes  $yy$  et  $zz$  de la tension de surface pour le système  $\{110\}_p$ . La courbe orange de la figure de droite correspond à la composante  $yz$  de la tension de surface pour le même système.

$\{110\}_p$  pour ces 200 valeurs. La figure de gauche présente les distributions pour les composantes diagonales dans le plan de l'interface. Les distributions sont monomodales et d'écart-type relatif faible. Les valeurs de tension de surface obtenues sont  $\langle \gamma_{yy} \rangle^{\{110\}_p} = 1350 \pm 11 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\langle \gamma_{zz} \rangle^{\{110\}_m} = 890 \pm 7 \text{ mN.m}^{-1}$ . Elles sont significativement différentes, ce qui montre deux faits :

1. La méthode employée pour calculer la tension de surface est capable de restituer un tenseur anisotrope dans un cas que l'on suppose être anisotrope par construction, contrairement à la méthode de Kirkwood-Buff qui donne  $1110 \text{ mN.m}^{-1}$ , soit la moyenne des deux composantes.
2. l'effet de l'anisotropie sur la tension de surface est de l'ordre de 50% pour ce système, ce qui est non-négligeable et justifie a posteriori cette étude.

La figure de droite présente la distribution de tensions de surface pour la composante  $yz$ . La valeur de tension de surface obtenue est :  $\langle \gamma_{yz} \rangle^{\{110\}_m} = 0.04 \pm 0.1 \text{ mN.m}^{-1}$ . Elle permet de confirmer que les propriétés de symétrie planaire du système annulent les termes hors-diagonaux. Le tenseur de surface peut donc s'écrire de la manière suivante :

$$\gamma_{ij}^{\{110\}_p} = \begin{pmatrix} 1350 \pm 11 & 0 \pm 0.2 \\ 0 \pm 0.2 & 890 \pm 7 \end{pmatrix} \quad (5.1)$$

## 5.5 Analyse de la face $\{100\}$

Dans ce paragraphe nous étudions le système où la face  $\{100\}$  est en contact avec le méthane. Cette étude doit permettre de vérifier que la méthode de calcul de la tension de surface anisotrope présentée au paragraphe 2.3 donne bien les mêmes résultats dans les deux directions qui sont équivalentes par symétrie. Par construction ce système ne subit aucun cisaillement. Le tenseur de tension de surface devrait donc être isotrope

### 5.5.1 Analyse du cas $\{100\}_p$

Nous nous concentrons sur le cas  $\{100\}_p$  de dimensions comparables au cas  $\{110\}_p$ , c'est-à-dire :  $L_x = 282 \text{ \AA}$ ,  $L_y = 141 \text{ \AA}$  et  $L_z = 141 \text{ \AA}$ .

#### 5.5.1.1 Analyse d'une simulation

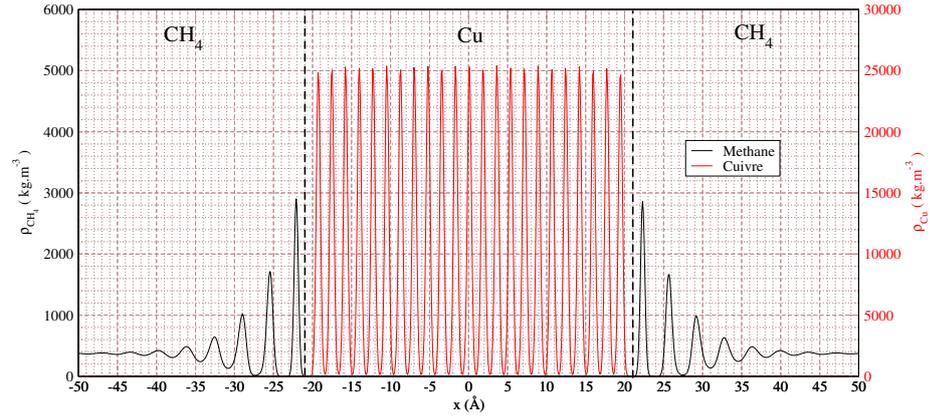


FIGURE 5.7 – Profils de densité du méthane et du cuivre pour une simulation du système cuivre-méthane. Les courbes rouge et noire correspondent respectivement au cuivre et au méthane.

La figure 5.7 présente le profil de densité du cuivre et du méthane. Les profils sont équivalents à ceux de la figure 5.2, la seule différence étant que le premier minima du cuivre au bord des interfaces est ici identique aux autres minima du cuivre. Les effets de relaxation semblent donc plus faibles pour ce plan de coupe.

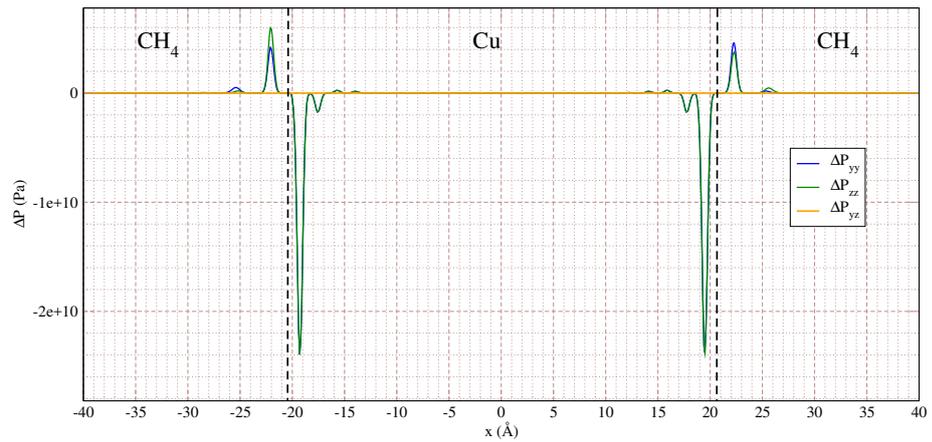


FIGURE 5.8 – Profils de déviation du tenseur de pression à la valeur bulk pour une simulation du système cuivre-méthane. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement aux composantes  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$  du tenseur.

## 5.5. ANALYSE DE LA FACE $\{100\}$

La figure 5.8 présente le profil de déviation de la pression  $\Delta P_{ij}(x)$ , pour les composantes  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$ . La composante  $yz$  est nulle comme pour le système  $\{110\}_p$ . Les déviations sont situées de nouveau essentiellement au niveau de la première couche de cuivre. Elles sont très négatives et identiques entre les deux composantes  $yy$  et  $zz$ . Nous n'observons pas de différence entre les interfaces gauche et droite pour les contributions issues du cuivre. En revanche nous constatons des différences entre les contributions  $yy$  et  $zz$  d'une part et entre les interfaces gauche et droite d'autre part pour la première couche de fluide. Pour la composante  $yy$  la hauteur du pic est légèrement différente entre les interfaces de gauche et de droite, tandis que la différence est plus marquée pour la composante  $zz$ . Nous notons aussi que pour la première couche de droite, les deux composantes ne sont que légèrement différentes, alors que la différence est plus marquée pour la première couche de gauche. Ces différences de comportement suggèrent une variation statistique plus importante pour le système  $\{100\}_p$  et justifient donc une analyse similaire au cas graphène méthane.

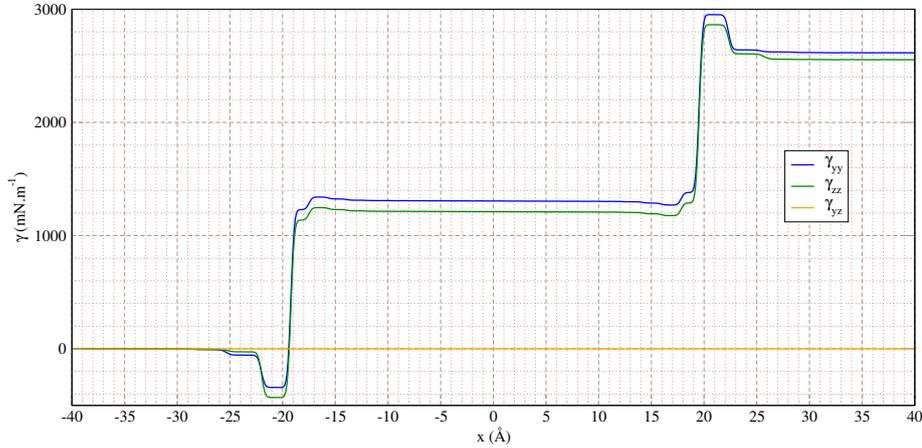


FIGURE 5.9 – Profils de tension de surface pour une simulation du système cuivre-méthane. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement aux composantes  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$  du tenseur.

La figure 5.9 présente le profil de tension de surface pour les composantes  $yy$  et  $zz$ . Le comportement des profils est qualitativement le même que pour les profils représentés sur la figure 5.4 pour le cas  $\{110\}_p$ . La différence entre les composantes  $yy$  et  $zz$ , bien que faible, est issue de la première couche de fluide localisée en  $-22$  Å, et de manière moins importante de la deuxième couche de fluide en  $-26$  Å. Nous obtenons des valeurs de tension de surface pour l'interface de gauche de  $\gamma_{yy}^G = 1300 \pm 3$  mN.m<sup>-1</sup> et  $\gamma_{zz}^G = 1210 \pm 3$  mN.m<sup>-1</sup>. Cette différence, conforme à l'observation des profils de pression, laisse supposer l'existence d'une anisotropie dans la structuration de la première couche. Le comportement est similaire à la traversée de l'interface de droite. Nous obtenons une tension de surface pour l'interface de droite de  $\gamma_{yy}^D = 1310 \pm 3$  mN.m<sup>-1</sup> et  $\gamma_{zz}^D = 1340 \pm 3$  mN.m<sup>-1</sup>. La dispersion des valeurs de tension de surface obtenues entre les contributions  $yy$  et  $zz$  d'une part, et entre les interfaces gauche et droite d'autre part, ne traduit ni le caractère isotrope attendu pour  $\gamma$  (symétrie  $y/z$ ) ni la symétrie du système droite/gauche interfacial. Ceci confirme la nécessité de

procéder à une étude statistique.

### 5.5.1.2 Analyse de cent simulations

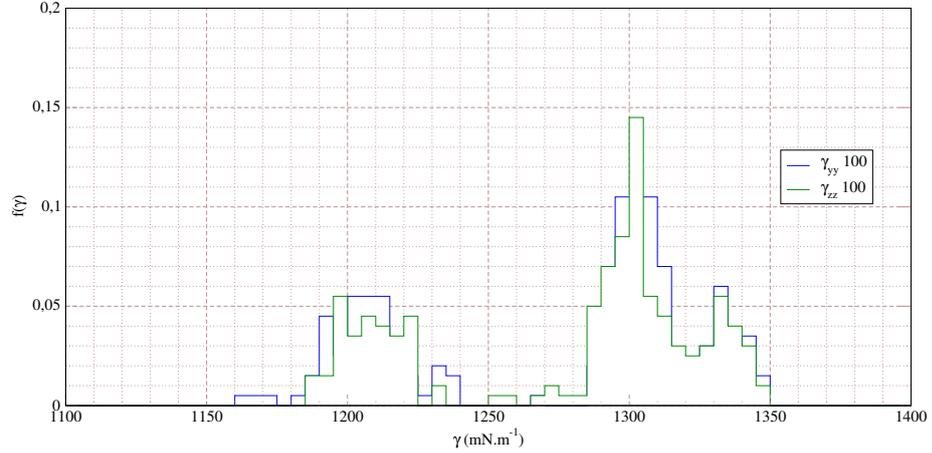


FIGURE 5.10 – Distribution des tensions de surface moyennes pour l'orientation  $\{100\}$  pour une petite taille du système cuivre-méthane. Les courbes bleue et verte correspondent respectivement aux composantes  $yy$  et  $zz$  de la tension de surface.

La figure 5.10 présente la distribution des 200 valeurs de tension de surface indépendantes pour les composantes  $yy$  et  $zz$ . On observe tout d'abord que les distributions sont similaires, ce qui tend à montrer que ce système se comporte statistiquement de manière isotrope comme attendu du fait de la symétrie de la face  $\{100\}$ . On obtient une valeur de tension de surface de  $\langle \gamma_{yy} \rangle^{\{100\}_p} = 1276 \pm 52$   $\text{mN.m}^{-1}$  et  $\langle \gamma_{zz} \rangle^{\{100\}_p} = 1279 \pm 49$   $\text{mN.m}^{-1}$ . La dispersion des valeurs autour de leurs moyennes est bien supérieure à l'incertitude sur une simulation. Cependant, nous remarquons l'existence de plusieurs modes dans les distributions : un premier mode (appelé mode 1) à 1210  $\text{mN.m}^{-1}$ , un deuxième mode (appelé mode 2) à 1300  $\text{mN.m}^{-1}$  et possiblement un troisième (appelé mode 3) à 1330  $\text{mN.m}^{-1}$ .

Afin de mieux comprendre l'existence de ces modes, nous regardons dans un premier temps l'existence d'éventuelles corrélations entre ces valeurs de la tension de surface. La figure 5.11 représente la corrélation entre les valeurs gauche et droite de la tension de surface. On retrouve dans la figure 5.11 les différents modes observés dans la figure 5.10 sous la forme plusieurs domaines correspondant aux paires  $(\gamma_{yy}, \gamma_{zz})$  possibles. Certains de ses domaines se confondent (domaines 1/3 et 1/2, 2/2 et 2/3, et leurs symétriques). Le domaine 3/3 n'est composé quant à lui que de quelques points. À l'intérieur de chaque domaine, il n'y a pas de corrélation entre les valeurs gauche et droite, et la figure est symétrique par rapport à la première bissectrice. Cela confirme l'hypothèse que les interfaces gauche et droite sont indépendantes. De plus, les domaines pour les deux composantes  $yy$  et  $zz$  sont similaires.

La figure 5.12 représente la corrélation entre les composantes  $yy$  et  $zz$  pour chaque interface. Nous retrouvons les modes de la figure 5.10 centrés sur les

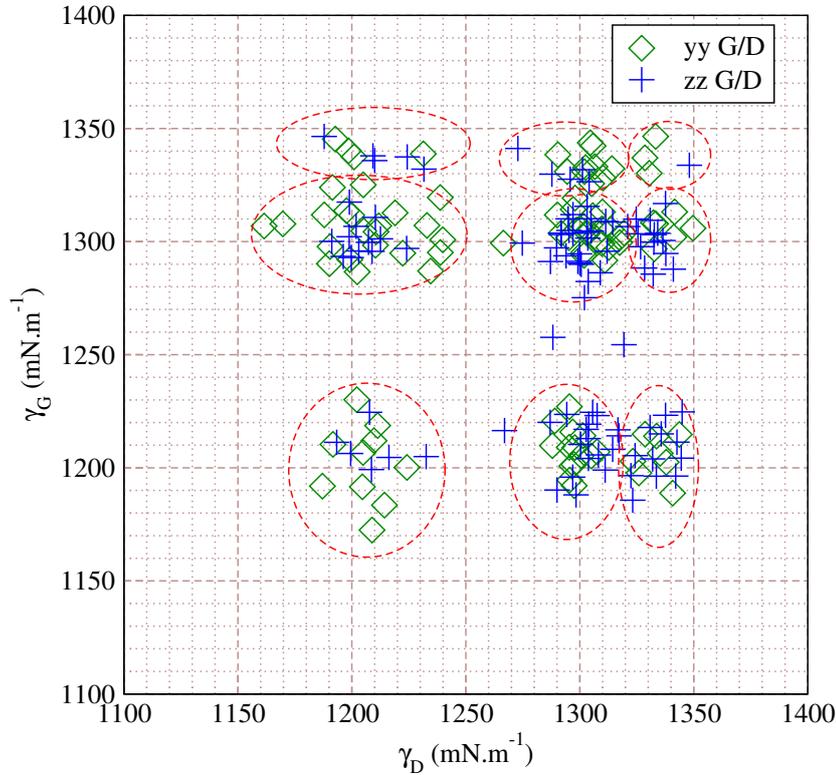


FIGURE 5.11 – Corrélation des valeurs de tension de surface entre les interface de gauches et de droite pour les cent simulations du cas  $\{100\}_p$  du système cuivre-méthane. Les nuages de points vert et bleu correspondent respectivement aux composantes  $yy$  et  $zz$  de la tension de surface. Les ellipses en pointillés rouges soulignent la décomposition en plusieurs domaines des nuages de points.

valeurs  $1210 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $1300 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $1330 \text{ mN.m}^{-1}$ . Le nombre de domaines est réduit par rapport à la figure 5.11, montrant une corrélation entre les composantes de la tension de surface. Aucun nuage n'est centré sur la bissectrice, ce qui indique l'absence totale de corrélation d'un mode avec lui-même. Le mode 2 corrèle avec les modes 1 et 3. Les modes 1 et 3 ne corrélient pas. Cette corrélation peut venir comme pour le système graphène-méthane de la structuration de la première couche de fluide que nous détaillons dans la suite. Il faut noter que l'on voit ici également la parfaite symétrie, et donc la décorrélation totale, entre les interfaces de gauche et droite.

La figure 5.13 représente la première couche de méthane représentative du nuage de corrélation 1/2 (figure 5.13a), et la première couche de méthane représentative du nuage de corrélation 2/3 (figure 5.13b). Les particules de méthane sont colorées en fonction du nombre de leurs premiers voisins dans la première couche de fluide. Le nombre de premiers voisins d'une particule est le nombre de particules situées à une distance de la particule inférieure à un rayon de coupure fixé à  $4.5 \text{ \AA}$  (une variation de 5 % de ce rayon de coupure donne des résultats équivalents). On constate une organisation majoritairement carrée représentée par les particules cyan correspondant aux particules avec quatre premiers voi-

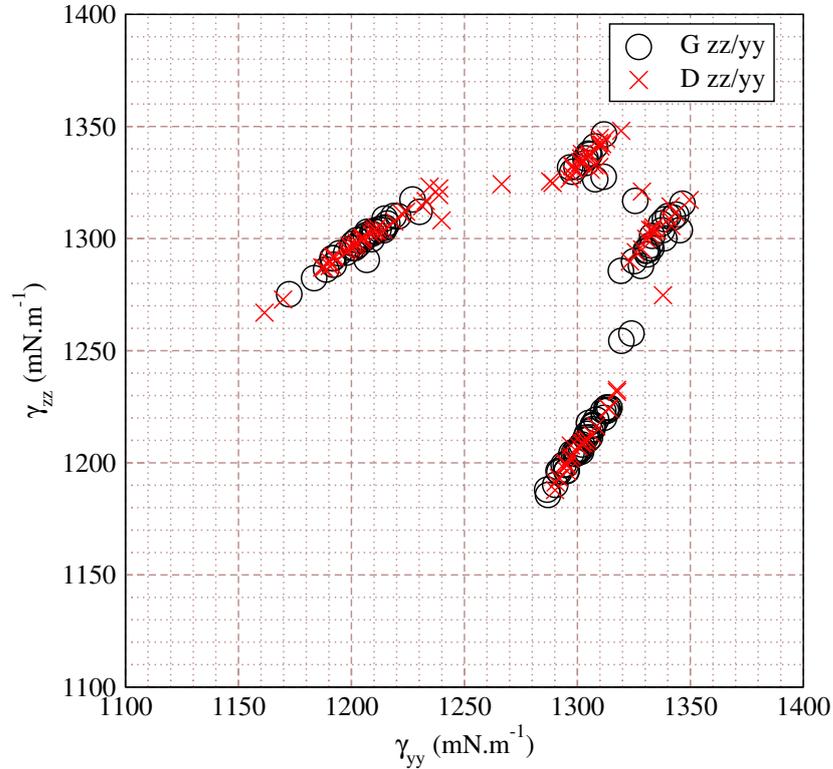


FIGURE 5.12 – Corrélation des valeurs de tension de surface entre les composantes  $yy$  et  $zz$  de la tension de surface pour les cent simulations du cas  $\{100\}_p$  du système cuivre-méthane. Les courbes noire et rouge correspondent aux valeurs de tension de surface pour les interfaces gauche et droite respectivement.

sins. Cette organisation carrée est en épitaxie de celle de la première couche de cuivre par le positionnement d'un atome de méthane entre quatre atomes de cuivre, soulignée sur la figure 5.14 par le carré vert. On observe aussi l'existence de défauts hexagonaux représentés par les particules rouges et correspondant aux particules avec six premiers voisins. Cette organisation quant à elle correspond à la structuration naturelle d'un solide de Lennard-Jones dense à deux dimensions. Il y a donc compétition entre ces deux types de structuration. Finalement, nous observons que les défauts hexagonaux ont tendance à s'aligner exclusivement selon les directions ( $y$ ) ou ( $z$ ) pour une première couche donnée, qui est celle des hexagones, la connectivité se faisant par les sommets. Ces alignements s'effectuent sur l'ensemble du système, laissant supposer de possibles effets de conditions aux limites périodiques, et donc de tailles sur la valeur de la tension de surface.

La figure 5.15 présente la deuxième couche de méthane. Cette couche est plutôt hexagonale dans son organisation, mais moins dense que la première (cf. figure 5.7), d'où un certain désordre. Les hexagones sont tous orientés de la même manière. Afin de mesurer de manière plus quantitative l'influence des alignements des hexagones sur la tension de surface, nous introduisons la mesure

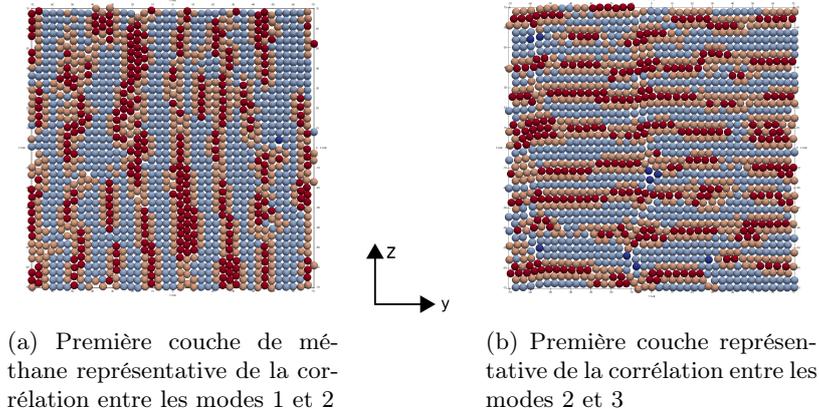


FIGURE 5.13 – Représentation de premières couches de méthane pour une simulation du cas  $\{100\}_p$  du système cuivre-méthane. Les particules sont colorées en fonction de leur nombre de voisins. Les couleurs bleu, cyan, orange, et rouge correspondent respectivement à un nombre de voisins de 3, 4, 5 et 6.

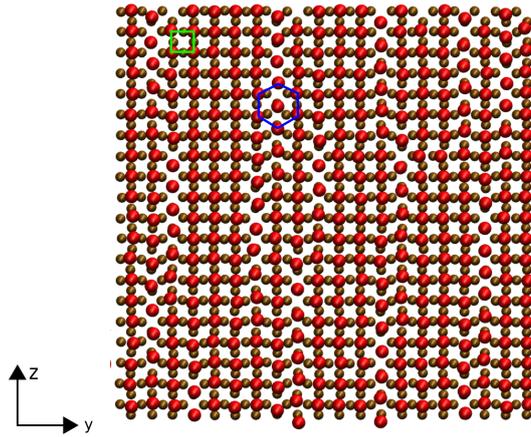


FIGURE 5.14 – Représentation de la superposition de la première couche de méthane et de la première couche de cuivre pour une simulation de l'orientation  $\{100\}$  pour une simulation d'une petite taille du système cuivre-méthane. Les sphères rouge et marron correspondent respectivement aux particules de méthane et de cuivre. Le trait vert correspond à l'organisation carré épitaxiale du cuivre, le trait bleu à un défaut hexagonal.

suivante :

$$\left\{ \begin{array}{l} Al_y^k = \frac{\sum_{(i,j)} \frac{|y_i - y_j|}{r_{ij}}}{\sum_{(i,j)} 1}, \\ Al_z^k = \frac{\sum_{(i,j)} \frac{|z_i - z_j|}{r_{ij}}}{\sum_{(i,j)} 1}. \end{array} \right. \quad (5.2)$$

Le couple  $(Al_y, Al_z)$  correspond à un vecteur représentant l'orientation moyenne

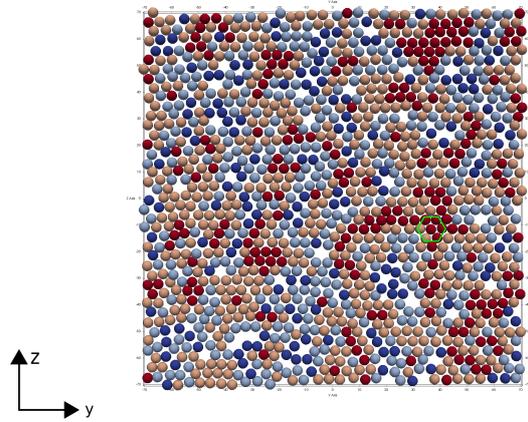


FIGURE 5.15 – Représentation de la deuxième couche de méthane pour une simulation de l'orientation  $\{100\}$  pour une simulation d'une petite taille du système cuivre-méthane. Les particules sont colorées en fonction de leur nombre de voisin. Les couleurs bleu, cyan, orange, et rouge correspondent respectivement à un nombre de voisins de 3, 4, 5 et 6. Le trait vert souligne l'organisation hexagonale du méthane.

des alignements de défauts hexagonaux dans la simulation.  $(i, j)$  est l'ensemble des paires telles que les particules  $i$  et  $j$  ont 6 premiers voisins et sont premiers voisins entre eux,  $k$  la couche concernée et  $r_{ij} = \sqrt{(y_i - y_j)^2 + (z_i - z_j)^2}$ .

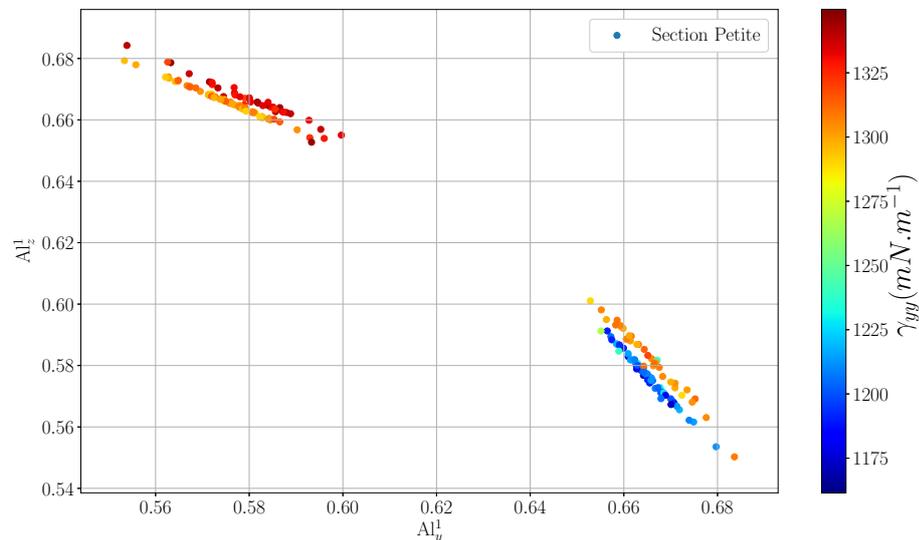


FIGURE 5.16 – Nuage de points de la quantité d'alignements des défauts dans la première couche de méthane du système cuivre-méthane selon les directions ( $y$ ) et ( $z$ ). La couleur donne la valeur de  $\gamma_{yy}$

La figure 5.16 représente la distribution pour cent simulations du nombre

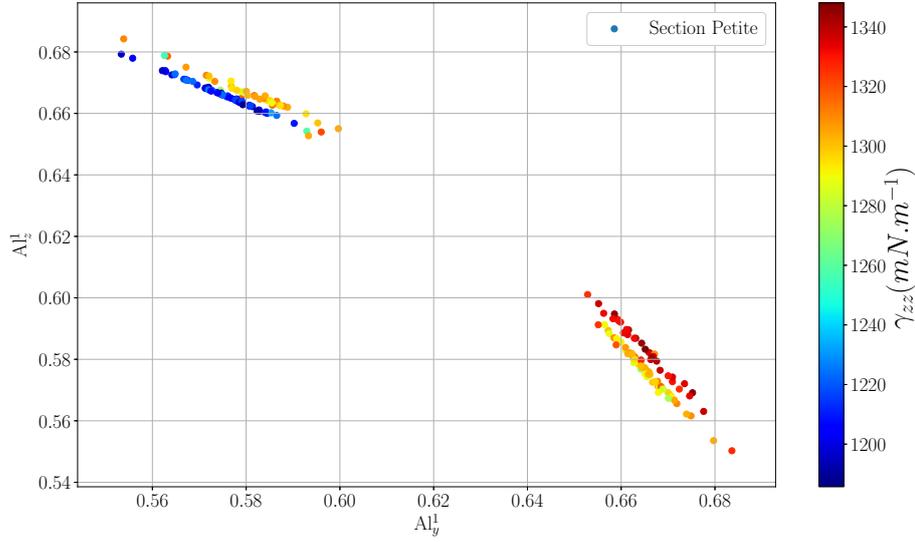


FIGURE 5.17 – Nuage de points de la quantité d’alignements des défauts dans la première couche de méthane du système cuivre-méthane selon les directions ( $y$ ) et ( $z$ ). La couleur donne la valeur de  $\gamma_{zz}$

d’alignements  $Al_z$  en fonction du nombre d’alignements  $Al_y$  pour la première couche. Les points sont colorés en fonction de la valeur de tension de surface  $\gamma_{yy}$ . Pour un réseau hexagonal parfait, les valeurs sont  $(2/3, \sqrt{3}/3)$  et  $(\sqrt{3}/3, 2/3)$  pour un réseau orienté selon  $y$  et  $z$ , réciproquement. On remarque tout d’abord une forte corrélation entre les deux orientations : les défauts s’orientent majoritairement selon une direction. La valeur dans l’autre direction est alors faible. On constate de plus une corrélation entre le nombre d’alignements et la valeur de la tension de surface : une forte valeur d’alignements selon  $y$  correspond à des valeurs faibles ou moyennes de  $\gamma_{yy}$ , et une faible valeur d’alignements correspond à des valeurs moyennes ou fortes de tension de surface. On distingue quatre segments, groupés par deux. Un premier groupe pour une grande valeur de  $Al_y$  et une faible valeur de  $Al_z$ , constitué d’un segment ayant des valeurs faibles de  $\gamma_{yy}$ , et l’autre, correspond aux mêmes valeurs de  $Al_y$  mais à des valeurs supérieures de  $Al_z$ , ayant des valeurs intermédiaires de  $\gamma_{yy}$ . Le deuxième groupe est symétrique du premier, correspond à une grande valeur de  $Al_z$  et une faible valeur de  $Al_y$ , constitué de deux segments ayant des valeurs de  $\gamma_{yy}$  intermédiaire pour celui qui a des valeurs de  $Al_z$  les plus faibles, et des valeurs de  $\gamma_{yy}$  élevées pour celui qui a des valeurs de  $Al_z$  les plus grandes. La figure 5.17 est identique à la figure 5.16 à la différence que les points sont colorés en fonction de la valeur tension de surface  $\gamma_{zz}$ . Le comportement de  $\gamma_{zz}$  est symétrique de celui de  $\gamma_{yy}$  en échangeant les alignements  $Al_y$  et  $Al_z$ . Dans toutes ces figures, indépendamment de la valeur de la tension de surface, il n’existe aucun point qui montre des valeurs d’alignements intermédiaires. Ceci est probablement dû à l’effet de taille déjà mentionné, la taille du système est suffisamment faible pour que les alignements dans une direction interagissent de part et d’autre du système du fait des conditions aux limites périodiques. D’où la nécessité de mener l’étude à une plus grande taille.

### 5.5.2 Effets de taille

Dans ce paragraphe, nous comparons les résultats du système  $\{100\}_p$  aux systèmes  $\{100\}_m$  et  $\{100\}_g$  pour lesquels les dimensions transverses sont successivement doublées, soit  $L_y = 282 \text{ \AA}$  et  $L_z = 282 \text{ \AA}$  puis  $L_y = 564 \text{ \AA}$  et  $L_z = 564 \text{ \AA}$ , respectivement. La longueur de la boîte reste inchangée :  $L_x = 282 \text{ \AA}$ .

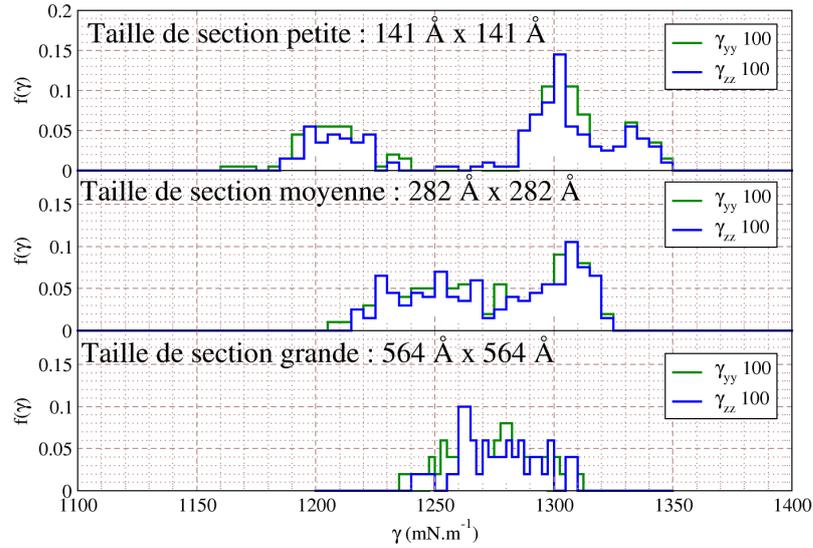


FIGURE 5.18 – Distribution des tensions de surface moyennes pour le système cuivre-méthane. Les courbes bleue et verte correspondent respectivement aux composantes  $yy$  et  $zz$  de la tension de surface. Les figures correspondent, de haut en bas à une taille de section petite  $\{100\}_p$ , moyenne  $\{100\}_m$  et grande  $\{100\}_g$ .

La figure 5.18 présente l'évolution des distributions de tensions de surface pour les trois tailles de section. Pour la grande taille, du fait du coût des simulations nous n'avons réalisé que vingt-cinq simulations. Cette valeur s'avère toutefois suffisante pour produire une statistique raisonnable. On observe tout d'abord que les distributions des composantes  $yy$  et  $zz$  pour la taille moyenne et la grande taille sont similaires entre elles, comme c'était le cas pour la petite taille. Le caractère isotrope de l'orientation  $\{100\}$  de la surface du cuivre est toujours conservé. On obtient une valeur de tension de surface pour la taille moyenne de  $\langle \gamma_{yy} \rangle^{\{100\}_m} = 1275 \pm 31 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\langle \gamma_{zz} \rangle^{\{100\}_m} = 1275 \pm 31 \text{ mN.m}^{-1}$  et pour la grande taille de  $\langle \gamma_{yy} \rangle^{\{100\}_g} = 1275 \pm 18 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\langle \gamma_{zz} \rangle^{\{100\}_g} = 1276 \pm 17 \text{ mN.m}^{-1}$ . Les moyennes des petites, moyennes et grandes tailles sont équivalentes entre elles, la dispersion diminue tandis que la section augmente. De plus, nous constatons un resserrement de la distribution pour  $\{100\}_m$  et  $\{100\}_g$  et une disparition du caractère multimodal, ce qui in-

## 5.5. ANALYSE DE LA FACE {100}

---

dique la convergence des valeurs obtenues. La taille nécessaire pour obtenir une tension de surface convergée dépend de la précision souhaitée. Ainsi, la grande taille donne une précision de 1% et la tension de surface obtenue est la suivante :

$$\gamma_{ij}^{\{100\}_g} = \begin{pmatrix} 1275 \pm 18 & 0 \pm 0.3 \\ 0 \pm 0.3 & 1276 \pm 17 \end{pmatrix} \quad (5.3)$$

La figure 5.19 présente une comparaison entre les structurations des premières couches de méthane entre le petit, le moyen et le grand système. Les simulations pour différentes tailles de section contiennent toutes des alignements de défauts hexagonaux. Cependant, les alignements sont présents sur des domaines de taille finie pour des tailles de section moyenne et grande, et plusieurs domaines d'orientation différentes sont présents. Les simulations avec une grande taille de section présentent des domaines plus importants et plus divers que pour une taille de section moyenne. Pour le plus grand système, les tailles de domaines restant du même ordre que la section complète, on ne peut pas affirmer que les effets de taille soient complètement éliminés. Un meilleur échantillonnage de l'espace des phases est donc effectuée pour des tailles de plus en plus grandes.

La figure 5.20 présente la distribution du nombre d'alignements  $Al_z$  en fonction de  $Al_y$  pour les petit, moyen et grand systèmes. On retrouve la corrélation entre les deux composantes des alignements. Toutefois, pour les moyen et grand systèmes, cette corrélation se fait de manière continue. Pour les trois tailles, les données peuvent être approximées par un segment, d'équation  $Al_y + Al_z = Cte$ . Le segment traduit l'ensemble des répartitions de domaines alignés suivant  $y$  ou  $z$  accessibles au système, depuis le système le plus orienté selon  $y$  de coordonnées (0.685, 0.55) jusqu'au système le plus orienté selon  $z$  de coordonnées (0.555, 0.685). La position sur le segment est liée au ratio d'alignements entre les direction  $y$  et  $z$ . On introduit le taux d'orientation par :

$$\alpha_i = \frac{Al_i - \min(Al_i)}{\max(Al_i) - \min(Al_i)} \quad (5.4)$$

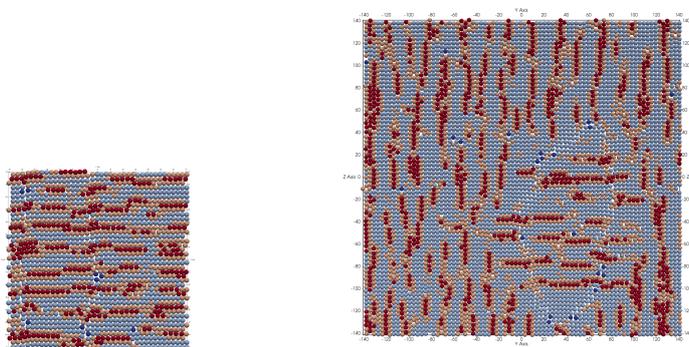
avec  $i \in y, z$ . On a alors la relation :  $\alpha_y + \alpha_z = 1$ ,  $\alpha_y = 1$  et  $\alpha_z = 0$  correspondant au système le plus aligné selon ( $y$ ), et réciproquement.

La figure 5.21 correspond à la figure 5.20 exprimé en termes de taux d'orientation. A l'exception de la petite taille, on observe que la tension de surface diminue avec le taux d'orientation dans la direction considérée. Toutefois, la grandeur  $\alpha$  nous renseigne sur la répartition de l'orientation des hexagones, mais pas sur la quantité d'hexagones par rapport au nombre d'atomes de la couche. Afin de compléter la description de la structuration de la couche, on peut définir  $\beta$  la proportion d'alignements :

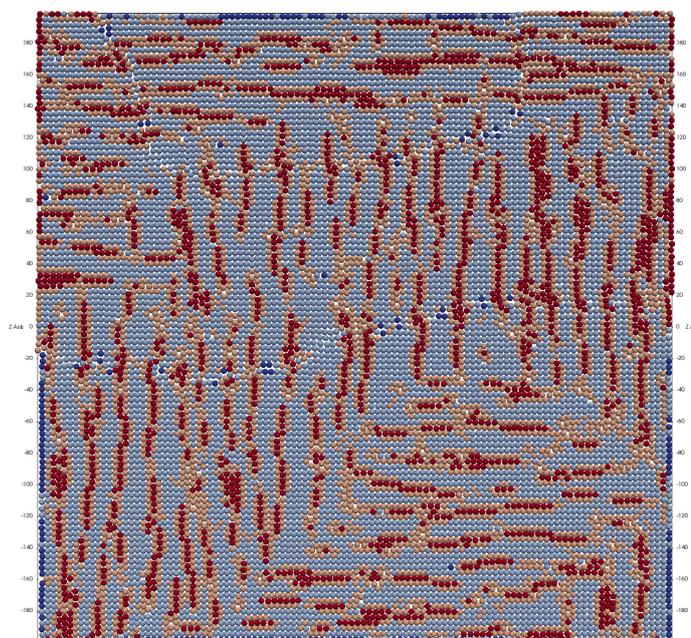
$$\beta = \frac{\sum_{(i,j)} 1}{N_c} \quad (5.5)$$

où  $(i, j)$  est l'ensemble des paires telles que les particules  $i$  et  $j$  ont 6 premiers voisins et sont premiers voisins entre eux, et  $N_c$  est le nombre d'atomes de la couche considéré.

La figure 5.22 présente la proportion d'alignements en fonction du taux d'orientation selon ( $y$ ) pour les trois tailles de systèmes. Pour la petite taille de section, on retrouve les deux domaines correspondant à une orientation faible et



(a) Première couche de droite du méthane pour une petite section      (b) Première couche de droite du méthane pour une section moyenne



(c) Première couche de droite du méthane pour une section grande

FIGURE 5.19 – Comparaison des première couches de méthane pour une petite, moyenne et grande taille de section du système cuivre-méthane. Les particules sont colorées en fonction de leur nombre de voisin. Les couleurs bleu, cyan, orange, et rouge correspondent respectivement à un nombre de voisins de 3, 4, 5 et 6.

forte selon ( $y$ ). En revanche, on distingue aussi deux domaines de proportions d'alignements qui permettent de donner une interprétation aux quatre segments observés sur la figure 5.16. Un fort alignement selon  $y$  donne des valeurs faibles

## 5.5. ANALYSE DE LA FACE {100}

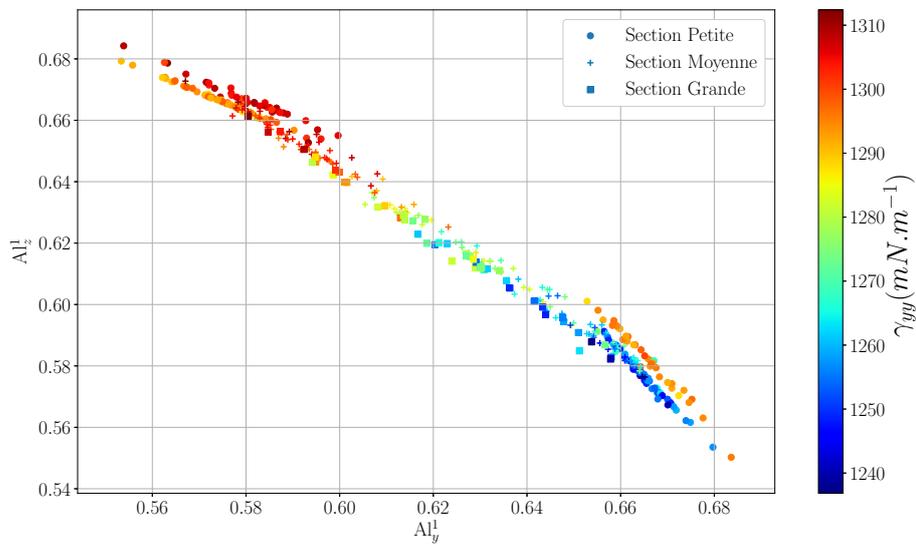


FIGURE 5.20 – Nuage de points de la quantité d’alignements des défauts dans la première couche de méthane selon les directions ( $y$ ) et ( $z$ ) pour les petite, moyenne et grande tailles de section du système cuivre-méthane. La couleur donne la valeur de  $\gamma_{yy}$ .

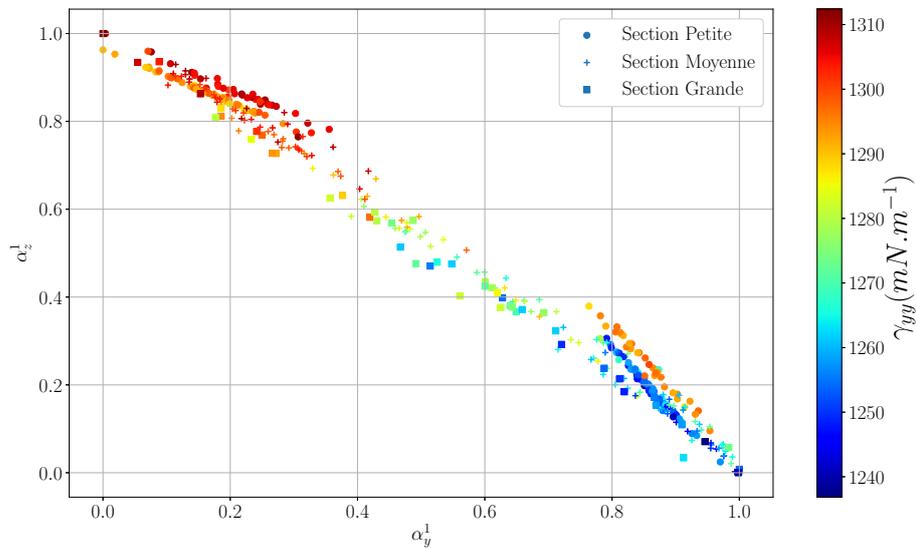


FIGURE 5.21 – Nuage de points du taux d’orientation des défauts selon les directions ( $y$ ) et ( $z$ ) pour les petite, moyenne et grande tailles de section du système cuivre-méthane. La couleur donne la valeur de  $\gamma_{yy}$ .

et intermédiaires de tension de surface pour la composante  $yy$ . Si de plus la proportion d’alignements est faible, alors la tension de surface est faible, sinon elle est élevée. Inversement, pour un faible alignement selon  $y$ , soit un fort ali-

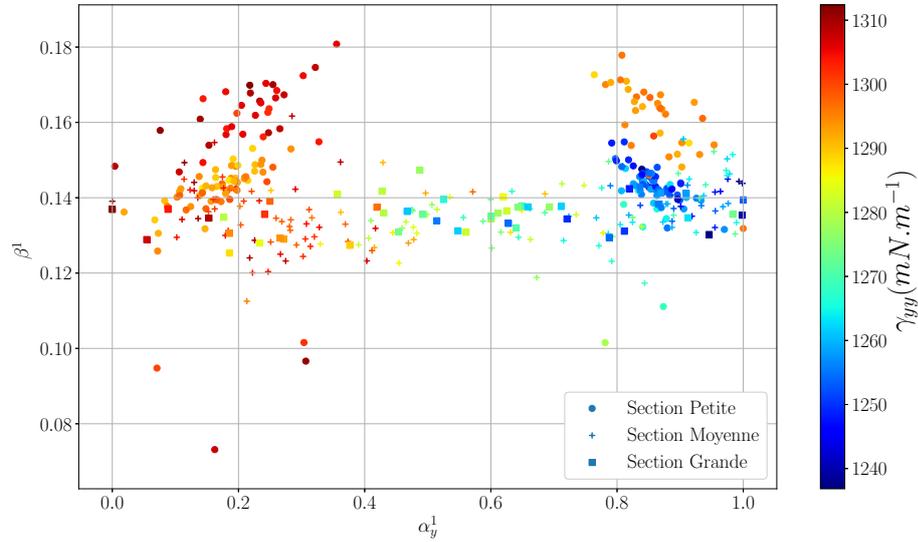


FIGURE 5.22 – Proportion d’alignements en fonction du taux d’orientation selon ( $y$ ) pour les petite, moyenne et grande tailles de section du système cuivre-méthane. La couleur donne la valeur de  $\gamma_{yy}$ .

gnement selon  $z$ , les valeurs de tension de surface pour la composante  $yy$  sont intermédiaires ou élevées. Pour une proportion d’alignements faibles, la tension de surface est intermédiaire, sinon elle est élevée. Pour les tailles de système moyenne et grande, la proportion d’alignements est globalement constante, et la valeur de tension de surface pour la composante  $yy$  est une fonction décroissante du taux d’orientation dans la même orientation.

Toutes ces observations ont été effectuées pour la première couche de méthane. Afin de compléter l’étude, nous analysons la deuxième couche qui est, comme la première, isolée du reste du système.

La figure 5.23 correspond à la même figure que la figure 5.21 mais appliqué à la deuxième couche. Pour le petit système, les deux domaines observés pour la première couche sont plus resserrés. L’approximation des nuages de points par une droite est meilleure que pour la première couche pour les tailles moyenne et grande. L’évolution de la tension de surface en fonction du taux d’orientation est identique à celui de la première couche : un fort alignement selon la direction  $y$  donne une faible valeur de tension de surface  $\gamma_{yy}$ . Se pose la question de la corrélation entre les alignements entre la première et la deuxième couche. La figure 5.24 présente la corrélation entre les taux d’orientation selon ( $y$ ) entre la première et la deuxième couche de méthane. Pour le petit système, les nuages de points se réduisent à deux segments, qui correspondent à un faible alignement pour les deux couches pour l’un et un fort alignement pour les deux couches pour l’autre. Pour le petit système, l’orientation des alignements est donc fortement corrélée. Pour les systèmes moyen et grand, les taux d’orientation prennent toutes les valeurs possibles entre 0 et 1, mais restent fortement corrélés. Cela est cohérent avec la forme identique que prennent les figures 5.21 et 5.23.

La figure 5.25 présente la corrélation de la proportion d’alignements entre la première et la deuxième couche. Pour le petit système, nous observons deux

## 5.5. ANALYSE DE LA FACE {100}

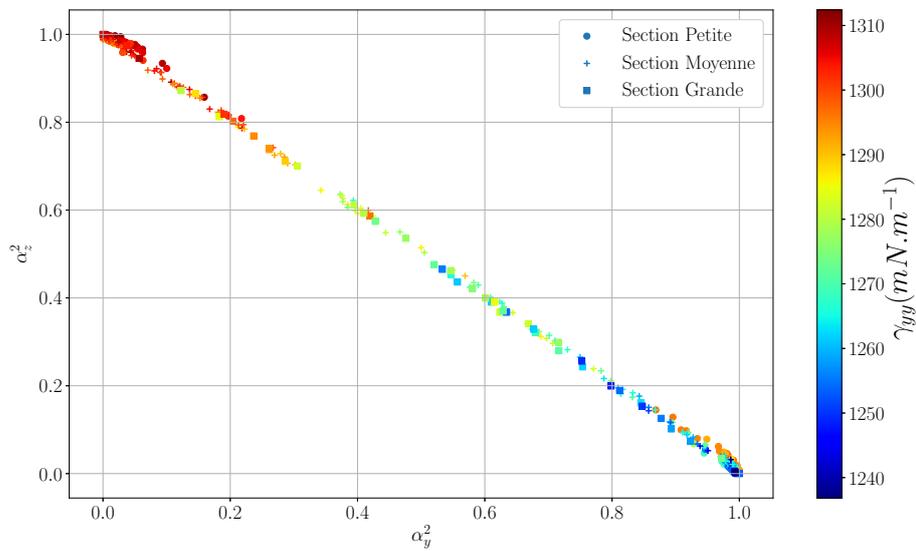


FIGURE 5.23 – Nuage de points du taux d’orientation des défauts dans la deuxième couche de méthane du système cuivre-méthane selon les directions ( $y$ ) et ( $z$ ) pour les petite, moyenne et grande tailles de section. La couleur donne la valeur de  $\gamma_{yy}$ .

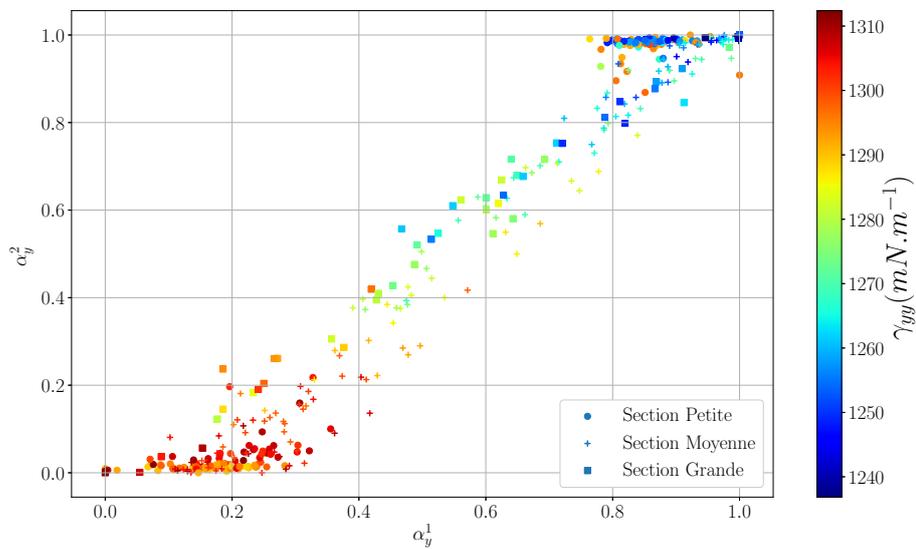


FIGURE 5.24 – Corrélation des taux d’orientation des défauts selon ( $y$ ) entre la première couche de méthane et la deuxième couche de méthane pour les petite, moyenne et grande tailles de section du système cuivre-méthane. La couleur donne la valeur de  $\gamma_{yy}$

domaines qui correspondent à une proportion d’alignements élevés pour la première couche et faible pour la deuxième couche, et réciproquement. Pour les

CHAPITRE 5. ETUDE D'UN SYSTÈME ANISOTROPE :  
CUIVRE-MÉTHANE

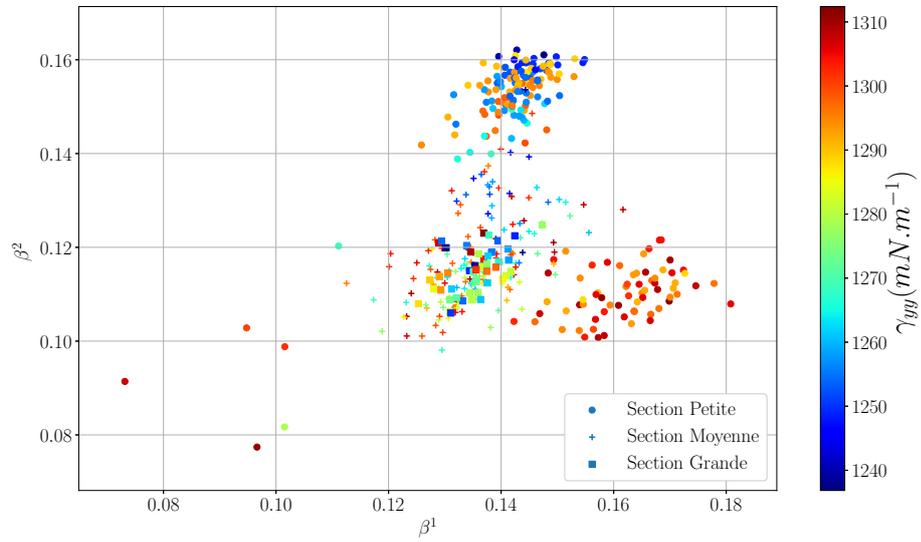


FIGURE 5.25 – Corrélation des proportions d’alignements entre la première et la deuxième couche de méthane pour les petite, moyenne et grande tailles de section du système cuivre-méthane. La couleur donne la valeur de  $\gamma_{yy}$ .

moyen et grand systèmes, nous n’observons pas de corrélations particulières.

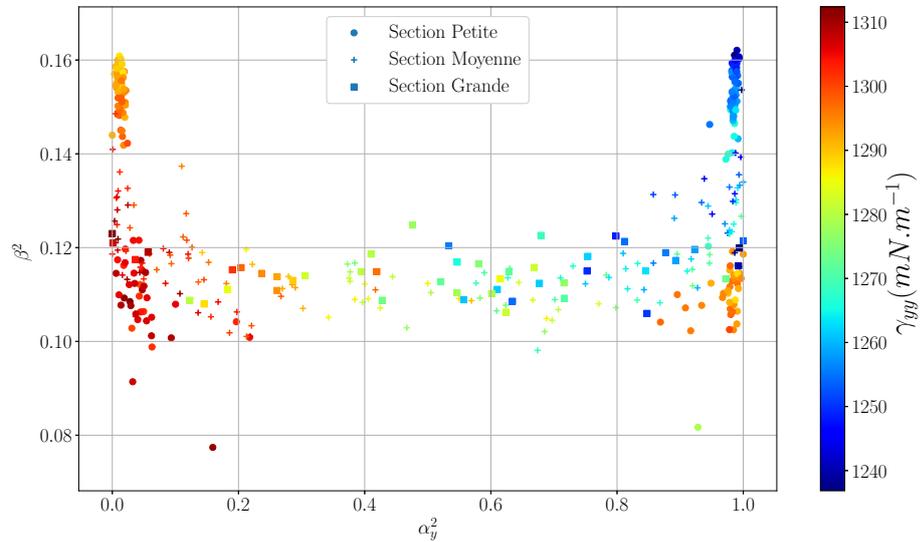


FIGURE 5.26 – Proportion d’alignements en fonction du taux d’orientation selon ( $y$ ) pour les petit, moyen et grand systèmes pour la deuxième couche. La couleur donne la valeur de  $\gamma_{yy}$

La figure 5.26 correspond à la figure 5.22 mais appliquée à la deuxième couche. Pour la petite taille de système, nous retrouvons les quatre domaines de la figure 5.22, à ceci près que les domaines sont plus marqués et les couleurs

inversées verticalement. Ces observations sont cohérentes avec les corrélations observées sur les figures 5.24 et 5.25. Pour les moyennes et grande tailles de système, on retrouve une proportion d'alignements constante et une tension de surface qui est une fonction décroissante du taux d'orientation dans la direction considérée.

## 5.6 Conclusion

Dans ce chapitre, nous avons appliqué le formalisme du calcul anisotrope de la tension de surface sur un système cuivre-méthane sans cisaillement présentant des interfaces solide-liquide. Nous avons d'abord montré que ce formalisme est capable de restituer pour le tenseur de tension de surface le caractère isotrope ou anisotrope de l'orientation de la surface étudiée. Des variations de 50% peuvent être observées entre les composantes diagonales du tenseur, ce qui est le signe d'une anisotropie forte pour certaines orientations et justifie a posteriori cette étude spécifique des systèmes solide-liquide.

Nous avons mis en évidence des effets de taille qui peuvent apparaître lorsque l'organisation structurale de la surface solide ne permet pas l'organisation des premières couches de fluide dans une structure simple à deux dimensions (hexagonale notamment). Ces effets de taille, qui ont une influence faible sur la valeur de  $\gamma$  et plus importante sur l'incertitude calculée, peuvent être réduits lorsqu'on augmente substantiellement la taille de section du système.

Toutefois, l'influence de la structuration des premières couches sur la tension de surface pose la question du choix du potentiel d'interaction entre les phases en présence. En effet, en l'absence d'un potentiel spécifiquement ajusté pour ce terme "croisé", on recourt généralement, et de façon parfois arbitraire, à des règles de mélange qui ont le mérite d'être simples et fiables pour des mélanges fluide-fluide mais dont la généralisation aux interactions surface-fluide paraît loin d'être aussi triviale.

Nous allons nous intéresser à l'influence de ce potentiel croisé dans le chapitre 6.

CHAPITRE 5. ETUDE D'UN SYSTÈME ANISOTROPE :  
CUIVRE-MÉTHANE

---

# Chapitre 6

## Etude de l'influence du terme d'interaction fluide-solide

### 6.1 Introduction

Le chapitre précédent a mis l'accent sur l'anisotropie du système solide-liquide, qu'elle soit d'orientation ou de symétrie. En revanche, l'influence du potentiel d'interaction entre le solide et le liquide sur le calcul de la tension de surface reste inconnue, en particulier potentiellement sur la compétition entre les organisations orthorhombiques et hexagonales de la première couche de méthane. En effet ce terme est celui qui régit principalement le comportement relatif entre le solide et le liquide. Par exemple, Papavasileiou et al [67] ont étudié son influence sur le calcul de la tension de surface liquide-liquide entre l'eau et différents liquides organiques pour de grandes pressions et de fortes températures. Nous nous proposons donc de d'étudier l'influence du paramètre croisé entre le solide et le liquide dans ce chapitre.

### 6.2 Système modèle et paramètres de simulation

Nous utilisons comme système de référence le cas  $\{100\}_p$  utilisé dans le chapitre 5 dont les caractéristiques sont donnés dans le tableau 5.1, que nous renommons pour ce chapitre  $\{100\}_\epsilon$ . Pour l'interaction méthane-cuivre, trois valeurs sont utilisées pour le paramètre d'énergie du potentiel Lennard-Jones croisé  $\epsilon_{Cu-CH_4}$  qui est crucial pour l'organisation de la première couche de fluide. La première correspond à celle utilisée dans le chapitre précédent. Elle est issue des lois de mélanges de Lorentz-Berthelot entre les paramètres d'interaction méthane-méthane et les paramètres Lennard-Jones pour le cuivre donnés par Halicioğlu et Pound [65]. La deuxième correspond à un dixième de la première valeur, et la troisième au double de la première valeur. Ces trois cas sont respectivement notés  $\{100\}_\epsilon$ ,  $\{100\}_{\epsilon/10}$  et  $\{100\}_{2\epsilon}$ . Les valeurs sont données dans le tableau 6.1 La même valeur du paramètre de distance du potentiel de Lennard-Jones croisé  $\sigma_{Cu-CH_4}$  est utilisée pour les trois cas, soit  $\sigma_{Cu-CH_4} = 3.035 \text{ \AA}$ .

Le protocole de simulation est identique à celui du cas  $\{100\}_p$ .

CHAPITRE 6. ETUDE DE L'INFLUENCE DU TERME D'INTERACTION FLUIDE-SOLIDE

Cas	$\epsilon_{Cu-CH_4}$ (K)
$\{100\}_{\epsilon/10}$	84.4
$\{100\}_{\epsilon}$	844
$\{100\}_{2\epsilon}$	1688

TABLEAU 6.1 – Paramètres  $\epsilon_{Cu-CH_4}$  du potentiel de Lennard-Jones pour les différents cas.

## 6.3 Résultats

### 6.3.1 Analyse d'une simulation

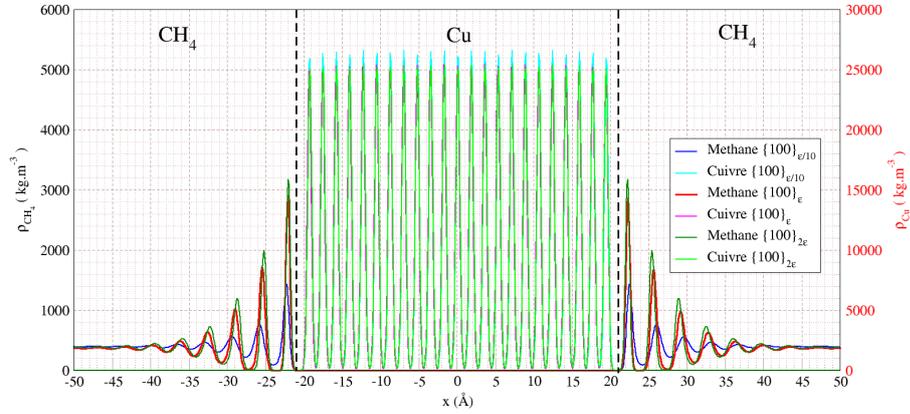


FIGURE 6.1 – Profils de densité du méthane et du cuivre du système cuivre-méthane. Les courbes bleu, rouge et verte foncée correspondent au méthane pour les systèmes  $\{100\}_{\epsilon/10}$ ,  $\{100\}_{\epsilon}$  et  $\{100\}_{2\epsilon}$ . Les courbes cyan, magenta et vert clair correspondent au cuivre pour les systèmes  $\{100\}_{\epsilon/10}$ ,  $\{100\}_{\epsilon}$  et  $\{100\}_{2\epsilon}$ .

La figure 6.1 présente les profils de densité pour les trois cas étudiés. Nous retrouvons le cuivre qui occupe l'espace entre  $\pm 20$  Å. Pour le cuivre bulk, nous observons une hauteur des pics supérieure de 4% pour le cas  $\{100\}_{\epsilon/10}$  en comparaison des cas  $\{100\}_{\epsilon}$  et  $\{100\}_{2\epsilon}$ , ces deux derniers étant identiques entre eux. La modification du paramètre  $\epsilon$  tout en conservant une densité totale identique pour les trois systèmes peut influencer sur le phénomène de relaxation de surface. Pour le cuivre à l'interface, la hauteur du premier pic est légèrement inférieure aux pics de la phase bulk pour le système  $\{100\}_{\epsilon/10}$ , différence que l'on ne retrouve pas pour les systèmes  $\{100\}_{\epsilon}$  et  $\{100\}_{2\epsilon}$ . Cette différence pourrait trouver son origine à nouveau dans le fait que la densité totale a été conservée tout en modifiant la valeur du paramètre d'interaction. Au niveau de l'interface, le méthane s'organise comme pour les chapitres précédents en couches en bordure des interfaces. Pour le système  $\{100\}_{\epsilon/10}$ , la hauteur des pics est de l'ordre de 50% de celui du système  $\{100\}_{\epsilon}$ , et les pics sont décalés de 1 Å vers la phase liquide. De plus, nous n'observons plus les annulations du profil de densité entre

### 6.3. RÉSULTATS

les premières couches. Pour le cas  $\{100\}_{2\epsilon}$ , les pics de densité sont plus grands, et décalés vers le cuivre d'environ  $0.5 \text{ \AA}$ , par rapport au cas  $\{100\}_\epsilon$ . Nous retrouvons aussi l'annulation du profil de densité entre la première et la deuxième couche d'une part, et entre la deuxième et la troisième couche d'autre part. L'intensification et le rapprochement des pics pour le système  $\{100\}_{2\epsilon}$  correspond bien à une valeur plus élevée du paramètre d'interaction. Nous constatons donc que la diminution du paramètre d'interaction implique une structuration moins marquée des pics de densité. Pour la phase bulk du méthane, les trois profils sont constants et caractéristiques d'un fluide isotrope. La valeur de la densité dans le bulk pour le cas  $\{100\}_{\epsilon/10}$  est légèrement supérieure à celle du système  $\{100\}_\epsilon$ , elle-même supérieure à celle du système  $\{100\}_{2\epsilon}$ . L'augmentation du paramètre  $\epsilon$  entraîne une augmentation de la densité dans la zone interfaciale, et donc à densité totale constante entraîne une diminution de la densité dans la phase bulk.

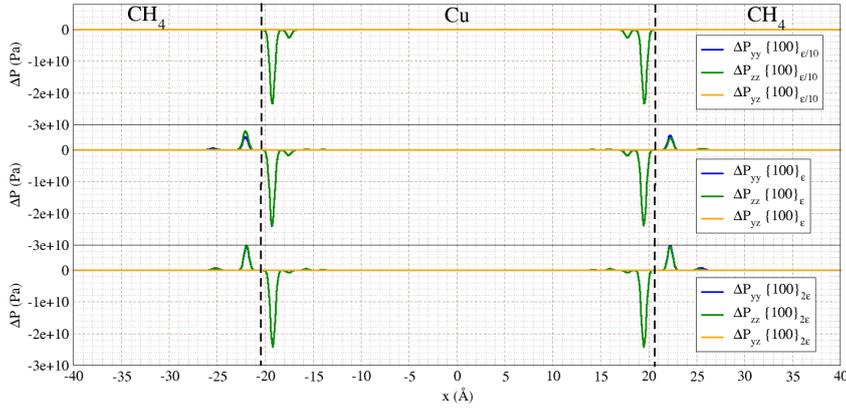


FIGURE 6.2 – Profils de déviation du tenseur de pression à la valeur bulk pour les systèmes cuivre-méthane  $\{100\}_{\epsilon/10}$ ,  $\{100\}_\epsilon$  et  $\{100\}_{2\epsilon}$ , de haut en bas. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement aux composantes  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$  du tenseur.

La figure 6.2 présente les profils de déviation du tenseur de pression pour les trois systèmes pour les composantes  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$ . Pour les trois cas, le profil pour la composante  $yz$  est nul. Dans la phase bulk du cuivre et du méthane, le profil est nul pour les trois systèmes et pour toutes les composantes. Concernant les contributions du cuivre au niveau de l'interface, nous n'observons de différence entre les systèmes  $\{100\}_\epsilon$  et  $\{100\}_{\epsilon/10}$ . En revanche, on observe une valeur de pic moins négative pour la deuxième couche de cuivre et une légère augmentation de la hauteur du troisième pic pour le système  $\{100\}_{2\epsilon}$  par rapport au système  $\{100\}_\epsilon$ . Pour la contribution du méthane à l'interface, la déviation du tenseur de pression est négligeable pour le cas  $\{100\}_{\epsilon/10}$  en comparaison de la contribution de la première couche présente pour le cas  $\{100\}_\epsilon$ . A contrario, la contribution de la première couche de méthane est deux fois plus grande pour le système  $\{100\}_{2\epsilon}$  par rapport au système  $\{100\}_\epsilon$ . Ces variations sont cohérentes avec l'évolution

## CHAPITRE 6. ETUDE DE L'INFLUENCE DU TERME D'INTERACTION FLUIDE-SOLIDE

du paramètre  $\epsilon$ . En effet, l'augmentation de  $\epsilon$  intensifie les interactions entre le cuivre et le méthane. Cette intensification est renforcée par l'augmentation de la densité des couches de méthane au niveau de l'interface.

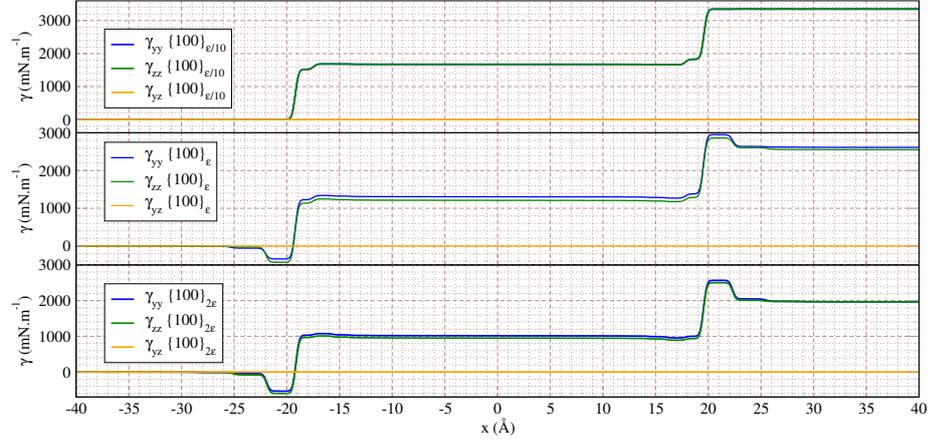


FIGURE 6.3 – Profils de tension de surface pour les systèmes cuivre-méthane  $\{100\}_{\epsilon/10}$ ,  $\{100\}_{\epsilon}$  et  $\{100\}_{2\epsilon}$ , de haut en bas. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement aux composantes  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$  du tenseur.

La figure 6.3 montre les profils de tension de surface pour les composantes  $yy$ ,  $zz$  et  $yz$ . Pour le système  $\{100\}_{\epsilon/10}$  nous obtenons  $\gamma_{yy}^G = 1674 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma_{zz}^G = 1674 \text{ mN.m}^{-1}$  pour l'interface de gauche, et  $\gamma_{yy}^D = 1674 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma_{zz}^D = 1674 \text{ mN.m}^{-1}$  pour l'interface de droite. Les tensions de surface pour le système  $\{100\}_{\epsilon}$  sont  $\gamma_{yy}^G = 1310 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma_{zz}^G = 1340 \text{ mN.m}^{-1}$ , et  $\gamma_{yy}^D = 1310 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma_{zz}^D = 1340 \text{ mN.m}^{-1}$ . Nous avons finalement pour le cas  $\{100\}_{2\epsilon}$   $\gamma_{yy}^G = 1015 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma_{zz}^G = 951 \text{ mN.m}^{-1}$ , et  $\gamma_{yy}^D = 951 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma_{zz}^D = 1010 \text{ mN.m}^{-1}$ . Le méthane apportant une contribution négative à la tension de surface, l'absence de cette contribution pour le système  $\{100\}_{\epsilon/10}$ , donne des valeurs de tension de surface plus élevées que pour le système  $\{100\}_{\epsilon}$ . De plus, les valeurs sont identiques d'une part entre les deux composantes pour une même interface, et d'autre part pour les interfaces gauche et droite pour une même composante. Cela est cohérent avec le fait que l'asymétrie qui apparaissait pour le système  $\{100\}_{\epsilon}$  provenait de la première couche de méthane. La contribution du méthane étant négligeable pour le système  $\{100\}_{\epsilon/10}$  par rapport au système  $\{100\}_{\epsilon}$ , les variations disparaissent. Pour le cas  $\{100\}_{2\epsilon}$ , l'intensification de la contribution du méthane au profil de déviation du tenseur de pression entraîne des valeurs de tension de surface plus faibles par rapport au cas  $\{100\}_{\epsilon}$ . Nous retrouvons une asymétrie, commune aux deux cas, entre les interfaces gauche et droite pour les deux composantes. Cette asymétrie provient des premières couches de méthane, qu'il faut donc étudier.

La figure 6.4 présente la première couche de méthane pour les trois systèmes étudiés. Tout d'abord, la figure 6.4a, correspond au système  $\{100\}_{\epsilon/10}$ . Le système ne présente pas d'ordre spécifique. La valeur plus faible du paramètre d'énergie de l'interaction croisée cuivre-méthane ne force plus le méthane à s'organiser en épitaxie avec la surface de cuivre. De plus la densité plus faible que pour le cas  $\{100\}_{\epsilon}$  dans la première couche rend le comportement du mé-

thane plus proche du fluide que du solide. La figure 6.4b correspond au système  $\{100\}_\epsilon$ , décrit dans le chapitre précédent. En revanche, concernant le système  $\{100\}_{2\epsilon}$  dont la première couche de méthane est présentée en figure 6.4c, aucun défaut hexagonal n'est présent et toutes les particules de méthane sont en épitaxie du cuivre. L'intensification des interaction cuivre-méthane par rapport au cas  $\{100\}_\epsilon$  ne laisse plus suffisamment de liberté aux particules de méthane, empêchant la formation de défauts hexagonaux. Cette organisation étant symétrique par échange des axes  $y$  et  $z$ , elle ne permet pas d'expliquer les différences de valeur de tension de surface pour une même interface entre les deux composantes  $yy$  et  $zz$ . Nous allons donc étudier le comportement de la deuxième couche pour ce système. Le comportement de la deuxième couche pour les deux autres systèmes ne présente pas d'éléments nouveaux par rapport à ce qui a été montré dans le chapitre précédent.

La figure 6.5 présente la deuxième couche de méthane pour le système  $\{100\}_{2\epsilon}$ . Nous observons une structuration qui semble hexagonale, rappelant celle d'un solide de Lennard-Jones dense à deux dimensions. Ces hexagones sont majoritairement orientés selon l'axe  $z$  qui correspond à l'un des deux axes de l'organisation carré de la première couche. L'existence de défauts au réseau hexagonal et l'orientation des hexagones, ainsi que de possibles effets de taille pourrait expliquer la variation de tension de surface pour le système  $\{100\}_{2\epsilon}$ . Il nous faut effectuer une étude statistique pour estimer l'erreur effectuée sur la détermination de la tension de surface.

### 6.3.2 Analyse de cent simulations

La figure 6.6 montre les distributions de tension de surface pour les systèmes  $\{100\}_{\epsilon/10}$  (figure 6.6a),  $\{100\}_\epsilon$  (figure 6.6b), et  $\{100\}_{2\epsilon}$  (figure 6.6c).

La figure 6.6a correspond au système  $\{100\}_{\epsilon/10}$ . Les distributions pour les trois composantes sont monomodales et de dispersion réduite en comparaison du système  $\{100\}_\epsilon$ . Le caractère fluide de la première couche de méthane explique la faible dispersion de la tension de surface autour de sa valeur moyenne. Le tenseur de surface obtenu est :

$$\gamma_{ij}^{\{100\}_{\epsilon/10}} = \begin{pmatrix} 1674 \pm 1 & 0 \pm 0.2 \\ 0 \pm 0.2 & 1674 \pm 1 \end{pmatrix} \quad (6.1)$$

La distribution de tension de surface pour le système figure 6.6b, comme montré dans le chapitre précédent, présente pour les composantes  $yy$  et  $zz$  un caractère multimodal du fait de la combinaison des différentes orientations des hexagones dans la première et la deuxième couche de méthane. Une augmentation de la taille de section élimine le comportement multimodal et réduit la dispersion. Pour la composante  $yz$ , nous obtenons une distribution monomodale de dispersion réduite centrée en 0, ce qui est cohérent avec la symétrie du système. Le tenseur de surface obtenu est :

$$\gamma_{ij}^{\{100\}_\epsilon} = \begin{pmatrix} 1276 \pm 52 & 0 \pm 0.7 \\ 0 \pm 0.7 & 1279 \pm 49 \end{pmatrix} \quad (6.2)$$

La figure 6.6c correspond au système  $\{100\}_{2\epsilon}$ . Pour les composantes  $yy$  et  $zz$ , les distributions sont bimodales, chaque mode présentant une dispersion relativement faible. Ces deux modes s'expliquent par les deux orientations possibles

que peuvent prendre les hexagones de la deuxième couche. Pour une orientation donnée, l'organisation de la deuxième couche varie peu, ce qui explique la faible dispersion des différents modes. Pour la composante  $yz$ , nous observons trois modes, chacun de dispersion faible. Le mode principal est centré en 0. Les deux autres modes sont situés en  $\pm 7 \text{ mN.m}^{-1}$ , et sont symétriques l'un de l'autre par rapport au mode principal. Toutefois la valeur moyenne de la distribution est bien nulle, et la dispersion des valeurs entre les trois modes est faible devant la valeur de la tension de surface pour les autres composantes. Le caractère multimodal des trois distributions pour ce système est similaire à celui observé pour le système  $\{100\}_\epsilon$ . Ainsi, nous pouvons supposer que l'augmentation de la taille du système conduirait à la convergence de ces différents modes. Le tenseur de surface obtenu est :

$$\gamma_{ij}^{\{100\}_{2\epsilon}} = \begin{pmatrix} 982 \pm 32 & 0 \pm 3 \\ 0 \pm 3 & 985 \pm 32 \end{pmatrix} \quad (6.3)$$

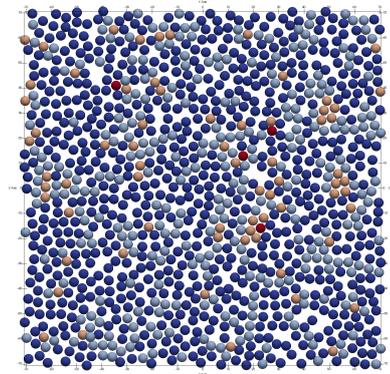
Nous constatons que la valeur de la tension de surface est très sensible à la valeur du paramètre d'énergie du potentiel Lennard-Jones. En effet, la tension de surface semble être une fonction décroissante de paramètre d'énergie. Cela est cohérent avec le fait que plus ce paramètre est élevé, plus l'affinité entre les deux matériaux est élevée. La tension résultant de la mise en contact de ces deux matériaux diminue. Dans le cas limite où le paramètre devient très grand, les deux systèmes auraient tendance à se mélanger et on n'observerait plus d'interface.

## 6.4 Conclusion

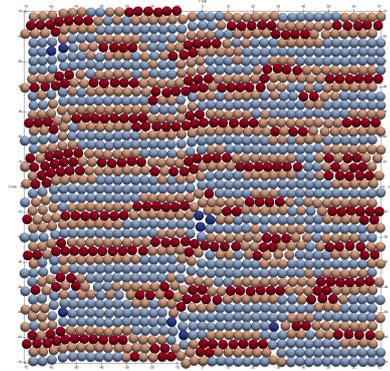
Nous avons montré comment la tension de surface évoluait en fonction du valeur du paramètre d'énergie du potentiel de Lennard-Jones entre le cuivre et le méthane en étudiant trois systèmes : un système avec une faible interaction, qui conduit à une valeur élevée de tension de surface dominée par l'apport du cuivre, un système avec une interaction intermédiaire issue des lois de mélanges usuelles pour laquelle la structuration des première et deuxième couches influe sur la valeur de la tension de surface, et un système avec une forte interaction marquée par l'influence de la deuxième couche, et qui conduit à une valeur faible de tension de surface.

Nous avons mis en évidence le caractère sensible de la tension de surface en fonction de la valeur du paramètre d'énergie du potentiel de Lennard-Jones croisé entre le solide et le liquide, la valeur la plus faible étant de l'ordre de 60% de la valeur la plus élevée. En effet, l'augmentation du paramètre d'énergie va dans le sens d'une structuration plus forte du méthane sur le cuivre. Cette structure renforcée augmente la part du méthane qui contribue de manière négative à la tension de surface.

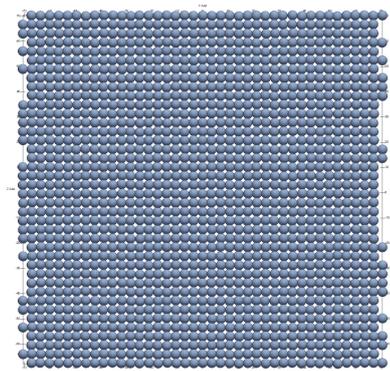
Ce résultat soulève une difficulté réelle. La sensibilité de la tension de surface au paramètre d'énergie croisé indique la nécessité de le connaître avec une bonne précision pour prédire la tension de surface, ou réciproquement de connaître la tension de surface pour en déduire le paramètre d'énergie croisé pour obtenir un bon potentiel interfacial, et étudier plus en avant le comportement du système par exemple pour un système sous contraintes.



(a) Première couche du méthane pour le système  $\{100\}_{\epsilon/10}$



(b) Première couche du méthane pour le système  $\{100\}_{\epsilon}$



(c) Première couche du méthane pour le système  $\{100\}_{2\epsilon}$

FIGURE 6.4 – Représentations de la première couche de méthane pour une configuration d'une simulation du système cuivre-méthane. Les particules sont colorées en fonction de leur nombre de voisin. Les couleurs bleu, cyan, orange, et rouge correspondent respectivement à un nombre de voisins de 3, 4, 5 et 6

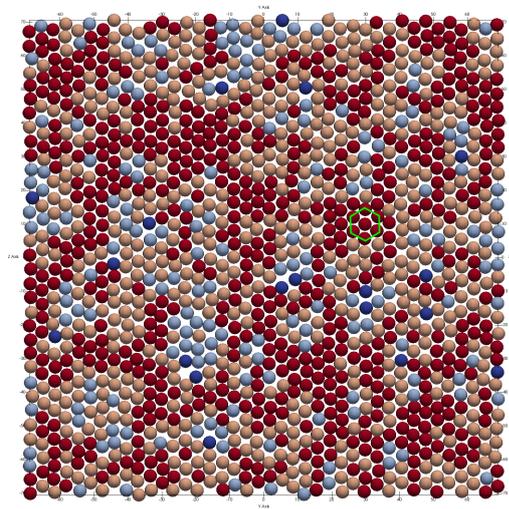


FIGURE 6.5 – Représentation de la deuxième couche de méthane pour une configuration d'une simulation pour le système cuivre-méthane  $\{100\}_{2\epsilon}$ . Le trait vert souligne l'organisation hexagonale des particules de méthane.

## 6.4. CONCLUSION

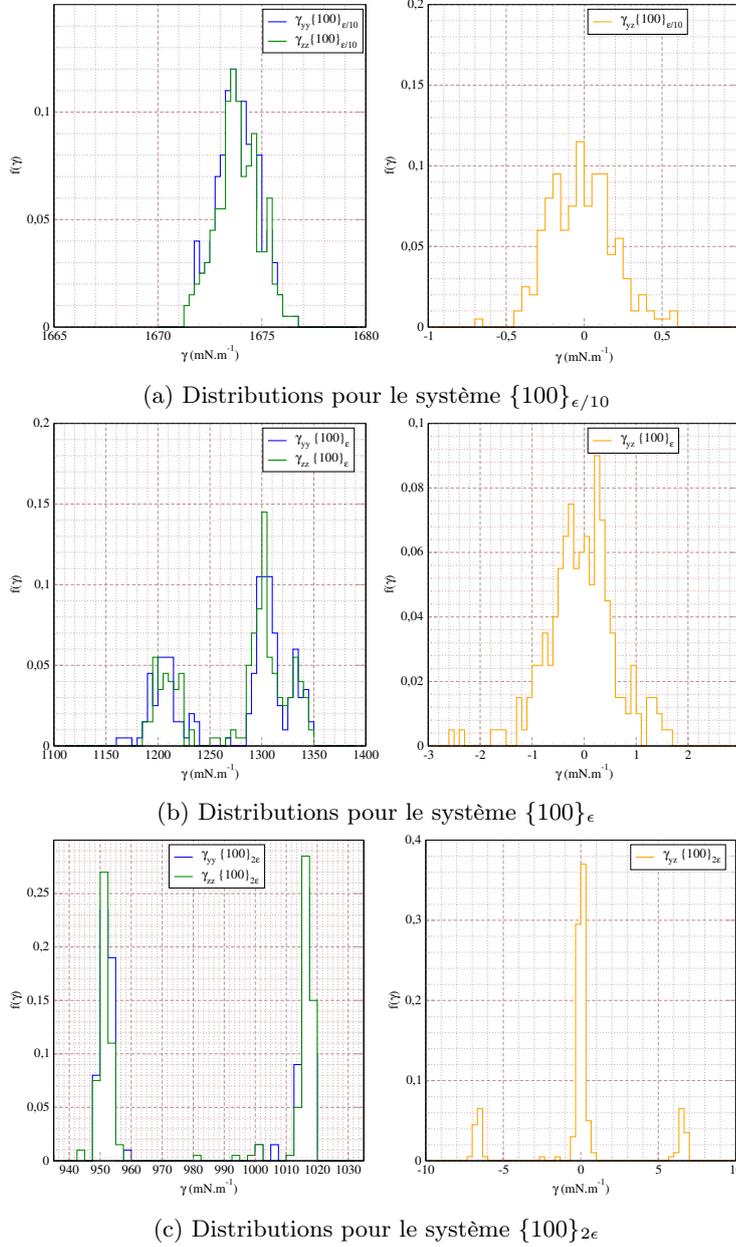


FIGURE 6.6 – Distribution des tensions de surface pour le système cuivre-méthane. Les courbes bleue et verte de la figure de gauche correspondent respectivement aux composantes  $yy$  et  $zz$  de la tension de surface. La courbe orange de la figure de droite correspond à la composante  $yz$  de la tension de surface pour le même système.

CHAPITRE 6. ETUDE DE L'INFLUENCE DU TERME D'INTERACTION  
FLUIDE-SOLIDE

---

# Chapitre 7

## Etude de systèmes applicatifs

### 7.1 Introduction

Le but du présent chapitre est de montrer la faisabilité du calcul de la tension de surface pour des systèmes plus réalistes. Ce chapitre se décompose en deux sous-chapitres qui correspondent à l'étude de deux systèmes différents, chacun présentant un intérêt applicatif.

Le premier correspond au système graphène-eau, et se focalise sur l'influence de l'interaction électrostatique sur le calcul de la tension de surface solide-liquide. Ce système nous permet de faire une comparaison à l'expérience par la détermination de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur un feuillet de graphène. Le deuxième est un système constitué d'un solide énergétique et de polymère sous forme liquide. Ce système constitue un exemple représentatif des systèmes cibles étudiés par le CEA/DAM.

### 7.2 Système graphène-eau

Nous nous intéressons dans cette partie au calcul de la tension de surface pour le système graphène-eau. L'intérêt d'étudier ce système est double.

Le premier point d'intérêt est de comparer les méthodes de prise en compte des interactions électrostatiques sur le calcul de la tension de surface. En effet, les systèmes étudiés jusqu'ici ne faisaient pas intervenir de termes coulombiens. Dans le cas des interfaces fluide-fluide, Míguez et al [68] ont montré pour différents modèles d'eau que la méthode dite Reaction Field permettait de restituer la tension de surface dans le domaine de coexistence avec un coût de calcul réduit par rapport à la méthode d'Ewald. Nous nous proposons donc d'étudier l'influence du choix de la méthode du calcul sur le calcul de la tension de surface solide-liquide.

Le deuxième est la comparaison des résultats numériques à l'expérience par la détermination de l'angle de contact. La valeur de l'angle de contact d'une goutte d'eau sur un feuillet de graphène est sujet à controverse dans la littérature. L'angle de contact  $\theta$  est relié aux tensions de surface solide-liquide  $\gamma_{SL}$ , solide-vapeur  $\gamma_{SV}$  et liquide-vapeur  $\gamma_{LV}$  par la relation d'Young [69] :

$$\gamma_{SL} - \gamma_{SV} + \gamma_{LV} \cos \theta = 0 \quad (7.1)$$

En effet, une étude expérimentale par Wang et al [70] datant de 2009 aboutit à une valeur d'angle de contact de  $127^\circ$  avec une valeur de tension de surface graphène-vapeur de  $46.7 \text{ mN.m}^{-1}$ . La relation (7.1) permet d'obtenir une tension de surface solide-liquide de  $90 \text{ mN.m}^{-1}$ . D'autres travaux expérimentaux par Shin et al [71], et Rafiee et al [72] obtiennent une valeur différente pour l'angle de contact valant  $96^\circ$ . Un autre travail expérimental récent par van Engers et al [73] a mesuré la tension de surface graphène-vapeur d'un feuillet de graphène à  $115 \text{ mN.m}^{-1}$ , une tension de surface solide-liquide graphène-eau de  $83 \text{ mN.m}^{-1}$  et un angle de contact de  $71^\circ$  très différente de la valeur de 2009. Dans ce chapitre nous utilisons la simulation moléculaire pour obtenir une valeur de la tension de surface graphène-eau qui donne des arguments pour l'obtention d'une valeur d'angle de contact.

## 7.2.1 Description du système

### 7.2.1.1 Choix du potentiel

Le système est constitué d'une feuille de graphène entourée par un bain de molécules d'eau. Le feuillet de graphène est parallèle au plan  $(xy)$  et placé en  $z = 0$ . Les atomes de carbone constitutifs du feuillet sont figés pendant l'ensemble de la simulation. Ils ne donnent donc pas de contribution intramoléculaire à l'énergie. Les molécules d'eau sont modélisées par des molécules rigides à quatre centres de force (modèle TIP4P/2005)[74] qui ne possèdent pas de termes d'interaction intramoléculaire. Un schéma de la molécule d'eau est présenté en figure 7.1.

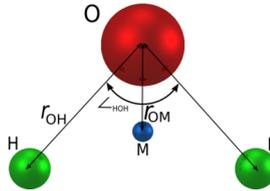


FIGURE 7.1 – Représentation d'une molécule d'eau dans la modélisation TIP4P/2005.  $r_{OH} = 0.9572 \text{ \AA}$ ,  $r_{OM} = 0.1546 \text{ \AA}$ ,  $\widehat{HOH} = 104.52^\circ$ .

Les termes de dispersion-répulsion utilisent le potentiel de Lennard-Jones tronqué :

$$U_{LJ}(r) = \begin{cases} 4\epsilon \left[ \left(\frac{\sigma}{r}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \right] & \text{pour } r \leq r_c, \\ 0 & \text{pour } r > r_c, \end{cases} \quad (7.2)$$

Les paramètres pour le graphène et l'eau sont donnés dans le tableau 7.1. Les termes croisés sont obtenus par application des lois de mélange de Lorentz-Berthelot [59, 60]. Le rayon de coupure  $r_c$  est fixé à  $12 \text{ \AA}$ .

Deux méthodes sont utilisées pour calculer la contribution longue portée du potentiel électrostatique. La première est la méthode d'Ewald [16, 75], qui est exacte, dont l'expression pour une boîte orthorhombique de taille  $L_x, L_y$  et  $L_z$  s'écrit :

## 7.2. SYSTÈME GRAPHÈNE-EAU

	O [74]	H [74]	M [74]	$C_g$ [62]
$\epsilon_{ii}$ (K)	93.2	0	0	43.26
$\sigma_{ii}$ (Å)	3.1589	-	-	3.3997
$q(e)$	0	0.5564	-1.1128	0

TABLEAU 7.1 – Paramètres des potentiels de Lennard-Jones

$$\begin{aligned}
U_{\text{ELEC,EW}} &= \frac{1}{2\epsilon_o V} \sum_{\mathbf{h} \neq 0} Q(h) S(\mathbf{h}) S(-\mathbf{h}) \\
&+ \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} q_{ia} \sum_b \frac{q_{jb}}{r_{iajb}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{iajb}) \\
&- \frac{\alpha}{4\pi^{3/2}\epsilon_o} \sum_i \sum_a q_{ia}^2 \\
&- \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \sum_i \sum_a \sum_{b \neq a} \frac{q_{ia} q_{ib}}{r_{iaib}} \operatorname{erf}(\alpha r_{iaib}) \quad (7.3)
\end{aligned}$$

avec  $r_{iajb}$  la distance entre l'atome  $a$  de la molécule  $i$  et l'atome  $b$  de la molécule  $j$ ,  $\operatorname{erf}$  la fonction erreur et  $\operatorname{erfc}$  la fonction erreur complémentaire.  $\mathbf{h}$  est le vecteur du réseau réciproque défini par  $\mathbf{h} = 2\pi(l/L_x, m/L_y, n/L_z)$  où  $l, m$  et  $n$  prennent les valeurs  $0, \pm 1, \pm 2, \dots \pm \infty$  et  $h = \sqrt{\mathbf{h}^2}$ .  $\alpha$  est choisi de sorte que seules les interactions de paire dans la cellule centrale soit considérées dans l'évaluation du deuxième terme de l'équation 7.3. Les fonctions  $S(\mathbf{h})$  et  $Q(h)$  sont définies par :

$$S(\mathbf{h}) = \sum_i \sum_a q_{ia} \exp(i\mathbf{h} \cdot \mathbf{r}_{ia}) \quad (7.4)$$

$$Q(h) = \frac{1}{h^2} \exp\left(-\frac{h^2}{4\alpha^2}\right) \quad (7.5)$$

Le système étudié étant dépourvu d'interactions intramoléculaires, le dernier terme de l'équation 7.3 s'annule.

La deuxième méthode de calcul des interactions électrostatiques, plus empirique, est la méthode dite Reaction Field proposée par Neumann [76] qui s'exprime comme suit :

$$\begin{aligned}
U_{\text{ELEC,RF}} &= \frac{1}{8\pi\epsilon_o} \sum_i \sum_a \sum_{j \neq i} \sum_{b \neq a} q_{ia} q_{ib} \\
&\times \left[ \frac{1}{r_{iaib}} + \frac{B_0 r_{iaib}^2}{2r_c^3} - \frac{1}{r_c} - \frac{B_0}{2r_c} \right] \quad (7.6)
\end{aligned}$$

avec  $B_0$  défini par

$$B_0 = \frac{2(\epsilon_1 - 1)}{2(2\epsilon_1 + 1)} \quad (7.7)$$

où  $\epsilon_1$  est la constante diélectrique du milieu. Pour l'eau [77], nous prenons  $\epsilon_1 = 78.5$ .

L'énergie configurationnelle totale est donc :

$$U = U_{\text{INTER}} = U_{LJ} + U_{\text{ELEC}} \quad (7.8)$$

### 7.2.1.2 Procédure de simulation

Les simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées à l'aide du logiciel DL\_POLY [78] en utilisant le schéma d'intégration Velocity-Verlet [16]. Les simulations ont été réalisées dans l'ensemble  $Np_NAT$  où la composante normale de la pression  $p_N = p_{zz}$  a été fixée à 1 bar et  $A = L_x L_y$  est l'aire de l'interface. La température a été fixée à 300 K. Nous avons appliqué le thermostat et le barostat de Berendsen [79] avec des temps de relaxation de 0.5 ps pour les deux. Le pas de temps est fixé à 1 fs. Les simulations consistent en une période d'équilibration de 10 ns puis une phase d'acquisition de 10 ns durant laquelle les propriétés thermodynamiques et structurales sont échantillonnées toutes les 1 ps. Les interactions électrostatiques ont un rayon de coupure à 12 Å. Les corrections à longue distance pour les interactions électrostatiques ont été calculées par la méthode de sommation d'Ewald.  $\alpha$  a pour valeur 0.2365 Å<sup>-1</sup>. L'erreur statistique a été évaluée en utilisant la méthode de moyenne par blocs en utilisant 4 blocs.

### 7.2.1.3 Calcul de la tension de surface

Nous utiliserons pour ce système à la fois la voie mécanique et la voie thermodynamique pour déterminer la tension de surface. Pour la voie mécanique, nous utiliserons le formalisme de Kirkwood-Buff comme exprimé dans le paragraphe 2.2.2.1. Le système étant isotrope, le formalisme tensoriel n'est pas nécessaire. La tension de surface est :

$$\gamma^{IK} = \int_{-\frac{L_z}{2}}^{\frac{L_z}{2}} dx [p_N - p_T](x), \quad (7.9)$$

avec :

$$\begin{cases} p_T = \frac{p_{xx} + p_{yy}}{2}, \\ p_N = p_{zz}, \end{cases} \quad (7.10)$$

La répartition en tranches de la pression se fait selon la méthode d'Irving-Kirkwood, conformément à l'équation (3.12) :

$$p_{\alpha\beta}(z) = \frac{1}{A} \left( \sum_{i=1}^N m_i v_i^\alpha v_i^\beta W(z - z_i) - \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N F_{ij}^{\alpha\beta} r_{ij}^\beta \frac{H(\frac{z-z_i}{z_j-z_i})H(\frac{z_j-x}{z_j-z_i})}{|z_j - z_i|} \right) \quad (7.11)$$

où  $(\alpha, \beta) \in \{x, y, z\}^2$ ,  $m_i$  est la masse de la particule  $i$ ,  $v_i^\alpha$  la composante  $(\alpha)$  de la vitesse de la particule  $i$ ,  $N$  le nombre total de particules,  $F_{ij}^\alpha$  la force appliquée sur la particule  $j$  par la particule  $i$  selon la direction  $(\alpha)$ ,  $r_{ij}^\beta = r_j^\beta - r_i^\beta$  avec  $r_i^\beta$  la composante selon la direction  $(\beta)$  de la position de la particule  $i$ ,  $x_i$  la position de la particule  $i$  selon l'axe  $(x)$ ,  $W$  la fonction définie par l'équation (3.11) et  $H$  la fonction de Heaviside. Les tensions de surface calculées par cette méthode seront notées  $\gamma^{IK}$ . Pour la voie thermodynamique, nous utilisons la méthode Test-Area en utilisant l'équation (2.36d). Les tensions de surface calculées par cette méthode seront notées  $\gamma^{TA}$ . Cette dernière équation peut être exprimée de façon locale afin de pouvoir comparer les profils obtenus par les deux voies, en supposant que les tranches soient décorrélatées entre elles [80] :

$$\gamma^{TA}(z) = \frac{\langle \Delta U(z) \rangle_0}{\Delta A} \quad (7.12)$$

avec  $U(z)$  l'énergie associée aux particules de la tranche située en  $z$ .

Ces valeurs locales sont comparables au profil de différence de pression  $P_N(z) - P_T(z)$ . Toutefois la répartition dans les tranches est différente d'une voie à l'autre, aussi la forme du profil peut varier entre ces deux voies. La valeur totale de la tension de surface Test-Area correspond à la moitié de la somme des valeurs locales, le facteur un demi prenant en compte le double comptage de l'énergie des particules :

$$\gamma^{TA} = \frac{1}{2} \sum_z \gamma^{TA}(z) \quad (7.13)$$

## 7.2.2 Résultats

### 7.2.2.1 Structure et orientation

Nous étudions dans un premier temps une simulation pour laquelle les tailles de boîte sont  $L_x = 81.1 \text{ \AA}$ ,  $L_y = 80.8 \text{ \AA}$  et  $\langle L_z \rangle = 101.5 \text{ \AA}$ .

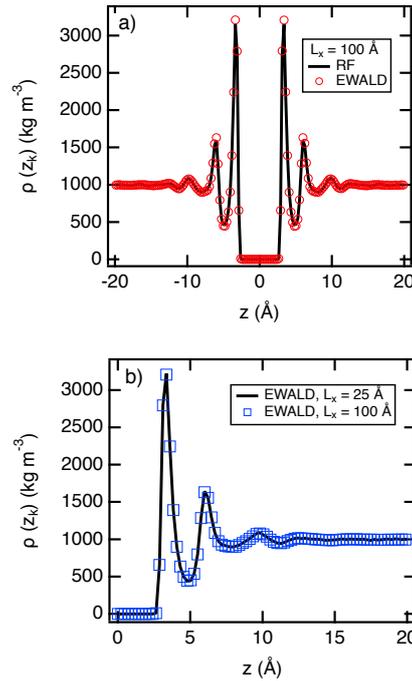


FIGURE 7.2 – a) Profils de densité du centre de masse des molécules d'eau du système graphène-eau. La courbe noire correspond à la méthode Reaction Field et la courbe rouge à la méthode d'Ewald. b) Profils de densité du centre de masse des molécules d'eau du système graphène-eau agrandis sur l'interface de droite. La courbe noire correspond à  $L_x = 25 \text{ \AA}$  et la courbe bleue à  $L_x = 100 \text{ \AA}$ . Les deux courbes correspondent à la méthode d'Ewald.

Les profils de densité du centre de masse des molécules d'eau sont présentés sur la figure 7.2. Premièrement les profils de densité montrent une structure en couches de l'eau au contact du graphène. La première couche est située en  $\pm 3.3$  Å du feuillet de graphène avec une valeur du maximum de  $3000 \text{ kg.m}^{-3}$ . La seconde couche est située en  $\pm 6$  Å du feuillet de graphène avec une valeur du maximum de  $1600 \text{ kg.m}^{-3}$ . Après une faible oscillation positionnée en  $\pm 10$  Å, le profil prend une valeur constante à partir de  $\pm 15$  Å, valant  $999 \text{ kg.m}^{-3}$ , ce qui correspond à la densité de l'eau aux conditions ambiantes de température et de pression. La largeur de l'interface est donc approximativement de 30 Å. Cette structuration a été précédemment observée numériquement [81-84] et expérimentalement [85-87]. La superposition des courbes sur la figure 7.2 a) indique que les deux méthodes de calcul des interactions électrostatiques donnent la même structuration du liquide.

Nous nous concentrons ensuite sur le profil du nombre de liaisons hydrogène par molécule présenté dans la figure 7.3. Le critère utilisé pour déterminer le nombre de liaisons hydrogène  $n_{\text{HB}}$  provient de la référence [88]. Une liaison hydrogène est comptée si la distance entre les atomes d'oxygène  $O..O$  des deux molécules d'eau est inférieure à 3.5 Å et si l'angle  $H - O..O$  est inférieur à  $30^\circ$ . Les profils de la figure 7.3 ont été établis avec une largeur de tranche de 1 Å. Loin de l'interface, le profil tend vers une valeur constante de 3.9 qui correspond à la valeur attendue en phase bulk qui vaut 4. Proche de l'interface, la valeur de  $n_{\text{HB}}$  vaut 6.1 pour la première couche et 4.5 pour la deuxième couche. Bien que le nombre de liaisons dépende de la largeur de la tranche utilisée, son augmentation par rapport à la valeur bulk est cohérente avec la densification du liquide entraînant une intensification du réseau des liaisons hydrogènes [89]. Pour de tels systèmes confinés, la validité du critère peut être remise en cause. La superposition des courbes correspondant aux deux méthodes de calcul des interactions électrostatiques montre une fois de plus que la structuration du liquide au niveau de l'interface ne dépend pas de la méthode utilisée.

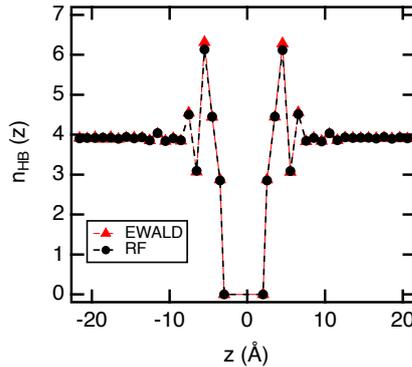


FIGURE 7.3 – Profils du nombre de liaisons hydrogène  $n_{\text{HB}}$  moyen par molécule pour le système graphène-eau dans le voisinage du feuillet de graphène. Les courbes noire et rouge correspondent respectivement aux simulations utilisant les méthodes d'Ewald et Reaction Field.

Afin de compléter l'étude de la structuration de l'eau, nous nous intéressons à la distribution de l'angle entre le moment dipolaire de la molécule d'eau

## 7.2. SYSTÈME GRAPHÈNE-EAU

et la normale au feuillet de graphène, dont un schéma est présenté sur la figure 7.4 a). Les figures 7.4 b) et 7.4 c) présentent la distribution de cet angle en fonction de la position de la tranche pour les méthodes d'Ewald et Reaction Field, respectivement. Pour des distances au graphène supérieures à  $6\text{\AA}$ , nous constatons une distribution plutôt plate, qui correspond à la répartition aléatoire homogène des moments dipolaires dans la phase bulk. Près de l'interface, les distributions sont affectées par la présence du graphène, en particulier dans la première couche dans laquelle nous observons un maximum pour un angle  $\theta = 90^\circ$ . Plus on s'éloigne du graphène, plus la quantité d'angles accessibles augmente. La comparaison entre les figures 7.4a) et 7.4b) ne permet pas une fois de plus de détecter de différences entre les méthodes d'Ewald et Reaction Field.

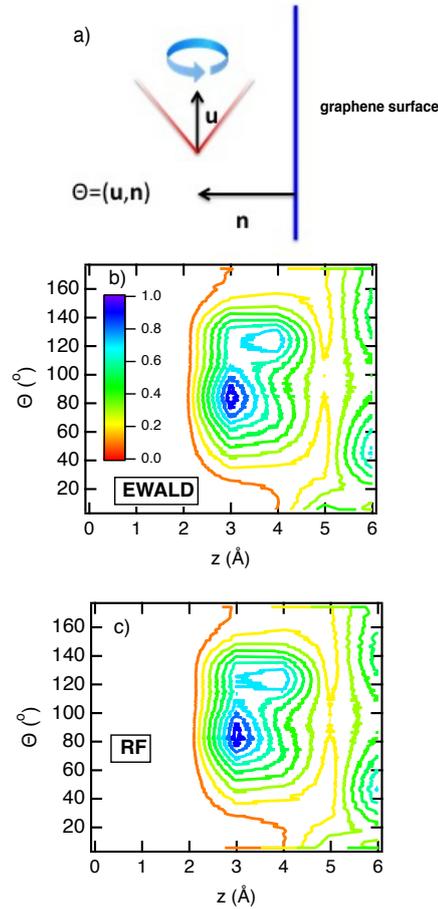


FIGURE 7.4 – a) Schéma présentant la détermination de l'angle  $\theta$  du moment dipolaire de l'eau avec la normale au feuillet de graphène dans le système graphène-eau. b) et c) présentent les distributions des angles en fonction de la position de la tranche considérée pour les méthodes d'Ewald et Reaction Field, respectivement

### 7.2.2.2 Tension de surface et effets de taille

Nous nous concentrons dans ce paragraphe sur le calcul de la tension de surface. Nous utilisons pour cela les versions locales des voies mécanique et thermodynamique, respectivement présentées dans les figures 7.5 a) et 7.5 b). Les profils en lignes continues sont respectivement assimilables à la différence de pression  $P_N - P_T$  et à la tension de surface thermodynamique locale pour les figures a) et b), leurs valeurs se lisant sur l'axe de gauche. Les profils en lignes pointillées correspondent à leurs intégrales respectives, dont les valeurs asymptotiques peuvent être comparées. Concernant la figure 7.5 a) montrant la voie mécanique, nous observons que le profil de  $P_N - P_T$  est symétrique par rapport à la position du graphène. De plus, ce profil est nul dans la phase bulk de l'eau. Nous notons la présence de pics qui correspondent à ceux de densité observés dans la figure 7.2. L'intégrale du profil dont les valeurs se lisent sur l'axe de droite montre un profil plat dans la phase bulk de l'eau, qui permet de déterminer proprement la tension de surface du système. Nous obtenons les valeurs  $\gamma^{IK} = 99.8 \pm 8.5 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma^{IK} = 94.9 \pm 0.9 \text{ mN.m}^{-1}$  en utilisant respectivement les méthodes d'Ewald et Reaction Field. Ces valeurs sont relativement proches, le profil pour la méthode Reaction Field montrant des oscillations légèrement plus marquées que pour la méthode d'Ewald avec la méthode IK. Sur la figure 7.5 b), le profil de tension de surface locale présente des pics de signes et d'intensités différentes. On observe des variations pour le profil Reaction Field avec la méthode Test-Area situées en  $\pm 20 \text{ \AA}$  qui ne semblent pas physiques, car non-associées à des variations de densité. De plus, le plateau central de la figure précédente est ici remplacé par un pic localisé sur le feuillet de graphène. Ces différences proviennent de la différence de répartition des termes dans les tranches pour les voies mécaniques et thermodynamiques. Les valeurs de tension de surface obtenues pour la voie thermodynamique sont  $\gamma^{TA} = 98.3 \pm 1.8 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma^{TA} = 93.6 \pm 1.6 \text{ mN.m}^{-1}$  respectivement pour les méthodes d'Ewald et Reaction Field. Ces valeurs sont en accord à 1% près avec celles obtenues par la voie mécanique, ce qui est cohérent puisque la valeur de tension de surface du système n'est pas censée dépendre de la voie utilisée ni de la méthode de répartition dans les tranches.

Nous avons procédé à des simulations en utilisant différentes valeurs de l'aire de la surface afin d'étudier les effets de taille transverse du système sur le calcul de la tension de surface. Les valeurs utilisées pour les tailles de la boîte, le nombre de molécules d'eau et les tensions de surface obtenues sont présentées dans le tableau 7.2.

La figure 7.6 présente l'évolution de la tension de surface  $\langle \gamma \rangle$  en fonction de la taille  $L_x$  du système. Avec la méthode d'Ewald, la tension de surface présente une amplitude de variation de  $7 \text{ mN.m}^{-1}$  sur une plage de taille  $L_x$  de 16 à  $100 \text{ \AA}$ , soit une amplitude relative de 7%. Avec la méthode Reaction Field, la tension de surface oscille beaucoup pour des petites valeurs de  $L_x$ , notamment pour la plus petite taille valant 50% de celle de la plus grande taille. Pour une taille supérieure à  $51.6 \text{ \AA}$ , les valeurs de tension de surface sont identiques à 3% près. Le calcul de la tension de surface semble converger pour une taille bien inférieure à ce qui avait pu être observé pour le système graphène-méthane ( $272 \text{ \AA} \times 274 \text{ \AA}$ ) dans le chapitre 4. La comparaison entre les valeurs obtenues par les méthodes Reaction Field et Ewald montrent un écart maximum de  $10 \text{ mN.m}^{-1}$  pour des valeurs de  $L_x$  supérieures à  $51.6 \text{ \AA}$ . Pour la plus grande taille commune

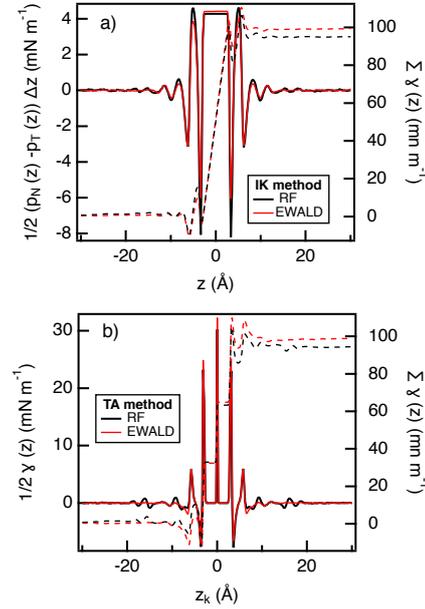


FIGURE 7.5 – a) Profils obtenus en utilisant la voie thermodynamique (TA). La ligne continue présente le profil de  $P_N - P_T$  et la ligne en pointillé son intégrale correspondant au profil de tension de surface pour le système graphène-eau. b) Profils obtenus en utilisant la voie mécanique (IK). La ligne continue présente les valeurs locales de tension de surface, comparable au profil de  $P_N - P_T$  de la figure a), et la ligne en pointillés sa somme cumulée, comparable à l'intégrale de la figure a), pour le système graphène-eau. Les courbes noire et rouge correspondent respectivement à l'utilisation des méthodes Reaction Field et Ewald.

( $101 \text{ \AA} \times 102 \text{ \AA}$ ), l'écart se réduit à  $5 \text{ mN.m}^{-1}$  alors que le temps de calcul pour Reaction Field est deux fois moindre que pour la méthode d'Ewald. Pour la plus grande taille, la valeur de la tension de surface avec la méthode Reaction Field  $\langle \gamma \rangle = 93.8 \text{ mN.m}^{-1}$  est en bon accord avec les valeurs expérimentales [73, 90] variant entre 80 et  $90 \text{ mN.m}^{-1}$ .

En considérant la valeur expérimentale provenant de la référence [73] pour la tension de surface graphène-vapeur de  $115 \text{ mN.m}^{-1}$  et la valeur issue de la référence [91] pour la tension de surface liquide-vapeur de l'eau de  $71.5 \text{ mN.m}^{-1}$ , la relation d'Young (7.1) permet d'obtenir un angle de contact variant de  $60$  à  $70^\circ$  en bon accord avec sa récente mesure expérimentale [73].

### 7.2.3 Conclusion

Nous avons calculé la tension de surface et mis en évidence la structuration de l'eau au contact d'un feuillet de graphène en utilisant deux méthodes de calcul des interactions électrostatiques, les méthodes Reaction Field et d'Ewald. Nous avons montré que la structuration de la phase liquide est indépendante de la méthode utilisée.

$L_x$ (Å)	$L_y$ (Å)	$\langle L_z \rangle$ (Å)	$A$ (Å <sup>2</sup> )	$N_{\text{water}}$	$\gamma^{\text{TA}}$ (mN m <sup>-1</sup> )	$\gamma^{\text{IK}}$ (mN m <sup>-1</sup> )	$\langle \gamma \rangle$ (mN m <sup>-1</sup> )
Méthode d'Ewald							
15.9	15.6	100.4	248	800	99.1 <sub>90</sub>	99.0 <sub>80</sub>	99.0 <sub>85</sub>
27.0	25.5	46.7	689	1000	94.7 <sub>50</sub>	96.8 <sub>40</sub>	95.8 <sub>45</sub>
36.8	38.3	88.3	1410	4000	102.5 <sub>30</sub>	102.4 <sub>22</sub>	102.4 <sub>26</sub>
51.6	51.1	98.1	2632	8300	96.0 <sub>33</sub>	102.4 <sub>21</sub>	99.2 <sub>27</sub>
81.1	80.8	101.5	6553	21400	103.1 <sub>18</sub>	101.6 <sub>19</sub>	102.3 <sub>19</sub>
100.7	102.1	77.6	10281	25400	98.3 <sub>18</sub>	99.8 <sub>14</sub>	99.1 <sub>16</sub>
Méthode Reaction Field							
15.9	15.6	99.0	248	800	51.4 <sub>72</sub>	53.1 <sub>90</sub>	52.2 <sub>80</sub>
20.9	19.9	91.3	416	1200	100.3 <sub>100</sub>	97.8 <sub>51</sub>	99.1 <sub>75</sub>
27.0	25.5	46.7	689	1000	89.5 <sub>16</sub>	88.9 <sub>15</sub>	89.2 <sub>15</sub>
36.8	38.3	88.9	1410	4000	94.4 <sub>13</sub>	95.6 <sub>13</sub>	95.0 <sub>13</sub>
51.6	51.1	93.4	2632	8300	97.4 <sub>11</sub>	98.7 <sub>17</sub>	98.1 <sub>14</sub>
70.0	71.0	51.8	4970	8000	93.0 <sub>18</sub>	94.2 <sub>20</sub>	93.6 <sub>19</sub>
81.1	80.8	101.7	6553	21400	95.0 <sub>14</sub>	96.3 <sub>13</sub>	95.7 <sub>13</sub>
89.7	92.2	61.6	8270	16000	93.8 <sub>18</sub>	94.9 <sub>18</sub>	94.3 <sub>18</sub>
100.7	102.1	77.6	10281	25400	93.6 <sub>16</sub>	94.9 <sub>9</sub>	94.2 <sub>12</sub>
151.0	151.7	42.2	22970	30000	94.5 <sub>19</sub>	93.2 <sub>22</sub>	93.8 <sub>21</sub>

TABLEAU 7.2 – Résumé des paramètres des différentes simulations et des valeurs de tension de surface obtenues pour le système graphène-eau.  $L_x$  et  $L_y$  sont les tailles respectives selon les direction  $x$  et  $y$ .  $\langle L_z \rangle$  est la taille du système selon  $z$  moyennée sur la trajectoire.  $A = L_x L_y$  est l'aire de l'interface.  $N_{\text{eau}}$  est le nombre de molécules d'eau.  $\gamma^{\text{TA}}$  et  $\gamma^{\text{IK}}$  sont les tensions de surface calculées via les voies thermodynamique et mécanique, respectivement.  $\langle \gamma \rangle = \frac{1}{2}(\gamma^{\text{IK}} + \gamma^{\text{TA}})$  est la moyenne arithmétique des deux voies. Les valeurs en indice donnent l'incertitude sur la tension de surface, par exemple, 102.3<sub>22</sub> signifie  $102.3 \pm 2.2$ .

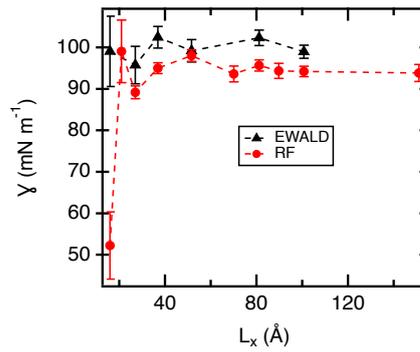


FIGURE 7.6 – Évolution de la tension de surface  $\langle \gamma \rangle$  en fonction de la taille  $L_x$  du système graphène-eau. Les courbes noire et rouge correspondent respectivement aux simulations effectuées avec la méthode Reaction Field et Ewald

### 7.3. SYSTÈME TATB-POLYMÈRE

Nous avons calculé la tension de surface pour ces deux méthodes en comparant les voies thermodynamique et mécanique, et en faisant varier l'aire de la surface. Les deux voies donnent des valeurs similaires de tension de surface, et à partir d'une taille transverse supérieure à approximativement 50 Å, la tension de surface varie faiblement, de l'ordre de 3%, et est en bon accord avec les valeurs expérimentales.

## 7.3 Système TATB-Polymère

Nous nous intéressons au cas d'un système composé d'une part d'un matériau solide énergétique, le 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène, plus communément appelé TATB, et d'autre part d'un matériau polymère, le cis-1,4-polybutadiène. Le polymère est sous forme liquide dans les conditions de simulation choisies, sa température de transition vitreuse [92] étant de 173 K et sa viscosité valant [93]  $10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ . Les représentations de ces molécules sont présentées dans la figure 7.7.

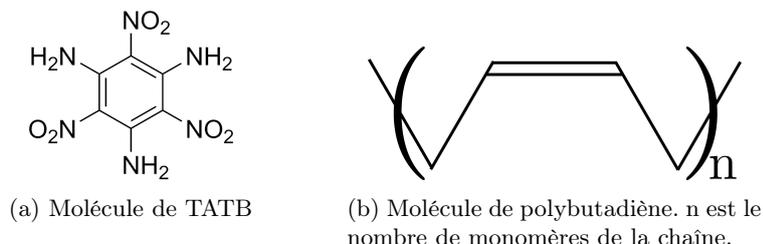


FIGURE 7.7 – Représentation des molécules constitutives du système

Le TATB est synthétisé sous forme de poudre. Il est mélangé avec le fondu de polymère afin de former un explosif plastique peu sensible entre autres aux chocs et à la température, le rendant facile et sûr d'usinage. Constituant un système représentatif de compositions explosifs étudiées au CEA/DAM, nous l'étudions dans la suite du chapitre.

#### 7.3.1 Système modèle

Le système est constitué d'une part d'une tranche de TATB pour la phase solide et d'autre part de polybutadiène. La forme de la boîte est choisie pour être adaptée à la maille élémentaire du TATB. Les longueurs de maille sont  $a = 9.023 \text{ Å}$ ,  $b = 9.04 \text{ Å}$  et  $c = 6.64 \text{ Å}$ . Les angles de maille sont  $\alpha = 106.6^\circ$ ,  $\beta = 75.1^\circ$  et  $\gamma = 120.3^\circ$ . L'angle  $\beta$  a été modifié par rapport à sa valeur expérimentale qui vaut  $91.8^\circ$  [94] de sorte que le système est sous cisaillement. L'interface entre le TATB et le polymère est parallèle à un feuillet de TATB et se situe dans le plan  $(xy)$ . Le système est positionné de sorte que le centre de masse du TATB est en  $z = 0$ . Au total le système au départ contient 18304 molécules de TATB et 91520 monomères. Le nombre total d'atomes est d'environ 1.35 million. Une fois polymérisé, le système contient 5720 chaînes de 16 monomères en moyenne. Dans les directions de la maille de TATB, les dimensions du système sont 199 Å, 235 Å pour les composantes transverses et 372 Å, pour la composante longitudinale, dont 106 Å de TATB et 266 Å de polymère.

Nous utilisons 9 configurations initiales obtenues à partir de 9 polymérisations utilisant la technique de polymérisation appelée polymérisation *in situ*, développée par Lemarchand et al [95]. Les simulations sont effectuées dans l'ensemble NVT avec un thermostat de Langevin avec un coefficient de friction valant  $10^{12} \text{ s}^{-1}$ . La température de simulation est fixée à 413 K, température pour laquelle de nombreux résultats expérimentaux [96] et numériques [93, 97] existent sur le polybutadiène à l'équilibre et sous choc [98]. Le pas de temps est fixé à 0.1 fs. La masse volumique du polymère est de  $807 \text{ kg.m}^{-3}$  et correspond à la pression atmosphérique à la température considérée pour le système simulé. Une nouvelle étape d'équilibration est effectuée pendant 50 ps, suivie de la phase d'acquisition pendant 100 ps. L'échantillonnage est effectué avec une période de 100 fs, les grandeurs thermodynamiques sont donc moyennées sur un ensemble de 1000 configurations. Une représentation de l'état final du système est donnée dans la figure 7.8.

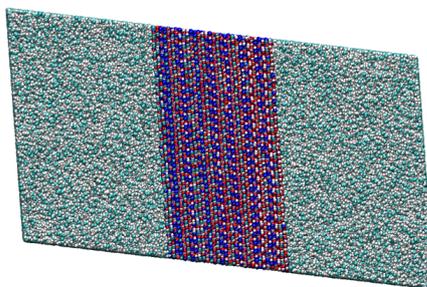


FIGURE 7.8 – Représentation d'une configuration finale du système TATB-polybutadiène.

Le potentiel utilisé pour décrire les interactions entre molécules de TATB est celui développé par Bedrov et al [99] et Kroonblawd et al [100]. Les paramètres sont présentés dans le tableau 7.3. Pour le polymère, les interactions utilisent le potentiel OPLS-AA [101] modifié par Fröhlich et al [98]. Les paramètres pour l'ensemble des interactions du polymère sont donnés dans le tableau 7.4. Les paramètres pour les interactions de dispersion-répulsion croisés sont déterminés par une loi de mélange géométrique.

### 7.3.2 Calcul de la tension de surface

Nous utilisons dans ce chapitre le formalisme général du calcul de la tension de surface anisotrope avec cisaillement présenté dans le paragraphe 3.1. Du fait des conditions aux limites périodiques, la pression bulk dans la phase liquide polymère est évaluée entre  $-156 \text{ \AA}$  et  $-106 \text{ \AA}$  d'une part et entre  $-106 \text{ \AA}$  et  $+156 \text{ \AA}$  d'autre part. La pression bulk dans le solide TATB est évalué entre  $-26 \text{ \AA}$  et  $+26 \text{ \AA}$ . Les interfaces sont localisées en  $\pm 52.5 \text{ \AA}$ .

### 7.3.3 Résultats

La figure 7.9 représente le profil de densité pour le TATB et le polymère. Nous observons la structure en feuillets du TATB localisé entre  $-52.5 \text{ \AA}$  et  $+52.5 \text{ \AA}$ .

### 7.3. SYSTÈME TATB-POLYMÈRE

dispersion répulsion $V_{\text{exp6}}(r) = A \exp -r/B - C/r^6$	A (kcal/mol)	1/B (Å <sup>-1</sup> )	C (kcal.Å <sup>6</sup> /mol)
C(NO <sub>2</sub> )	107023.9	3.6405	554.01
C(NH <sub>2</sub> )	107023.9	3.6405	554.01
N(O <sub>2</sub> )	13783.9	3.3333	423.36
N(H <sub>2</sub> )	39091.8	3.3158	833.48
O	15923.10	3.6446	239.07
H	7584.2	5.2846	8.23
Coulomb $V_C(r) = e^2/(4\pi\epsilon_0)Q_iQ_j/r$			Q (e)
C(NO <sub>2</sub> )			+0.3407
C(NH <sub>2</sub> )			-0.2430
N(O <sub>2</sub> )			+0.6798
N(H <sub>2</sub> )			-0.6930
O			-0.5102
H			+0.4680
liaison $V_b(r) = k/2(r - r_0)^2$		r <sub>0</sub> (Å)	k (kcal/(mol.Å <sup>2</sup> ))
C(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )		1.440	500
C(NO <sub>2</sub> )–N(O <sub>2</sub> )		1.427	300
C(NH <sub>2</sub> )–N(H <sub>2</sub> )		1.322	672
N(O <sub>2</sub> )–O		1.230	878
N(H <sub>2</sub> )–H		1.010	850
pliage $V_\theta(\theta) = k_\theta/2(\theta - \theta_0)^2$		θ <sub>0</sub> (°)	k <sub>θ</sub> (kcal/(mol.rad <sup>2</sup> ))
C(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )		118.4	64
C(NH <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )		121.6	64
C(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )–N(H <sub>2</sub> )		121.7	60
C(NH <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )–N(O <sub>2</sub> )		119.2	60
C(NO <sub>2</sub> )–N(O <sub>2</sub> )–O		116.8	140
C(NH <sub>2</sub> )–N(H <sub>2</sub> )–H		112.0	64
O–N(O <sub>2</sub> )–O		117.3	95
H–N(H <sub>2</sub> )–H		119.0	64
torsion $V_\phi(\phi) = 1/2k_2(1 - \cos 2\phi)$			k <sub>2</sub> (kcal/mol)
C(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )			5.35
C(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )–N(O <sub>2</sub> )			20.0
C(NH <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )–N(H <sub>2</sub> )			20.0
N(O <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )–N(H <sub>2</sub> )			20.0
H–N(H <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )			8.88
O–N(O <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )			1.60
impropre $V_\chi(\chi) = 1/2k_i\chi^2$			k <sub>i</sub> (kcal/mol)
C*(NO <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )–N(O <sub>2</sub> )			36.5
C*(NH <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )–N(H <sub>2</sub> )			36.5
N*(O <sub>2</sub> )–C(NO <sub>2</sub> )–O–O			89.3
N*(H <sub>2</sub> )–C(NH <sub>2</sub> )–H–H			2.1

TABLEAU 7.3 – Paramètres du champ de force pour le TATB [99, 100]. Le symbole \* indique l'atome central dans les termes de torsion impropre.

CHAPITRE 7. ETUDE DE SYSTÈMES APPLICATIFS

Lennard-Jones $V_{LJ}(r) = 4\epsilon((\sigma/r)^{12} - (\sigma/r)^6)$		$\epsilon$ (kcal/mol)	$\sigma$ (Å)	
	CT	0.066	3.500	
	HT	0.030	2.500	
	CM	0.076	3.550	
	HM	0.030	2.420	
Coulomb $V_C(r) = e^2 Q_i Q_j / (4\pi\epsilon_0 r)$			$Q$ (e)	
	CT		-0.120	
	HT		+0.060	
	CM		-0.115	
	HM		+0.115	
liaison $V_b(r) = k(r - r_0)^2$		$r_0$ (Å)	$k$ (kcal/(mol.Å <sup>2</sup> ))	
	CT-CT	1.529	268.0	
	CT-HT	1.090	340.0	
	CT-CM	1.510	317.0	
	CM-HM	1.080	340.0	
	CM-CM	1.340	549.0	
pliage $V_\theta(\theta) = k_\theta(\theta - \theta_0)^2$		$\theta_0$ (°)	$k_\theta$ (kcal/(mol.rad <sup>2</sup> ))	
	HT-CT-HT	107.8	33.0	
	CT-CT-HT	110.7	37.5	
	HT-CT-CM	109.5	35.0	
	CT-CM-HM	117.0	35.0	
	CT-CM-CM	124.0	70.0	
	HM-CM-CM	120.0	35.0	
	CT-CT-CM	111.1	63.0	
torsion $V_\phi(\phi) = (1/2)(k_1(1 + \cos \phi) + k_2(1 - \cos 2\phi) + k_3(1 + \cos 3\phi))$		$k_1$	$k_2$	$k_3$ (kcal/mol)
	HT-CT-CT-HT	0.000	0.000	0.300
	HT-CT-CT-CM	0.000	0.000	0.366
	CT-CT-CM-HM	0.000	0.000	0.000
	HT-CT-CM-HM	0.000	0.000	0.318
	CM-CM-CT-CT	0.346	0.405	-0.940
	CT-CM-CM-CT	0.000	14.00	0.000
	HM-CM-CM-HM	0.000	14.00	0.000
	CT-CM-CM-HM	0.000	14.00	0.000
	CM-CT-CT-CM	1.300	-0.050	0.200

TABLEAU 7.4 – Paramètres du champ de force OPLS-AA [101]

### 7.3. SYSTÈME TATB-POLYMÈRE

Å. Les maxima des pics dans la phase bulk sont constants. En revanche, les pics correspondant aux trois couches les plus externes du TATB diminuent lorsqu'on s'approche de l'interface du fait de la relaxation de surface. Pour le polymère, on constate une structuration classique en couches près de l'interface. Cette structuration est plus faible que pour les autres exemples présentés dans les chapitres précédents pour le fluide de méthane. Le maximum de la première couche n'est supérieur que de 70% par rapport à la valeur bulk. De plus, nous observons que le minimum entre la première et la deuxième couche n'est pas nul. Les différentes couches ne sont donc pas isolées entre elles. On observe un très léger recouvrement entre les profils de densité du TATB et du polymère au niveau de l'interface, s'expliquant par les petits écarts des feuillets de TATB autour de leurs positions d'équilibre ainsi que par les déplacements des molécules de polybutadiène.

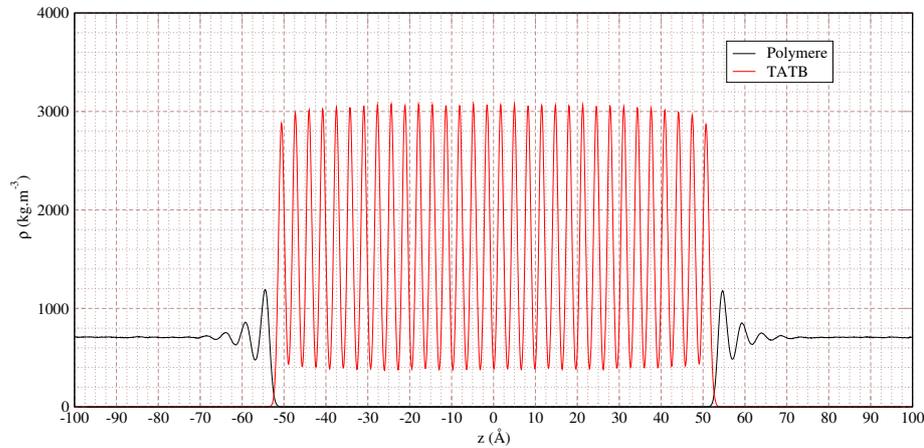


FIGURE 7.9 – Profils de densité du système TATB-polymère. Les courbes rouge et noire correspondent respectivement au TATB et au polymère pour une des 9 simulations.

La figure 7.10 présente le profil de pression du système pour les composantes  $xx$ ,  $yy$  et  $xy$ . Pour la partie TATB, on observe des oscillations pour les trois composantes qui correspondent à la position des feuillets. En revanche l'intensité des oscillations est irrégulière. En effet, nous supposons que le cisaillement a pour effet de créer dans le système une structure en bandes dans le bulk TATB. Ces bandes possèdent des valeurs de pression moyenne différentes entre elles, ce qui rend particulièrement difficile l'évaluation de la valeur bulk de la pression pour le TATB. Pour la partie polymère en revanche, on observe un plateau bien défini dans la phase bulk, au delà de  $\pm 70$  Å pour les trois composantes.

Afin de déterminer l'origine de ces bandes, nous regardons une représentation du système en comparant l'état initial (figure 7.11a) et l'état final (figure 7.11b). Nous observons l'apparition de défauts cristallins entre les feuillets de TATB, représentés par les traits rouges sur la figure 7.11b. Ces défauts se mettent en place lors de la phase d'équilibration qui suit le dégel des atomes du TATB et sont à l'origine de la structuration en bandes visibles dans les profils de pression et de différence de pression. Nous n'avons pu mener à bien des analyses approfondies sur ces défauts qui pourraient être liés à l'intensité du cisaillement

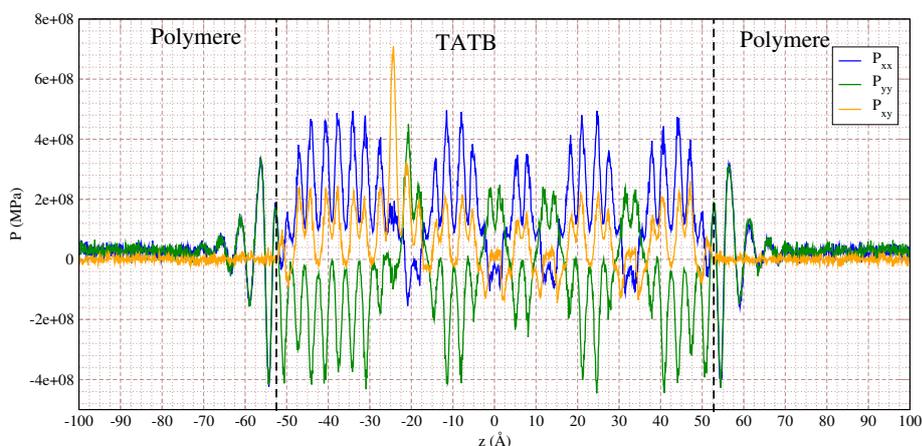


FIGURE 7.10 – Profils de pression du système TATB-polymère. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement aux composantes  $xx$ ,  $yy$  et  $xy$ .

appliqué par manque de temps, ces travaux ayant été effectués en toute fin de thèse. Une solution consisterait à choisir une épaisseur de TATB bien plus importante, de sorte que la valeur bulk soit évaluée sur une échelle qui permettent d'échantillonner correctement un bulk de TATB comportant un grand nombre de défauts. Par conséquent, les valeurs de tension de surface correspondent plus à des ordres de grandeur de résultat plutôt qu'une mesure quantitative. Il faut noter que ces effets seraient probablement beaucoup plus modérés en l'absence de cisaillement et qu'une étude plus systématique TATB-polymère est envisagée dans le prolongement de la thèse.

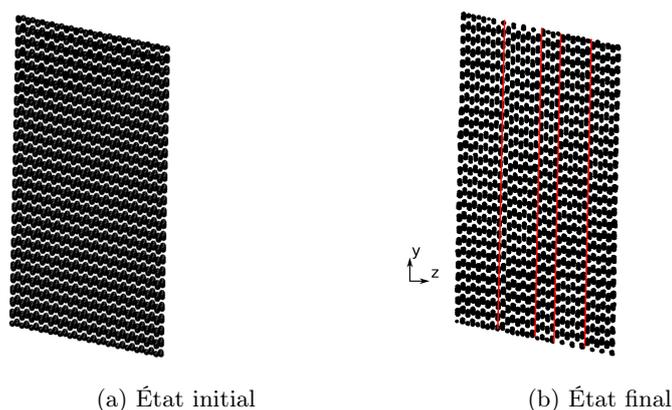


FIGURE 7.11 – Représentations du système dans le plan orthogonal au feuillet du TATB du système TATB-polymère. Seuls les atomes de carbone du TATB sont représentés, en noir. Les traits rouges soulignent certains des défauts entre feuillets.

Pour le profil de différence de pression présenté sur la figure 7.12, on retrouve

### 7.3. SYSTÈME TATB-POLYMÈRE

bien pour le polymère dans le bulk un profil nul pour les trois composantes. Pour les composantes  $xx$  et  $yy$ , les variations dans la zone interfaciale sont comparables et correspondent aux variations de densité. La partie bulk TATB présente une valeur moyenne nulle, conséquence de la définition de la référence de la pression bulk dans cette région. Dans la région du TATB proche de l'interface, le profil de différence de pression est en moyenne négatif pour la composante  $xx$  et positif pour la composante  $yy$ .

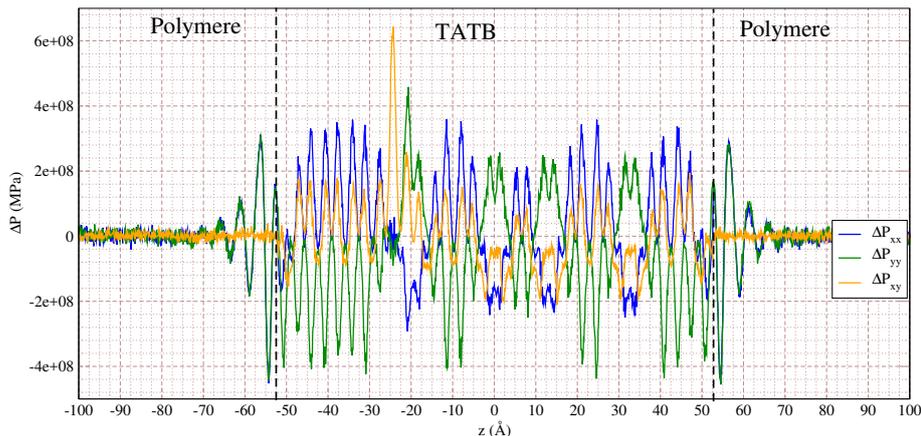


FIGURE 7.12 – Profils de différence de pression du système TATB-polymère. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement aux composantes  $xx$ ,  $yy$  et  $xy$ .

La figure 7.13 représente le profil de tension de surface pour les trois composantes  $xx$ ,  $yy$  et  $xy$ . Pour la partie polymère, on observe bien un plateau pour les parties bulk situées au delà de  $\pm 70$  Å. Près de l'interface, les oscillations des composantes  $xx$  et  $yy$  sont identiques entre elles conformément à l'analyse du profil de différence de pression. Pour la partie bulk du TATB, nous observons que la présence et l'importance des oscillations ne permettent pas de définir une zone de séparation des deux interfaces et donc de calculer séparément leurs tensions de surface. La valeur de la tension de surface sera calculée comme la moitié de la valeur asymptotique et correspond à la valeur moyenne des deux interfaces. On obtient donc  $\gamma_{xx} = -166 \text{ mN.m}^{-1}$ ,  $\gamma_{yy} = 315 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $\gamma_{xy} = -22.5 \text{ mN.m}^{-1}$ .

Les résultats pour l'ensemble des simulations sont donnés dans la figure 7.14. Pour la composante  $xx$ , nous obtenons une valeur moyenne de  $-54 \pm 88 \text{ mN.m}^{-1}$ . Cette valeur négative peut s'interpréter comme un système instable dans cette direction, qui chercherait à augmenter son interface et donc à s'éloigner de l'interface plane forcée par la géométrie de la boîte de simulation. Le système étant stériquement bloqué par la faible taille et les conditions aux limites périodiques, le système demeure dans la même géométrie. La valeur de la tension de surface moyenne pour les composantes  $yy$  et  $xy$  sont respectivement  $228 \pm 94 \text{ mN.m}^{-1}$  et  $136 \pm 69 \text{ mN.m}^{-1}$ . L'importante dispersion des valeurs montrent toutefois que nous obtenons bien un ordre de grandeur et non une mesure quantitative. On peut noter aussi une apparente corrélation entre les composantes  $xx$  et  $yy$ , leur valeurs étant symétriques, corrélation toutefois sujette à caution du fait

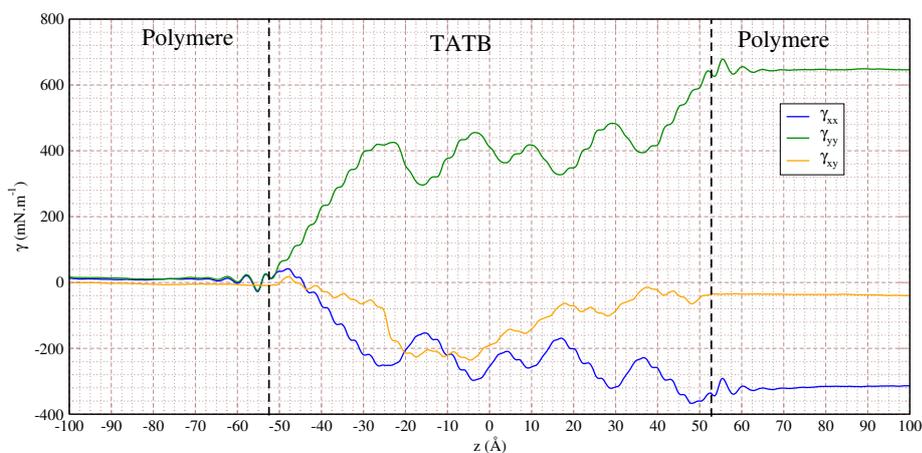


FIGURE 7.13 – Profils de tension de surface du système TATB-polymère. Les courbes bleue, verte et orange correspondent respectivement aux composantes  $xx$ ,  $yy$  et  $xy$ .

du peu de fiabilité du calcul de la pression bulk dans le solide. Cette corrélation constitue un point d'analyse à approfondir. Ces valeurs correspondent à ce qu'on pourrait attendre d'un système organique dominé par les interactions de van der Waals, électrostatiques et les liaisons hydrogène.

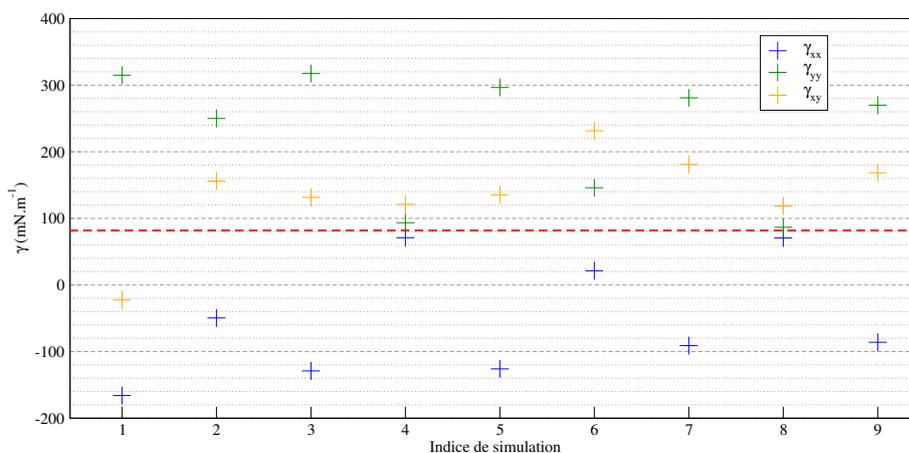


FIGURE 7.14 – Résumé des résultats de tension de surface en fonction de l'indice de la simulation du système TATB-polymère. Les croix bleue, verte et orange correspondent respectivement aux composantes  $xx$ ,  $yy$  et  $xy$ . Le trait en pointillés rouge correspond à l'apparent axe de symétrie entre les composantes  $xx$  et  $yy$ .

### 7.3.4 Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre le système TATB polybutadiène. L'analyse des profils de pression a montré l'existence d'une structure de bandes du

### 7.3. SYSTÈME TATB-POLYMÈRE

---

bulk de TATB, s'avérant provenir de défauts entre les feuillets de TATB. Ces défauts ont été probablement activés par le cisaillement imposé au système.

Toutefois, nous pensons que les difficultés rencontrées avec ce système particulièrement complexe ne remettent pas en cause la méthode de calcul du tenseur de surface. Nous avons pu déterminer la faisabilité du calcul de la tension de surface par l'obtention d'un ordre de grandeur de quelques centaines de  $\text{mN.m}^{-1}$  correspondant à un système organique régi par les interactions de van der Waals, électrostatiques et les liaisons hydrogène. Cette valeur est intermédiaire entre le cas d'un système uniquement régi par des interactions de van der Waals comme le système graphène-méthane, qui possède une tension de surface de quelques dizaines de  $\text{mN.m}^{-1}$ , et un système comportant un métal comme le système cuivre-méthane qui possède une tension de surface de l'ordre du millier de  $\text{mN.m}^{-1}$ .

Une étude plus systématique est envisagée dans le prolongement de la thèse.



# Chapitre 8

## Conclusion

Depuis les quarante dernières années, de nombreux progrès ont été faits sur le calcul de la tension interfaciale d'une interface liquide-vapeur ou liquide-liquide concernant les paramètres qui impactaient le calcul tels que le rayon de coupure, les corrections à longue distance, les troncatures du potentiel et de la force, les effets de taille. Celui de la tension interfaciale d'un système solide-liquide est beaucoup moins répandu et nécessite donc le développement et/ou la vérification des méthodologies utilisées pour les interfaces liquide-vapeur.

L'objectif de cette thèse était de développer une méthodologie permettant de mettre en œuvre le calcul de la tension de surface par dynamique moléculaire dans des systèmes solide/fluide, potentiellement soumis à cisaillement

Nous avons dans un premier temps développé une méthode de calcul de la tension de surface basée sur la définition de Saúl et Müller [44] qui permet de généraliser le calcul par la voie mécanique des interfaces fluide-fluide aux interfaces solide-liquide. En particulier, ce formalisme permet de prendre en compte la nature tensorielle de la tension de surface ainsi qu'un éventuel cisaillement du système.

Une première approche des systèmes solide-liquide a été effectuée par l'étude d'un cas simple isotrope constitué d'un feuillet de graphène entouré par un bain de méthane liquide. Le but de cette partie est d'étudier les aspects méthodologiques propres à la simulation atomistique tout en s'affranchissant des difficultés propres aux systèmes pouvant présenter de l'anisotropie. Nous avons tout d'abord montré l'impact de la structuration de la première couche de fluide qui se forme à la surface du solide. La combinaison entre ces effets de structuration du fluide dus au solide et au bord entraîne des variations importantes de tension de surface qui, si l'augmentation de la taille du système est prohibitive, peuvent être contournées par une approche statistique. Nous avons aussi montré que la tension de surface dépendait peu des autres paramètres de la simulation, comme le rayon de coupure ou la commensurabilité. Les corrections à longue distance ont été calculées et se sont avérées négligeables devant la valeur intrinsèque de la tension de surface.

Dans un deuxième temps, le feuillet de graphène a été remplacé par une tranche de cuivre cubique à faces centrées suivant différentes orientations. L'objectif était de rendre compte de la capacité de la méthode à calculer la tension de surface pour un système dont l'interface est structurellement anisotrope. Nous avons montré que le formalisme est capable de restituer une tension de sur-

face en accord avec le caractère isotrope ou non de l'orientation de la surface. En particulier, pour le cas anisotrope, nous avons montré que les composantes de la tension de surface pouvaient varier jusqu'à 50%. Comme pour le système graphène-méthane, des effets de taille peuvent apparaître en fonction de l'orientation de la surface du fait de la compétition entre l'épitaxie du fluide sur le solide et l'organisation standard d'un fluide doté d'un potentiel de paire contraint par les conditions aux limites périodiques et une étude statistique est alors nécessaire .

Le choix du potentiel d'interaction solide-liquide impacte très fortement la structuration du fluide près de l'interface, et par voie de conséquence la valeur de la tension de surface. Nous avons montré qu'une interaction faible favorise l'organisation naturelle (hexagonale) d'un solide de Lennard-Jones, tandis qu'une interaction forte favorise l'épitaxie avec la surface solide. Une valeur intermédiaire conduit à une compétition entre ces deux structururations et à la formation de nombreux défauts de surface, potentiellement orientés, ce qui nécessite une étude statistique approfondie. Le choix du potentiel croisé (on suppose bien connus et calibrés les potentiels d'interaction pour les phases pures) est donc un ingrédient crucial pour le calcul de la tension de surface. Sa détermination, très difficile à effectuer en l'absence de résultats expérimentaux de référence, constituera à l'avenir un défi important pour aboutir à des prédictions quantitatives fiables.

Dans un dernier temps, nous avons appliqué cette nouvelle méthodologie à des systèmes d'intérêt académique et/ou industriels. Nous avons tout d'abord étudié un système constitué d'un feuillet de graphène entouré par un bain d'eau. Ce système nous a permis de faire le lien avec l'expérience en utilisant la relation entre la tension de surface et l'angle de contact d'une goutte d'eau sur du graphène, dont la valeur fait controverse dans la littérature. La valeur de tension de surface obtenue par la simulation s'est avérée être en bon accord avec la valeur expérimentale. Nous avons aussi étudié l'effet du choix de la méthode de calcul des termes électrostatiques longue-portée. Nous avons montré que les méthodes Reaction Field et d'Ewald conduisaient à des résultats similaires, pour peu qu'une taille suffisante de section soit choisie. Ensuite, nous nous sommes intéressés à un système représentatif des systèmes matrice polymère-charge qui interviennent d'une part dans les préparations explosives étudiées par le CEA/DAM ou d'autre part dans le monde de l'industrie comme les gommages employés dans les pneumatiques. Nous nous sommes focalisé sur un système TATB-polybutadiène en cisaillement. Nous avons montré que le formalisme était bien applicable à ce type de système, et obtenu un ordre de grandeur pertinent de la tension de surface.

Un prolongement naturel de ces travaux consisterait à étudier de manière systématique les systèmes polymères chargés, afin de déterminer quantitativement la valeur de la tension de surface, et d'étudier l'influence du cisaillement sur cette dernière. Aussi, un enchaînement logique dans l'étude des interfaces polymère-solide seraient d'étendre le formalisme développé dans cette thèse au cas des interfaces sphériques, les matériaux d'intérêt se présentant sous forme de grains dans le bain de polymère. Ces travaux ne peuvent se faire que par l'utilisation du calcul haute performance qui comprend l'adaptation des codes de calculs et de traitement aux architectures actuelles et futures. En effet, la consommation pour l'ensemble de cette thèse a été de plus de 33 millions d'heures de calcul avec des simulations utilisant entre quelques unités et quelques milliers d'unités

---

de calcul.



# Bibliographie

- [1] K. KOSSWIG. "Surfactants". en. In : *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Sous la dir. de WILEY-VCH VERLAG GMBH & CO. KGAA. Weinheim, Germany : Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, juin 2000. ISBN : 978-3-527-30673-2.
- [2] D. BONN et al. "Wetting and spreading". en. In : *Reviews of Modern Physics* 81.2 (mai 2009), p. 739-805. ISSN : 0034-6861, 1539-0756.
- [3] P.-G. DE GENNES et F. BROCHARD-WYART. *Gouttes, bulles, perles et ondes*. Belin, 2015.
- [4] M. C. FUERSTENAU, G. J. JAMESON et R. H. YOON. *Froth flotation : a century of innovation*. English. 2009.
- [5] D. G. CASTNER et B. D. RATNER. "Biomedical surface science : Foundations to frontiers". In : *Surface Science* 500.1 (2002), p. 28-60.
- [6] B. KASEMO. "Biological surface science". In : *Surface Science* 500.1 (2002), p. 656-677. ISSN : 0039-6028.
- [7] M. BAVIERE et S. o. C. I. ( BRITAIN). *Basic concepts in enhanced oil recovery processes / edited by M. Baviere*. English. Published for SCI by Elsevier Applied Science London ; New York, 1991. ISBN : 1-85166-617-6.
- [8] N. ROY, R. SENGUPTA et A. K. BHOWMICK. "Modifications of carbon for polymer composites and nanocomposites". en. In : *Progress in Polymer Science* 37.6 (juin 2012), p. 781-819. ISSN : 00796700.
- [9] Q.-L. YAN, S. ZEMAN et A. ELBEIH. "Recent advances in thermal analysis and stability evaluation of insensitive plastic bonded explosives (PBXs)". en. In : *Thermochimica Acta* 537 (juin 2012), p. 1-12. ISSN : 00406031.
- [10] L. WILHELMY. "Ueber die Abhängigkeit der Capillaritäts-Constanten des Alkohols von Substanz und Gestalt des benetzten festen Körpers". In : *Annalen der Physik* 195.6 (1863), p. 177-217.
- [11] P. L. du NOUY. "AN INTERFACIAL TENSIO METER FOR UNIVERSAL USE". en. In : *The Journal of General Physiology* 7.5 (mai 1925), p. 625-631. ISSN : 0022-1295, 1540-7748.
- [12] B. SONG et J. SPRINGER. "Determination of interfacial tension from the profile of a pendant drop using computer-aided image processing : 2. Experimental". In : *Journal of colloid and interface science* 184.1 (1996), p. 77-91.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [13] M. Á. RODRÍGUEZ-VALVERDE et M. TIRADO MIRANDA. “Derivation of Jurin’s law revisited”. In : *European Journal of Physics* 32.1 (jan. 2011), p. 49-54. ISSN : 0143-0807, 1361-6404.
- [14] D. LANGEVIN. “Capillary-wave techniques for the measurement of surface tension and surface viscoelasticity”. In : *Colloids and surfaces* 43.2 (1990), p. 121-131.
- [15] D. Y. KWOK et A. W. NEUMANN. “Contact angle measurement and contact angle interpretation”. In : *Advances in colloid and interface science* 81.3 (1999), p. 167-249.
- [16] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY. *Computer Simulation of Liquids : Second Edition*. eng. 2<sup>e</sup> éd. Oxford : Oxford University Press, 2017. ISBN : 978-0-19-880319-5.
- [17] J. G. KIRKWOOD et F. P. BUFF. “The Statistical Mechanical Theory of Surface Tension”. In : *The Journal of Chemical Physics* 17.3 (mar. 1949), p. 338-343. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [18] J. H. IRVING et J. G. KIRKWOOD. “The Statistical Mechanical Theory of Transport Processes. IV. The Equations of Hydrodynamics”. In : *The Journal of Chemical Physics* 18.6 (juin 1950), p. 817-829. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [19] G. J. GLOOR et al. “Test-area simulation method for the direct determination of the interfacial tension of systems with continuous or discontinuous potentials”. In : *The Journal of Chemical Physics* 123.13 (oct. 2005), p. 134703. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [20] C. VEGA et E. de MIGUEL. “Surface tension of the most popular models of water by using the test-area simulation method”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 126.15 (avr. 2007), p. 154707. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [21] C. IBERGAY et al. “Molecular simulations of the n -alkane liquid-vapor interface : Interfacial properties and their long range corrections”. en. In : *Physical Review E* 75.5 (mai 2007). ISSN : 1539-3755, 1550-2376.
- [22] A. TROKHYMCHUK et J. ALEJANDRE. “Computer simulations of liquid/vapor interface in Lennard-Jones fluids : Some questions and answers”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 111.18 (nov. 1999), p. 8510-8523. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [23] F. GOUJON et al. “Monte Carlo versus molecular dynamics simulations in heterogeneous systems : An application to the n-pentane liquid-vapor interface”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 121.24 (2004), p. 12559. ISSN : 00219606.
- [24] R. FOWLER. “A tentative statistical theory of Macleod’s equation for surface tension, and the parachor”. In : *Proceedings of the Royal Society of London. Series A - Mathematical and Physical Sciences* 159.897 (mar. 1937), p. 229.
- [25] L. GAO et T. J. MCCARTHY. “Wetting 101”. en. In : *Langmuir* 25.24 (déc. 2009), p. 14105-14115. ISSN : 0743-7463, 1520-5827.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [26] J. JANEČEK. “Long Range Corrections in Inhomogeneous Simulations”. en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 110.12 (mar. 2006), p. 6264-6269. ISSN : 1520-6106, 1520-5207.
- [27] L. G. MACDOWELL et F. J. BLAS. “Surface tension of fully flexible Lennard-Jones chains : Role of long-range corrections”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 131.7 (août 2009), p. 074705. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [28] A. GHOUFI, P. MALFREYT et D. J. TILDESLEY. “Computer modelling of the surface tension of the gas-liquid and liquid-liquid interface”. In : *Chem. Soc. Rev.* 45.5 (2016), p. 1387-1409.
- [29] P. OREA, J. LÓPEZ-LEMUS et J. ALEJANDRE. “Oscillatory surface tension due to finite-size effects”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 123.11 (sept. 2005), p. 114702. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [30] F. BISCAY et al. “Calculation of the surface tension from Monte Carlo simulations : Does the model impact on the finite-size effects ?” In : *The Journal of Chemical Physics* 130.18 (mai 2009), p. 184710. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [31] F. BRESME, E. CHACÓN et P. TARAZONA. “Force-field dependence on the interfacial structure of oil–water interfaces”. en. In : *Molecular Physics* 108.14 (juil. 2010), p. 1887-1898. ISSN : 0026-8976, 1362-3028.
- [32] C. CALEMAN et al. “Force Field Benchmark of Organic Liquids : Density, Enthalpy of Vaporization, Heat Capacities, Surface Tension, Isothermal Compressibility, Volumetric Expansion Coefficient, and Dielectric Constant”. en. In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 8.1 (jan. 2012), p. 61-74. ISSN : 1549-9618, 1549-9626.
- [33] E. A. MÜLLER et A. MEJÍA. “Comparison of United-Atom Potentials for the Simulation of Vapor–Liquid Equilibria and Interfacial Properties of Long-Chain  $n$ -Alkanes up to  $n$ -C<sub>100</sub>”. en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 115.44 (nov. 2011), p. 12822-12834. ISSN : 1520-6106, 1520-5207.
- [34] B. M. AXILROD et E. TELLER. “Interaction of the van der Waals Type Between Three Atoms”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 11.6 (juin 1943), p. 299-300. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [35] F. GOUJON, P. MALFREYT et D. J. TILDESLEY. “The gas-liquid surface tension of argon : A reconciliation between experiment and simulation”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 140.24 (juin 2014), p. 244710. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [36] E. M. BLOKHUIS et D. BEDEAUX. “Pressure tensor of a spherical interface”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 97.5 (sept. 1992), p. 3576-3586. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [37] A. MALIJEVSKÝ et G. JACKSON. “A perspective on the interfacial properties of nanoscopic liquid drops”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 24.46 (nov. 2012), p. 464121. ISSN : 0953-8984, 1361-648X.
- [38] Y. A. LEI et al. “The Tolman Length : Is It Positive or Negative ?” en. In : *Journal of the American Chemical Society* 127.44 (nov. 2005), p. 15346-15347. ISSN : 0002-7863, 1520-5126.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [39] A.-A. HOMMAN et al. “Surface tension of spherical drops from surface of tension”. In : *The Journal of chemical physics* 140.3 (2014), p. 034110.
- [40] E. BOURASSEAU, P. MALFREYT et A. GHOULI. “Surface tension and long range corrections of cylindrical interfaces”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 143.23 (déc. 2015), p. 234708. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [41] E. E. GRUBER et W. W. MULLINS. “On the theory of anisotropy of crystalline surface tension”. In : *Journal of Physics and Chemistry of Solids* 28.5 (1967), p. 875-887. ISSN : 0022-3697.
- [42] P. MÜLLER et J. MÉTOIS. “Anisotropy of the surface thermodynamic properties of silicon”. en. In : *Thin Solid Films* 517.1 (nov. 2008), p. 65-68. ISSN : 00406090.
- [43] B. B. LAIRD et R. L. DAVIDCHACK. “Direct Calculation of the Crystal-Melt Interfacial Free Energy via Molecular Dynamics Computer Simulation”. en. In : *The Journal of Physical Chemistry B* 109.38 (sept. 2005), p. 17802-17812. ISSN : 1520-6106, 1520-5207.
- [44] P. MÜLLER et A. SAÚL. “Elastic effects on surface physics”. en. In : *Surface Science Reports* 54.5-8 (août 2004), p. 157-258. ISSN : 01675729.
- [45] R. SHUTTLEWORTH. “The Surface Tension of Solids”. In : *Proceedings of the Physical Society. Section A* 63.5 (1950), p. 444.
- [46] J. H. SIKKENK et al. “Molecular-dynamics simulation of wetting and drying at solid-fluid interfaces”. In : *Phys. Rev. Lett.* 59.1 (juil. 1987), p. 98-101.
- [47] T. INGBRIGTSEN et S. TOXVAERD. “Contact Angles of Lennard-Jones Liquids and Droplets on Planar Surfaces”. en. In : *The Journal of Physical Chemistry C* 111.24 (juin 2007), p. 8518-8523. ISSN : 1932-7447, 1932-7455.
- [48] F. LEROY et F. MÜLLER-PLATHE. “Dry-Surface Simulation Method for the Determination of the Work of Adhesion of Solid-Liquid Interfaces”. en. In : *Langmuir* 31.30 (août 2015), p. 8335-8345. ISSN : 0743-7463, 1520-5827.
- [49] F. TAHERIAN et al. “What Is the Contact Angle of Water on Graphene?” In : *Langmuir* 29 (2013), p. 1457-1465.
- [50] F. LEROY et F. MÜLLER-PLATHE. “Solid-liquid surface free energy of Lennard-Jones liquid on smooth and rough surfaces computed by molecular dynamics using the phantom-wall method”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 133.4 (juil. 2010), p. 044110. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [51] H. JIANG, F. MÜLLER-PLATHE et A. Z. PANAGIOTOPOULOS. “Contact angles from Young’s equation in molecular dynamics simulations”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 147.8 (août 2017), p. 084708. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [52] H. D. D’OLIVEIRA et al. “Test-area surface tension calculation of the graphene-methane interface : Fluctuations and commensurability”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 146.21 (juin 2017), p. 214112. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [53] P. MÜLLER, A. SAÚL et F. LEROY. “Simple views on surface stress and surface energy concepts”. In : *Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnology* 5.1 (nov. 2013), p. 013002. ISSN : 2043-6262.
- [54] J. W. GIBBS. *The collected works of J. Willard Gibbs*. Rapp. tech. Yale Univ. Press, 1948.
- [55] B. DIU et al. *Éléments de physique statistique*. Français. Hermann, Juillet 1996.
- [56] A. HARASIMA. “Molecular Theory of Surface Tension”. In : *Advances in Chemical Physics*. John Wiley & Sons, Inc., 2007, p. 203-237. ISBN : 978-0-470-14347-6.
- [57] L. LANDAU, E. LIFSHITZ et J. SYKES. *Theory of Elasticity*. Course of theoretical physics. Pergamon Press, 1989. ISBN : 978-0-02-946223-2.
- [58] J. S. ROWLINSON et B. WIDOM. *Molecular theory of capillarity*. Courier Corporation, 2013.
- [59] H. A. LORENTZ. “Ueber die Anwendung des Satzes vom Virial in der kinetischen Theorie der Gase”. In : *Annalen der physik* 248.1 (1881), p. 127-136.
- [60] D. BERTHELOT. “Sur le mélange des gaz”. In : *Comptes Rendus des Séances de l’Académie des Sciences* 126 (1898), p. 1703-1706.
- [61] D. MÖLLER et al. “Prediction of thermodynamic properties of fluid mixtures by molecular dynamics simulations : methane-ethane”. en. In : *Molecular Physics* 75.2 (fév. 1992), p. 363-378. ISSN : 0026-8976, 1362-3028.
- [62] Y. DUAN et al. “A point-charge force field for molecular mechanics simulations of proteins based on condensed-phase quantum mechanical calculations”. In : *Journal of computational chemistry* 24.16 (2003), p. 1999-2012.
- [63] M. FITZNER et al. “Communication : Truncated non-bonded potentials can yield unphysical behavior in molecular dynamics simulations of interfaces”. en. In : *The Journal of Chemical Physics* 147.12 (sept. 2017), p. 121102. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [64] A. P. SUTTON et J. CHEN. “Long-range Finnis–Sinclair potentials”. In : *Philosophical Magazine Letters* 61.3 (1990), p. 139-146.
- [65] T. HALICIOĞLU et G. M. POUND. “Calculation of potential energy parameters form crystalline state properties”. In : *Physica status solidi (a)* 30.2 (1975), p. 619-623.
- [66] Y. LIU, R. GANTI et D. FRENKEL. “Pressure gradients fail to predict diffusio-osmosis”. In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 30.20 (2018), p. 205002.
- [67] K. D. PAPAVALSILEIOU, O. A. MOULTOS et I. G. ECONOMOU. “Predictions of water/oil interfacial tension at elevated temperatures and pressures : A molecular dynamics simulation study with biomolecular force fields”. en. In : *Fluid Phase Equilibria* (mai 2017). ISSN : 03783812.
- [68] J. M. MIGUEZ et al. “Calculation of Interfacial Properties using Molecular Simulation with the Reaction Field Method : Results for Different Water Models”. In : *J. Chem. Phys.* 132 (2010), p. 184102.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [69] T. YOUNG. "YoungEssay.pdf". en. In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 95 (1805), p. 65-87. ISSN : 02610523.
- [70] S. WANG et al. "Wettability and Surface Free Energy of Graphene Films". In : *Langmuir* 25.18 (2009). PMID : 19735153, p. 11078-11081. eprint : <https://doi.org/10.1021/la901402f>.
- [71] Y. J. SHIN et al. "Surface-Energy Engineering of Graphene". In : *Langmuir* (2010), p. 3798-3802.
- [72] J. RAFIEE et al. "Wetting transparency of graphene". In : *Nat. Mat.* 11 (2012), p. 217-222.
- [73] C. D. van ENGERS et al. "Direct Measurement of the Surface Energy of Graphene". In : *Nano Lett.* 17 (2017), p. 3815-3821.
- [74] J. L. F. ABASCAL et C. VEGA. "A general purpose model for the condensed phases of water : TIP4P/2005". In : *J. Chem Phys.* 123 (2005), p. 234505.
- [75] J. ALEJANDRE et G. A. CHAPELA. "The surface tension of TIP4P/2005 water model using the Ewald sums for the dispersion interactions". en. In : *The Journal of Chemical Physics* 132.1 (jan. 2010), p. 014701. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [76] M. NEUMANN. "The dielectric constant of water. Computer simulations with the MCY potential". In : *J. Chem. Phys.* 82 (1985), p. 5663-5672.
- [77] J. M. MÍGUEZ, M. M. PIÑEIRO et F. J. BLAS. "Influence of the long-range corrections on the interfacial properties of molecular models using Monte Carlo simulation". en. In : *The Journal of Chemical Physics* 138.3 (jan. 2013), p. 034707. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [78] I. TODOROV et W. S. AND. "DLPOLY3 : New Dimensions in Molecular Dynamics Simulations via Massive Parallelism". In : *J. Mater. Chem.* 16 (2006), p. 1911-1918.
- [79] H. J. C. BERENDSEN et al. "Molecular-dynamics with coupling to an external bath". In : *J. Chem. Phys.* 81.8 (1984), p. 3684-3690. ISSN : 0021-9606.
- [80] A. GHOUFFI et P. MALFREYT. "Numerical evidence of the formation of a thin microscopic film of methane at the water surface : a free energy calculation". In : *Phys. Chem. Chem. Phys.* 12 (2010), p. 5203-5205.
- [81] M. C. GORDILLO et J. MARTI. "Structure of water adsorbed on a single graphene sheet." In : *Phys. Rev. B* 78 (2008), p. 75432.
- [82] G. TOCCI, L. JOLY et A. MICHAELIDE. "Friction of Water on Graphene and Hexagonal Boron Nitride from Ab Initio Methods : Very Different Slippage Despite Very Similar Interface Structures". In : *Nano Lett.* 14 (2014), p. 6872-6877.
- [83] L. GARNIER et al. "Physics behind Water Transport through Nanoporous Boron Nitride and Graphene". In : *J. Phys. Chem. Lett.* 7 (2016), p. 3371-3376.
- [84] A. AKAISHI, T. YONEMARU et J. NAKAMURA. "Formation of Water Layers on Graphene Surfaces". In : *ACS Omega* 2 (2017), p. 2184-2190.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [85] K. SUZUKI et al. "Atomic-Resolution Imaging of Graphite-Water Interface by Frequency Modulation Atomic Force Microscopy". In : *Appl. Phys. Express* 4 (2011), p. 125102.
- [86] H. KOMURASAKI et al. "Layered Structures of Interfacial Water and Their Effects on Raman Spectra in Graphene-on-Sapphire Systems". In : *J. Phys. Chem. C* 116 (2012), p. 10084-10089.
- [87] D. S. WASTL et al. "Observation of 4 nm Pitch Stripe Domains Formed by Exposing Graphene to Ambient Air". In : *ACS Nano* 7 (2013), p. 10032-10037.
- [88] A. LUZAR et D. CHANDLER. "Effect of Environment on Hydrogen Bond Dynamics in Liquid Water". In : *Phys. Rev. Lett.* 76 (1996), p. 928-931.
- [89] R. RENOU et al. "Superpermittivity of nanoconfined water". In : *J. Chem. Phys* 142 (2015), p. 184706.
- [90] H. WANG, C. JUNGHANS et K. KREMER. "Comparative Atomistic and Coarse-Grained Study of Water : what do we lose by Coarse-Graining?" In : *Eur. Phys. J. E* 28 (2009), p. 221-229.
- [91] A. GHOULI et al. "Surface tension of water and acid gases from Monte Carlo simulations". In : *J. Chem. Phys.* 128.15 (2008), p. 154716-154731.
- [92] "Polymer Data Handbook, 2nd ed." In : *Journal of the American Chemical Society* 131.44 (2009). PMID : 19764753, p. 16330-16330. eprint : <https://doi.org/10.1021/ja907879q>.
- [93] G. TSOLOU, V. G. MAVRANTZAS et D. N. THEODOROU. "Detailed Atomistic Molecular Dynamics Simulation of cis-1,4-Poly(butadiene)". In : *Macromolecules* 38 (2005), p. 1478-1492.
- [94] H. H. CADY et A. C. LARSON. "The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene". In : *Acta Crystallographica* 18.3 (mar. 1965), p. 485-496.
- [95] C. A. LEMARCHAND et al. "A parallel algorithm to produce long polymer chains in molecular dynamics". In : *The Journal of Chemical Physics* 150.22 (2019), p. 224902. eprint : <https://doi.org/10.1063/1.5065785>.
- [96] L. J. FETTERS et al. "Connection between polymer molecular weight, density, chain dimensions, and melt viscoelastic properties". In : *Macromolecules* 27 (1994), p. 4639-4647.
- [97] M. G. FRÖLICH et T. D. SEWELL. "Pivot algorithm and push-off method for efficient system generation of all-atom polymer melts : Application to hydroxyl terminated polybutadiene". In : *Macromol. Theory Simul.* 22 (2013), p. 344-353.
- [98] M. G. FRÖHLICH, T. D. SEWELL et D. L. THOMPSON. "Molecular dynamics simulations of shock waves in hydroxyl-terminated polybutadiene melts : Mechanical and structural responses". en. In : *The Journal of Chemical Physics* 140.2 (jan. 2014), p. 024902. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.

## BIBLIOGRAPHIE

---

- [99] D. BEDROV et al. "A molecular dynamics simulation study of crystalline 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene as a function of pressure and temperature". en. In : *The Journal of Chemical Physics* 131.22 (déc. 2009), p. 224703. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [100] M. P. KROONBLAWD et T. D. SEWELL. "Theoretical determination of anisotropic thermal conductivity for crystalline 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB)". en. In : *The Journal of Chemical Physics* 139.7 (août 2013), p. 074503. ISSN : 0021-9606, 1089-7690.
- [101] W. L. JORGENSEN et J. TIRADO-RIVES. "The OPLS [optimized potentials for liquid simulations] potential functions for proteins, energy minimizations for crystals of cyclic peptides and crambin". In : *Journal of the American Chemical Society* 110.6 (1988). PMID : 27557051, p. 1657-1666. eprint : <https://doi.org/10.1021/ja00214a001>.

## BIBLIOGRAPHIE

---

# Simulation moléculaire d'interfaces solide-liquide : Calcul de la tension de surface

---

## Résumé

Le présent manuscrit présente le développement méthodologique du calcul de la tension de surface d'interfaces solide-liquide via des simulations de dynamique moléculaire. Après une courte présentation des avancées dans le domaine du calcul de la tension de surface pour les interfaces fluide-fluide et solide-fluide, les principales méthodes de calcul de la tension de surface d'un point de vue théorique sont montrées et généralisées pour le cas des interfaces solide-liquide, puis mises en oeuvre dans le cas de simulations de dynamique moléculaire. Un système école, constitué d'une feuille de graphène pour la phase solide et d'un bain de méthane pour la phase liquide, est ensuite étudié pour observer l'influence des artefacts de simulation sur le calcul de la tension de surface, montrant en particulier des effets de taille bien plus importants que pour le cas des interfaces liquide-liquide. Un autre système constitué d'une tranche de cuivre pour la phase solide, et d'un bain de méthane pour la phase liquide, a permis d'étudier l'effet inédit aux systèmes solide-liquide appelé anisotropie, montrant en particulier l'importance du caractère tensoriel de la tension de surface pour ce type de système. L'influence des paramètres du potentiel croisé entre les atomes de cuivre et de méthane est ensuite étudié. Finalement, deux systèmes applicatifs sont abordés, d'une part le système graphène-eau permettant d'étudier les effets de l'interaction électrostatique, et d'autre part un système constitué d'un solide explosif, le 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzène (TATB) en contact avec un bain polymère pour la phase liquide, représentatif d'un cas réel d'intérêt.

---

**Mots-clés** : tension de surface, simulation atomistique, dynamique moléculaire, interfaces solide-liquide, étude méthodologique

---

# Solid-liquid interfaces molecular simulation : Surface tension calculation

---

## Abstract

This manuscript presents the methodological development of surface tension calculation of solid-liquid interfaces via molecular dynamics simulations. After a short presentation of the advances in the field of surface tension calculation for fluid-fluid and solid-fluid interfaces, the main methods of surface tension calculation from a theoretical point of view are shown and generalized for solid-liquid interfaces, then implemented in the case of molecular dynamics simulations. A school system, consisting of a graphene sheet for the solid phase and a methane bath for the liquid phase, is then studied to observe the influence of simulation artifacts on the surface tension calculation, showing in particular much larger size effects than in the case of liquid-liquid interfaces. Another system consisting of a copper slice for the solid phase and a methane bath for the liquid phase made it possible to study the novel effect of solid-liquid systems called anisotropy, showing in particular the importance of the tensor character of the surface tension for this type of system. The influence of the parameters of the cross potential between copper and methane atoms is then studied. Finally, two application systems are discussed, on the one hand the graphene-water system for studying the effects of electrostatic interaction, and on the other hand a system consisting of an explosive solid, 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) in contact with a polymer bath for the liquid phase, representing a real case of interest.

---

**Keywords** : surface tension, atomistic simulation, molecular dynamics, solid-liquid interface, methodological study

---