



**HAL**  
open science

# Modélisation à l'échelle microscopique des fluides et des solutés dans des argiles saturées et insaturées

Sébastien Le Crom

► **To cite this version:**

Sébastien Le Crom. Modélisation à l'échelle microscopique des fluides et des solutés dans des argiles saturées et insaturées. Chimie théorique et/ou physique. Sorbonne Université, 2019. Français. NNT : 2019SORUS211 . tel-02969187

**HAL Id: tel-02969187**

**<https://theses.hal.science/tel-02969187v1>**

Submitted on 16 Oct 2020

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

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



# Thèse de doctorat

Pour l'obtention du grade de

**Docteur de Sorbonne Université**

École doctorale de Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre

# Modélisation à l'échelle microscopique des fluides et des solutés dans des argiles saturées et insaturées

Sébastien LE CROM

Directeurs de thèse : Pr. Virginie MARRY, Dr. Christophe TOURNASSAT

Soutenance prévue le 28/10/2019 devant un jury composé de :

Dr. Magali DUVAIL (ICSM, Marcoule) ..... Rapportrice  
Pr. Guillaume GALLIERO (Université de Pau et des Pays de l'Adour, Pau) . Rapporteur  
Dr. Anne BOUTIN (ENS, Paris) ..... Examinatrice  
Dr. Roland PELLENQ (MIT, Boston) ..... Examineur  
Dr. Thomas GIMMI (University of Bern, Bern) ..... Examineur  
Dr. Jean-Charles ROBINET (ANDRA, Châtenay-Malabry) ..... Membre invité  
Pr. Virginie MARRY (Sorbonne Université, Paris) ..... Directrice de thèse  
Dr. Christophe TOURNASSAT (BRGM-ISTO, Orléans) ..... Co-directeur de thèse



# Table des matières

Table des figures	iii
Liste des tableaux	xviii
Avant-propos	1
<b>1 Étude à l'échelle microscopique pour des enjeux macroscopiques</b>	<b>2</b>
1 Contexte : gestion des déchets radioactifs	3
1.1 Classification et gestion des déchets radioactifs	3
1.2 Milieu géologique choisi pour Cigéo : argilite du Callovo-Oxfordien	5
2 Minéraux argileux	7
2.1 Structure cristallographique des feuillets	7
2.2 Structure multi-échelles de l'argile	12
2.3 Comportement des minéraux argileux en présence d'eau	12
3 Description d'un milieu argileux par simulation numérique	13
3.1 Notion de couche diffuse	13
3.2 Échelle mésoscopique : le transport-réactif	14
3.3 Échelle microscopique : la dynamique moléculaire	16
4 Objectifs et plan de la thèse	17
<b>2 Méthode - Dynamique Moléculaire</b>	<b>19</b>
1 Principe et mise en œuvre	20
1.1 Principe	20
1.2 Intégration des équations du mouvement	21
1.3 Choix du pas de temps et conditions initiales	22
1.4 Ensembles thermodynamiques	23
1.5 Calcul des interactions	24
2 Champs de force	26
2.1 Définition	26
2.2 Potentiels liants	27
2.3 Potentiels non-liants	28
2.4 Champs de force non polarisables utilisés dans cette étude	31
2.5 Champs de force polarisables utilisés dans cette étude	38
<b>3 Mésopore saturé - Structuration des espèces</b>	<b>45</b>
1 Système, détails de simulation et outils d'analyse	46
1.1 Système et détails de simulation	46
1.2 Outils d'analyse de structure	49
2 Structure du fluide au sein du pore	54
2.1 Structure de l'eau	54
2.2 Organisation structurale des ions	61
3 Comparaison avec les résultats donnés par la théorie de Poisson-Boltzmann	72



## Table des matières

---

3.1	Théorie de Poisson-Boltzmann . . . . .	72
3.2	Poisson-Boltzmann avec concentration externe en sel constante . . . . .	76
3.3	Poisson-Boltzmann avec quantité de sel constante dans l'ensemble du pore . . . . .	78
4	Quel champ de force retenir ? . . . . .	84
	Bilan du chapitre 3 . . . . .	85
<b>4</b>	<b>Mésopore saturé - Mobilité des espèces</b>	<b>86</b>
1	Calcul des coefficients d'autodiffusion . . . . .	87
1.1	Relation d'Einstein . . . . .	87
1.2	Coefficients de diffusion par couche . . . . .	88
1.3	Corrections des effets hydrodynamiques . . . . .	91
2	Étude des paramètres de simulation influençant les coefficients de diffusion . . . . .	92
2.1	Systèmes et détails de simulation . . . . .	92
2.2	Notations . . . . .	94
2.3	Corrections de taille de boîte . . . . .	94
2.4	Résultats . . . . .	96
3	Diffusion dans un mésopore : influence de la polarisabilité . . . . .	111
3.1	Systèmes et traitement des données . . . . .	111
3.2	Correction des effets hydrodynamiques . . . . .	112
3.3	Résultats . . . . .	114
	Bilan du chapitre 4 . . . . .	125
<b>5</b>	<b>Mésopores insaturés</b>	<b>126</b>
1	Effet de l'insaturation en air : mésopore de 120 Å . . . . .	127
1.1	Systèmes et détails de simulation . . . . .	127
1.2	Structure de l'eau dans les pores insaturés . . . . .	129
1.3	Structure des ions dans les pores insaturés . . . . .	134
1.4	Mobilité des espèces dans les pores insaturés . . . . .	138
2	Modélisation de pores argileux insaturés : influence de la polarisabilité . . . . .	143
2.1	Systèmes et détails de simulation . . . . .	144
2.2	Paramétrisation des interactions entre l'argile et les ions chlorure . . . . .	145
2.3	Résultats . . . . .	152
	Bilan du chapitre 5 . . . . .	166
	<b>Conclusions et Perspectives</b>	<b>167</b>
	<b>Bibliographie</b>	<b>172</b>
	<b>Résumé</b>	<b>188</b>
	<b>Summary</b>	<b>188</b>

# Table des figures

1.1	Classification des déchets radioactifs suivant leur niveau de radioactivité et leur durée de demi-vie ainsi que les solutions utilisées/envisagées pour la gestion de ces derniers. (Image extraite du site de l'Andra <sup>[5]</sup> ). . . . .	3
1.2	Répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets existants en 2010 en France (Graphique extrait du rapport de l'Andra de juin 2012 <sup>[4]</sup> ). Les déchets à vie très courte n'ont pas été représentés du fait de leur faible temps de demi-vie. . . . .	4
1.3	Schéma du principe de stockage en couche géologique profonde Cigéo. La construction du centre de stockage devrait commencer dans les années à venir, sous réserve de l'obtention des autorisations nécessaires. (Image extraite du rapport de l'Andra de mai 2014 <sup>[8]</sup> ). . . . .	5
1.4	Structure d'un phyllosilicate TOT (2/1). Chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. La coordination des atomes de silicium tétraédriques (jaunes) est illustrée en bleu et la coordination des atomes métalliques octaédriques (verts) est illustrée en vert. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc (image tirée de la thèse de Benjamin Rotenberg <sup>[13]</sup> ). . . . .	8
1.5	Représentation d'une couche octaédrique avec les différentes positions vacantes possibles dans une couche dioctaédrique. Le code de couleur à été ajouté au-dessous de la visualisation. $O_a$ et $O_{OH}$ correspondent aux atomes d'oxygène apicaux et des groupements hydroxyles respectivement (image tirée de la thèse de Stéphane Tesson <sup>[14]</sup> ). . . . .	9
1.6	Visualisations de dessus et de profil de la couche octaédrique <i>cis</i> -vacante (gauche), <i>trans</i> -vacante (droite). Le code de couleur à été ajouté au-dessus de la visualisation. (image tirée de la thèse de Stéphane Tesson <sup>[14]</sup> ). . . . .	9
1.7	Représentation des différents types de porosité dans les milieux argileux ainsi que les différentes formations qui les composent aux échelles correspondantes. Sur la visualisation à l'échelle atomique (à gauche), les atomes de silicium sont représentés en jaune, les atomes d'aluminium en vert, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'hydrogène en blanc et les cations sodium en bleu. (image tirée de la thèse d'Amaël Obliger <sup>[20]</sup> ). . . . .	12
1.8	Augmentation de la distance interfoliaire par entrée d'eau dans un échantillon de montmorillonite au sodium d'après l'étude de Norrish et al. <sup>[21]</sup> . Les points et les croix sont les résultats expérimentaux. . . . .	13
1.9	Schéma de la double couche électrique formée à l'interface avec une surface chargée négativement. . . . .	14

## Table des figures

---

1.10	Aperçu de différents modèles couramment utilisé dans les codes de transport réactif pour décrire les processus de diffusion et d'adsorption dans les espaces intercouches d'argile sous forme de modèles à simple porosité (AW, LRC, BK, GRR, TY). Les noms de modèles sont basés sur les auteurs des publications associées. La double couche électrique (EDL) est fréquemment modélisée comme la somme d'une couche de Stern (SL) et d'une couche diffuse (DIS), cette dernière étant caractérisée par le profil de potentiel électrostatique à travers le pore, $\Psi(z)$ . <sup>[35]</sup> . . . . .	15
2.1	Représentation en deux dimensions des conditions aux limites périodiques d'une boîte de simulation (au centre en rouge) répliquée dans deux directions de l'espace. La flèche rouge indique le déplacement d'une particule de la boîte centrale $a$ qui sort de cette dernière. Ses images dans les boîtes répliquées ont un déplacement analogue. (Image extraite de la thèse de Pauline Bacle <sup>[97]</sup> ) . . . . .	25
2.2	Représentation en deux dimensions de la convention d'image minimum. Le carré en pointillé rouge à cheval entre les boîtes $a$ , $e$ , $g$ et $h$ matérialise la convention d'image minimum pour la particule noire pleine dans la boîte $a$ . Le cercle discontinu bleu correspond au cercle de rayon $r_c$ autour de la particule noire dans la boîte centrale, où $r_c$ est le rayon de coupure. (Image extraite de la thèse de Pauline Bacle <sup>[97]</sup> ) . . . . .	26
2.3	Déformation du squelette d'une molécule (a) élongation d'une liaison (b) repliement d'un angle (c) repliement d'un angle dièdre (d) repliement d'un angle impropre. . . . .	27
2.4	Géométrie d'un modèle d'eau à 3 site comme celle des modèles SPC utilisés dans cette étude. . . . .	35
2.5	Géométrie d'un modèle d'eau à 4 sites comme celle du modèle Dang Chang utilisé dans cette étude. . . . .	41
3.1	Visualisations (a) du mésopore de montmorillonite vu de côté avec $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl ajouté (b) de la surface de montmorillonite du système avec $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl ajouté. La surface a été divisée en 2, la visualisation de la partie gauche de la surface est tirée d'une simulation utilisant ClayFF pour décrire le feuillet tandis que la partie droite de la surface est tirée d'une simulation utilisant le champ de force polarisable PIM. À noter que dans le champ de force ClayFF MOD, seules les interactions entre le feuillet et le fluide ont été modifiées par rapport au champ de force ClayFF. Par conséquent, les interactions intra-feuillet ne sont pas modifiées et donc la structure du feuillet (paramètres de maille, forme des cavités...) est similaire à celle obtenue avec champ de force originel. Le code de taille et de couleur des atomes a été ajouté au-dessus de la visualisation du mésopore (a). La délimitation de la boîte est représentée en bleu. Un demi feuillet a été ajouté à droite de la boîte (a) pour mieux visualiser le feuillet d'argile entier obtenu grâce aux conditions aux limites périodiques. . . . .	48

## Table des figures

---

3.2	Représentation de la discrétisation de l'espace, utilisée pour le calcul des $g(r)$ à partir d'une trajectoire, en couronnes sphériques de largeur $dr$ centrées autour de la particule de référence (en rouge) et distantes de cette dernière de $r$ . Le calcul prend en compte la position du centre de la particule, ainsi seules les particules colorées en bleu seront comptées dans la couronne dessinée. (image tirée de la page Wikipédia sur la fonction de distribution radiale <sup>[183]</sup> ) . . . . .	52
3.3	Exemple d'un $g(r)$ entre les atomes d'oxygène de l'eau (OW) en condition <i>bulk</i> . Les traits verticaux noirs discontinus délimitent les couches de coordination successives des OW par des OW. . . . .	53
3.4	Profils de densité atomique dans la direction normale à la surface de l'argile (a) des atomes d'oxygène de l'eau dans le pore avec $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl ajouté (b) des atomes d'oxygène de l'eau dans le pore sans sel ajouté. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à $z = 0 \text{ \AA}$ correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, <i>i.e.</i> le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à $z = 3,27 \text{ \AA}$ . Les délimitations approximatives des trois premières couches d'eau ont été tracées sur les graphes des atomes d'oxygène à l'aide de traits verticaux noirs discontinus.	55
3.5	Cartes de densité atomique des atomes d'oxygène de l'eau moyennées sur une maille de la surface d'argile (a) dans le 1 <sup>er</sup> pic obtenu avec le champ de force ClayFF associé avec le modèle d'eau SPC/E (b) dans le 1 <sup>er</sup> pic obtenu avec le champ de force ClayFF MOD associé avec le modèle d'eau SPC/E (c) dans le 1 <sup>er</sup> sous-pic obtenu avec le champ de force polarisable et (d) dans le 2 <sup>nd</sup> sous-pic obtenu avec le champ de force polarisable. Une représentation d'une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l'argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l'analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l'échelle de probabilité. . . . .	56
3.6	Profils de densité atomique dans la direction normale à la surface de l'argile des atomes présents dans un pore de montmorillonite au sodium bihydraté simulé avec le champ de force polarisable PIM. En bleu est représentée la distribution des atomes d'oxygène de l'eau, en rouge celle des atomes d'hydrogène et en vert celle des ions sodium. (Image extraite de la thèse de Stéphane Tesson <sup>[14]</sup> ) . . .	57
3.7	Fonctions de distribution radiale (traits pleins) des ions $\text{Na}^+$ autour des atomes d'oxygène de l'eau présents dans les deux sous-pics de la première couche d'eau obtenues avec le champ de force PIM ainsi que leurs intégrales (traits discontinus). L'échelle en ordonnée de gauche correspond aux fonctions de distribution radiale tandis que celle de droite correspond aux intégrations. Les traits verticaux pointillés représentent la délimitation des deux premières couches de coordination qui ont servi lors du calcul des nombres de coordination. . . . .	58

## Table des figures

---

- 3.8 Profils de densité atomique dans la direction normale à la surface de l'argile (a) des atomes d'hydrogène de l'eau dans le pore avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl ajouté (b) des atomes d'hydrogène de l'eau dans le pore sans sel ajouté. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . . . . . 60
- 3.9 Cartes de densité atomique des atomes d'hydrogène de l'eau moyennées sur une maille de la surface d'argile dans le 1<sup>er</sup> pic obtenu avec (a) ClayFF associé avec le modèle d'eau SPC/E (b) ClayFF associé avec le modèle d'eau SPC flexible (c) ClayFF MOD associé avec le modèle d'eau SPC/E (d) PIM. Une représentation d'une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l'argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l'analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l'échelle de probabilité. . . . . 62
- 3.10 Cartes de densité atomique des atomes d'hydrogène de l'eau moyennées sur une maille de la surface d'argile dans le 1<sup>er</sup> pic obtenu avec le champ de force ClayFF associé au modèle d'eau SPC/E pour (a) la surface inférieure d'une montmorillonite *trans*-vaccante (b) la surface supérieure d'une montmorillonite *trans*-vaccante (c) la surface inférieure d'une montmorillonite *cis*-vaccante (d) la surface supérieure d'une montmorillonite *cis*-vaccante. Une représentation d'une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l'argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l'analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l'échelle de probabilité. . . . . 63
- 3.11 Distributions dans la direction normale à la surface de l'argile (a) des cations  $\text{Na}^+$  dans le pore avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl ajouté (b) des cations  $\text{Na}^+$  dans le pore sans sel ajouté. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . La délimitation du premier pic de cations sodium de sphère externe non polarisables a été ajoutée en trait vertical noir discontinu sur les distributions de cations sodium (a) et (b). La délimitation des deux premiers pics de  $\text{Na}^+$  polarisables a été ajoutée en trait vertical « point-point-tiret » sur les distributions de cations sodium. L'encart présent sur le graphe (a) est un agrandissement entre  $12,5 \text{ \AA}$  et  $27,35 \text{ \AA}$  afin de visualiser plus facilement les queues des distributions de  $\text{Na}^+$ . . . . . 64

## Table des figures

---

3.12	Cartes de densité atomique des cations $\text{Na}^+$ moyennées sur une maille de la surface d'argile (a) dans les pics de cations sodium de sphère interne obtenus avec le champs de force ClayFF et SPC/E (b) dans le pic des ions sodium de sphère externe obtenu avec le champs de force ClayFF et SPC/E (c) dans le 1 <sup>er</sup> pic d'ions sodium de sphère externe obtenu avec PIM et Dang Chang (d) dans le 2 <sup>me</sup> pic de cations sodium de sphère externe obtenu avec PIM et Dang Chang. Une représentation d'une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l'argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l'analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l'échelle de probabilité. . . . .	67
3.13	Distributions dans la direction normale à la surface de l'argile des anions $\text{Cl}^-$ dans le pore avec $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à $z = 0 \text{ \AA}$ correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, <i>i.e.</i> le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à $z = 3,27 \text{ \AA}$ . La délimitation des deux premiers pics des anions $\text{Cl}^-$ polarisables est représentée par un trait vertical noir discontinu sur les distributions anioniques. . . . .	69
3.14	Fonctions de distribution radiale (traits pleins) des cations $\text{Na}^+$ autour des anions $\text{Cl}^-$ proches de la surface (dans les deux pics sur la distribution des ions $\text{Cl}^-$ simulés avec PIM, $z < 14 \text{ \AA}$ ) ainsi que leurs intégrales (traits discontinus). L'échelle en ordonnée de gauche correspond aux fonctions de distribution radiale tandis que celle de droite correspond aux intégrales. Les traits verticaux pointillés représentent la délimitation des deux premières couches de coordination qui ont servi lors du calcul des nombres de coordination. . . . .	70
3.15	Distributions dans la direction normale à la surface de l'argile de la compensation de la charge de surface par les ions dans le pore avec $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de NaCl ajouté. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à $z = 0 \text{ \AA}$ correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, <i>i.e.</i> le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à $z = 3,27 \text{ \AA}$ . . . . .	71
3.16	Double couche électrique formée à l'interface avec une surface chargée négativement ( $\sigma$ ). Le potentiel électrique ( $\psi$ ) est constant dans la couche de Stern de taille $d_0$ et commence à varier dans la couche diffuse. . . . .	75

## Table des figures

---

- 3.17 Comparaison entre les distributions des espèces ioniques obtenues avec Poisson-Boltzmann pour différentes distances de moindre approche et celles obtenues par dynamique moléculaire avec le champs de force ClayFF associé au modèle d'eau SPC/E. La concentration "extérieur" pour chaque longueur de moindre approche est de  $0,190 \text{ mol L}^{-1}$  (calculée à partir des distributions obtenues par dynamique moléculaire sur l'intervalle  $[-0,5; 0,5 \text{ \AA}]$ ). Les traits verticaux pointillés marrons représentent le centre de masse des atomes d'oxygène de surface. L'encart est un agrandissement entre  $z = -10 \text{ \AA}$  et  $z = 10 \text{ \AA}$  afin de mieux visualiser les concentrations des ions au centre du pore. . . . . 76
- 3.18 Distributions ioniques dans la direction normale à la surface obtenues par dynamique moléculaire et par calcul de Poisson-Boltzmann pour les différentes distances de moindre approche considérées (définies par les traits pointillés verticaux colorés) : (a) ClayFF - SPC/E, (b) ClayFF - SPC flexible, (c) ClayFF MOD - SPC/E et (d) PIM - Dang Chang. Les distributions obtenues par dynamique moléculaire sont représentées en noir tandis que celles calculées par Poisson-Boltzmann sont représentées en couleur correspondant à celle de leur  $d_0$ . Les distributions des cations  $\text{Na}^+$  sont représentées en traits discontinus tandis que celles des anions  $\text{Cl}^-$  le sont en traits continus. Les échelles en ordonnée de gauche et de droite se réfèrent aux distributions des ions sodium et chlorure respectivement. Tous les encarts sont des agrandissements des distributions de cations entre  $z = 12,35 \text{ \AA}$  et  $z = 0 \text{ \AA}$ . . . . . 82
- 3.19 Moyenne de la différence de potentiel électrostatique entre les potentiels calculés par Poisson-Boltzmann pour les différentes distances de moindre approche et les potentiels obtenus par dynamique moléculaire en fonction de l'intervalle sélectionné : (a) avec les champs de force ClayFF et SPC/E, (b) avec les champs de force ClayFF et SPC flexible, (c) avec les champs de force ClayFF MOD et SPC/E et (d) avec les champs de force PIM et Dang Chang. Les intervalles  $l$  correspondent aux intervalles sur  $z$  symétriques par rapport au centre du pore. Par conséquent, le point  $l = 1,0 \text{ \AA}$  correspond à l'intervalle  $[-0,5; 0 \text{ \AA}]$  sur les distributions symétrisées Fig. 3.18. . . . . 83
- 4.1 Graphe du haut : profil de densité atomique dans la direction normale à la surface de l'argile des atomes d'oxygène de l'eau dans le pore avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl modélisé par les champs de force ClayFF et SPC flexible (système présenté chapitre 3). Graphe du bas : Coefficients de diffusion parallèle à la surface de l'eau,  $D_{\text{OW}} //$ , dans le système simulé avec ClayFF et SPC flexible dans les différentes couches observées sur la distribution perpendiculaire à la surface. Les centres de masse des atomes d'oxygène de surface ont été représentés à l'aide des traits verticaux marrons discontinus à  $z = 3,27 \text{ \AA}$  et à  $z = 51,43 \text{ \AA}$ . Les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été tracées sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux noirs discontinus. . . . . 89



## Table des figures

---

- 4.2 Écart quadratique moyen en fonction du temps des atomes d'oxygène de l'eau pour le système modélisé par ClayFF et SPC flexible (système présenté chapitre 3) en traits pleins dans la couche la plus proche de la surface et au centre du pore (couches définies Fig. 4.1) et les probabilités de survie associées aux *M.S.D.* en traits pointillés. L'échelle en ordonnée de gauche correspond aux écarts quadratiques moyens tandis que celle de droite correspond aux probabilités de survie. 90
- 4.3 Visualisation des trois systèmes simulés lors de l'étude systématique de l'influence de la taille du pore, du nombre de feuillets simulés et de la rigidité de ces derniers sur la mobilité des espèces au sein du fluide. À gauche le plus petit pore d'environ 60 Å simulé avec un seul feuillet. Au centre le pore d'environ 120 Å simulé avec un seul feuillet et à droite le pore de même taille que celui du milieu mais avec deux feuillets ajoutés autour. Les limites de chaque boîte de simulation ont été représentées en bleu. Le code de taille et de couleur des atomes a été ajouté au-dessus des visualisations. . . . . 93
- 4.4 Graphe du haut : profils de densité atomique des atomes d'oxygène de l'eau symétrisés par rapport au centre du pore dans la direction normale à la surface de l'argile dans les systèmes « Pore 60 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 1 feuillet ». Les distributions obtenues à partir des trajectoires dans la condition « argile libre » sont représentées en trait plein et celles obtenues à partir des simulations dans la condition « 1 atome fixe » sont représentées en trait pointillé. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron. Le graphe s'arrête à  $z = 30$  Å bien que la distribution symétrisée du pore de 120 Å continue encore jusqu'à  $z \simeq 60$  Å. Nous n'avons pas représenté la région entre  $z = 30$  Å et 60 Å car c'est une région « *bulk-like* » identique à celle entre  $z = 14,38$  Å et 30 Å. Graphe du bas : Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface. Les coefficients de diffusion obtenus à partir des simulations dans la condition « argile libre » sont représentés à l'aide de croix tandis que ceux obtenus à partir des simulations dans la condition « 1 atome fixe » sont représentés à l'aide de ronds. Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27$  Å et noirs respectivement. . . . . 97
- 4.5 Écart quadratique moyen en fonction du temps du centre de masse des feuillets d'argile pour les systèmes simulés dans la condition « argile libre » en trait plein et écart quadratique moyen en fonction du temps du centre de masse de la boîte de simulation entière (argile + fluide) pour les systèmes simulés dans la condition « 1 atome fixe » en trait discontinu. . . . . 99



## Table des figures

---

- 4.6 Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 4.4). Les coefficients de diffusion obtenus dans la condition « argile libre » sont représentés à l'aide de croix tandis que ceux calculés dans la condition « argile fixe - ref CoM » sont représentés à l'aide de plus. Un agrandissement des coefficients de diffusion dans les trois premières couches d'eau a été effectué pour simplifier la visualisation. Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27 \text{ \AA}$  et noirs respectivement. . . . . 101
- 4.7 Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 4.4). Les coefficients de diffusion obtenus à partir de la simulation du système « Pore 120  $\text{\AA}$  - 1 feuillet » dans la condition « 1 atome fixe - *fix momentum* » sont représentés à l'aide de carrés. Les coefficients de diffusion obtenus à partir des simulations du même système dans les conditions « argile libre » et « 1 atome - fixe » ont été ajoutés pour clarifier la comparaison. Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27 \text{ \AA}$  et noirs respectivement. . . . . 104
- 4.8 Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 4.4). Les coefficients de diffusion obtenus à partir de la simulation du système « Pore 120  $\text{\AA}$  - 3 feuillets » dans la condition « argile libre » sont représentés à l'aide de croix vertes. Les coefficients de diffusion obtenus à partir des simulations de système « Pore 120  $\text{\AA}$  - 1 feuillet » dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe » ont été ajoutés pour faciliter la comparaison. Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27 \text{ \AA}$  et noirs respectivement. . . . . 106
- 4.9 Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 4.4) du système « Pore 120  $\text{\AA}$  - 3 feuillets » dans les conditions « argile libre », « 1 atome fixe », « 1 atome fixe - ref CoM boîte » et « argile libre - ref CoM argile ». Un agrandissement des coefficients de diffusion dans la première couche d'eau a été effectué pour simplifier la visualisation. Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27 \text{ \AA}$  et noirs respectivement. . . . . 108

## Table des figures

---

- 4.10 Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 4.4) des systèmes « Pore 120 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 3 feuillets » dans les conditions « 1 atome fixe » et « totalement rigide ». Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27$  Å et noirs respectivement. . . . . 110
- 4.11 Coefficients de diffusion parallèles « bruts » dans les directions  $x$  et  $y$  calculés à partir de la simulation utilisant le champs de force ClayFF pour l'argile et SPC/E pour l'eau dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 3.4). Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron et noirs respectivement. . . . . 112
- 4.12 Coefficients de diffusion parallèle de l'eau,  $D_{OW //}$ , en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl (a) obtenus à partir des simulations et sans appliquer de correction, (b) normalisés par la valeur  $D_0$  prise au centre du pore. Les coefficients de diffusion des molécules d'eau dans les deux sous-pics observés dans la première couche d'eau polarisable ont été représentés à l'aide de ronds. Les croix sont quant à elles les valeurs des coefficients de diffusion dans l'ensemble de la couche. Les lignes verticales marrons pointillées à  $z = 3,27$  Å et  $z = 51,5$  Å correspondent à la position moyenne des atomes d'oxygène de surface du feuillet d'argile. Les lignes verticales noires discontinues délimitent les différentes couches dans lesquelles les coefficients de diffusion ont été calculés. Les valeurs exactes des coordonnées  $z$  des couches sont données Tab. 4.14. . . . . 115
- 4.13 Probabilités de survie des molécules d'eau dans la première couche d'eau en fonction du temps. Les probabilités de survie dans les deux sous-pics observés sur la distribution des atomes d'oxygène de l'eau polarisable (Fig. 3.4) sont aussi représentées. Les probabilités de survie des molécules d'eau modélisées avec le champ de force polarisable sont représentées en trait plein tandis que celles des molécules d'eau modélisées à partir des champs de force non polarisables sont représentées en trait discontinu. L'encart représente un agrandissement des différentes probabilités entre 200 ps et 300 ps. . . . . 117

## Table des figures

---

- 4.14 Coefficients de diffusion parallèle des cations  $\text{Na}^+$ ,  $D_{\text{Na}^+ //}$ , en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  (a) obtenus à partir des simulations et sans appliquer de correction, (b) normalisés par la valeur  $D_0$  prise au centre du pore. Les ronds sur les distributions des ions  $\text{Na}^+$  polarisables correspondent aux coefficients de diffusion calculés dans chaque pic observé sur la distribution Fig. 3.11. Les croix bleues proches des surfaces correspondent aux coefficients de diffusion calculés dans les deux premiers pics observés sur les distributions des ions  $\text{Na}^+$  polarisables. Les lignes verticales marrons pointillées à  $z = 3,27 \text{ \AA}$  et  $z = 51,5 \text{ \AA}$  correspondent à la position moyenne des atomes d'oxygène de surface du feuillet d'argile. Les lignes verticales noires discontinues délimitent les différentes couches dans lesquelles les coefficients de diffusion ont été calculés pour les champs de force non polarisables. Les lignes verticales « discontinues-point-point » délimitent les différentes couches dans lesquelles les coefficients de diffusion ont été calculés pour le champs de force polarisable. Les valeurs exactes des coordonnées  $z$  des couches sont données Tab. 4.16. . . . . 119
- 4.15 Coefficients de diffusion parallèle des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $D_{\text{Cl}^- //}$ , en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ . Les coefficients de diffusion des ions  $\text{Cl}^-$  ont été calculés sur l'ensemble du pore. . . . . 120
- 5.1 Visualisation de trois systèmes modélisés lors de l'étude sur l'influence de l'insaturation dans un pore de  $120 \text{ \AA}$ . À gauche le pore de référence saturé. Au centre le pore insaturé correspondant au système 3 et à droite le pore correspondant au système 6 (Tab. 5.1). Les limites de chaque boîte de simulation ont été représentées en bleu. Le code de taille et de couleur des atomes a été ajouté au-dessus des visualisations. . . . . 130
- 5.2 Profils de densité atomique dans la direction normale à la surface de l'argile pour les différents états de saturation étudiés (a) des atomes d'oxygène de l'eau (b) des atomes d'hydrogène de l'eau. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . Les encarts présentés sur les deux graphes sont des agrandissements entre  $0 \text{ \AA}$  et  $15 \text{ \AA}$  afin de mieux visualiser des phénomènes à l'interface avec l'argile. Les délimitations des trois premières couches d'eau ont été tracées dans les encarts des atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau. . . . . 131
- 5.3 Visualisations d'une configuration tirée de la trajectoire obtenue avec le système 7 (a) vue de côté du feuillet d'argile (b) vue du dessus du feuillet. Sur la visualisation (a) les ions chlorure ont été omis pour ne pas les confondre avec les atomes de magnésium du feuillet qui eux ont été grossis afin de mieux les visualiser. En rouge les atomes d'oxygène, en blanc les atomes d'hydrogène, en jaune les atomes de silicium, en rose les atomes d'aluminium, en cyan les atomes de magnésium et en bleu les ions sodium. . . . . 132
-

## Table des figures

---

- 5.4 Cartes de densité atomique moyennées sur une maille de la surface d'argile obtenues (a) dans le 1<sup>er</sup> pic des atomes d'oxygène de l'eau à partir du système 8 (b) dans le 1<sup>er</sup> pic des atomes d'hydrogène de l'eau à partir du système 8. Une représentation d'une maille de surface ainsi que du groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l'argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l'analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l'échelle de probabilité. . . . . 133
- 5.5 Distributions dans la direction normale à la surface de l'argile pour les différents états de saturation étudiés (a) des cations sodium (b) des anions chlorure. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des oxygènes présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des oxygènes de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . Les encarts présentés sur les deux graphes sont des agrandissements entre  $0 \text{ \AA}$  et  $15 \text{ \AA}$  afin de mieux visualiser des phénomènes à l'interface avec l'argile. Les délimitations des trois premiers pics d'ions sodium ont été tracées dans les encarts des ions sodium et chlorure. . . . . 135
- 5.6 Cartes de densité atomique des ions moyennées sur une maille de la surface d'argile obtenues (a) dans les pics de cations  $\text{Na}^+$  de sphère interne dans le cas du système 8 (b) dans le pic de cations  $\text{Na}^+$  de sphère externe dans le cas du système 8 (c) dans le pic d'anions chlorure dans le cas du système 8 (d) dans le 1<sup>er</sup> pic d'anions chlorure à partir du système 7. Une représentation d'une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l'argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l'analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l'échelle de probabilité. . . . . 136
- 5.7 Distributions dans la direction normale à la surface de l'argile de la compensation de la charge de surface par les ions pour les différents états de saturation étudiés. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des oxygènes présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des oxygènes de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . Les traits verticaux discontinus de couleurs indiquent le moment où le fluide s'arrête (1<sup>er</sup> point d'intensité nul sur les distributions des atomes d'oxygène de l'eau Fig. 5.2a). 137
- 5.8 Coefficients de diffusion parallèle de l'eau,  $D_{\text{OW}} //$ , dans les différents systèmes saturé (0) et insaturés (de 1 à 8) en fonction de la couche choisie pour le calcul, 1<sup>ère</sup> couche d'eau, 2<sup>ème</sup> couche d'eau, 3<sup>ème</sup> couche d'eau, 4<sup>ème</sup> couche d'eau et phase fluide entière. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l'aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n'a été appliquée. 138

## Table des figures

---

- 5.9 Coefficients de diffusion parallèle des cations  $\text{Na}^+$ ,  $D_{\text{Na}^+}$ , dans les différents systèmes saturé (0) et insaturés (de 1 à 8) en fonction de la couche choisie pour le calcul, de la surface à la fin du 1<sup>er</sup> pic de cations de sphère externe, après le 1<sup>er</sup> pic de cations de sphère externe et dans la phase fluide entière. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l'aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n'a été appliquée. . . . . 140
- 5.10 Coefficients de diffusion parallèle des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $D_{\text{Cl}^-}$ , dans les différents systèmes saturé (0) et insaturés (de 1 à 8) dans la phase fluide entière. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l'aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n'a été appliqué. . . . . 142
- 5.11 Schéma de l'échelle de Jacob pour l'amélioration systématique des fonctionnelles de DFT selon Perdew et Schmidt<sup>[218]</sup> montrant certaines des fonctionnelles les plus communes dans chaque rang (image tirée du site internet researchgate<sup>[219]</sup>). 147
- 5.12 Représentation des trois composantes des forces ( $F_x$ ,  $F_y$  et  $F_z$ ), à gauche et des trois composantes des dipôles ( $\mu_x$ ,  $\mu_y$  et  $\mu_z$ ), à droite, pour chacun des atomes d'une configuration (système 13). Les traits rouges et noirs correspondent respectivement aux résultats obtenus avec le champ de force classique PIM (DM) et avec les calculs DFT. . . . . 150
- 5.13 Profils de densité atomique des atomes d'oxygène de l'eau dans la direction normale à la surface de l'argile pour les différents états de saturation étudiés obtenus (a) avec le champ de force ClayFF associé au modèle d'eau SPC/E (b) avec le champ de force PIM associé au modèle d'eau Dang Chang. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Par souci de clarté, les distributions ont été décalées de 10 Å les unes des autres en partant du système saturé, à gauche, au système le plus insaturé à droite. Les traits verticaux discontinus marrons, représentant le centre de masse des atomes d'oxygène de surface du feuillet, ont été dupliqués et également décalés pour visualiser où se situe la surface pour chaque insaturation. Le point à  $z = 0$  Å correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite pour la distribution des systèmes saturés. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron seulement pour la distribution des systèmes saturés. 153

## Table des figures

---

- 5.14 Profils de densité atomique des atomes d'hydrogène de l'eau dans la direction normale à la surface de l'argile pour les différents états de saturation étudiés obtenus (a) avec le champ de force ClayFF associé au modèle d'eau SPC/E (b) avec le champ de force PIM associé au modèle d'eau Dang Chang. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Par souci de clarté, les distributions ont été décalées de 10 Å les unes des autres en partant du système saturé, à gauche, au système le plus insaturé à droite. Les traits verticaux discontinus marrons, représentant le centre de masse des atomes d'oxygène de surface du feuillet, ont été dupliqués et également décalés pour visualiser où se situe la surface pour chaque insaturation. Le point à  $z = 0$  Å correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite pour la distribution des systèmes saturés. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron seulement pour la distribution des systèmes saturés. 154
- 5.15 Visualisations d'une configuration tirée de la trajectoire du système 13 (a) modélisé avec ClayFF et le modèle d'eau SPC/E (b) modélisé avec PIM et le modèle d'eau Dang Chang. En rouge les atomes d'oxygène, en blanc les atomes d'hydrogène, en jaune les atomes de silicium, en rose les atomes d'aluminium, en cyan les atomes de magnésium, en bleu les ions sodium, en cyan les ions chlorure. . . 155
- 5.16 Distributions des ions sodium dans la direction normale à la surface de l'argile pour les différents états de saturation étudiés obtenus (a) avec le champ de force ClayFF associé au modèle d'eau SPC/E (b) avec le champ de force PIM associé au modèle d'eau Dang Chang. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Par souci de clarté, les distributions ont été décalées de 10 Å les unes des autres en partant du système saturé, à gauche, au système le plus insaturé à droite. Les traits verticaux discontinus marrons, représentant le centre de masse des atomes d'oxygène de surface du feuillet, ont été dupliqués et également décalés pour visualiser où se situe la surface pour chaque insaturation. Le point à  $z = 0$  Å correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite pour la distribution des systèmes saturés. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron seulement pour la distribution des systèmes saturés. . . . . 156
- 5.17 Cartes de densité atomique des ions moyennées sur une maille de la surface d'argile obtenues à partir de la simulation polarisable du système 14 (a) dans le premier pic de cations  $\text{Na}^+$  de sphère interne (b) dans le deuxième pic de cations  $\text{Na}^+$  de sphère interne (c) dans l'épaule à la fin de la distribution des cations  $\text{Na}^+$  (d) dans le pic d'anions  $\text{Cl}^-$ . Une représentation d'une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l'argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l'analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l'échelle de probabilité. . . . . 157

## Table des figures

---

- 5.18 Distributions des ions chlorure dans la direction normale à la surface de l'argile pour les différents états de saturation étudiés obtenus (a) avec le champ de force ClayFF associé au modèle d'eau SPC/E (b) avec le champ de force PIM associé au modèle d'eau Dang Chang. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Par souci de clarté, les distributions ont été décalées de 10 Å les unes des autres en partant du système saturé, à gauche, au système le plus insaturé à droite. Les traits verticaux discontinus marrons, représentant le centre de masse des atomes d'oxygène de surface du feuillet, ont été dupliqués et également décalés pour visualiser où se situe la surface pour chaque insaturation. Le point à  $z = 0$  Å correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite pour la distribution des systèmes saturés. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron seulement pour la distribution des systèmes saturés. . . . . 158
- 5.19 Distributions de la compensation de la charge de surface par les ions dans la direction normale à la surface de l'argile pour les différents états de saturation étudiés obtenus (a) avec le champ de force ClayFF associé au modèle d'eau SPC/E (b) avec le champ de force PIM associé au modèle d'eau Dang Chang. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0$  Å correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27$  Å. Les traits verticaux discontinus de couleurs indiquent le moment où le fluide s'arrête (1<sup>er</sup> point d'intensité nul sur les distributions des atomes d'oxygène de l'eau Fig. 5.13. . . . . 159
- 5.20 Coefficients de diffusion parallèle de l'eau,  $D_{OW //}$ , dans les différents systèmes insaturés (de 9 à 14) dans la phase fluide entière. Avec des croix noires, les coefficients de diffusion obtenus avec ClayFF et SPC/E et avec des ronds rouges les coefficients de diffusion obtenus avec PIM et Dang Chang. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l'aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n'a été appliquée. Les valeurs exactes des coordonnées  $z$  des couches sont données Tab. 5.7. . . . . 161
- 5.21 Coefficients de diffusion parallèle des cations  $\text{Na}^+$ ,  $D_{\text{Na}^+ //}$ , dans les différents systèmes insaturés (de 9 à 14) dans la phase fluide entière. Avec des croix noires, les coefficients de diffusion obtenus avec ClayFF et SPC/E et avec des ronds rouges les coefficients de diffusion obtenus avec PIM et Dang Chang. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l'aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n'a été appliquée. Les valeurs exactes des coordonnées  $z$  des couches sont données Tab. 5.8. . . . . 162

## Table des figures

---

5.22	Coefficients de diffusion parallèle des anions $\text{Cl}^-$ , $D_{\text{Cl}^-}$ , dans les différents systèmes insaturés (de 9 à 14) dans la phase fluide entière. Avec des croix noires, les coefficients de diffusion obtenus avec ClayFF et SPC/E et avec des ronds rouges les coefficients de diffusion obtenus avec PIM et Dang Chang. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l'aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n'a été appliquée. Les valeurs exactes des coordonnées $z$ des couches sont données Tab. 5.9. . . . .	164
5.23	Comparaison du temps de calcul pour un pas moyenné sur les cents derniers pas et sur un cœur entre les codes CP2K et Tinker-HP pour une simulation utilisant le champ de force PIM pour modéliser un feuillet d'argile non hydraté. . . . .	170



# Liste des tableaux

1.1	Classification simplifiée de familles de phyllosilicates d'après Meunier <sup>[18]</sup> . $Q$ désigne la charge électrique par maille élémentaire (en charge élémentaire $e$ ). . . . .	11
1.2	Classification de quelques smectites en fonction du caractère dioctaédrique/trioctaédrique, des cations octaédriques ainsi que de la couche dans laquelle les substitutions ont lieu et de leur nature. . . . .	11
2.1	Masses, charges et paramètres de Lennard-Jones du champ de force ClayFF <sup>[126]</sup> pour les atomes de l'argile utilisés dans cette étude. . . . .	32
2.2	Paramètres des potentiels harmoniques de liaison et d'angle du groupement hydroxyle du champ de force ClayFF <sup>[126]</sup> . . . . .	33
2.3	Comparaison des termes croisés $\sigma_{ij}$ entre les atomes d'oxygène de surface $O_b$ de l'argile et les atomes présents dans le fluide de notre étude obtenus avec ClayFF <sup>[126]</sup> et ClayFF MOD <sup>[127]</sup> . . . . .	34
2.4	Masses, charges et paramètres de Lennard-Jones du modèle d'eau SPC flexible <sup>[69]</sup> utilisé dans cette étude. Ce sont les paramètres qui ont été pris lors de la paramétrisation du champ de force ClayFF <sup>[126]</sup> . . . . .	35
2.5	Paramètres des potentiels harmoniques de liaison et d'angle du modèle d'eau SPC flexible <sup>[69]</sup> utilisé dans cette étude. C'est le modèle d'eau qui a été choisi lors de la paramétrisation du champ de force ClayFF <sup>[126]</sup> . . . . .	36
2.6	Masses, charges et paramètres de Lennard-Jones du modèle d'eau SPC/E <sup>[150]</sup> . . . . .	36
2.7	Paramètres des potentiels de liaison et d'angle du modèle d'eau SPC/E <sup>[150]</sup> . Les molécules d'eau étant considérées comme rigides dans ce modèle, il n'y a pas de constantes de force ni de liaison, ni d'angle. . . . .	37
2.8	Masses, charges et paramètres de Lennard-Jones du champ de force développé par Smith et Dang <sup>[152]</sup> pour les ions en solution utilisés dans cette étude. Ce sont les paramètres pour les ions $\text{Na}^+$ et $\text{Cl}^-$ qui ont été choisis lors de la paramétrisation du champ de force ClayFF <sup>[126]</sup> . . . . .	37
2.9	Masses, charges et polarisabilités des ions en solution et des atomes d'argile du champ de force PIM utilisés dans cette étude <sup>[74,76]</sup> . . . . .	38
2.10	Paramètres du potentiel de liaison du groupement hydroxyle du champ de force PIM <sup>[14,76,77,79]</sup> . La liaison hydroxyle étant considérée comme rigide dans le champ de force PIM, il n'y a pas de constante de force d'élongation de liaison. . . . .	39
2.11	Paramètres des potentiels de répulsion, dispersion et polarisation du champ de force PIM pour les ions en solution utilisés dans cette étude <sup>[74]</sup> . . . . .	39
2.12	Paramètres des potentiels de répulsion, dispersion et polarisation du champ de force PIM pour les atomes d'argile utilisés dans cette étude <sup>[76]</sup> . . . . .	40

## Liste des tableaux

---

2.13	Paramètres des potentiels de répulsion, dispersion et polarisation du champ de force PIM entre les atomes d'argile et les ions en solution utilisés dans cette étude <sup>[14,76]</sup> . Les potentiels de dispersion et répulsion étant symétriques, les paramètres des interactions symétriques entre l'argile et les ions n'ont pas été répétés. Les paramètres entre les ions chlorure et l'argile n'ayant pas été paramétrés, ceux présentés dans ce tableau et qui ont été utilisés dans l'étude sur le mésopore de montmorillonite saturée (Chapitre 3 et Chapitre 4) sont uniquement pour les interactions des paires O-Cl <sup>-</sup> et O <sub>h</sub> -Cl <sup>-</sup> assimilées à celles de la paire eau-Cl. . . . .	41
2.14	Masses, charges, polarisabilités et paramètres de Lennard-Jones du modèle d'eau Dang Chang <sup>[72]</sup> utilisé dans cette étude. C'est le modèle d'eau qui a été choisi lors de la paramétrisation du champ de force PIM pour les ions en solution et les argiles hydratées <sup>[14,74,76-79]</sup> . . . . .	42
2.15	Paramètres des potentiels de liaison et d'angle du modèle d'eau Dang Chang <sup>[72]</sup> . Les molécules d'eau étant considérées comme rigides dans ce modèle, il n'y a pas de constantes de force ni de liaison, ni d'angle. C'est le modèle d'eau qui a été choisi lors de la paramétrisation du champ de force PIM pour les ions en solution et les argiles hydratées <sup>[14,74,76-79]</sup> . . . . .	42
2.16	Paramètres des potentiels de répulsion, dispersion et polarisation du champ de force PIM entre l'eau et l'argile et entre l'eau et les ions utilisés dans cette étude <sup>[14,74,78]</sup> . Les paramètres de dispersion et répulsion impliquant l'atome d'oxygène de l'eau s'appliquent sur l'atome d'oxygène OW tandis que ceux de polarisation s'appliquent sur l'atome virtuel MW. Les atomes d'hydrogène de l'eau HW ne participent pas aux interactions de répulsion-dispersion mais participent à l'amortissement de la polarisabilité à courte portée avec des paramètres de Tang-Tøennis. . . . .	44
3.1	Positions et nombre d'atomes dans les pics des $g(r)$ des ions Na <sup>+</sup> autour des atomes d'oxygène de l'eau dans les 2 pics de la première couche d'eau simulée avec PIM. . . . .	58
3.2	Position des pics et nombre d'atomes dans les pics des $g(r)$ des cations Na <sup>+</sup> autour des anions Cl <sup>-</sup> proches de la surface (dans les deux pics sur la distribution des ions Cl <sup>-</sup> simulés avec PIM, $z < 14$ Å). La délimitation de la zone de calcul du nombre de coordination est présentée sur la figure représentant les distributions des ions Cl <sup>-</sup> (Fig. 3.13). . . . .	69
3.3	Comparaison entre le potentiel électrostatique au centre du pore $\psi_{\text{mid}}$ obtenu par dynamique moléculaire et Poisson-Boltzmann pour différentes distances de moindre approche. . . . .	77
3.4	Comparaison de $c_{\text{NaCl,int}}$ et $c_{\text{NaCl,ext}}$ entre la simulation de dynamique moléculaire effectuée avec les champs de force ClayFF pour l'argile et SPC/E pour l'eau et Poisson-Boltzmann calculé pour différentes distances de moindre approche $d_0$ . La charge de surface $\sigma$ modulée par la couche de Stern dans les calculs de Poisson-Boltzmann a également été ajoutée. . . . .	79

## Liste des tableaux

---

3.5	Comparaison de $c_{\text{NaCl,int}}$ et $c_{\text{NaCl,ext}}$ entre la simulation de dynamique moléculaire effectuée avec les champs de force ClayFF pour l'argile et SPC flexible pour l'eau et Poisson-Boltzmann calculé pour différentes distances de moindre approche $d_0$ . La charge de surface $\sigma$ modulée par la couche de Stern dans les calculs de Poisson-Boltzmann a également été ajoutée. . . . .	79
3.6	Comparaison de $c_{\text{NaCl,int}}$ et $c_{\text{NaCl,ext}}$ entre la simulation de dynamique moléculaire effectuée avec les champs de force ClayFF MOD pour l'argile et SPC/E pour l'eau et Poisson-Boltzmann calculé pour différentes distances de moindre approche $d_0$ . La charge de surface $\sigma$ modulée par la couche de Stern dans les calculs de Poisson-Boltzmann a également été ajoutée. . . . .	80
3.7	Comparaison de $c_{\text{NaCl,int}}$ et $c_{\text{NaCl,ext}}$ entre la simulation de dynamique moléculaire effectuée avec les champs de force PIM pour l'argile et Dang Chang pour l'eau et Poisson-Boltzmann calculé pour différentes distances de moindre approche $d_0$ . La charge de surface $\sigma$ modulée par la couche de Stern dans les calculs de Poisson-Boltzmann a également été ajoutée. . . . .	81
4.1	Tailles en ångström des trois boites de simulation considérées dans les trois directions de l'espace ainsi que la taille de confinement suivant $z$ (distance surface-surface). . . . .	92
4.2	Codes de notation des systèmes et couleur associée utilisée sur les graphes dans la suite de l'étude . . . . .	94
4.3	Codes de notation qui ont été utilisés dans la suite de l'étude (graphes et texte) pour renseigner les conditions dans lesquelles les coefficients de diffusion ont été calculés ainsi que le symbole sur les graphes associé à chacune. . . . .	95
4.4	Corrections de taille de boite (Eq. 4.9) pour les trois systèmes considérés en fonction de la valeur de la viscosité trouvée dans la littérature. . . . .	96
4.5	$D_{\text{OW}}$ // corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) des systèmes « 60 Å - 1 feuillet » et « 120 Å - 1 feuillet » dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Tous les coefficients de diffusion sont représentés en bas Fig. 4.4. . . . .	98
4.6	$D_{//}$ du centre de masse des feuillets d'argile et du centre de masse de la boite de simulation pour les systèmes « Pore 60 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe ». . . . .	100
4.7	$D_{\text{OW}}$ // corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour les simulations des systèmes « Pore 60 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « argile fixe - ref CoM boite ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Tous les coefficients de diffusion de ce tableau sont représentés Fig. 4.6.102	

## Liste des tableaux

---

4.8	$D_{OW}$ // corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour les simulations des systèmes « Pore 60 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « argile libre - ref CoM argile ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. . . . .	103
4.9	$D_{OW}$ // corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour la simulation du système « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « 1 atome fixe - <i>fix momentum</i> ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Tous les coefficients de diffusion de ce tableau sont représentés Fig. 4.7. . . . .	105
4.10	$D_{OW}$ // corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour la simulation du système « Pore 120 Å - 3 feuillets » dans la condition « argile libre ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Les erreurs ont été calculées à partir des deux valeurs. Tous les coefficients de diffusion de ce tableau sont représentés Fig. 4.8. . . . .	107
4.11	$D_{OW}$ // corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour les simulations du système « Pore 120 Å - 3 feuillets » dans les conditions « 1 atome fixe », « 1 atome fixe - ref CoM boîte » et « argile libre - ref CoM argile ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Tous les coefficients de diffusion de ce tableau sont représentés Fig. 4.9. . . . .	109
4.12	$D_{OW}$ // corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour la simulation du système « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « totalement rigide ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Tous les coefficients de diffusion de ce tableau sont représentés Fig. 4.10. . . . .	109
4.13	Corrections de taille de boîte (Eq. 4.9) en fonction de la valeur de la viscosité données par les différents modèles d'eau et en fonction de la la taille du feuillet considéré durant le calcul de correction. . . . .	113
4.14	$D_{//}$ et $D_{//} / D_0$ de l'eau en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec 0,1 mol L <sup>-1</sup> de NaCl. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore, assimilé à du <i>bulk</i> . La valeur de $D_0$ a été prise égale à celle obtenue au centre du pore. Dans le cas du champ de force polarisable, PIM - Dang Chang, sont donnés les coefficients de diffusion parallèle calculés dans l'ensemble de la première couche d'eau ainsi que ceux calculés dans les deux sous-pics. . . . .	121

## Liste des tableaux

---

4.15	$D_{//}$ et $D_{//} / D_0$ de l'eau en fonction du champ de force utilisé dans les pores sans sel ajouté. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore, assimilé à du <i>bulk</i> . La valeur de $D_0$ a été prise égale à celle obtenue au centre du pore. Dans le cas du champ de force polarisable, PIM - Dang Chang, sont donnés les coefficients de diffusion parallèle calculés dans l'ensemble de la première couche d'eau ainsi que ceux calculés dans les deux sous-pics. . . . .	122
4.16	$D_{//}$ et $D_{//} / D_0$ des cations $\text{Na}^+$ en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NaCl}$ . Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. La valeur de $D_0$ a été prise égale à celle obtenue au centre du pore, assimilé à du <i>bulk</i> . Dans le cas du champ de force polarisable, PIM - Dang Chang, sont donnés les coefficients de diffusion parallèle calculés dans les trois pics indépendamment et au centre du pore ainsi que ceux calculés dans les deux premiers pics ensemble et le troisième pic et le centre du pore ensemble. . . . .	123
4.17	$D_{//}$ et $D_{//} / D_0$ des cations $\text{Na}^+$ en fonction du champ de force utilisé dans les pores sans sel ajouté. Les coefficients de diffusion sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. La valeur de $D_0$ a été prise égale à celle obtenue au centre du pore, assimilé à du <i>bulk</i> . Dans le cas du champ de force polarisable, PIM - Dang Chang, sont donnés les coefficients de diffusion parallèle calculés dans les deux premiers pics ensemble et le troisième pic et le centre du pore ensemble. . . . .	124
4.18	$D_{//}$ des anions $\text{Cl}^-$ en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ de $\text{NaCl}$ . Tous les coefficients de diffusion des anions $\text{Cl}^-$ ont été calculés sur l'ensemble du pore. . . . .	124
5.1	Description des systèmes étudiés dans l'étude de pores insaturés. Sont présentés le nombre total de molécules d'eau dans chaque système, le rapport du nombre de molécules d'eau avec le nombre de molécules d'eau dans le système de référence saturé et la concentration en $\text{NaCl}$ ajouté dans chaque phase fluide. . . . .	129
5.2	$D_{//}$ de l'eau en fonction de l'état de saturation du pore modélisé et de la couche dans laquelle les coefficients ont été calculés. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'erreur type (Eq. 4.14). . . . .	139
5.3	$D_{//}$ des cations en fonction de l'état de saturation du pore modélisé et de la couche dans laquelle les coefficients ont été calculés. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'erreur type (Eq. 4.14). . . . .	141
5.4	$D_{//}$ des anions dans le fluide entier en fonction de l'état de saturation du pore modélisé. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'erreur type (Eq. 4.14) . . . . .	142

## Liste des tableaux

---

5.5	Description des systèmes étudiés dans l'étude sur l'effet de la prise en compte de la polarisabilité des espèces dans la modélisation de pores insaturés. Sont présentés le nombre total de molécules d'eau dans chaque système, le rapport du nombre de molécules d'eau avec le nombre de molécules d'eau dans le système de référence saturé et la concentration en NaCl ajouté dans chaque phase fluide.	144
5.6	Paramètres des potentiels de répulsion, dispersion et polarisation du champ de force PIM entre les anions $\text{Cl}^-$ et les atomes du feuillet d'argile obtenus dans cette étude. Les paramètres $C_6^{ij}$ , $C_8^{ij}$ et $b_n^{ij}$ ont été obtenus par les règles de mélange de Lorentz-Berthelot (Eq. 2.21) à partir des paramètres obtenus par Jahn et al. [159] et Tazi et al. [74].	151
5.7	$D_{//}$ de l'eau dans le fluide entier en fonction de l'état de saturation du pore modélisé. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'erreur type (Eq. 4.14).	162
5.8	$D_{//}$ des cations $\text{Na}^+$ dans le fluide entier en fonction de l'état de saturation du pore modélisé. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'erreur type (Eq. 4.14).	163
5.9	$D_{//}$ des anions $\text{Cl}^-$ dans le fluide entier en fonction de l'état de saturation du pore modélisé. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'erreur type (Eq. 4.14).	164



# Avant-propos

DU FAIT DE LEURS propriétés remarquables et de leur abondance, les minéraux argileux ont largement été étudiés dans de nombreux domaines, de l'étude de l'origine de la vie<sup>[1]</sup> au traitement des eaux<sup>[2]</sup>, que ce soit expérimentalement ou par simulation. Grâce à leurs propriétés d'adsorption et leur très faible perméabilité, ils ont été propulsés au rang de matériaux naturels incontournables dans les projets de stockage de déchets radioactifs. En France, la couche géologique du Callovo-Oxfordien, riche en argilites fortement compactées, a été retenue comme possible barrière naturelle par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RadioActifs (Andra) dans le cadre du projet de stockage géologique profond (Cigéo). Dans ce contexte d'exploitation des zones de stockage des déchets radioactifs de haute activité, du gaz peut s'introduire dans les pores du milieu naturel initialement saturé créant localement des conditions transitoires partiellement saturées. De l'air et du dihydrogène peuvent ainsi pénétrer dans les pores aux alentours des galeries à cause de la perturbation apportée par la ventilation et de la détérioration des matériaux contenant les déchets radioactifs. Il est essentiel de quantifier l'influence de cette insaturation sur la distribution des ions ainsi que sur le transport des espèces mobiles afin de supporter l'ensemble des évaluations relative à la conception et à la sûreté du stockage.

Au vu de la taille nanométrique des pores des systèmes argileux, le transfert de l'eau et des solutés confinés est fortement influencé par les interactions électrostatiques avec les surfaces. On observe par conséquent un fort effet spécifique des espèces au sein du fluide et en particulier en fonction de leur charge. La dynamique moléculaire est un outil puissant pour étudier l'effet de surfaces chargées sur la dynamique des fluides et solutés en milieu confiné à l'échelle atomique. Les informations obtenues à l'échelle microscopique par dynamique moléculaire permettront de valider ou proposer des lois de comportement macroscopiques sur la base d'une compréhension mécanistique à l'échelle des surfaces des minéraux argileux. Ces lois pourraient être ensuite intégrées dans des codes à plus grande échelle de type transport réactif, seuls aptes à réaliser les calculs prédictifs à grandes échelles d'espace et de temps.

Cependant, la dynamique moléculaire est fondée sur des modèles pour décrire les interactions entre les différentes espèces présentes dans le système : les champs de force. Plusieurs champs de forces peuvent exister pour un même système et chacun peut avoir un intérêt suivant l'objet d'étude. Un champ de force pourra ainsi mieux décrire la dynamique du système mais moins bien l'organisation et inversement. Il est donc primordial avant de mener toute simulation par dynamique moléculaire de bien connaître son système et ce que l'on souhaite sonder, afin de choisir le champ de force le plus adapté.

Nous avons tout d'abord simulé un système de référence de montmorillonite en conditions saturées, avec différents champs de force. L'influence de l'ajout de la polarisabilité sur la description des fluides confinés dans des pores d'argile a ainsi pu être étudiée. Nous nous sommes ensuite intéressés à l'effet d'une insaturation en air sur les propriétés statiques et dynamiques de l'eau et des ions confinés au sein d'un mésopore de montmorillonite insaturé. Nous avons fait varier la proportion entre la phase aqueuse et la phase gaz dans le pore pour comprendre à partir de quelle insaturation la perturbation apportée par le gaz avait une influence sur les propriétés des espèces dans la partie aqueuse.



---



---

# Étude à l'échelle microscopique pour des enjeux macroscopiques

---



---

## Sommaire

1	Contexte : gestion des déchets radioactifs . . . . .	<b>3</b>
1.1	Classification et gestion des déchets radioactifs . . . . .	3
1.2	Milieu géologique choisi pour Cigéo : argilite du Callovo-Oxfordien . . . . .	5
1.2.1	Composition et rôle de l'argilite . . . . .	5
1.2.2	État d'hydratation du milieu . . . . .	6
2	Minéraux argileux . . . . .	<b>7</b>
2.1	Structure cristallographique des feuillets . . . . .	7
2.2	Structure multi-échelles de l'argile . . . . .	12
2.3	Comportement des minéraux argileux en présence d'eau . . . . .	12
3	Description d'un milieu argileux par simulation numérique . . . . .	<b>13</b>
3.1	Notion de couche diffuse . . . . .	13
3.2	Échelle mésoscopique : le transport-réactif . . . . .	14
3.3	Échelle microscopique : la dynamique moléculaire . . . . .	16
4	Objectifs et plan de la thèse . . . . .	<b>17</b>







LA PRODUCTION D'ÉNERGIE associée à son coût écologique est un défi majeur du 21<sup>ème</sup> siècle. La demande croissante en énergie a un effet direct sur l'environnement, effet qui dépend de la source de production d'énergie. L'énergie tirée de la combustion du charbon, pétrole et gaz naturel, dite énergie fossile, est la ressource énergétique la plus utilisée dans le monde actuellement. Outre le fait que les réserves d'énergies fossiles diminuent grandement, cette production d'énergie libère de grandes quantités de dioxyde de carbone ( $\text{CO}_2$ ), principal gaz à effet de serre responsable du réchauffement climatique. Une alternative à ces sources d'énergie fossile sont les sources d'énergie renouvelables, c'est-à-dire dont le renouvellement naturel est assez rapide pour qu'elles puissent être considérées comme inépuisables à l'échelle du temps humain. L'énergie solaire, l'hydroélectricité et l'éolien sont les sources d'énergie renouvelables les plus connues. La production d'électricité à partir de ces sources d'énergie est généralement moins coûteuse en terme de  $\text{CO}_2$  que les énergies fossiles mais est encore insuffisante pour satisfaire l'ensemble des besoins énergétiques mondiaux. En effet, en 2016, seulement 20 % de l'énergie produite dans le monde provenait de sources dites renouvelables. Une dernière source d'énergie très utilisée est l'énergie nucléaire qui provient de la fission nucléaire d'isotopes radioactifs d'éléments lourds comme l'uranium 235 ou le plutonium 239. C'est la source d'énergie la plus utilisée en France pour la production d'électricité : elle représentait 72 % de la production d'électricité française en 2016 avec un parc de 58 réacteurs nucléaires en activité<sup>[3]</sup>. Cette source d'énergie ne produit pas de gaz à effet de serre et pro-

duit de grandes quantités d'énergie pour de très petites quantités de combustible. À titre de comparaison, l'énergie produite par la fission d'un gramme d'uranium 235 équivaut à la combustion de trois tonnes de charbon. Cependant, la fission nucléaire génère des déchets radioactifs qui doivent être gérés afin de limiter au maximum l'impact de ces derniers pour les générations futures.

# 1 Contexte : gestion des déchets radioactifs

## 1.1 Classification et gestion des déchets radioactifs

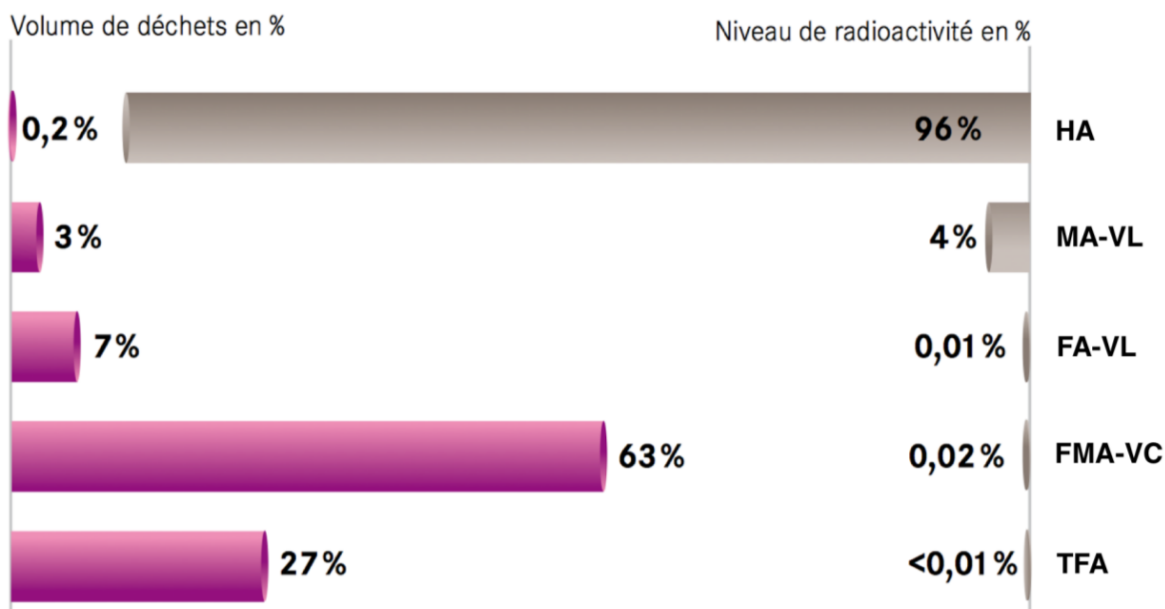
La France a décidé de réduire la part du nucléaire dans sa production d'électricité à 50 % d'ici 2025. Elle continuera ainsi de produire pendant encore des dizaines d'années des déchets radioactifs qu'il faudra gérer en plus des déchets qui ont déjà été produits. Par ailleurs, bien que la production d'électricité nucléaire soit le principal générateur de déchets radioactifs, d'autres secteurs comme la recherche, la défense et le milieu médical en produisent également dont il faudra toute façon s'occuper. On considère ainsi que 2 kg de déchets radioactifs sont produits par français et par an<sup>[4]</sup>. À titre de comparaison, ce chiffre s'élève à 360 kg pour les déchets ménagers et à 2500 kg pour les déchets industriels.

Catégorie	Déchets dits à vie très courte	Déchets dits à vie courte	Déchets dits à vie longue
Très faible activité (TFA)	 Gestion par décroissance radioactive	 Stockage de surface (Centre industriel de regroupement, d'entreposage et de stockage)	
Faible activité (FA)		 Stockage de surface (centres de stockage de l'Aube et de la Manche)	 Stockage à faible profondeur à l'étude
Moyenne activité (MA)			 Stockage géologique profond en projet (projet Cigéo)
Haute activité (HA)	Non applicable		

**FIGURE 1.1** – Classification des déchets radioactifs suivant leur niveau de radioactivité et leur durée de demi-vie ainsi que les solutions utilisées/envisagées pour la gestion de ces derniers. (Image extraite du site de l'Andra<sup>[5]</sup>).

En France, depuis décembre 1991, la gestion de ces déchets a été confiée à l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets RAdioactifs (Andra)<sup>[6]</sup>. Les déchets radioactifs n'ont pas tous la même composition et ne présentent ainsi pas tous le même risque. Par conséquent, on distingue et classe les déchets selon deux critères : le niveau de radioactivité du déchet

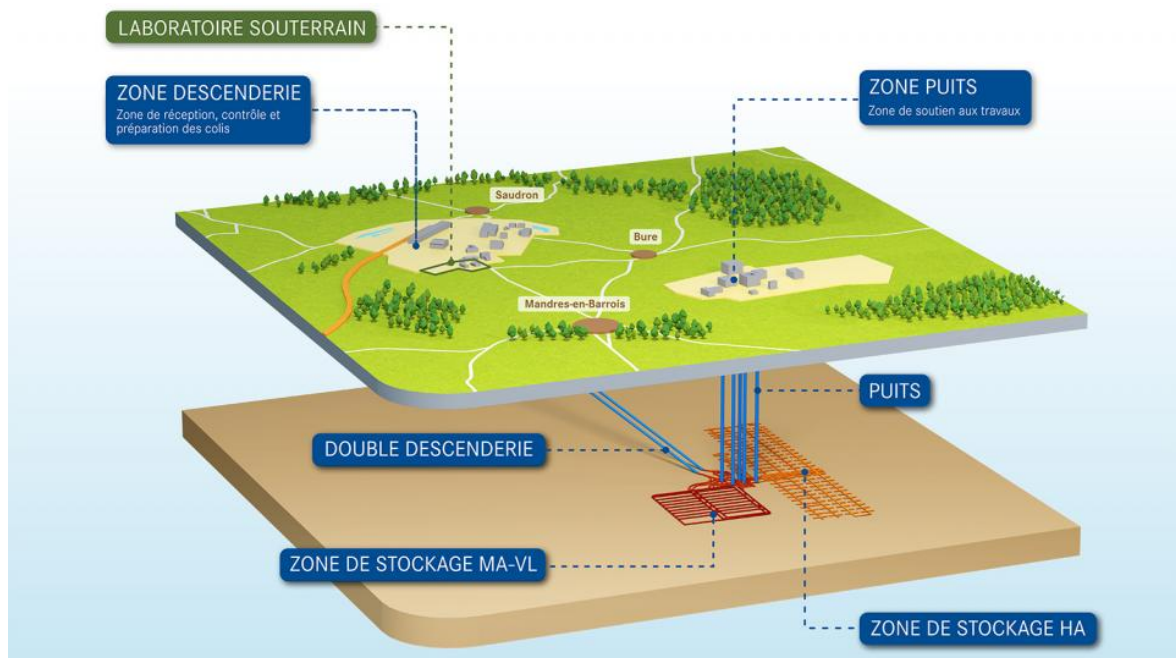
et sa durée de vie. L'activité d'un élément radioactif se mesure en becquerel par unité de masse, qui correspond au nombre de désintégrations radioactives par seconde et par gramme de matériau. Elle peut être qualifiée de très faible ( $\leq 10^2$  Bq g<sup>-1</sup>), de faible (de  $10^2$  à  $10^5$  Bq g<sup>-1</sup>), de moyenne (de  $10^6$  à  $10^9$  Bq g<sup>-1</sup>) et de haute ( $\geq 10^9$  Bq g<sup>-1</sup>). La durée de vie d'un déchet radioactif se divise quant à elle en trois catégories, les déchets à vie très courte (temps de demi-vie des radionucléides inférieur à 100 jours), les déchets à vie courte (temps de demi-vie des radionucléides inférieur à 31 ans) et les déchets à vie-longue (temps de demi-vie des radionucléides supérieur à 31 ans). En France, on distingue ainsi six catégories de déchets radioactifs : à vie très courte (VTC), de très faible activité (TFA), de faible et moyenne activité (FMA-VC), de faible activité et à vie longue (FA-VL), de moyenne activité et à vie longue (MA-VL) et de haute activité (HA). Suivant la catégorie du déchet, différentes options de stockage sont considérées (Fig. 1.1). Les déchets de faible activité ainsi que les déchets de moyenne activité à vie courte sont ainsi entreposés dans des centres de stockage de surface comme celui de l'Aube et de la Manche. Les déchets les plus nocifs, c'est-à-dire les déchets de haute activité et ceux de moyenne activité à vie longue, sont actuellement stockés dans des installations spécifique sur leur lieu de production, c'est-à-dire dans les centrales nucléaires ou les centres de retraitement comme celui de La Hague, mais au vu de leur forte activité et de leur durée de vie pouvant atteindre des centaines de milliers d'années, une solution de stockage pérenne doit être apportée. En effet, comme on peut le voir sur le graphique fourni par l'Andra (Fig. 1.2), les déchets de haute activité et de moyenne activité à vie longue ne représentent qu'environ 3 % du volume de déchets radioactifs produits mais concentre presque toute la radioactivité.



**FIGURE 1.2** – Répartition du volume et du niveau de radioactivité des déchets existants en 2010 en France (Graphique extrait du rapport de l'Andra de juin 2012<sup>[4]</sup>). Les déchets à vie très courte n'ont pas été représentés du fait de leur faible temps de demi-vie.

Ainsi, l'un des axes à l'étude envisagé par la France pour le stockage de ces déchets radioactifs (HA et MA-VL) est celui de l'enfouissement de ces derniers dans une couche géologique

en profondeur. Ce projet nommé Cigéo<sup>[7]</sup> (centre industriel de stockage géologique), toujours à l'étude, se situerait à la frontière entre la Meuse et la Haute-Marne. L'installation de stockage, représentée Fig. 1.3, se situerait à 500 m de profondeur dans la couche géologique d'argilite du Callovo-Oxfordien (COx). Pour étudier et concevoir le stockage géologique profond, l'Andra conduit des recherches dans différentes disciplines allant de la géologie à la simulation numérique en passant par les études sur les matériaux ou l'environnement. Pour conduire ces études, l'Andra s'appuie notamment sur un laboratoire de recherche souterrain qui a été construit dans la commune de Bure, à la limite de la Meuse et de la Haute-Marne. Il permet l'observation et la mesure *in situ* des nombreuses propriétés de l'argilite du Callovo-Oxfordien, tout comme la mise au point de techniques d'ingénierie (creusement d'alvéoles-soutènement). Il est prévu que Cigéo soit exploité pendant un siècle et serait réversible durant toute la durée d'exploitation pour laisser le choix aux générations suivantes de récupérer les colis si cette solution ne s'avérait pas satisfaisante ou si d'autres solutions nouvelles apparaissaient. Les déchets y entreraient sous forme de colis avec un conditionnement qui dépend du type de déchet. Des surconteneurs composés de différents types de matériaux tels que les aciers et bétons seront également utilisés.



**FIGURE 1.3** – Schéma du principe de stockage en couche géologique profonde Cigéo. La construction du centre de stockage devrait commencer dans les années à venir, sous réserve de l'obtention des autorisations nécessaires. (Image extraite du rapport de l'Andra de mai 2014<sup>[8]</sup>).

## 1.2 Milieu géologique choisi pour Cigéo : argilite du Callovo-Oxfordien

### 1.2.1 Composition et rôle de l'argilite

À très long terme, les matériaux anthropique servant à confiner les déchets radioactifs (béton, acier..) vont progressivement se dégrader et libéreront des radionucléides qui pourront ensuite migrer dans le milieu géologique. Afin d'éviter que le radionucléides ne puissent

migrer vers les aquifères encaissants et la surface avant de s'être désintégrés, un environnement naturel pour l'enfouissement de déchets radioactifs pouvant jouer un rôle de barrière, en diminuant au maximum la migration des radionucléides, doit être choisi. Trois milieux sont ainsi actuellement privilégiés pour l'enfouissement de déchets radioactifs : le sel, le granite et l'argile. C'est le troisième, *i.e.* l'argile, qui a été privilégié par la France. La faible perméabilité des matériaux argileux (jusqu'à une valeur inférieure à  $10^{-7} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) ainsi que leurs propriétés de sorption font des roches argileuses des candidats idéaux comme barrière naturelle dans des stockages de déchets radioactifs. Le mécanisme majoritaire de transport des radionucléides dans ce type de milieux est un transport diffusif. Il est caractérisé par un coefficient de diffusion,  $D$ , qui varie en  $L^2/t$  avec  $L$  une longueur caractéristique et  $t$  un temps caractéristique. Seuls les radionucléides interagissant le moins avec la roche, essentiellement les anions (iode 129, chlore 36...), pourraient ainsi atteindre les limites du Callovo-Oxfordien.

La France, au moyen de l'Andra, a ainsi choisi la couche géologique d'argilite du Callovo-Oxfordien comme barrière naturelle pour l'enfouissement des déchets radioactifs à haute et moyenne activité et à vie longue. Les argilites sont des roches sédimentaires composées d'un mélange de minéraux argileux et d'autres minéraux comme des carbonates, du quartz, de la pyrite et des feldspaths. Les analyses minéralogiques faites dans le laboratoire souterrain indiquent que la couche géologique du Callovo-Oxfordien est composée de 35 à 65 % de minéraux argileux (illite, mélange illite/smectite...), de 15 à 28 % de carbonates, de 21 à 31 % de quartz et de quelques autres minéraux<sup>[9]</sup>.

### 1.2.2 État d'hydratation du milieu

À l'état naturel, les pores présents dans la couche du Callovo-Oxfordien sont entièrement remplis d'eau porale, un électrolyte à l'état liquide composé d'eau et d'ions provenant de la couche minérale. Ces pores sont dit « saturés ».

Cependant, dans un contexte d'exploitation des zones de stockage des déchets radioactifs de haute activité, du gaz peut s'introduire dans les pores du milieu naturel créant localement des conditions transitoires partiellement saturées, milieu diphasique gaz/liquide au sein des pores. Dans un premier temps, de l'air pourra ainsi pénétrer dans les pores aux alentours des galeries à cause de la perturbation apportée par la ventilation pour une période de l'ordre de la centaine d'années. Dans un second temps, la réduction anaérobie (corrosion anoxique) de l'acier des conteneurs et des structures, ainsi que la radiolyse des matériaux bitumineux utilisés pour le conditionnement des colis, vont générer un dégagement de gaz composé principalement de dihydrogène ( $\text{H}_2$ ). La pression en gaz dans les alvéoles devrait être suffisante pour qu'il pénètre en partie dans les pores argileux. Des conditions insaturées sont ainsi attendues sur une période pouvant aller jusqu'à la centaine de milliers d'années (ordre du temps de vie du site du stockage) dans les alvéoles de stockage, les ouvrages de fermeture (en remblais argileux ou matériaux argileux) et dans les argilites en pourtour des alvéoles<sup>[10]</sup>. Par conséquent, dès le début de la mise en service du centre de stockage et jusqu'à la fin de sa durée de vie, des conditions insaturées peuvent apparaître, créant ainsi des systèmes triphasiques solide/liquide/gaz dont les propriétés sont encore peu connues car peu étudiés dans la littérature. Entre autres, la compréhension des mécanismes de transfert par diffusion des espèces en solution et de l'eau dans ces conditions doit encore être affinée.

## 2 Minéraux argileux

Le mot *argile* recouvre plusieurs significations. Des disparités existent toujours suivant les domaines d'étude. Certains décriront l'argile en tant que matériau et d'autres en tant que minéral. Dans ce manuscrit, nous considérons l'argile dans sa définition de minéral, *i.e.* comme minéral argileux<sup>[11,12]</sup>. Par abus de langage, le terme *argile* sera parfois utilisé dans ce manuscrit et désignera à chaque fois un *minéral argileux* phyllosicaté. Les phyllosilicates sont pour la plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium), classés en fonction de leur structure cristallographique. Dans la suite, nous allons commencer par décrire la structure microscopique des minéraux argileux puis leur agencement à des échelles supérieures, pour enfin s'intéresser à quelques propriétés de l'argile en présence d'eau.

### 2.1 Structure cristallographique des feuillets

La plus petite entité des minéraux phyllosilicatés est le feuillet. C'est la structure cristallographique de ces feuillets qui va permettre de distinguer les différents types de phyllosilicates. On distingue trois critères principaux pour les classer.

#### Empilement des couches tétraédriques et octaédriques

Chaque feuillet d'argile est constitué d'un empilement de couches tétraédriques et de couches octaédriques.

Les couches tétraédriques sont composées d'atomes métalliques ( $T = \text{Si}^{4+}, \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+} \dots$ ) coordonnés par quatre atomes d'oxygène ( $\text{TO}_4$ ). Les tétraèdres se connectent entre eux pour former un plan basal d'atomes d'oxygène de symétrie hexagonale. À la surface de ce plan, des cavités hexagonales dites « siloxanes » sont observées.

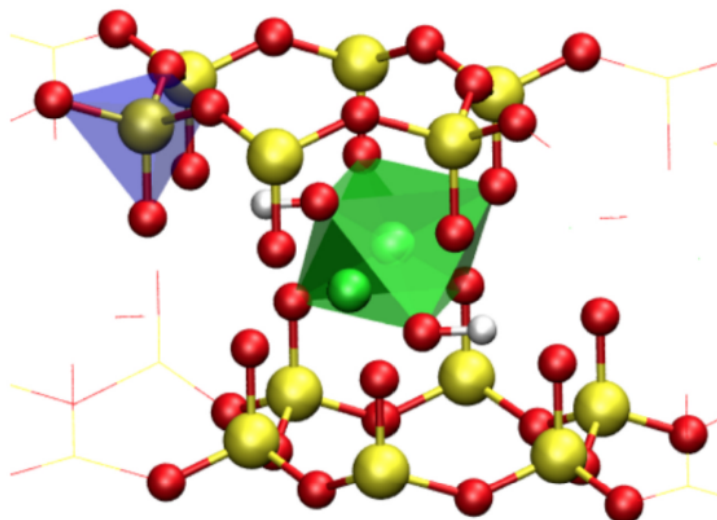
Les couches octaédriques sont, quant à elles, composées d'atomes métalliques ( $M = \text{Al}^{3+}, \text{Fe}^{3+}, \text{Mg}^{2+}, \text{Fe}^{2+}, \text{Li}^+ \dots$ ) coordonnés par six atomes d'oxygène, quatre atomes d'oxygène apicaux et deux faisant partie d'un groupement hydroxyle ( $\text{MO}_4(\text{OH})_2$ ).

La nature des feuillets d'argile est premièrement caractérisée par le nombre de couches tétraédriques et octaédriques qui les compose. En effet, on peut distinguer des feuillets composés d'une couche tétraédrique empilée sur une couche octaédrique TO (1/1), d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques TOT (2/1) et d'un feuillet TOT (chargé négativement) avec une couche octaédrique intercalaire chargée positivement reliée par des liaisons hydrogène, TOTO (2/1/1). Dans la suite du manuscrit, nous nous intéresserons uniquement à des minéraux argileux TOT. Un exemple de minéral argileux TOT est donné Fig. 1.4, avec une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques.

#### Nombre de sites octaédriques occupés

Un deuxième critère qui permet de distinguer les différents minéraux argileux est l'occupation des sites octaédriques. En effet, suivant le type de cations, tous les sites octaédriques peuvent être occupés, la couche sera appelée « trioctaédrique », ou seulement deux sur trois peuvent l'être, la couche sera appelée « dioctaédrique ». Cette répartition des cations métalliques octaédriques entraîne des différences sur l'orientation des groupements hydroxyles au





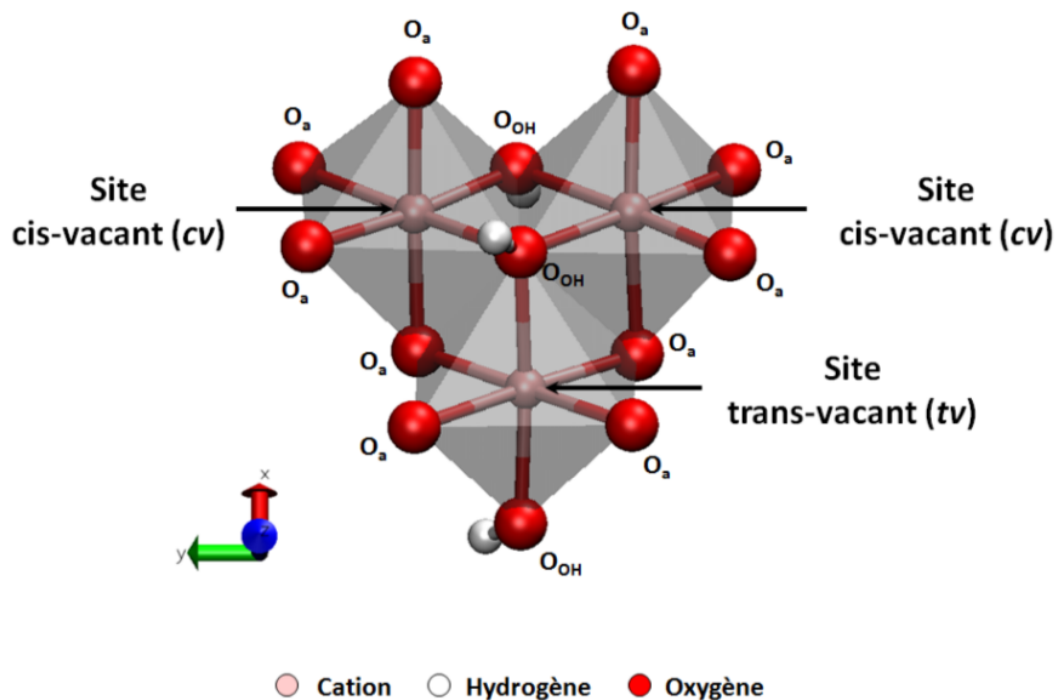
**FIGURE 1.4** – Structure d'un phyllosilicate TOT (2/1). Chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques. La coordination des atomes de silicium tétraédriques (jaunes) est illustrée en bleu et la coordination des atomes métalliques octaédriques (verts) est illustrée en vert. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge et les atomes d'hydrogène en blanc (image tirée de la thèse de Benjamin Rotenberg<sup>[13]</sup>).

sein des feuillets. Les groupements hydroxyles seront ainsi parallèles aux couches tétraédriques dans les couches dioctaédriques, et perpendiculaires aux couches tétraédriques pointant vers les cavités de surface, dans les couches trioctaédriques.

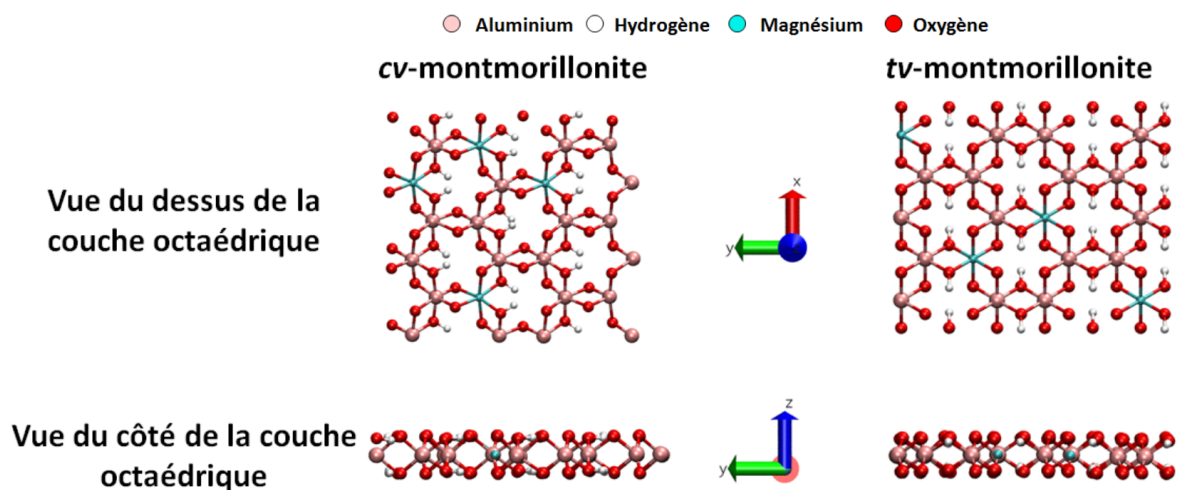
Une distinction supplémentaire peut se faire dans le cas des couches dioctaédriques suivant la position vacante sur les trois disponibles. En effet, on peut distinguer deux types d'emplacements octaédriques qui ne sont pas équivalents (Fig. 1.5). Lorsque c'est la position « trans » qui n'est pas occupée, les deux cations restant sont alors positionnés dans les sites « cis ». Les octaèdres ainsi formés possèdent des structures équivalentes et une arête en commun constituée de deux hydroxyles. En revanche, lorsque c'est une des positions « cis » qui n'est pas occupée, les deux octaèdres formés ont une structure qui n'est plus équivalente avec une arête composée d'un groupement hydroxyle et d'un atome d'oxygène apical. Une couche dont la position octaédrique « trans » est inoccupée est alors appelée *trans*-vacante et une couche dont une des deux positions « cis » est inoccupée est appelée *cis*-vacante. La différence majeure entre les deux types de couches dioctaédriques est l'orientation des groupements hydroxyles. En effet, comme on peut le voir sur la figure 1.6, les groupements hydroxyles des deux types de couches sont bien parallèles à la couche tétraédrique mais, alors qu'ils pointent l'un vers l'autre dans le cas d'une couche *trans*-vacante, ils pointent dans le même sens dans le cas d'une couche *cis*-vacante.

### Nombre et position des substitutions

Un troisième critère de distinction réside dans les défauts pouvant survenir dans les feuillets. En effet, différentes substitutions des cations métalliques peuvent avoir lieu dans la



**FIGURE 1.5** – Représentation d'une couche octaédrique avec les différentes positions vacantes possibles dans une couche dioctaédrique. Le code de couleur à été ajouté au-dessous de la visualisation.  $O_a$  et  $O_{OH}$  correspondent aux atomes d'oxygène apicaux et des groupements hydroxyles respectivement (image tirée de la thèse de Stéphane Tesson<sup>[14]</sup>).



**FIGURE 1.6** – Visualisations de dessus et de profil de la couche octaédrique *cis*-vacante (gauche), *trans*-vacante (droite). Le code de couleur à été ajouté au-dessus de la visualisation. (image tirée de la thèse de Stéphane Tesson<sup>[14]</sup>).

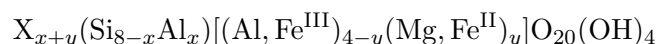
couche octaédrique comme dans la couche tétraédrique. Des cations présents dans les couches dioctaédriques comme  $Al^{3+}$  peuvent être substitués, par exemple, par des cations divalents



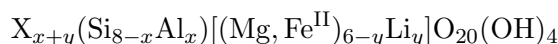
$\text{Mg}^{2+}$  ou  $\text{Fe}^{2+}$  et des atomes de silicium tétraédriques  $\text{Si}^{4+}$  peuvent être substitués par des cations  $\text{Al}^{3+}$ . Ces substitutions procurent au feuillet d'argile une charge négative structurale qui doit être compensée par des cations compensateurs de charge dont la nature varie en fonction du type d'argile et des conditions physico-chimiques du milieu environnant.

Par conséquent, on distingue les minéraux argileux en fonction du type de substitutions (nature du cation substituant), de la couche dans laquelle les substitutions ont lieu (octaédrique, tétraédrique ou les deux), du nombre de substitutions (quantité de charges) et du type du cation compensateur.

On peut définir une formule structurale élémentaire pour chaque minéral argileux. Cette formule correspond à une maille du feuillet d'argile qui est répétée dans deux directions de l'espace afin de générer le feuillet. Pour des phyllosilicates TOT cette formule peut s'écrire comme :



et



suivant si elles sont dioctaédriques ou trioctaédriques respectivement. X est le contre-ion (supposé monovalent ici),  $x$  et  $y$  désignent les nombre de substitutions dans les couches tétraédriques et octaédriques respectivement.

Ces formules sont valables pour le centre des feuillets. Aux bords latéraux des feuillets, des groupements silanols ( $\text{SiOH}$ ) et aluminols ( $\text{AlOH}$  et  $\text{AlOH}_2$ ) apparaissent. Il sont dus à la coupure des feuillets. Selon le pH du fluide dans lequel le minéral est plongé, ces groupements sont susceptibles de perdre ou d'accepter des protons générant des charges positives ou négative à ces bords<sup>[15-17]</sup>.

### Classification des argiles

Il y a ainsi de nombreux critères pour classer les argiles en fonction de la structure de ces dernières. Le tableau 1.1 présente une classification simplifiée de familles de phyllosilicates en fonction de l'empilement des différentes couches et de la quantité de charges par maille élémentaire du feuillet. Cette classification a le mérite d'exister même si certaines frontières sont ambiguës. C'est notamment le cas entre les smectites trioctaédriques de hautes charges et les vermiculites de basses charges. La différence semble tellement faible que De la Calle et al.<sup>[19]</sup> ont proposé que ces minéraux argileux ne fassent partie plus qu'une d'une seule grande famille.

Dans une même famille présentée Tab. 1.1, on peut encore distinguer différents minéraux. Le tableau 1.2 recense quelques minéraux faisant partie de la famille des smectites en fonction du caractère dioctaédrique/trioctaédrique de l'argile, de la nature du cation octaédrique, de la localisation de la charge et de la nature de la substitution. On peut encore aller plus loin pour les argiles dioctaédriques avec la position du site octaédrique vacant. On peut ainsi distinguer une montmorillonite *cis*-vacante, appelée *cis*-montmorillonite, d'une montmorillonite *trans*-vacante, appelée *trans*-montmorillonite.

## Chapitre 1. Étude à l'échelle microscopique pour des enjeux macroscopiques

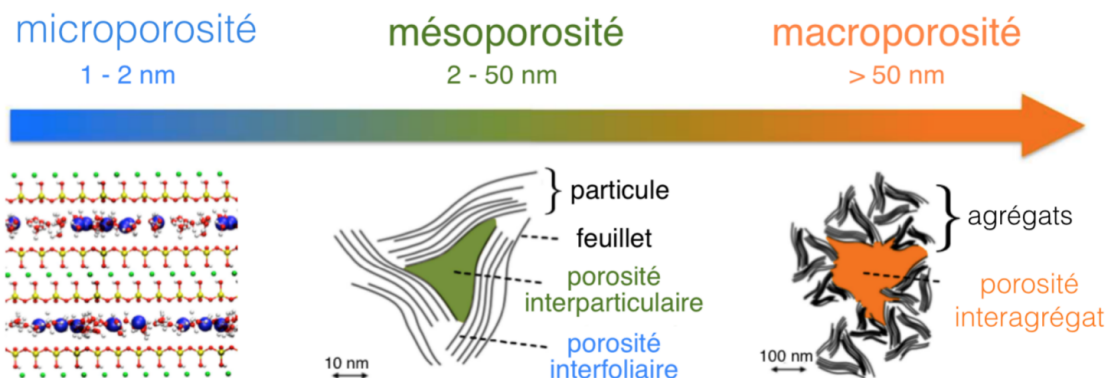
**TABLE 1.1** – Classification simplifiée de familles de phyllosilicates d'après Meunier<sup>[18]</sup>.  $Q$  désigne la charge électrique par maille élémentaire (en charge élémentaire  $e$ ).

	Dioctaédriques	Trioctaédriques
Minéraux TO (1/1)		
$Q = 0$	KAOLINITE	SERPENTINE
Minéraux TOT (2/1)		
$Q \sim 0$	PYROPHYLLITE	TALC
$Q = 0,4 - 1,2$	SMECTITE	SMECTITE
$Q = 1,2 - 1,8$	VERMICULITE	VERMICULITE
$Q = 1,8 - 2,0$	ILLITE	ILLITE
$Q = 2,0 - 4,0$	MICAS	MICAS
Minéraux TOTO (2/1/1)		
$Q$ variable	CHLORITES	CHLORITES

**TABLE 1.2** – Classification de quelques smectites en fonction du caractère dioctaédrique/trioctaédrique, des cations octaédriques ainsi que de la couche dans laquelle les substitutions ont lieu et de leur nature.

SMECTITE	Di- ou Tri-	Cations octa.	Pos. subst.	Subst.
Montmorillonite	Di-	Al, Fe <sup>III</sup>	couche octa.	Al <sup>3+</sup> /Fe <sup>3+</sup> → Mg <sup>2+</sup> /Fe <sup>2+</sup>
Beidellite	Di-	Al, Fe <sup>III</sup>	couche tétra.	Si <sup>4+</sup> → Al <sup>3+</sup>
Hectorite	Tri-	Mg, Fe <sup>II</sup>	couche octa.	Mg <sup>2+</sup> /Fe <sup>2+</sup> → Li <sup>+</sup>
Montmorillonite	Tri-	Mg, Fe <sup>II</sup>	couche tétra.	Si <sup>4+</sup> → Al <sup>3+</sup>

## 2.2 Structure multi-échelles de l'argile



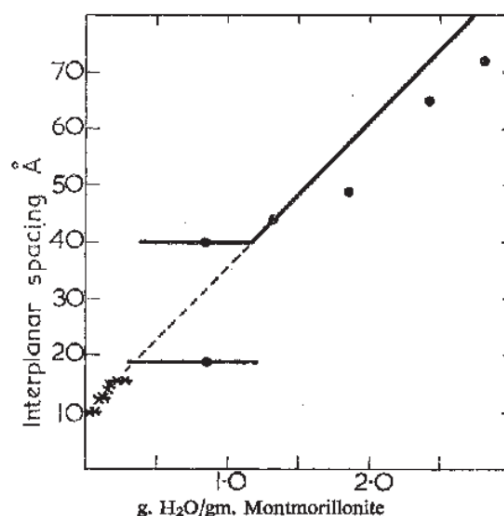
**FIGURE 1.7** – Représentation des différents types de porosité dans les milieux argileux ainsi que les différentes formations qui les composent aux échelles correspondantes. Sur la visualisation à l'échelle atomique (à gauche), les atomes de silicium sont représentés en jaune, les atomes d'aluminium en vert, les atomes d'oxygène en rouge, les atomes d'hydrogène en blanc et les cations sodium en bleu. (image tirée de la thèse d'Amaël Obliger<sup>[20]</sup>).

L'organisation structurale des minéraux argileux comprend plusieurs échelles. L'entité de base de ces minéraux est le feuillet que nous avons décrit plus haut. Les interactions de Van der Waals ainsi que les interactions coulombiennes, dans les cas d'argiles chargées, favorisent l'accumulation des feuillets qui vont s'empiler, générant ainsi des particules d'argile (aussi appelées tactoïdes) composées de quelques feuillets à des dizaines de feuillets. Ces particules vont également « s'entasser » afin de former des grains qui vont eux même se rassembler pour former des agrégats. Entre chacune de ces formations, des espaces « vides » sont créés, appelés pores. La porosité créée par les différentes formations minérales de différentes tailles est également hétérogène. Comme on peut le voir sur la figure 1.7 les feuillets d'argile s'organisent à différents échelles en formant des pores que l'on peut classer en terme de taille. Dans l'ordre croissant, on a la porosité créée entre deux feuillets de l'ordre du nanomètre, appelée porosité interfoliaire (ou nanoporosité). On a ensuite la porosité créée entre les différentes particules, porosité interparticulaire, qui va de la microporosité à la mésoporosité ( $\sim 2 - 50$  nm) et enfin la porosité créée entre différents grains, porosité intergranulaire, que l'on qualifie de macroporosité ( $> 50$  nm).

## 2.3 Comportement des minéraux argileux en présence d'eau

Lorsque les argiles sont en présence d'un réservoir d'eau, ces dernières s'hydratent. De l'eau s'infiltré ainsi par capillarité dans les différentes porosités jusqu'au niveau des particules d'argile sur lesquelles l'eau va s'adsorber. Dans le cas de certaines argiles chargées, de l'eau peut également s'infiltrer dans les interfoliaires afin d'hydrater les cations compensateurs de charge présents. L'espace interfoliaire augmente avec l'entrée des molécules d'eau ce qui a donné le nom d'« argiles gonflantes » aux argiles dont les interfoliaires pouvaient s'hydrater.

Ce phénomène de gonflement est discret et présente trois régimes. À partir de l'état sec, on observe une première augmentation discrète de la distance interfoliaire qui correspond à



**FIGURE 1.8** – Augmentation de la distance interfoliaire par entrée d'eau dans un échantillon de montmorillonite au sodium d'après l'étude de Norrish et al. <sup>[21]</sup>. Les points et les croix sont les résultats expérimentaux.

l'entrée d'une couche d'eau dans l'espace interfoliaire, l'argile est dans un état monohydraté. Un deuxième palier apparaît ensuite, état bihydraté, et enfin un troisième palier est atteint qui correspond à un état trihydraté. Ce gonflement est nommé « gonflement cristallin ». Au-delà de la troisième couche, la distance interfoliaire augmente de façon continue jusqu'à atteindre un état dispersé sous forme de suspension colloïdale (Fig. 1.8). Le gonflement cristallin est fortement dépendant du cation compensateur de charge présent dans les interfoliaires et de leur énergie d'hydratation. Dans les smectites, pour des gros cations comme le césium ( $\text{Cs}^+$ ), présentant une énergie d'hydratation faible, l'interfoliaire bihydraté n'est jamais observé. Au contraire, l'ion calcium ( $\text{Ca}^{2+}$ ), quant à lui, s'hydrate tellement bien que l'état monohydraté n'existe que pour de très faibles humidités relatives <sup>[22]</sup>.

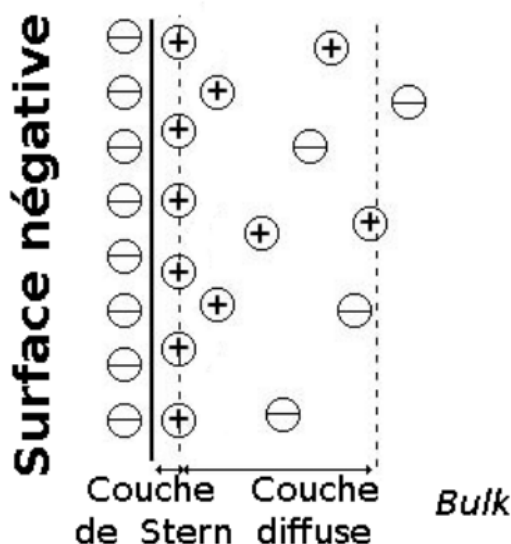
Ce phénomène de gonflement peut être suivi expérimentalement par différentes méthodes comme la Diffraction des Rayon-X (DRX) <sup>[23-29]</sup> ou bien grâce à la diffraction de neutrons aux petits angles <sup>[30-33]</sup> ou encore par gravimétrie <sup>[24,25,34]</sup> durant laquelle l'évolution de la masse d'un matériau soumis à une humidité relative croissante puis décroissante est mesurée. Les résultats obtenus peuvent ainsi être reliés à une isotherme d'adsorption-désorption.

### 3 Description d'un milieu argileux par simulation numérique

#### 3.1 Notion de couche diffuse

Quand une surface chargée est au contact d'une solution aqueuse ionique, les ions s'organisent à cause des interactions électrostatiques (Fig. 3.16). Le modèle usuel pour décrire cette interface considère qu'une partie des ions de charge opposée à la surface forment une couche dense presque immobile appelée la couche de Stern. Au-delà de cette couche de Stern, les ions forment une couche diffuse d'une épaisseur de l'ordre de la longueur de Debye. Le fluide qui constitue la couche diffuse n'est ainsi pas électriquement neutre. Pour des distances plus

grandes que la longueur de Debye, l'organisation des ions est la même que dans une solution ionique « infinie », appelée couramment *bulk*. Dans le *bulk*, le fluide est globalement neutre. La longueur de Debye est inversement proportionnelle à la force ionique qui dépend de la concentration en ions et de leur charge. L'épaisseur de la couche diffuse dépend finalement de la charge de la surface en contact avec le fluide et de la composition ionique du fluide. Pour les pores de petites dimensions, on observe un recouvrement des couches diffuse qui est responsable des processus de gonflement osmotique au sein des matériaux argileux compactés et qui gouverne le comportement mécanique de ces derniers. La distribution spatiale du potentiel électrostatique au sein de la couche diffuse peut être obtenue en résolvant l'équation de Poisson-Boltzmann. Cette description théorique suppose que le solvant est assimilé à un milieu diélectrique continu. Nous décrirons plus en détails cette approche dans le chapitre 3, section 3.

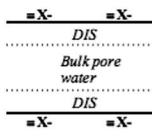
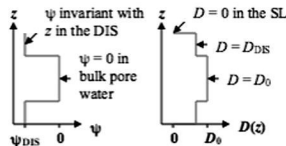
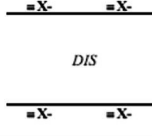
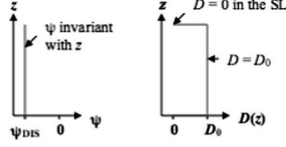
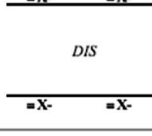
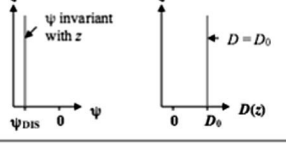
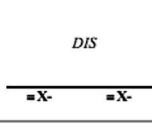
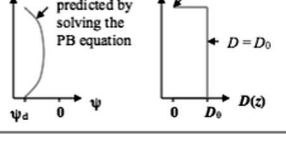
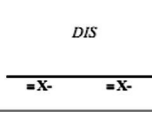
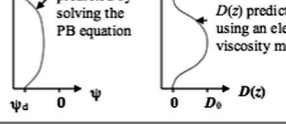


**FIGURE 1.9** – Schéma de la double couche électrique formée à l'interface avec une surface chargée négativement.

### 3.2 Échelle mésoscopique : le transport-réactif

Comme nous l'avons vu section 2.2, les minéraux argileux possèdent une structure complexe avec une porosité à différentes échelles qui confère aux espèces différentes propriétés suivant le type de porosité dans laquelle elles se trouvent. Le transport des fluides et solutés est tout particulièrement sensible à cette porosité multi-échelle et à la connectivité entre les pores. Comme on l'a vu dans la section précédente (section 3.1), ce fluide est chargé au voisinage des surfaces (double couche électrique) et l'épaisseur de la couche diffuse peut, selon les cas, occuper une proportion plus ou moins importante du pore. Les modèles de transport réactif en milieu poreux sont des modèles qui adoptent une approche continue modélisant cette interconnectivité en mettant en contact différentes cellules aux propriétés différentes. De cette manière, les différents types de porosités peuvent être représentés par leurs propriétés moyennes. Ces modèles sont résolus numériquement et permettent ainsi de prédire de façon réaliste les propriétés de transport de l'eau et des ions au travers du milieu.

## Chapitre 1. Étude à l'échelle microscopique pour des enjeux macroscopiques

Model	Pore-scale conceptual model	Model of $\psi$ and $D$ in individual pores	Details
<b>AW model</b> (Appelo and Wersin, 2007; Appelo et al., 2010)	SL (thickness = 0) →  DIS occupying a fraction of pore space $f_{DIS}$		<b>SL adsorption</b> described using the surface complexation model formalism of Dzombak and Morel (1990). <b>DIS adsorption</b> described by fitting the fraction of pore space occupied by bulk liquid water ( $f$ ) and, then, calculating $\psi_{DIS}$ from charge balance considerations.
<b>LRC model</b> (Leroy et al., 2006; Jougnot et al., 2009)	SL (thickness = 0) →  DIS occupying the entire pore space		<b>SL adsorption</b> described using a surface complexation model formalism of Davis et al. (1978). <b>DIS adsorption</b> described using the special case of the AW model with $f = 0$ .
<b>BK model</b> (Birgersson and Karnland, 2009)	No SL →  DIS occupying the entire pore space		<b>SL adsorption</b> assumed negligible. <b>DIS adsorption</b> treated as in the LRC model.
<b>GRR model</b> (Gonçalvès et al., 2007)	SL (thickness = 0) →  DIS occupying the entire pore space		<b>SL adsorption</b> described as in the LRC model. <b>DIS adsorption</b> predicted by solving the Poisson-Boltzmann equation for overlapping EDLs.
<b>TY model</b> (Tachi and Yotsuji, 2014; Tachi et al., 2014)	SL (thickness = 0) →  DIS occupying the entire pore space		<b>SL adsorption</b> assumed negligible (in the case of Na) or described based on the known ion exchange selectivity relative to Na (for other cations). <b>D(z) in the DIS</b> predicted using the electro-viscosity model of Lyklema and Overbeek (1961). <b>Earlier versions</b> used different treatments of SL adsorption (Kato et al., 1995; Ochs et al., 2001).

**FIGURE 1.10** – Aperçu de différents modèles couramment utilisés dans les codes de transport réactif pour décrire les processus de diffusion et d'adsorption dans les espaces intercouches d'argile sous forme de modèles à simple porosité (AW, LRC, BK, GRR, TY). Les noms de modèles sont basés sur les auteurs des publications associées. La double couche électrique (EDL) est fréquemment modélisée comme la somme d'une couche de Stern (SL) et d'une couche diffuse (DIS), cette dernière étant caractérisée par le profil de potentiel électrostatique à travers le pore,  $\Psi(z)$ .<sup>[35]</sup>

Plusieurs codes existent dans la littérature. Parmi eux, les seuls qui permettent actuellement de modéliser le transport des ions en présence d'une couche diffuse sont PHREEQC et CrunchClay. PHREEQC est un code proposé par l'USGS (U.S. Geological Survey), qui est « open source » et libre de droit. CrunchClay est dérivé de Crunchflow développé par C. Steefel au Lawrence Berkeley National Laboratory, et au développement duquel le BRGM<sup>[36]</sup> a contribué.

L'équation sur laquelle reposent les codes de transport réactif est l'équation de Nernst-Planck qui exprime le flux d'une espèce  $i$  comme le gradient de son potentiel chimique :

$$\mathbf{J}_i = -u_i c_i \nabla \mu_i \quad (1.1)$$

avec  $u_i$  la mobilité de l'espèce  $i$  qui est proportionnelle à son coefficient de diffusion,  $c_i$  sa concentration et  $\mu_i$  son potentiel chimique. L'équation de Nernst-Planck est utilisée pour la couche diffuse au voisinage des surfaces chargées en condition isotherme<sup>[37]</sup>. L'hypothèse de

base est qu'à chaque pas de temps, la couche diffuse s'équilibre infiniment rapidement avec un réservoir *bulk* dans chacune des cellules qui décrit le système. Dans les calculs de transport réactif, la taille d'une cellule est de l'ordre de quelques micromètres au minimum, ce qui est bien plus grand que la taille de la couche diffuse en général, de quelques nanomètres au maximum. Cette différence d'échelles de taille justifie l'hypothèse d'équilibre rapide entre le *bulk* et la couche diffuse. Le potentiel chimique de l'espèce  $i$  dans la couche diffuse,  $\mu_{i,DL}$ , est donc le même que celui du réservoir à l'équilibre,  $\mu_i$  (équilibre de Donnan, voir section 3.1), ce qui permet de simplifier la résolution de l'équation 1.1 appliquée à la fois à la partie *bulk* et la partie *couche diffuse* du fluide contenu dans la porosité<sup>[37]</sup>.

Une fois les équations des flux des espèces connues, les codes de transport réactif les résolvent en conditions transitoire et stationnaire pour calculer les propriétés de diffusion globale des espèces. Parmi les ingrédients du modèle, figurent les coefficients de diffusion des espèces, les propriétés intrinsèques du matériau et les distributions des concentrations ioniques. En principe, ces quantités pourraient être calculées à partir de la connaissance exacte de la microstructure et de la composition minéralogique du milieu considéré. En pratique, ces quantités sont ajustées afin de retrouver des propriétés déterminées expérimentalement.

Plusieurs modèles peuvent être utilisés afin de représenter le potentiel électrique ainsi que la mobilité des espèces au sein du pore (Fig. 1.10). Les coefficients de diffusion des espèces dans la couche diffuse peuvent être des données d'entrée du code. Le potentiel électrique dans un pore, quant à lui, peut être considéré comme invariant dans tous les pores comme dans les modèles LRC et BK, être constant dans des portions de pore comme dans le modèle AW ou bien obtenu par une résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann comme dans les modèles GRR et TY.

Une connaissance fine de la distribution spatiale des ions dans un pore d'argile donné et des coefficients de diffusion des ions et de l'eau dans ce pore permettrait de choisir les paramètres d'entrée d'un code de transport réactif d'une manière plus représentative de la réalité, et aussi de vérifier que les approximations permettant par exemple d'évaluer le potentiel électrostatique dans le pore par des théories comme celle de Poisson-Boltzmann sont acceptables.

### 3.3 Échelle microscopique : la dynamique moléculaire

Au vu de la taille nanométrique des pores au sein des systèmes argileux, le transfert de l'eau et des solutés confinés est fortement influencé par les interactions électrostatiques avec la surface. On observe par conséquent un fort effet spécifique des espèces au sein du fluide et en particulier en fonction de leur charge. Du fait de l'importance des interactions à courte portée, la dynamique moléculaire (DM) est un outil puissant pour étudier l'effet de surfaces chargées sur la dynamique des fluides et solutés en milieu confiné à l'échelle atomique.

La simulation par dynamique moléculaire a déjà permis d'obtenir une bonne compréhension des propriétés structurales<sup>[38–52]</sup>, thermodynamiques<sup>[38,42–45,51–58]</sup> et sur le transfert<sup>[39–41,45,50–52,59–62]</sup> des espèces confinées dans des milieux argileux, de la réactivité des surfaces ou encore des espaces interfoliaires. Les résultats obtenus par dynamique moléculaire des systèmes argileux ont déjà notamment servi à élaborer, alimenter et/ou valider des modèles de simulations aux échelles supérieures<sup>[35,63–67]</sup> afin d'étudier les propriétés mécaniques des matériaux argileux ou de transport des fluides à ces échelles.



Cependant, les résultats expérimentaux et ceux obtenus par dynamique moléculaire ne sont pas toujours rigoureusement identiques. Ainsi, on sait que les simulations par dynamique moléculaire ont tendance à sous-estimer la distance interfoliaire [39,46,68], sur-estimer les coefficients de d'autodiffusion de l'eau [69–72] ou encore à sous-estimer l'angle de contact entre une surface d'argile et une goutte d'eau [38]. En effet, comme nous le verrons plus en détails chapitre 2, la qualité d'une simulation de dynamique moléculaire repose sur la capacité de cette dernière à bien représenter les interactions entre les atomes par un jeu d'équations et de paramètres appelé « champ de force ». Actuellement, dans les simulations de milieux argileux, les champs de force considèrent uniquement des interactions de paires souvent calibrées à partir de données expérimentales. Or, dans certaines conditions, comme dans des solutions ioniques ou aux interfaces, il peut être essentiel de prendre en compte des effets à plusieurs corps afin de représenter au mieux les effets de taille et de polarisation.

Ceci a encouragé le laboratoire PHENIX [73] à développer un champ de force polarisable pour des systèmes argile/eau/ions nommé PIM (*Polarisable Ion Model*). Ce champ de force, initialement développé pour modéliser des systèmes ions/eau, a donné des résultats prometteurs tant sur la structure que sur la diffusion des espèces [71,74,75]. Il a ensuite été étendu aux minéraux argileux par Stéphane Tesson et a montré un très bon accord avec les résultats expérimentaux sur la structure des feuillets d'argile ainsi que sur les propriétés de l'eau et des ions confinés dans des interfoliaires [14,76–79].

## 4 Objectifs et plan de la thèse

Un ensemble de données expérimentales sur le transfert macroscopique de gaz (en particulier  $H_2$  [80]) et de solutés en milieu non saturé a déjà été acquis dans le cadre du programme de R&D de l'Andra [81–83]. Cependant, la compréhension des mécanismes de transfert par diffusion des espèces en solution et de l'eau dans ces conditions doit être encore affinée. Il est donc essentiel de quantifier l'impact de cette insaturation sur la distribution des ions (double couche) ainsi que sur le transport des espèces mobiles.

Ainsi, obtenir des informations à l'échelle microscopique par dynamique moléculaire pourrait permettre de valider ou de proposer des lois de comportement macroscopiques sur la base d'une compréhension mécanistique à l'échelle des surfaces des minéraux argileux. Ces lois pourraient être ensuite intégrées dans des codes à plus grande échelle de type transport réactif, seuls aptes à réaliser les calculs prédictifs à grandes échelles d'espace et de temps.

La dynamique moléculaire est fondée sur des modèles pour décrire les interactions, appelés champs de force. Il existe ainsi plusieurs champs de force dans la littérature pour décrire des systèmes argileux. Nous nous sommes intéressés aux différences entre les résultats obtenus par plusieurs de ces champs de force et en particulier lorsque la polarisabilité des espèces est prise en compte dans la modélisation des interactions. L'objectif est d'avoir un champ de force robuste pour modéliser des systèmes complexes comme les argiles insaturées dans lesquelles deux interfaces solide/liquide et liquide/gaz sont présentes.

Le chapitre 2 décrit la méthode de la dynamique moléculaire, les hypothèses et principaux algorithmes utilisés. Il présente également les différents champs de force, équations et paramètres, utilisés dans la suite du manuscrit.

Le chapitre 3 est consacré à une comparaison des résultats obtenus par différents champs de force, polarisable et non polarisables, sur la structure de l'eau et des ions présents dans



un mésopore d'argile saturé. Les distributions des ions dans la direction normale à la surface d'argile ont ensuite été comparées à celles obtenues par la résolution de l'équation de Poisson-Boltzmann, qui est notamment utilisée pour décrire le potentiel électrostatique dans de nombreux modèles de transport réactif. Ceci nous permet dans le principe de fournir, à partir de la simulation microscopique, les paramètres de l'équation de Poisson-Boltzmann à insérer dans les modèles mésoscopiques pour un système donné, comme la charge effective de la surface d'argile, qui dépend de l'épaisseur de la couche de Stern.

Le chapitre 4 s'intéresse à la mobilité des espèces, eau et ions, dans un mésopore d'argile saturé. La première partie présente une étude systématique sur quelques paramètres de simulation pouvant influencer le calcul des coefficients de diffusion à partir de la trajectoire obtenue par simulation de dynamique moléculaire. La seconde partie est consacrée à la comparaison des coefficients d'autodiffusion obtenus par les différents champs de force dans un mésopore saturé.

Le chapitre 5 est consacré à l'effet d'une insaturation en air sur la structure et la mobilité des espèces présentes dans la phase aqueuse. La première partie concerne l'effet de l'insaturation sur le liquide en fonction de la proportion liquide/gaz dans un mésopore d'argile modélisé à l'aide d'un champ de force non polarisable. La seconde partie présente tout d'abord la procédure de paramétrisation du champ de force polarisable PIM et donne les résultats obtenus pour les interactions entre les anions  $\text{Cl}^-$  et les atomes composant le feuillet d'argile. Les prédictions de ce champ de force sur la structure des espèces et leur mobilité en fonction de l'état de saturation du pore sont ensuite présentées.

---



---

# Méthode - Dynamique Moléculaire

---



---

## Sommaire

1	Principe et mise en œuvre . . . . .	<b>20</b>
1.1	Principe . . . . .	20
1.2	Intégration des équations du mouvement . . . . .	21
1.3	Choix du pas de temps et conditions initiales . . . . .	22
1.3.1	Conditions initiales . . . . .	22
1.3.2	Choix du pas de temps . . . . .	23
1.4	Ensembles thermodynamiques . . . . .	23
1.4.1	Contrôle de la température . . . . .	23
1.4.2	Contrôle de la pression . . . . .	24
1.5	Calcul des interactions . . . . .	24
1.5.1	Conditions aux limites périodiques . . . . .	24
1.5.2	Gestion des interactions à courte et longue portée . . . . .	25
2	Champs de force . . . . .	<b>26</b>
2.1	Définition . . . . .	26
2.2	Potentiels liants . . . . .	27
2.3	Potentiels non-liants . . . . .	28
2.3.1	Contribution de l'électrostatique . . . . .	28
2.3.2	Contribution de la dispersion et de la répulsion . . . . .	29
2.3.3	Contribution de la polarisation . . . . .	30
2.4	Champs de force non polarisables utilisés dans cette étude . . . . .	31
2.4.1	Argile . . . . .	31
2.4.2	Eau . . . . .	34
2.4.3	Ions . . . . .	36
2.4.4	Association des champs de force non polarisables . . . . .	37
2.5	Champs de force polarisables utilisés dans cette étude . . . . .	38
2.5.1	Argile et ions . . . . .	38
2.5.2	Eau . . . . .	41

LA SIMULATION et en particulier la dynamique moléculaire classique s'est considérablement développée dans les dernières décennies en parallèle du développement des moyens informatiques. En effet, grâce à la puissance de calcul actuelle et notamment grâce à l'accès aux grands clusters nationaux comme OCCIGEN ou IRENE que l'on possède en France, le comportement de systèmes de plusieurs dizaines de milliers d'atomes peuvent être simulés sur plusieurs dizaines, voire centaines de nanosecondes. La simulation par dynamique moléculaire peut ainsi permettre de comprendre les mécanismes à l'échelle microscopique responsables des observables macroscopiques obtenues expérimentalement mais peut également, grâce aux lois de la physique statistique, donner directement les propriétés macroscopiques des systèmes étudiés. Elle peut aussi aider à valider des théories analytiques mais également devenir prédictive

lorsque les modèles théoriques atteignent leurs limites ou bien que les conditions expérimentales sont inaccessibles. Toutes ces raisons font de la simulation par dynamique moléculaire un outil idéal pour une multitude d'études dans divers secteurs scientifiques tel que la chimie, la physique, la biologie...

Pour toutes ces raisons nous avons choisi la simulation par dynamique moléculaire classique comme méthode de simulation centrale afin de mener les études présentées dans ce manuscrit. Cette technique permet de suivre, dans des conditions thermodynamiques données, le mouvement des différentes espèces de systèmes en phase gaz ou condensée. On a ainsi accès à une suite de configurations au cours du temps des positions des atomes (trajectoire) permettant de déterminer les différentes propriétés structurales, dynamiques et thermodynamiques du système étudié<sup>[84-86]</sup>. L'échelle de la dynamique moléculaire classique est l'échelle microscopique où tous les atomes sont représentés par des sphères avec des propriétés (taille, charge...) qui dépendent de l'élément chimique simulé. Les interactions entre les atomes (covalentes, ioniques...) se font entre chaque paire à l'aide de potentiels définis par leur forme et les paramètres propres à chaque couple d'atomes.

## 1 Principe et mise en œuvre

### 1.1 Principe

La dynamique moléculaire classique repose sur les équations de mécanique classique. Elle se base sur trois hypothèses majeures, à savoir (i) les particules doivent avoir une vitesse faible par rapport à la vitesse de la lumière, (ii) le mouvement des électrons est beaucoup plus rapide que celui des noyaux et enfin (iii) le mouvement des atomes est décrit par la mécanique Newtonienne.

Dans un système isolé, les atomes sont considérés comme des masses ponctuelles décrites par un Hamiltonien classique :

$$H(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = K(\mathbf{p}^N) + U(\mathbf{r}^N) \quad (2.1)$$

Le premier terme  $K(\mathbf{p}^N)$  est un terme d'énergie cinétique qui dépend de la quantité de mouvement des particules et le second terme  $U(\mathbf{r}^N)$  est un terme d'énergie potentielle qui dépend de la position des particules. L'Hamiltonien total peut s'écrire comme la somme de l'énergie cinétique et potentielle de chaque particule, l'équation 2.1 devient :

$$H(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + U(\mathbf{r}_i) \quad (2.2)$$

$N$  est le nombre de particules que le système comporte,  $\mathbf{p}_i$  la quantité de mouvement associée à la particule  $i$ ,  $m_i$  sa masse et  $\mathbf{r}_i$  sa position. En différenciant l'équation 2.2 on obtient les équations de mouvement dites équations de mouvement canoniques d'Hamilton :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad ; \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \quad (2.3)$$

A partir des équations 2.3 on obtient :

$$\begin{aligned}
 \dot{\mathbf{r}}_i &= \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} & \dot{\mathbf{p}}_i &= -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i} \\
 &= \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} & &= -\frac{\partial U(\mathbf{r}_i)}{\partial \mathbf{r}_i} \\
 \dot{\mathbf{r}}_i &= \mathbf{v}_i & \dot{\mathbf{p}}_i &= \mathbf{F}_i
 \end{aligned} \tag{2.4}$$

$\mathbf{F}_i$  étant la résultante des forces conservatives qui s'appliquent sur la particule  $i$ . Des équations 2.4 obtenues découle la deuxième loi de Newton aussi appelée « principe fondamental de la dynamique » (PFD) :

$$\begin{aligned}
 \mathbf{F}_i &= \dot{\mathbf{p}}_i \\
 &= m_i \dot{\mathbf{v}}_i \\
 \mathbf{F}_i &= m_i \ddot{\mathbf{r}}_i
 \end{aligned} \tag{2.5}$$

La résolution du PFD de façon analytique donne la position de la particule au cours temps à chaque instant  $t$ . Ceci est possible pour un faible nombre de particules mais devient impossible quand les systèmes sont trop complexes. Pour simuler des systèmes avec plus de particules, la dynamique moléculaire discrétise le temps. Cette discrétisation du temps a pour conséquence la perte d'informations, les positions des particules n'étant désormais accessibles qu'à certains temps  $t$  donnés, mais cela permet également d'étudier des systèmes allant jusqu'aux centaines de milliers d'atomes. Pour discrétiser le temps, la dynamique moléculaire utilise des algorithmes appelés *intégrateurs* ou *propagateurs* qui permettent d'obtenir les vitesses et positions des particules au temps  $t + \Delta t$  à partir des positions, vitesses et forces aux temps antérieurs.  $\Delta t$  est un incrément au temps et est appelé *pas de temps*.

## 1.2 Intégration des équations du mouvement

Le premier intégrateur a été développé par Loup Verlet et a vu le jour dans les années 60<sup>[87]</sup>. Depuis, de nouveaux intégrateurs ont été créés mais l'algorithme de Verlet ainsi que certaines variantes de ce dernier sont encore largement utilisés. L'idée repose sur un développement de Taylor à l'ordre 3 de  $r_i(t + \Delta t)$  :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \tag{2.6}$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} \Delta t^3 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \tag{2.7}$$

En additionnant les équations 2.6 et 2.7 on obtient :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{1}{2!} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} \Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^4) \tag{2.8}$$

On obtient ainsi l'équation à la base de l'algorithme de Verlet qui donne la position de la particule  $i$  au temps  $t + \Delta t$  à partir des positions de cette dernière aux temps  $t$  et  $t - \Delta t$  et

des forces qui s'appliquent sur elle au temps  $t$  :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{1}{2!} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathcal{O}(\Delta t^4) \quad (2.9)$$

A noter que cet algorithme ne fait pas intervenir les vitesses mais seulement les positions. Les vitesses étant nécessaires pour le calcul de l'énergie cinétique, et donc pour le contrôle de la température, elles sont calculées *a posteriori* à l'aide des nouvelles positions calculées grâce à l'équation 2.9 :

$$\mathbf{v}_i(t) = \frac{\mathbf{r}_i(t + \Delta t) - \mathbf{r}_i(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.10)$$

L'algorithme de Verlet permet donc d'obtenir la position au nouveau temps avec une erreur de l'ordre de  $\Delta t^4$  mais la précision sur les vitesses est plus faible puisque l'erreur est de l'ordre de  $\Delta t^2$ . Par ailleurs, l'énergie cinétique et donc la température instantanée ne peuvent être calculées qu'à partir du moment où les positions au temps  $t + \Delta t$  sont connues. Pour remédier à cela d'autres intégrateurs ont été développés comme le *Velocity Verlet*<sup>[88]</sup> (« Verlet Vitesses ») qui est celui qui a été utilisé dans cette étude. Cet intégrateur utilise la même approche que le Verlet original mais inclut directement la vitesse au temps  $t$  dans le calcul des positions et des vitesses au temps  $t + \Delta t$  :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)(\Delta t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.11)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t + \Delta t)}{2m_i} \Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.12)$$

Ainsi, connaissant les vitesses et les positions au temps  $t$ , on peut obtenir les vitesses et les positions au temps  $t + \Delta t$ . On peut montrer que l'erreur globale du *Velocity Verlet* est du même ordre que celle du Verlet original. Cette erreur montre l'importance du choix du pas de temps sur la qualité des résultats.

### 1.3 Choix du pas de temps et conditions initiales

#### 1.3.1 Conditions initiales

Pour commencer une simulation, l'algorithme d'intégration a besoin des conditions initiales, c'est-à-dire les coordonnées et les vitesses de chaque atome au temps  $t = 0$ . Pour cela, on peut renseigner une disposition réaliste des atomes qui a été obtenue expérimentalement (RMN, cristallographie des rayons X...) ou bien utiliser des méthodes de simulation comme le Monte-Carlo afin d'obtenir des coordonnées optimisées. On peut également partir d'une configuration peu réaliste et minimiser l'énergie en déplaçant les atomes à l'aide d'algorithmes d'optimisation, le plus connu étant l'algorithme du gradient<sup>[89]</sup> (*steepest descent* en anglais), et/ou utiliser différentes étapes d'équilibrages successives. Une méthode couramment utilisée, lorsque l'on ne dispose pas de vitesses initiales, est d'attribuer des vitesses à chaque atome selon une distribution de Boltzmann centrée sur la valeur de  $T$  voulue. Le calcul de densités de probabilité de vitesses  $f(\mathbf{v}_i)$  est alors :

$$f(\mathbf{v}_i) = \sqrt{\frac{m_i}{2\pi k_B T}} \exp\left(-\frac{m_i v_i^2}{2k_B T}\right) \quad (2.13)$$

### 1.3.2 Choix du pas de temps

On a vu dans les équations des intégrateurs que la précision de ces algorithmes est directement liée au pas de temps choisi pour la simulation. Il y a ainsi une compétition entre deux facteurs dans le choix du pas de temps. D'une part, le pas de temps doit être assez petit pour ne pas perturber la physique du système et éviter toute instabilité numérique. Il faut en particulier choisir un pas de temps suffisamment petit pour que l'énergie totale du système soit conservée. D'autre part, il doit être assez grand pour que le système explore convenablement l'espace des phases dans des temps de simulations accessibles. En effet, c'est seulement à la condition que l'espace de phase soit suffisamment exploré que le principe d'ergodicité, qui dit que la moyenne temporelle d'une grandeur est égale à sa moyenne d'ensemble, est vérifié. Par conséquent, ce n'est que sous cette hypothèse que les grandeurs thermodynamiques extraites de la simulation (énergie, pression, température... ) sont réellement représentatives du système étudié.

De ce fait, plus le pas de temps est petit, plus les résultats sont précis mais demandent un grand temps de calcul pour échantillonner l'espace des phases. Inversement, plus le pas de temps est grand, plus des instabilités numériques peuvent apparaître pouvant aboutir à des résultats non physiques. Un pas de temps raisonnable doit vraisemblablement être entre 10 à 20 fois plus petit que la période de vibration la plus rapide du système. Une période de vibration souvent prise comme référence est celle de la liaison C-H qui est égale à 10 fs. Par conséquent, un pas de temps de l'ordre de la femtoseconde semble raisonnable pour simuler des systèmes présentant ce type de liaison.

### 1.4 Ensembles thermodynamiques

En simulation par dynamique moléculaire, le système simulé constitue la « boîte de simulation ». On peut appliquer différentes contraintes sur la boîte suivant les ensembles thermodynamiques choisis lors de la simulation. Un ensemble thermodynamique est défini par les grandeurs thermodynamiques fixées dans ce dernier. Il existe différents ensembles thermodynamiques, les plus utilisés sont l'ensemble microcanonique (ou ensemble  $NVE$ ) dans lequel le nombre de particules ( $N$ ), le volume de la boîte ( $V$ ) ainsi que l'énergie dans la boîte de simulation ( $E$ ) sont conservés, l'ensemble canonique (ou ensemble  $NVT$ ) dans lequel le nombre de particules ( $N$ ), le volume de la boîte ( $V$ ) et la température ( $T$ ) restent constants au cours de la simulation. Il y a également l'ensemble isotherme-isobare (ou ensemble  $NPT$ ) dans lequel le nombre de particules ( $N$ ), la pression ( $P$ ) ainsi que la température sont conservés au cours de la simulation et l'ensemble grand-canonique (ou ensemble  $\mu VT$ ) dans lequel le potentiel chimique ( $\mu$ ), le volume de la boîte ( $V$ ) et la température ( $T$ ) sont constants.

Dans cette étude, seuls les ensembles canonique et isotherme-isobare ont été utilisés, ainsi seul le contrôle de la température et de la pression dans les simulations seront expliqués un peu plus en détails dans les sections suivantes.

#### 1.4.1 Contrôle de la température

De manière à contrôler la température, un système simulé dans l'ensemble canonique doit être couplé à un thermostat. Ce thermostat agit comme un réservoir de chaleur pour maintenir sa température à la température souhaitée permettant les échanges de chaleur avec

le système. La méthode utilisée est celle proposée par Martyna et al.<sup>[90]</sup> qui est elle même issue de la méthode proposée par Hoover<sup>[91]</sup> qui se base sur les travaux de Nosé<sup>[92,93]</sup>. L'idée de Nosé-Hoover est d'insérer un degré de liberté supplémentaire couplé à l'énergie cinétique et donc à la température instantanée du système. Cela revient à thermaliser les atomes par l'intermédiaire de leur vitesse, en introduisant un terme de friction.

Dans la méthode de Martyna et al., plusieurs thermostats de Nosé-Hoover sont utilisés en chaîne car l'utilisation d'un seul thermostat de Nosé-Hoover peut rendre la dynamique de certains systèmes non ergodiques<sup>[90]</sup>, en particulier les petits systèmes et les systèmes rigides.

Tout comme le pas de temps discuté section 1.3.2, la force de couplage entre le système et le thermostat devient un nouveau paramètre de simulation qu'il faut choisir précautionneusement. En effet, l'utilisation d'un thermostat avec un couplage adapté permet de contrôler la température du système pour éviter qu'il y ait de trop grandes fluctuations au cours de la simulation. En revanche, un couplage trop fort perturbe beaucoup les trajectoires en jouant sur les vitesses des atomes ce qui peut fortement influencer la dynamique des espèces, parfois de façon non réaliste.

### 1.4.2 Contrôle de la pression

Comme pour le contrôle de la température, le contrôle de la pression se fait à l'aide d'un barostat que l'on couple au système simulé. Le barostat agit ainsi sur le système en permettant à ce dernier de varier de volume. Cette variation de volume peut se faire de façon isotrope, c'est-à-dire que cette variation se fait de manière équivalente dans les trois directions de l'espace, ou bien de façon anisotrope, c'est-à-dire que le volume évolue indépendamment dans les trois directions de l'espace.

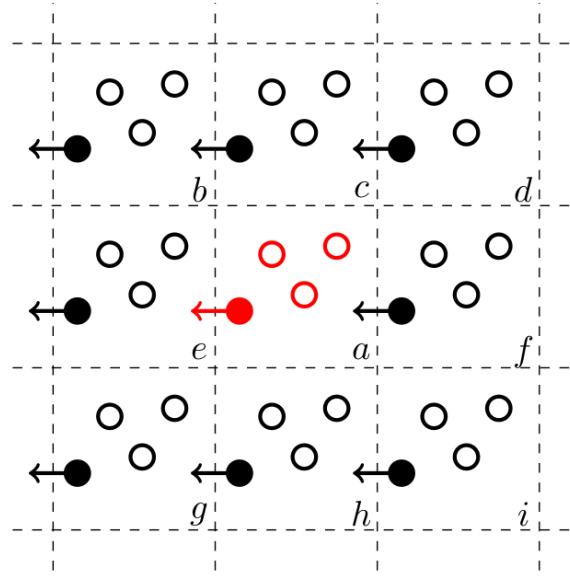
La méthode utilisée dans cette étude est celle de Martyna et al.<sup>[94]</sup> qui permet de coupler le contrôle de la température du système avec le contrôle de la pression et est donc parfaitement adaptée aux simulations dans l'ensemble isotherme-isobare. Elle permet également, à l'instar des méthodes de Parrinello et Raman<sup>[95,96]</sup>, de tenir compte des possibles déformations des boîtes de simulations.

## 1.5 Calcul des interactions

### 1.5.1 Conditions aux limites périodiques

Pour des raisons de coût de simulation, seuls des petits systèmes peuvent être simulés par dynamique moléculaire (de l'ordre du millier d'atomes à la centaine de milliers d'atomes). Ceci est un problème quand on veut simuler des systèmes macroscopiques car les atomes au bord de la boîte ne sont pas dans le même environnement que ceux au centre, cet effet s'appelle l'effet de bords. Pour s'affranchir de cet effet, on utilise les conditions aux limites périodiques. Ces conditions aux limites permettent de simuler un système périodique infini de sorte que le système simulé soit plus réaliste. Pour cela, on réplique les particules présentes dans la boîte initiale dans toutes les directions de l'espace.

Le fonctionnement des conditions aux limites périodiques est schématisé Fig. 2.1. Le mouvement des atomes dans la boîte centrale, appelée boîte « primitive », est mimé dans chacune des répliques, appelées boîtes « images ». Lorsqu'un atome de la boîte centrale sort de cette dernière, il est remplacé par un atome présent dans la boîte image opposée. Cet atome entre



**FIGURE 2.1** – Représentation en deux dimensions des conditions aux limites périodiques d’une boîte de simulation (au centre en rouge) répliquée dans deux directions de l’espace. La flèche rouge indique le déplacement d’une particule de la boîte centrale  $a$  qui sort de cette dernière. Ses images dans les boîtes répliquées ont un déplacement analogue. (Image extraite de la thèse de Pauline Bacle<sup>[97]</sup>)

dans la boîte primitive avec la même vitesse que celui qui en est sorti. Par conséquent, le nombre d’atomes dans la boîte centrale restera toujours constant si cette dernière n’est pas mise en contact avec un réservoir de particules, comme dans les simulations exécutées dans l’ensemble grand-canonique par exemple.

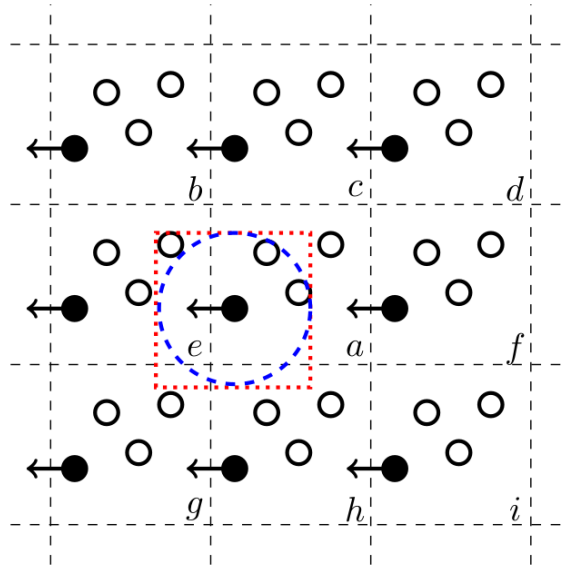
### 1.5.2 Gestion des interactions à courte et longue portée

L’étape de dynamique moléculaire la plus chronophage est l’étape du calcul des forces s’exerçant sur chaque atome. En effet, à chaque pas de temps, toutes les interactions entre les atomes doivent être évaluées afin de calculer l’énergie potentielle du système et en déduire les nouvelles positions et vitesses. Par ailleurs, le temps de calcul des interactions augmente considérablement quand on augmente la taille du système. En effet, le nombre d’interactions entre atomes d’un système à  $N$  particules évolue en  $N^2$ . Pour réduire au maximum le nombre d’interactions à calculer, le concept de convention d’image minimum ainsi que le rayon de coupure ont été introduits.

Le concept de convention d’image minimum implique qu’un atome  $i$  dans la boîte primitive ne peut interagir qu’avec l’image la plus proche de tout autre atome  $j$ . Cela revient à tracer une nouvelle boîte autour de l’atome  $i$  de même taille que la boîte de simulation (carré rouge sur la Fig. 2.2), les interactions entre tous les atomes en dehors de cette boîte et l’atome  $i$  sont alors négligées.

On ajoute à cette convention d’image minimum un rayon de coupure  $r_c$  autour de l’atome  $i$  (cercle bleu sur la Fig. 2.2). Au-delà de  $r_c$ , les interactions avec les atomes  $j$  ne sont plus calculées. La convention de l’image minimale implique que le rayon de coupure doit être inférieur à la moitié du plus petit côté de la boîte de simulation.





**FIGURE 2.2** – Représentation en deux dimensions de la convention d’image minimum. Le carré en pointillé rouge à cheval entre les boîtes  $a$ ,  $e$ ,  $g$  et  $h$  matérialise la convention d’image minimum pour la particule noire pleine dans la boîte  $a$ . Le cercle discontinu bleu correspond au cercle de rayon  $r_c$  autour de la particule noire dans la boîte centrale, où  $r_c$  est le rayon de coupure. (Image extraite de la thèse de Pauline Bacle<sup>[97]</sup>)

La convention d’image minimum ainsi que le rayon de coupure permettent de réduire de façon significative le nombre d’interactions à évaluer et ne font pas perdre beaucoup de précision, tout au moins en ce qui concerne les interactions de courte portée. On appelle interactions de courte portée les interactions dont les potentiels servant à les décrire ont une décroissance vers 0 plus rapide que  $1/r^3$ . C’est notamment le cas des interactions dispersives de Van der Waals qui ont une décroissance en  $1/r^6$  pour lesquelles les approximations décrites ci-dessus sont valides. En revanche, pour les interactions dites de longue portée, i.e. celles qui ont une décroissance vers 0 moins rapide que  $1/r^3$ <sup>[98]</sup> comme c’est le cas du potentiel coulombien qui converge vers 0 en  $1/r$ , ces hypothèses ne sont plus valides car elles engendrent de trop grandes erreurs. Pour pallier cela sans augmenter de façon trop importante le temps de calcul, des méthodes reposant sur la sommation d’Ewald<sup>[99]</sup> ont été développées. Ces méthodes séparent le calcul des interactions à longue portée en deux sommes, une qui converge rapidement dans l’espace réel et une autre qui converge rapidement dans l’espace réciproque. Cette méthode n’est pas décrite dans ce manuscrit, pour plus d’informations le lecteur peut se référer à l’ouvrage Frenkel et Smit<sup>[85]</sup>.

## 2 Champs de force

### 2.1 Définition

Pour résoudre les équations de mouvement et obtenir la dynamique des espèces au cours du temps, il est nécessaire de connaître les forces qui s’appliquent sur ces dernières. Cependant, il est impossible de connaître de façon exacte ces forces. On utilise par conséquent

des modèles afin de calculer les différentes interactions qui s'exercent entre espèces et ainsi obtenir l'énergie potentielle du système dont dérivent directement les forces. En dynamique moléculaire classique, ces modèles sont appelés « champs de force ». Ces champs de force sont composés d'équations qui font intervenir des jeux de paramètres pouvant être ajustés à l'aide de résultats expérimentaux ou bien à partir de résultats obtenus par simulations *ab initio*. Il peut ainsi exister de nombreux champs de force pour représenter un même système. Les champs de force étant seulement des modèles, un d'entre eux peut être mieux adapté pour modéliser une propriété particulière tandis que pour une autre propriété, c'est un autre qui aura le meilleur accord avec l'expérience. Il est donc primordial de bien connaître le système que l'on souhaite simuler ainsi que les propriétés qui nous intéressent pour choisir le champ de force le plus adapté.

D'un point de vue global, on décompose couramment l'énergie potentielle totale du système ( $U_{\text{tot}}$ ) en deux termes :

$$U_{\text{tot}} = U_{\text{liant}} + U_{\text{non-liant}} \quad (2.14)$$

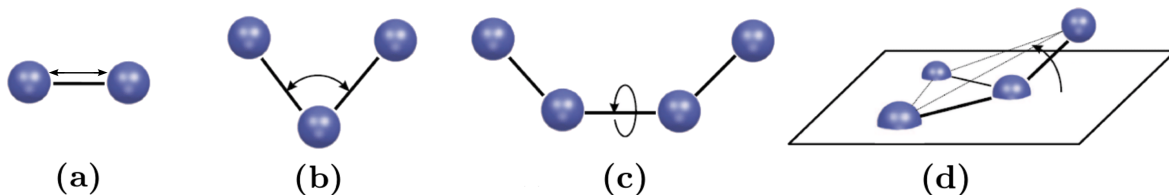
Le terme  $U_{\text{liant}}$  rassemble tous les termes intramoléculaires impliquant les liaisons, angles... présentes au sein d'une molécule et sera décrit plus en détail section 2.2. Le terme  $U_{\text{non-liant}}$ , quant à lui, rassemble les termes intermoléculaires comme le potentiel coulombien, les interactions de Van der Waals ... et sera décrit plus en détail section 2.3.

## 2.2 Potentiels liants

L'énergie potentielle correspondant aux termes « liants » ( $U_{\text{liant}}$ ) représente l'énergie des différentes déformations intramoléculaires du fait des divers modes de vibration et de rotation des atomes. On peut décomposer ce terme en différentes contributions intramoléculaires comme suit :

$$U_{\text{liant}} = U_{\text{liaison}} + U_{\text{angle}} + U_{\text{dièdre}} + U_{\text{impropre}} \quad (2.15)$$

avec  $U_{\text{liaison}}$  le terme d'énergie correspondant à l'élongation d'une liaison covalente (Fig. 2.3.a),  $U_{\text{angle}}$  le terme d'énergie de repliement d'un angle covalent formé par trois atomes (Fig. 2.3.b),  $U_{\text{dièdre}}$  le terme d'énergie de repliement d'un angle dièdre formé par quatre atomes liés consécutivement (Fig. 2.3.c) et enfin  $U_{\text{impropre}}$  le terme d'énergie de repliement d'un angle dièdre impropre formé par quatre atomes (Fig. 2.3.d). Dans notre étude, nous n'avons pas simulé de molécules avec plus de trois atomes, ainsi nous n'avons pas eu besoin d'utiliser de potentiels pour modéliser des angles dièdres ni des angles dièdres impropres. Ces derniers ne seront donc pas explicités plus en détail dans ce manuscrit.



**FIGURE 2.3** – Déformation du squelette d'une molécule (a) élongation d'une liaison (b) repliement d'un angle (c) repliement d'un angle dièdre (d) repliement d'un angle impropre.

### • Élongation de liaison

Il existe de nombreuses formes de potentiel pour décrire l'élongation d'une liaison covalente avec entre autres différents types de potentiel de Morse comme le potentiel anharmonique, le potentiel « finite-extensible non-linear elastic », un mélange de plusieurs de ces potentiels... mais aussi le plus simple et largement utilisé potentiel harmonique :

$$U_{\text{liaison}} = k_r (r_{ij} - r_0)^2 \quad (2.16)$$

Le potentiel harmonique est la forme de potentiel qui a servi à décrire toutes les élongations de liaison dans notre étude. Les paramètres de ce potentiel sont la longueur de liaison à l'équilibre  $r_0$  et la constante de force  $k_r$ . A noter que la forme  $\frac{k_r}{2}$  est plus « physique » mais que celle présentée Eq. 2.16 est souvent celle implémentée dans les codes de dynamique moléculaire classique. Par conséquent, toutes les constantes de force données dans ce manuscrit seront déjà divisées par deux.

### • Repliement d'angle

Comme pour l'élongation de liaison il existe de nombreuses formes de potentiel pour décrire le repliement d'un angle covalent. Le potentiel utilisé dans cette étude est le même que celui utilisé pour les liaisons, c'est-à-dire le potentiel harmonique :

$$U_{\text{angle}} = k_\theta (\theta_{ij} - \theta_0)^2 \quad (2.17)$$

avec  $\theta_0$  la valeur de l'angle à l'équilibre et  $k_\theta$  la constante de force.

## 2.3 Potentiels non-liants

Le second terme dans la décomposition de l'énergie potentielle (Eq. 2.14)  $U_{\text{non-liant}}$  correspond à toutes les interactions coulombiennes, de Van der Waals et de polarisation que subissent les atomes. Il peut être décomposé comme suit :

$$U_{\text{non-liant}} = U_{\text{électrostatique}} + U_{\text{dispersion}} + U_{\text{répulsion}} + U_{\text{polarisation}} \quad (2.18)$$

Les trois premiers termes correspondant aux interactions entre charges et aux interactions de Van der Waals sont communs à tous les champs de force. En revanche, de nombreux champs de force de dynamique moléculaire ne prennent pas en compte la polarisation dans le calcul des interactions. Dans ces derniers le quatrième terme  $U_{\text{polarisation}}$  est donc nul.

### 2.3.1 Contribution de l'électrostatique

Le premier terme du potentiel non liant est le terme électrostatique qui définit les interactions entre les charges des atomes à l'aide du potentiel de Coulomb :

$$U_C(r_i) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i < j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.19)$$

avec  $q_i$  et  $q_j$  les charges des atomes  $i$  et  $j$  respectivement et  $r_{ij}$  la distance entre les deux atomes. De la loi de Coulomb découle que deux particules de charges de même signe vont se repousser tandis que deux particules de charges opposées vont s'attirer. L'attraction ou la répulsion est d'autant plus grande que les charges le sont également.

### 2.3.2 Contribution de la dispersion et de la répulsion

Le deuxième terme du potentiel non liant  $U_{\text{dispersion}}$  un terme attractif dominant à grande distance traduisant les interactions de Van der Waals. Le troisième terme  $U_{\text{répulsion}}$  est un terme de courte portée qui rend compte de la répulsion de Pauli entre les électrons qui empêche l'interpénétration des nuages électroniques de deux atomes. Il y a plusieurs façons de modéliser ces deux termes, les deux méthodes choisies dans cette étude sont présentées juste après.

#### • Potentiel de Lennard-Jones

Le potentiel le plus souvent utilisé en dynamique moléculaire classique pour calculer la dispersion et la répulsion est le potentiel de Lennard-Jones. Il existe plusieurs formes équivalentes pour définir un potentiel de Lennard-Jones, ici est présentée la forme classiquement utilisée avec les paramètres  $\sigma$  et  $\varepsilon$  :

$$U_{\text{LJ}} = 4\varepsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.20)$$

avec  $\varepsilon_{ij}$  la profondeur du puit de potentiel,  $\sigma_{ij}$  la distance à laquelle l'énergie potentielle est égale à zéro et  $r_{ij}$  la distance entre les deux atomes. Ce potentiel est composé de deux termes, un en  $\frac{1}{r^6}$  qui a une réelle signification physique, celle des interactions de dispersion et un autre en  $\frac{1}{r^{12}}$  qui lui n'a pas de réelle signification physique, son choix a été fait de façon empirique<sup>[100]</sup> pour traduire la répulsion de deux atomes à courte portée. Les paramètres  $\varepsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  sont des constantes qui dépendent de la paire des atomes considérée. Lorsque l'on ne connaît pas les caractéristiques du potentiel pour une interaction entre deux types d'atomes  $i$  et  $j$  différents, les règles de mélanges empiriques de Lorentz-Berthelot sont régulièrement utilisées :

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_{ii} \times \varepsilon_{jj}} \quad ; \quad \sigma_{ij} = \frac{\sigma_{ii} + \sigma_{jj}}{2} \quad (2.21)$$

$i$  et  $j$  représentent deux « types » d'atomes possédant des paramètres de Lennard-Jones différents.

#### • Potentiels de Born Huggins et Meyer

Une autre façon de modéliser les interactions de dispersion et répulsion se fait avec les potentiels de Born Huggins et Meyer<sup>[101-103]</sup>. Le potentiel de dispersion s'écrit de la façon suivante :

$$U_{\text{Dispersion}} = - \sum_{i < j} \left[ f_6^{ij}(r_{ij}) \frac{C_6^{ij}}{(r_{ij})^6} + f_8^{ij}(r_{ij}) \frac{C_8^{ij}}{(r_{ij})^8} \right] \quad (2.22)$$

Les termes  $C_6^{ij}$  et  $C_8^{ij}$  représentent les interactions dipolaires-dipolaire et dipolaire-quadrupolaire respectivement. Premièrement on peut remarquer que le terme en  $-\frac{1}{r^6}$  de dispersion du potentiel de Lennard-Jones se retrouve également dans ce potentiel. Ensuite on peut voir deux termes  $f_6^{ij}$  et  $f_8^{ij}$  dans l'expression du potentiel. Ces termes sont des fonctions d'amortissement nommées Tang-Tœnnis et prennent la forme suivante :

$$f_n^{ij}(r_{ij}) = 1 - e^{-b_n^{ij} x_{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b_n^{ij} r_{ij})^k}{k!} \quad (2.23)$$

avec  $b_n^{ij}$  le paramètre représentant la portée de l'amortissement. Ces fonctions ont été ajoutées pour rendre le potentiel de dispersion physiquement viable à courte portée. En effet, si ces termes n'étaient pas présent l'énergie de dispersion tendrait vers  $-\infty$  lorsque  $r_{ij}$  tend vers 0. La fonction de Tang-Teennis est construite de façon à valoir 1 pour des valeurs de  $r_{ij}$  élevées et 0 quand  $r_{ij}$  tend vers 0 permettant ainsi de corriger l'énergie à très courte portée.

Le potentiel de répulsion, quant à lui est défini par :

$$U_{\text{Répulsion}} = \sum_{i < j} A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}} \quad (2.24)$$

avec  $A_{ij}$  le paramètre représentant l'intensité de la répulsion et le paramètre  $B_{ij}$  sa portée.

### 2.3.3 Contribution de la polarisation

Dans certains cas (solutions concentrées, ions multivalents, présence d'interfaces...), la description des interactions uniquement avec des potentiels de paire échoue à décrire l'impact de l'environnement sur les propriétés des ions<sup>[104-108]</sup>. Des potentiels tenant compte des effets à plusieurs corps sont alors nécessaires pour décrire la physique de tels systèmes.

Par conséquent, on peut inclure dans l'énergie potentielle « non liante » (Eq. 2.18) le terme de polarisation qui prend en compte de déformation par un champ électrique extérieur du nuage électronique d'un atome ou d'une molécule. Sous l'action d'un tel champ électrique la densité électronique va se déplacer formant ainsi un moment multipolaire induit et polarisant l'ion ou la molécule<sup>[109,110]</sup>.

Dans notre étude nous avons seulement inclu les termes dipolaires dans le terme de polarisation. Le moment dipolaire induit d'un ion ou d'une molécule  $\mu_i$  dépend de l'intensité du champ électrique extérieur  $E_{\text{ext.}}$  et d'un coefficient noté  $\alpha_i$  qui est la polarisabilité de l'espèce<sup>[111-115]</sup> (Eq. 2.25). La polarisabilité d'une espèce traduit la capacité du nuage électronique de cette dernière à se déformer sous l'action d'un champ électrique. Pour un même champ électrique, plus le nuage électronique d'un ion ou d'une molécule est sensible à ce champ, plus cette espèce est dite polarisable et donc plus son  $\alpha_i$  est grand. En règle générale, plus le nuage électronique d'une espèce est grand, plus il se déforme et donc plus l'espèce est polarisable. Ainsi, un anion est toujours plus polarisable qu'un cation et plus un atome est lourd, plus il est polarisable.

$$\mu_i = \alpha_i E_{\text{ext.}}(\mathbf{r}_i) \quad (2.25)$$

Dans le modèle polarisable que nous avons utilisé dans cette étude « Polarizable Ion Model » (PIM), chaque particule est considérée comme un ion polarisable. En pratique, certains cations ont des polarisabilités tellement faibles devant les anions que ces dernières sont parfois négligées. Le potentiel de polarisation s'écrit comme suit :

$$U_{\text{Polarisation}} = \sum_{i < j} \left[ \frac{q_i \mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{q_j \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} + \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_i)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j)}{r_{ij}^5} \right] + \sum_i \frac{|\boldsymbol{\mu}_i|^2}{2\alpha_i} \quad (2.26)$$

avec  $\alpha_i$  la polarisabilité de l'ion  $i$ ,  $\boldsymbol{\mu}_i$  et  $\boldsymbol{\mu}_j$  les dipôles induits des ions  $i$  et  $j$ . Les deux premiers termes représentent les interactions charge-dipôle, les deux suivants les interactions dipôle-dipôle et le dernier représente le coût énergétique nécessaire pour déformer le nuage électronique autour de l'ion  $i$ . Comme pour l'équation du potentiel de dispersion ce potentiel peut générer des situations non physiques à très courte portée du fait de la non prise en compte des effets de pénétration électronique. Ceci a été mis en évidence par Thole et Applequist et al.<sup>[112,116]</sup> et a été appelé « catastrophe de polarisation ». Plusieurs solutions ont émergé depuis<sup>[116–120]</sup> et ce sont les fonctions de Tang-Töennies qui ont été sélectionnées dans le champ force polarisable PIM pour l'amortissement de la polarisation à courte portée, comme pour le potentiel de dispersion :

$$g_n^{ij}(r_{ij}) = 1 - c_{ij} e^{-b_D^{ij} r_{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b_D^{ij} r_{ij})^k}{k!} \quad (2.27)$$

Par conséquent, le potentiel de polarisation corrigé par les fonctions de Tang-Töennies s'écrit :

$$\begin{aligned} U_{\text{Polarisation}} = & \sum_{i < j} \left[ \frac{q_i \mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} g_n^{ij}(r_{ij}) - \frac{q_j \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} g_n^{ji}(r_{ij}) + \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_i)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j)}{r_{ij}^5} \right] \\ & + \sum_i \frac{|\boldsymbol{\mu}_i|^2}{2\alpha_i} \end{aligned} \quad (2.28)$$

## 2.4 Champs de force non polarisables utilisés dans cette étude

### 2.4.1 Argile

Il existe de nombreux champs de force pour modéliser les argiles<sup>[76–79,121–126]</sup>. Actuellement le champ de force ClayFF, développé par Cygan et al.<sup>[126]</sup>, est le plus couramment utilisé dans la communauté de simulation moléculaire de systèmes argileux. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser ce champ de force afin de modéliser notre argile de façon non polarisable. Nous avons également utilisé le champ de force ClayFF MOD<sup>[127]</sup> développé par Ferrage et al. qui apporte une légère correction au champ de force développé par Cygan.

- **ClayFF**

C'est le champ de force qui s'est imposé dans la simulation de minéraux argileux au vu de sa simplicité et de la qualité des résultats qu'il donne au niveau structural, dynamique, thermodynamique...<sup>[35,38,52,60,64,68,126,128–146]</sup>. Tout comme le champ de force développé par Heinz et al.<sup>[123–125]</sup> ClayFF permet une totale flexibilité des feuillets argileux simulés. Cette flexibilité n'est pas anodine car, de ce fait, le transfert d'énergie et de quantité de mouvement entre les phases fluides et l'argile est autorisé rendant les simulations beaucoup plus proches de la réalité expérimentale. Cependant, contrairement au champ de force développé par Heinz, la flexibilité de ClayFF a été permise grâce au traitement des interactions intra-feuillet de façon purement non-liantes hormis pour décrire la liaison du groupement hydroxyle présente au sein de nombreuses smectites. Cette gestion des interactions rend le champ de force ClayFF

## Chapitre 2. Méthode - Dynamique Moléculaire

encore plus simple et ainsi encore plus « rapide ». La cohésion structurale est donc assurée uniquement par des interactions électrostatiques, décrites à l'aide d'un potentiel de Coulomb (Eq. 2.19), et de dispersion-répulsion, décrites avec un potentiel de Lennard-Jones (Eq. 2.20). La liaison du groupement hydroxyle est, quant à elle, décrite de façon covalente en l'assimilant à une liaison oxygène-hydrogène d'une molécule d'eau de type SPC flexible<sup>[69]</sup> en ajoutant ainsi un terme de potentiel harmonique (Eq. 2.16) pour décrire l'élongation de celle-ci. Un potentiel harmonique a également été ajouté pour décrire le repliement de l'angle formé par un cation métallique de la couche octaédrique et la liaison hydroxyle (Eq. 2.17).

**TABLE 2.1** – Masses, charges et paramètres de Lennard-Jones du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup> pour les atomes de l'argile utilisés dans cette étude.

Atome	Symbole	masse (g mol <sup>-1</sup> )	$q_i$ (e)	$\varepsilon_{ii}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\sigma_{ii}$ (Å)
H <sub>hydroxyle</sub>	H <sub>o</sub>	1,00794	0,4250	0,0000	-
O <sub>hydroxyle</sub>	O <sub>h</sub>	15,9994	-0,9500	0,1554	3,1655
O <sub>hydroxyle subst.</sub>	O <sub>h</sub> <sup>s</sup>	15,9994	-1,0808	0,1554	3,1655
O <sub>surf.</sub>	O <sub>b</sub>	15,9994	-1,0500	0,1554	3,1655
O <sub>pont.</sub>	O <sub>p</sub>	15,9994	-1,0500	0,1554	3,1655
O <sub>pont. octa. subst.</sub>	O <sub>p</sub> <sup>os</sup>	15,9994	-1,1808	0,1554	3,1655
Si <sub>tétr.</sub>	Si <sub>t</sub>	28,0855	2,1000	$1,8405 \times 10^{-6}$	3,3020
Al <sub>octa.</sub>	Al <sub>o</sub>	26,9815	1,5750	$1,3298 \times 10^{-6}$	4,2712
Mg <sub>octa.</sub>	Mg <sub>o</sub>	24,3050	1,3600	$9,0298 \times 10^{-7}$	5,2643

Ce champ de force possède une particularité concernant l'attribution des charges des atomes. En effet, bien que les interactions soient purement non liantes entre la majorité des atomes, les charges de ceux-ci ne sont pas égales à l'état d'oxydation de l'ion associé à l'élément mais dépendent de leur environnement. Un atome d'aluminium dans un environnement octaédrique aura ainsi une charge de +1,5750 au lieu d'une charge de +3 s'il était seul, le restant de la charge étant alors transmise aux atomes d'oxygène environnants. Ceci s'applique aussi aux atomes d'oxygène, notamment lorsque l'on substitue un atome dans le feuillet, par exemple un atome d'aluminium octaédrique (Al<sup>3+</sup>) par un atome de magnésium (Mg<sup>2+</sup>). La charge négative générée par cette substitution ne sera pas localisée uniquement sur l'atome de magnésium mais également sur tous les atomes d'oxygène adjacents à celui-ci. De ce fait, les atomes d'oxygènes proches de l'atome de magnésium auront une charge partielle « plus négative » que ceux dans l'environnement octaédrique d'un atome d'aluminium.

Les paramètres du champ de force ClayFF ont été obtenus à partir de simulations de DFT mais ont également été ajustés à l'aide de données expérimentales sur différents types de minéraux (minéraux hydroxylés et phyllosilicates) lui assurant une très bonne transférabilité. Pour ce qui est des interactions avec l'eau, ce champ de force part de l'hypothèse que les

## Chapitre 2. Méthode - Dynamique Moléculaire

interactions entre les atomes d'oxygène de l'eau et les atomes d'oxygène de l'argile sont les mêmes qu'entre les atomes d'oxygène de l'eau. Par conséquent les paramètres de Lennard-Jones,  $\sigma_{oo}$  et  $\varepsilon_{oo}$ , des atomes d'oxygène au sein du feuillet ont été arbitrairement choisis comme étant les mêmes que ceux des atomes d'oxygène de l'eau du modèle d'eau SPC flexible<sup>[69]</sup>. Tous les autres paramètres de Lennard-Jones des atomes du feuillet,  $\sigma_{ii}$  et  $\varepsilon_{ii}$ , ont alors été déduits grâce aux règles de mélange de Lorentz-Berthelot (Eq. 2.21) à partir des paramètres ajustés avec les atomes d'oxygène de l'argile,  $\sigma_{io}$  et  $\varepsilon_{io}$ , et des paramètres entre les atomes d'oxygène,  $\sigma_{oo}$  et  $\varepsilon_{oo}$ .

Tous les paramètres du champ de force ClayFF sont rassemblés dans le tableau 2.1 pour les interactions non-liantes et dans le tableau 2.2 pour les interactions liantes décrivant la liaison hydroxyle. Les termes croisés  $\varepsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  du potentiel de Lennard-Jones sont obtenus à l'aide des règles de mélange de Lorentz-Berthelot (Eq 2.21).

**TABLE 2.2** – Paramètres des potentiels harmoniques de liaison et d'angle du groupement hydroxyle du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup>.

Élongation liaison O-H				
Atome $i$	Atome $j$	$k_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_0$ (Å)	
O <sub>h</sub>	H <sub>h</sub>	554,13	1,00	

Repliement angle Metal-O-H				
Atome $i$	Atome $j$	Atome $k$	$k_\theta$ (kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\theta_0$ (°)
Al <sub>o</sub> ou Mg <sub>o</sub>	O <sub>h</sub>	H <sub>h</sub>	30,00	109,47

### • ClayFF MOD

Le champ de force pour aluminosilicates ClayFF MOD<sup>[127]</sup> proposé par Éric Ferrage et al. se base sur le champ de force ClayFF décrit précédemment. En effet, l'unique modification de ce dernier est de modifier les interactions de Lennard-Jones entre les atomes d'oxygène de surface de l'argile et les atomes présents dans le fluide. Plus précisément, dans ce champ de force, les atomes d'oxygène de surface des feuillets n'ont pas la même « taille » (représentée par le paramètre  $\sigma$  du potentiel de Lennard-Jones) dans le calcul des interactions au sein du feuillet ou avec le fluide. Pour garder la cohésion structurale qui a été optimisée, les interactions intra-feuillet sont les mêmes que dans le champ de force ClayFF mais le paramètre  $\sigma$  des atomes d'oxygène de surface est augmenté d'environ 7 % lors du calcul des termes croisés avec les atomes du fluide par les règles de Lorentz-Berthelot (Eq 2.21). Il passe ainsi de 3,1655 Å à 3,3854 Å. Une comparaison des termes croisés obtenus avec les deux champs de force est présentée dans le tableau 2.3. Ce paramètre a été modifié de façon empirique pour que les résultats obtenus par simulation représentent mieux les résultats structuraux obtenus par diffraction des rayons X et diffraction de neutrons sur des saponites possédant deux charges différentes. La saponite est une argile dans laquelle la charge structurale est concentrée dans les couches tétraédriques, les substitutions étant ainsi directement au contact avec les espèces



présentes dans le fluide. Il a été montré que le champ de force ClayFF ne représentait pas bien la structure du fluide proche de la surface lorsque le minéral possède une forte charge concentrée à la surface, c'est le cas la muscovite<sup>[147]</sup>. Pour ce type de minéral les contre-ions se rapprochent trop de la surface jusqu'à pénétrer les cavités de surface ce qui n'est pas observé expérimentalement. L'idée d'augmenter la taille des atomes d'oxygène de surface a pour but d'éloigner l'eau et les ions de la surface du minéral afin d'éviter aux contre-ions de pénétrer dans le minéral, ce qui a bien été observé sur les saponites d'Éric Ferrage.

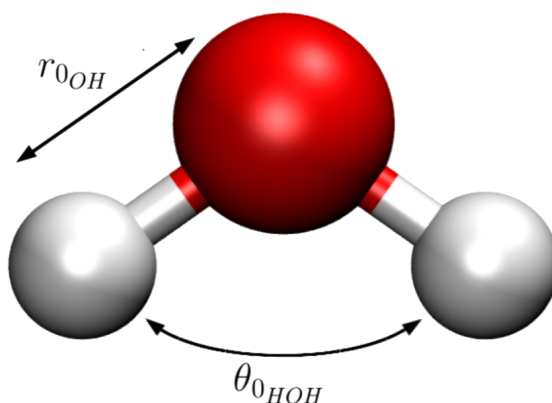
**TABLE 2.3** – Comparaison des termes croisés  $\sigma_{ij}$  entre les atomes d'oxygène de surface  $O_b$  de l'argile et les atomes présents dans le fluide de notre étude obtenus avec ClayFF<sup>[126]</sup> et ClayFF MOD<sup>[127]</sup>.

Atome $i$	Atome $j$	$\sigma_{ij}$ ClayFF (Å)	$\sigma_{ij}$ ClayFF MOD (Å)
$O_b$	OW	3,1655	3,2755
$O_b$	Na <sup>+</sup>	2,7578	2,8677
$O_b$	Cl <sup>-</sup>	3,7827	3,8926

### 2.4.2 Eau

Beaucoup de champs de force ont déjà été développés pour les systèmes argileux mais ce n'est rien comparé à la multitude de modèles construits pour l'eau ! Pour s'en rendre compte il suffit de jeter un œil sur les pages consacrées aux modèles d'eau de la « London South Bank University »<sup>[148]</sup> et de Wikipédia<sup>[149]</sup> qui rassemblent quelques modèles d'eau ainsi que quelques unes de leurs propriétés. Ces différents modèles ont été créés pour étudier l'eau dans certaines conditions spécifiques, aucun modèle ne pouvant décrire parfaitement cette molécule aux caractéristiques exceptionnelles dans toutes les conditions. Un modèle d'eau en dynamique moléculaire classique est défini par différents paramètres. Premièrement, la géométrie qu'il attribue à la molécule avec les longueurs de liaison et la valeur des angles, deuxièmement, les potentiels choisis pour décrire les interactions liantes et non liantes et sur quels atomes ces potentiels s'appliquent. Certains modèles laissent ainsi les molécules vibrer en attribuant des potentiels aux liaisons et angles tandis que d'autres s'affranchissent des interactions liantes en rigidifiant la molécule empêchant ainsi les longueurs de liaisons et d'angles d'évoluer. Le nombre d'atomes nécessaire pour décrire une molécule d'eau est également un paramètre du modèle. En effet, bien que l'on sache qu'une molécule d'eau n'est composée que de 3 atomes, 1 atome d'oxygène et 2 atomes d'hydrogène, certains modèles ajoutent de 1 à 3 « atomes virtuels » qui ne possèdent pas de masse mais une charge afin d'améliorer la distribution de la charge autour de la molécule d'eau.

Dans notre étude nous nous sommes intéressés à trois modèles d'eau différents, deux modèles à 3 sites de type SPC, SPC flexible<sup>[69]</sup> et SPC/E<sup>[150]</sup> dont la géométrie de la molécule est représentées Fig. 2.4 et le modèle d'eau polarisable à 4 sites Dang Chang<sup>[72]</sup> dont la géométrie de la molécule est représentée Fig. 2.5.



**FIGURE 2.4** – Géométrie d’un modèle d’eau à 3 site comme celle des modèles SPC utilisés dans cette étude.

- **SPC flexible**

Le modèle d’eau SPC flexible<sup>[69]</sup> développé par Teleman et al. (dans la suite appelé SPC flex) est un modèle d’eau à 3 sites (Fig. 2.4) qui se base sur le modèle rigide SPC « Single Point Charge » développé par Berendsen et al.<sup>[151]</sup> en gardant les mêmes charges et les mêmes potentiels non-liants mais en ajoutant deux potentiels harmoniques pour décrire l’élongation des liaisons oxygène-hydrogène et le repliement de l’angle hydrogène-oxygène-hydrogène. Ainsi, les interactions électrostatiques sont décrites par le potentiel de Coulomb (Eq. 2.19) et celles de répulsion-dispersion par un potentiel de Lennard-Jones (Eq. 2.20). Tous les paramètres définissant ces interactions non-liantes sont rassemblés dans le tableau 2.4. Les longueurs de liaisons et d’angle à l’équilibre ainsi que les constantes de forces associées sont, quant à elles, rassemblées dans le tableau 2.5. C’est le modèle d’eau qui a été choisi par Cygan et al. lors du développement du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup>.

**TABLE 2.4** – Masses, charges et paramètres de Lennard-Jones du modèle d’eau SPC flexible<sup>[69]</sup> utilisé dans cette étude. Ce sont les paramètres qui ont été pris lors de la paramétrisation du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup>.

Atome	Symbole	masse (g mol <sup>-1</sup> )	$q_i$ (e)	$\varepsilon_{ii}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\sigma_{ii}$ (Å)
O <sub>eau</sub>	OW	15,9994	-0,8200	0,1554	3,1655
H <sub>eau</sub>	HW	1,00794	0,4100	0,0000	-

- **SPC/E**

Bien que toutes les interactions du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup> aient été paramétrées en association avec le modèle d’eau SPC flexible<sup>[69]</sup> développé par Teleman et al. il n’est pas rare de voir dans la littérature ClayFF associé avec le modèle d’eau SPC/E<sup>[150]</sup>. Ceci est d’une part possible car ClayFF, SPC flex et SPC/E sont tous les trois des modèles qui utilisent des potentiels de Lennard-Jones (Eq. 2.20) pour décrire les interactions de répulsion-dispersion,

## Chapitre 2. Méthode - Dynamique Moléculaire

**TABLE 2.5** – Paramètres des potentiels harmoniques de liaison et d’angle du modèle d’eau SPC flexible<sup>[69]</sup> utilisé dans cette étude. C’est le modèle d’eau qui a été choisi lors de la paramétrisation du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup>.

Élongation liaison O-H				
Atome $i$	Atome $j$	$k_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_0$ (Å)	
OW	HW	554,13	1,00	

Repliement angle H-O-H				
Atome $i$	Atome $j$	Atome $k$	$k_\theta$ (kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\theta_0$ (°)
HW	OW	HW	45.7696	109,47

dont les termes croisés peuvent s’obtenir facilement grâce aux règles de mélange de Lorentz-Berthelot (Eq 2.21). D’autre part, cette association est souvent faite au vu de la simplicité du modèle SPC/E et de sa qualité. Il est notamment connu dans la littérature que la diffusion de l’eau simulée avec le modèle SPC flex est largement surestimée comparé à l’expérience. Elle l’est beaucoup moins avec le modèle SPC/E.

Le modèle d’eau SPC/E « Extended Simple Point Charge » est, comme son nom l’indique, une version « améliorée » du modèle SPC. Berendsen et al. ont appliqué une correction de polarisation à leur premier modèle SPC ce qui a abouti à un léger changement dans les charges partielles des atomes, de -0,82 à -0,8476 pour l’atome d’oxygène et de +0,41 à +0,4238 pour les atomes d’hydrogène. Cette correction a notamment permis d’obtenir une structure de l’eau plus proche de l’expérience et de considérablement améliorer la diffusion comparée au premier modèle SPC. SPC/E est un modèle d’eau rigide avec la même géométrie que le modèle SPC (Fig. 2.4) et les mêmes paramètres de Lennard-Jones. Tous les paramètres du modèle sont rassemblés dans les tableaux 2.6 et 2.7.

**TABLE 2.6** – Masses, charges et paramètres de Lennard-Jones du modèle d’eau SPC/E<sup>[150]</sup>.

Atome	Symbole	masse (g mol <sup>-1</sup> )	$q_i$ (e)	$\varepsilon_{ii}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\sigma_{ii}$ (Å)
$O_{eau}$	OW	15,9994	-0,8476	0,1554	3,1655
$H_{eau}$	HW	1,00794	0,4238	0,0000	-

### 2.4.3 Ions

Les potentiels que nous avons choisi pour représenter les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> des systèmes non polarisables proviennent de l’étude de Smith et al.<sup>[152]</sup> (appelé Smith et Dang dans la suite du manuscrit). Ce sont les potentiels choisis pour décrire ces ions dans le champ de

## Chapitre 2. Méthode - Dynamique Moléculaire

**TABLE 2.7** – Paramètres des potentiels de liaison et d’angle du modèle d’eau SPC/E<sup>[150]</sup>. Les molécules d’eau étant considérées comme rigides dans ce modèle, il n’y a pas de constantes de force ni de liaison, ni d’angle.

Élongation liaison O-H				
Atome $i$	Atome $j$	$k_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_0$ (Å)	
OW	HW	-	1,00	

Repliement angle H-O-H				
Atome $i$	Atome $j$	Atome $k$	$k_\theta$ (kcal mol <sup>-1</sup> rad <sup>-2</sup> )	$\theta_0$ (°)
HW	OW	HW	-	109,47

force ClayFF<sup>[126]</sup>. Les interactions électrostatiques sont calculées à l’aide d’un potentiel de Coulomb (Eq. 2.19) tandis que celles de répulsion-dispersion sont calculées avec un potentiel de Lennard-Jones (Eq. 2.20). Les paramètres de Lennard-Jones des ions dans de l’eau SPC/E<sup>[150]</sup> ont été ajustés pour que leur premier pic de solvation avec l’eau soit à la même position que celui de ces mêmes ions considérés polarisables dans de l’eau décrite avec le modèle polarisable POL1<sup>[153]</sup>. Tous les paramètres des potentiels pour décrire les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> sont rassemblés dans le tableau 2.9.

**TABLE 2.8** – Masses, charges et paramètres de Lennard-Jones du champ de force développé par Smith et Dang<sup>[152]</sup> pour les ions en solution utilisés dans cette étude. Ce sont les paramètres pour les ions Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup> qui ont été choisis lors de la paramétrisation du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup>.

Atome	Symbole	masse (g mol <sup>-1</sup> )	$q_i$ (e)	$\varepsilon_{ii}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\sigma_{ii}$ (Å)
Na <sub>aq</sub> <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	22,9898	1,0000	0,1301	2,3500
Cl <sub>aq</sub> <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	-35,4530	-1,0000	0,1001	4,3999

### 2.4.4 Association des champs de force non polarisables

Pour modéliser un système argile-eau-ions six jeux de potentiels d’interaction sont nécessaires, à savoir, eau-eau, eau-ion, ion-ion, eau-argile, ion-argile et argile-argile. Tous les champs de forces non polarisables décrits précédemment utilisent les mêmes potentiels pour décrire les interactions non-liantes et peuvent ainsi « se combiner ». Par conséquent, nous avons choisi de simuler trois jeux de paramètres (Chapitre 3 et Chapitre 4). Le premier jeu de paramètres est celui de l’article original du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup>, c’est-à-dire ClayFF pour l’argile, SPC flex<sup>[69]</sup> pour l’eau et Smith et Dang<sup>[152]</sup> pour les ions aqueux Na<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>. Le second est l’association couramment faite dans la littérature avec ClayFF de l’argile, SPC/E<sup>[150]</sup> pour

l'eau et Smith et Dang pour les ions aqueux  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Enfin, le dernier jeu de paramètres est un de ceux testés dans l'article original de ClayFF MOD<sup>[127]</sup>, c'est-à-dire ClayFF MOD pour l'argile, SPC/E pour l'eau et Smith et Dang pour les ions aqueux  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ .

## 2.5 Champs de force polarisables utilisés dans cette étude

La prise en compte de la polarisabilité des espèces, notamment la forte polarisation de l'eau par des ions<sup>[154–156]</sup>, s'est révélée nécessaire dans de nombreuses études pour reproduire les résultats expérimentaux et en particulier dans le cas de solutions fortement concentrées<sup>[105]</sup>, composées d'ions multivalents<sup>[104]</sup> ou en présence d'interfaces<sup>[106–108]</sup>. Par ailleurs, les argiles chargées créent un champ électrique permanent à l'interface avec le fluide susceptible de polariser les molécules du fluide au sein du pore. Pour ces raisons, nous avons décidé de comparer les résultats obtenus à l'aide des champs de force non polarisables décrits précédemment (section 2.4) avec ceux obtenus à l'aide du champ de force polarisable « *Polarizable Ion Model* » (PIM) en cours de développement au laboratoire PHENIX<sup>[73]</sup>.

### 2.5.1 Argile et ions

Le champ de force PIM a tout d'abord été développé par Madden et al.<sup>[157–161]</sup> à partir de simulations *ab initio* pour des systèmes de Ca-Mg-Al-Si-O (CMAS), composant principal de la croûte et du manteau terrestre. Depuis 2012, ce champ de force a été étendu à des solutions aqueuses<sup>[74]</sup> contenant différents ions, de charge et valence différentes, en combinaison avec le modèle d'eau polarisable Dang Chang<sup>[72]</sup>. Depuis, le laboratoire PHENIX développe ce champ de force pour étudier d'autres types de systèmes comme les aluminosilicates (argiles ou zéolithes sèches et hydratées)<sup>[14,76–79]</sup>.

**TABLE 2.9** – Masses, charges et polarisabilités des ions en solution et des atomes d'argile du champ de force PIM utilisés dans cette étude<sup>[74,76]</sup>.

Atome	Symbole	masse (g mol <sup>-1</sup> )	$q_i$ (e)	$\alpha_i$ (Å <sup>3</sup> )
$\text{Na}_{aq}^+$	$\text{Na}^+$	22,9898	1,0000	0,180
$\text{Cl}_{aq}^-$	$\text{Cl}^-$	-35,4530	-1,0000	3,500
$\text{O}_{argile}$	O	15,9994	-2,0000	0,907
$\text{O}_{hydroxyle}$	$\text{O}_h$	15,9994	-1,1017	2,387
$\text{H}_{hydroxyle}$	$\text{H}_h$	1,0080	0,1017	-
$\text{Al}_{octadrique}$	$\text{Al}_o$	26,9820	3,0000	-
$\text{Mg}_{octadrique}$	$\text{Mg}_o$	24,3050	2,0000	-
$\text{Si}_{tetradrique}$	$\text{Si}_t$	28,0855	4,0000	-

Le potentiel de ce champ de force est constitué de quatre termes non liants car en plus des termes électrostatiques charge-charge, dispersion et répulsion communs aux champs de forces

## Chapitre 2. Méthode - Dynamique Moléculaire

**TABLE 2.10** – Paramètres du potentiel de liaison du groupement hydroxyle du champ de force PIM<sup>[14,76,77,79]</sup>. La liaison hydroxyle étant considérée comme rigide dans le champ de force PIM, il n’y a pas de constante de force d’élongation de liaison.

Élongation liaison O-H			
Atome $i$	Atome $j$	$k_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_0$ (Å)
O <sub>h</sub>	H <sub>h</sub>	-	0,96

non polarisables, un terme de polarisation est ajouté. Les interactions charge-charge sont toujours traitées avec un potentiel de Coulomb (Eq. 2.19) mais les interactions de répulsion et dispersion ne sont plus traitées avec un potentiel de Lennard-Jones. En effet, dans le champ de force PIM, ces dernières sont prises en compte à l’aide de potentiels de Meyer et Born Huggins (respectivement Eq. 2.24 et Eq. 2.22). Les interactions électroniques à plusieurs corps, quant à elles, sont prises en compte via le potentiel de polarisation donné Eq. 2.28. À l’instar du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup>, le champ de force PIM considère les interactions au sein des aluminosilicates comme purement ioniques hormis la liaison hydroxyle qui ici, contrairement au champ de force développé par Cygan et al., est traitée comme rigide. La structure des feuillets est ainsi flexible et permet comme pour ClayFF d’imiter les transferts d’énergie et de quantité de mouvement à l’interface solide-liquide. Dans ce modèle ionique, les atomes sont considérés comme des charges ponctuelles, les charges atomiques correspondant à l’état d’oxydation de l’ion hormis pour les espèces traitées comme des molécules, i.e. les hydroxydes, où une partie de la charge de l’atome d’oxygène est transférée sur l’atome d’hydrogène. Les cations ayant une polarisabilité très faible devant celle des anions, tous les cations composant les feuillets d’argile ont été décrits de façon non polarisable. En revanche, bien que Tazi et al.<sup>[74]</sup> n’aient pas observé de réelles différences quant à l’ajout de la polarisabilité sur les cations en solution, elle peut s’avérer importante lorsque l’on ajoute une interface<sup>[14,78]</sup>, ainsi nous avons considéré les ions sodium en solution comme polarisables. Toutes les masses, charges et polarisabilités des atomes composant les argiles ainsi que les ions simulés dans cette étude sont rassemblées dans le tableau 2.9, la longueur de liaison du groupement hydroxyle est quant à elle donnée dans le tableau 2.10.

**TABLE 2.11** – Paramètres des potentiels de répulsion, dispersion et polarisation du champ de force PIM pour les ions en solution utilisés dans cette étude<sup>[74]</sup>.

Atome $i$	Atome $j$	$A_{ij}$ (Ha)	$B_{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	$C_6^{ij}$ (Ha Å <sup>6</sup> )	$C_8^{ij}$ (Ha Å <sup>8</sup> )	$b_n^{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	$b_D^{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	$c_{ij}$ (-)
Na <sup>+</sup>	Na <sup>+</sup>	0,017	4,965	0,029	0,014	4,965	-	-
Cl <sup>-</sup>	Na <sup>+</sup>	44,430	3,000	0,297	0,378	3,000	2,775	2,040
Cl <sup>-</sup>	Cl <sup>-</sup>	698,400	3,777	5,951	12,850	1,650	-	-

Dans ce champ de force toutes les paires atomiques ne possèdent pas de paramètres de dispersion ni de répulsion. Dans l’argile, seules les paires mettant en jeu un atome d’oxygène, O ou O<sub>h</sub>, ont des potentiels de dispersion et répulsion non nuls. Ceci est justifié par le fait que

## Chapitre 2. Méthode - Dynamique Moléculaire

les interactions des autres paires de type cation-cation sont principalement dominées par les interactions coulombiennes répulsives. Pour des raisons similaires il n'y a pas de paramètres de Tang-Toennies entre les ions aqueux de charge de même signe. La répulsion à courte portée due à l'interaction charge-charge est tellement importante que les ions ne sont pas censés se rapprocher assez pour que la correction des Tang-Toennies sur la polarisation entre en jeu. Les paramètres de répulsion, dispersion et les paramètres de Tang-Toennis entre les ions aqueux et pour les interactions intra-argile sont rassemblés dans les tableaux 2.11 et 2.12 respectivement.

**TABLE 2.12** – Paramètres des potentiels de répulsion, dispersion et polarisation du champ de force PIM pour les atomes d'argile utilisés dans cette étude<sup>[76]</sup>.

Atome $i$	Atome $j$	$A_{ij}$ (Ha)	$B_{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$C_6^{ij}$ (Ha $\text{\AA}^6$ )	$C_8^{ij}$ (Ha $\text{\AA}^8$ )	$b_n^{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$b_D^{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$c_{ij}$ (-)
O	O	28,375	5,486	1,326	7,346	2,718	5,385	4,999
O	H <sub>h</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,002	1,861
O	Al <sub>o</sub>	60,001	3,326	0,048	0,156	4,168	4,755	4,733
O	Mg <sub>o</sub>	86,277	3,661	0,048	0,156	4,168	4,471	4,996
O	Si <sub>t</sub>	29,402	2,835	0,048	0,156	4,168	5,057	3,165
O <sub>h</sub>	O	99,000	3,600	0,974	5,247	2,718	3,370	2,440
O <sub>h</sub>	O <sub>h</sub>	79,477	3,300	0,974	5,247	2,718	3,229	4,982
O <sub>h</sub>	H <sub>h</sub>	0,000	0,000	0,000	0,000	0,000	2,105	0,124
O <sub>h</sub>	Al <sub>o</sub>	20,272	3,146	0,048	0,156	4,168	3,367	1,623
O <sub>h</sub>	Mg <sub>o</sub>	35,623	3,485	0,048	0,156	4,168	3,062	1,455
O <sub>h</sub>	Si <sub>t</sub>	979,802	4,825	0,048	0,156	4,168	3,849	4,269

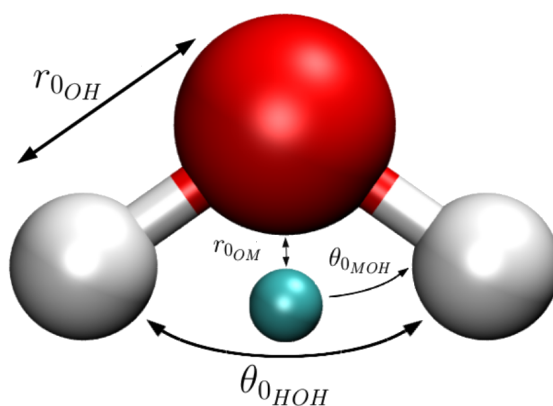
Contrairement aux champs de force non polarisables utilisés dans cette étude, les paramètres de répulsion entre les ions aqueux et l'argile ont été ajustés<sup>[14,76]</sup> et sont rassemblés dans le tableau 2.13. Comme pour les interactions intra-argile, seuls les potentiels de dispersion et répulsion impliquant des atomes d'oxygène de l'argile sont considérés comme non nuls, les interactions entre les ions sodium libres et les cations de l'argile étant dominées par l'électrostatique charge-charge. En revanche les interactions entre les ions chlorure libres et les atomes d'argile n'ont jamais été paramétrées. Cependant, du fait de la charge négative des argiles simulées dans cette étude, on s'attend à ce que les ions chlorure libres soient repoussés partiellement de la surface<sup>[65,162–164]</sup>. Par ailleurs, les atomes d'argile qui interagissent le plus avec le fluide sont les atomes polarisables, *i.e.* les atomes d'oxygène. Par conséquent, nous avons choisi en première approximation (dans les chapitres 3 et 4), de mettre seulement les interactions entre les ions chlorure et les atomes d'oxygène de l'argile, Cl<sup>-</sup>-O et Cl<sup>-</sup>-Oh, et de les assimiler aux interactions avec l'eau, Cl<sup>-</sup>-OW, dont les paramètres d'interaction ont déjà été paramétrés<sup>[74]</sup>. Dans le chapitre 5 en revanche, nous avons entrepris d'ajuster les paramètres d'interaction entre les ions chlorure et les atomes composant le feuillet d'argile pour tenir compte de la répulsion à courte portée entre les atomes de silicium et les anions Cl<sup>-</sup>.

## Chapitre 2. Méthode - Dynamique Moléculaire

**TABLE 2.13** – Paramètres des potentiels de répulsion, dispersion et polarisation du champ de force PIM entre les atomes d’argile et les ions en solution utilisés dans cette étude<sup>[14,76]</sup>. Les potentiels de dispersion et répulsion étant symétriques, les paramètres des interactions symétriques entre l’argile et les ions n’ont pas été répétés. Les paramètres entre les ions chlorure et l’argile n’ayant pas été paramétrés, ceux présentés dans ce tableau et qui ont été utilisés dans l’étude sur le mésopore de montmorillonite saturée (Chapitre 3 et Chapitre 4) sont uniquement pour les interactions des paires O-Cl<sup>-</sup> et O<sub>h</sub>-Cl<sup>-</sup> assimilées à celles de la paire eau-Cl.

Atome $i$	Atome $j$	$A_{ij}$ (Ha)	$B_{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	$C_6^{ij}$ (Ha Å <sup>6</sup> )	$C_8^{ij}$ (Ha Å <sup>8</sup> )	$b_n^{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	$b_D^{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	$c_{ij}$ (-)
O	Na <sup>+</sup>	30,002	3,300	0,048	0,156	4,168	4,330	2,133
Na <sup>+</sup>	O	"	"	"	"	"	3,648	1,762
O <sub>h</sub>	Na <sup>+</sup>	4019,12	6,000	0,048	0,156	4,168	5,678	3,468
Na <sup>+</sup>	O <sub>h</sub>	"	"	"	"	"	3,001	4,870
Na <sup>+</sup>	H <sub>h</sub>	-	-	-	-	-	2,716	3,916
Na <sup>+</sup>	Al <sub>o</sub>	-	-	-	-	-	3,702	3,344
Na <sup>+</sup>	Mg <sub>o</sub>	-	-	-	-	-	2,150	0,013
Na <sup>+</sup>	Si <sub>t</sub>	-	-	-	-	-	3,663	3,774
O	Cl <sup>-</sup>	499,600	3,560	2,039	4,296	-	-	-
Cl <sup>-</sup>	O	"	"	"	"	-	2,444	-1,901
O <sub>h</sub>	Cl <sup>-</sup>	499,600	3,560	2,039	4,296	-	-	-
Cl <sup>-</sup>	O <sub>h</sub>	"	"	"	"	-	2,444	-1,901

### 2.5.2 Eau



**FIGURE 2.5** – Géométrie d’un modèle d’eau à 4 sites comme celle du modèle Dang Chang utilisé dans cette étude.

Le modèle choisi pour s’associer au champ de force polarisable pour l’argile et les ions (section 2.5.1) doit satisfaire un certain nombre de critères. Il doit bien entendu être polarisable mais la polarisabilité des molécules d’eau doit être traitée de la même façon que les ions du modèle PIM, c’est-à-dire par un dipôle ponctuel. Le modèle doit également être capable



## Chapitre 2. Méthode - Dynamique Moléculaire

**TABLE 2.14** – Masses, charges, polarisabilités et paramètres de Lennard-Jones du modèle d'eau Dang Chang<sup>[72]</sup> utilisé dans cette étude. C'est le modèle d'eau qui a été choisi lors de la paramétrisation du champ de force PIM pour les ions en solution et les argiles hydratées<sup>[14,74,76–79]</sup>.

Atome	Symbole	masse (g mol <sup>-1</sup> )	$q_i$ (e)	$\alpha_i$ (Å <sup>3</sup> )	$\varepsilon_{ii}$ (kcal mol <sup>-1</sup> )	$\sigma_{ii}$ (Å)
O <sub>eau</sub>	OW	15,9994	0,0000	-	0,1825	3,240
H <sub>eau</sub>	HW	1,0080	0,5190	-	0,0000	-
Atome virtuel	MW	0,0000	-1,0380	1,4440	0,0000	-

de s'adapter à des interfaces chargées et à des solutions concentrées en sel. Un modèle qui satisfait toutes ces conditions est le modèle Dang Chang<sup>[72]</sup> (DC) développé par Dang et al. spécialement pour l'interface liquide-gaz et dont Masia et al. ont montré qu'il reproduisait bien la forte polarisation de l'eau par les ions divalents<sup>[154,155]</sup>. Depuis des études effectuées au laboratoire PHENIX ont validé ce modèle au vu de ses bonnes performances vis-à-vis de la diffusion, des interactions avec les ions et des surfaces aluminosilicatées<sup>[71,74,128,165]</sup>.

**TABLE 2.15** – Paramètres des potentiels de liaison et d'angle du modèle d'eau Dang Chang<sup>[72]</sup>. Les molécules d'eau étant considérées comme rigides dans ce modèle, il n'y a pas de constantes de force ni de liaison, ni d'angle. C'est le modèle d'eau qui a été choisi lors de la paramétrisation du champ de force PIM pour les ions en solution et les argiles hydratées<sup>[14,74,76–79]</sup>

Élongation liaisons				
Atome $i$	Atome $j$	$k_r$ (kcal mol <sup>-1</sup> Å <sup>-2</sup> )	$r_0$ (Å)	
OW	HW	-	0,9572	
OW	MW	-	0,2150	

Repliement angle				
Atome $i$	Atome $j$	Atome $k$	$k_\theta$ (kcal mol <sup>-1</sup> .rad <sup>-2</sup> )	$\theta_0$ (°)
HW	OW	HW	-	104,52
HW	OW	MW	-	52,26

Le modèle d'eau Dang Chang est un modèle à 4 sites rigide (Fig. 2.5), ainsi toutes les distances et angles entre les atomes sont fixes et donc aucune constante de force n'est nécessaire. Toutes les distances et angles de ce modèle sont rassemblées dans le tableau 2.15. Le quatrième site est un « atome virtuel », nommé MW, qui n'a pas de masse, est légèrement décalé par rapport à l'atome d'oxygène et porte la charge et le dipôle de ce dernier. Toutes les interactions électrostatiques, charge-charge et charge-dipôle, s'appliquent ainsi sur cet atome virtuel tandis que celles de dispersion et de répulsion entre molécules d'eau s'appliquent sur l'atome

d'oxygène via un potentiel de Lennard-Jones (Eq. 2.20). Dans ce champ de force, les potentiels de répulsion, dispersion et de polarisation des atomes d'hydrogène sont nuls. Toutefois, ces derniers possèdent tout de même des paramètres de Tang-Töennis dans les interactions de polarisation avec les atomes d'argile et les ions aqueux. Les paramètres d'interactions du modèle Dang Chang sont rassemblés dans le tableau 2.14. Les paramètres des potentiels de Born Huggins et Meyer ainsi que les Tang-Töennis pour les interactions entre l'eau et les ions et l'eau et l'argile sont rassemblés dans le tableau 2.16. Il n'y a pas de paramètre d'amortissement de la dispersion pour la paire OW-Cl<sup>-</sup> car la dispersion est négligeable aux distances à laquelle intervient cet amortissement devant les interactions charge-charge et charge-dipôle. Ce paramètre n'est donc pas nécessaire pour décrire nos systèmes. De même il n'y a pas de paramètres d'amortissement de la polarisation à courte portée des ions chlorure sur l'eau.

## Chapitre 2. Méthode - Dynamique Moléculaire

**TABLE 2.16** – Paramètres des potentiels de répulsion, dispersion et polarisation du champ de force PIM entre l'eau et l'argile et entre l'eau et les ions utilisés dans cette étude<sup>[14,74,78]</sup>. Les paramètres de dispersion et répulsion impliquant l'atome d'oxygène de l'eau s'appliquent sur l'atome d'oxygène OW tandis que ceux de polarisation s'appliquent sur l'atome virtuel MW. Les atomes d'hydrogène de l'eau HW ne participent pas aux interactions de répulsion-dispersion mais participent à l'amortissement de la polarisabilité à courte portée avec des paramètres de Tang-Toennis.

Atome $i$	Atome $j$	$A_{ij}$ (Ha)	$B_{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$C_6^{ij}$ (Ha $\text{\AA}^6$ )	$C_8^{ij}$ (Ha $\text{\AA}^8$ )	$b_n^{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$b_D^{ij}$ ( $\text{\AA}^{-1}$ )	$c_{ij}$ (-)
O	OW	360,010	3,762	0,974	5,247	2,718	-	-
O	MW	-	-	-	-	-	5,156	1,843
O	HW	-	-	-	-	-	1,501	0,070
MW	O	-	-	-	-	-	5,020	5,000
$O_h$	OW	101,020	4,340	0,974	5,247	2,718	-	-
$O_h$	MW	-	-	-	-	-	5,001	0,486
$O_h$	HW	-	-	-	-	-	1,600	0,736
MW	$O_h$	-	-	-	-	-	5,040	2,858
MW	$H_h$	-	-	-	-	-	1,600	0,738
$Al_o$	OW	111,561	4,232	0,048	0,156	4,168	-	-
MW	$Al_o$	-	-	-	-	-	3,336	1,500
$Mg_o$	OW	150,190	3,170	0,048	0,156	4,168	-	-
MW	$Mg_o$	-	-	-	-	-	3,996	2,880
$Si_t$	OW	72,061	5,620	0,048	0,156	4,168	-	-
MW	$Si_t$	-	-	-	-	-	5,000	4,995
$Na^+$	OW	711,080	5,061	0,134	0,157	3,000	-	-
$Na^+$	MW	-	-	-	-	-	5,010	4,999
$Na^+$	HW	-	-	-	-	-	1,599	0,060
MW	Na	-	-	-	-	-	1,562	0,684
$Cl^-$	OW	499,600	3,560	2,039	4,296	-	-	-
$Cl^-$	MW	-	-	-	-	-	2,444	-1,901
$Cl^-$	HW	-	-	-	-	-	4,794	1,093

---

# Mésopore saturé - Structuration des espèces

---

## Sommaire

1	Système, détails de simulation et outils d'analyse . . . . .	46
1.1	Système et détails de simulation . . . . .	46
1.2	Outils d'analyse de structure . . . . .	49
1.2.1	Profil de densité ou distribution . . . . .	50
1.2.2	Compensation de charge . . . . .	51
1.2.3	Fonction de distribution radiale . . . . .	52
1.2.4	Carte de densité . . . . .	53
2	Structure du fluide au sein du pore . . . . .	54
2.1	Structure de l'eau . . . . .	54
2.2	Organisation structurale des ions . . . . .	61
3	Comparaison avec les résultats donnés par la théorie de Poisson-Boltzmann . . . . .	72
3.1	Théorie de Poisson-Boltzmann . . . . .	72
3.2	Poisson-Boltzmann avec concentration externe en sel constante . . . . .	76
3.3	Poisson-Boltzmann avec quantité de sel constante dans l'ensemble du pore . . . . .	78
4	Quel champ de force retenir ? . . . . .	84
	Bilan du chapitre 3 . . . . .	85

LA DYNAMIQUE MOLÉCULAIRE comme la simulation en règle générale se base sur des modèles. Un modèle, comme son nom l'indique, ne peut représenter de façon exacte la réalité, au mieux il donne des informations sur les processus réels, au pire il est faux. Il est donc essentiel, quand c'est possible, de rattacher les résultats des simulations à des résultats obtenus expérimentalement, afin de valider les modèles qui pourront ensuite devenir prédictifs quand les conditions sont innaccessibles par l'expérience et/ou quand les théories analytiques échouent à décrire certains systèmes.

En dynamique moléculaire, ce sont les interactions entre les différents atomes qui sont modélisées par des jeux d'équations et de paramètres appelés champ de force. Dans ce chapitre, nous avons comparé les résultats donnés par différents champs de force sur le comportement du fluide présent au sein d'un mésopore de montmorillonite. Parmi ceux-ci, trois non polarisables sont tirés de la littérature et un polarisable est développé au laboratoire PHENIX<sup>[73]</sup> (les champs de forces utilisés dans ce chapitre ont été décrits dans le chapitre 2). Nous avons ensuite comparé les distributions ioniques obtenues avec les différents champs de force aux résultats donnés par la théorie analytique de Poisson-Boltzmann.

La montmorillonite est le composant principal de la bentonite que l'on trouve en grande quantité dans la nature et qui est très utilisée dans de nombreux secteurs industriels. On

retrouve la bentonite dans le génie civil notamment pour renforcer l'étanchéité des édifices, dans le secteur de la géothermie pour empêcher des tuyaux des pompes à chaleur de geler, mais également dans des domaines plus surprenants comme l'agro-alimentaire en tant qu'additif alimentaire ou bien pour clarifier du vin. De ce fait, la montmorillonite a largement été étudiée, que se soit expérimentalement ou par dynamique moléculaire. Nous avons ainsi décidé de la choisir comme système de référence pour comparer les différents potentiels disponibles et en particulier pour voir l'influence de l'ajout de la polarisabilité dans le calcul des interactions.

# 1 Système, détails de simulation et outils d'analyse

## 1.1 Système et détails de simulation

### Description d'un feuillet de montmorillonite

(Fig. 3.1b)

Nous nous sommes intéressés à un mésopore de montmorillonite au sodium. La montmorillonite fait partie de la famille des 2:1 phyllosilicates (appelée également argile TOT) dans laquelle une couche d'oxyde d'aluminium octaédrique est entourée par deux couches d'oxyde de silicium tétraédriques. Dans ce type d'argile, certains  $\text{Al}^{3+}$  de la couche octaédrique sont substitués par des  $\text{Mg}^{2+}$  générant une charge négative structurale dans les feuillets. Cette charge doit être compensée pour respecter la neutralité de la matière. Par conséquent, des ions de charge opposée sont présents entre les feuillets, dans notre étude, ces contre-ions sont des cations sodium. C'est une argile dioctaédrique, c'est-à-dire que les cations de la couche octaédrique ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$  pour la montmorillonite) occupent seulement deux des trois positions disponibles. Ceci aboutit à deux configurations possibles suivant l'emplacement de la zone vacante, soit *trans*-vacante, soit *cis*-vacante (Chapitre 1). La montmorillonite peut porter différentes charges naturellement. Dans notre étude nous avons simulé une montmorillonite avec 0,75 charges par maille ce qui donne  $\text{Na}_{0,75}(\text{Al}_{3,25}\text{Mg}_{0,75})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$  comme formule structurale. La montmorillonite naturelle qui s'en approche le plus est celle provenant du Wyoming<sup>[166]</sup> qui est une argile *cis*-vacante. Cependant, l'argile neutre dioctaédrique sur laquelle se basent de nombreuses études de dynamique moléculaire pour générer les feuillets de montmorillonite est la pyrophyllite qui est naturellement *trans*-vacante. Par conséquent, beaucoup d'études de référence de dynamique moléculaire ont considéré des montmorillonites *trans*-vacantes. Stéphane Tesson au cours de sa thèse au sein du laboratoire PHENIX, a étudié l'influence de la place vacante de la couche octaédrique sur des interfoliaires de montmorillonite et n'a pas observé de différences significatives, en particulier pour les interfoliaires sodiques<sup>[14]</sup>. Pour ces raisons, nous avons décidé de simuler des pores de montmorillonite *trans*-vacante.

Quelques études expérimentales se sont intéressées à la place des substitutions dans l'argile, à savoir si les substitutions s'arrangent de façon homogène à travers le feuillet ou si elles se rassemblent pour former des clusters. Différentes argiles, naturelles et synthétiques, ont été étudiées suivant la place des substitutions dans les couches (substitutions dans les couches octaédriques et/ou tétraédriques) et dans le cas des argiles naturelles suivant leur provenance géographique<sup>[146,167-171]</sup>. Il s'est avéré que la disposition des substitutions dans les couches octaédriques pour un même type d'argile pouvait fortement dépendre de sa prove-

nance géographique<sup>[170]</sup>. Nous avons donc décidé de placer les substitutions de façon aléatoire dans le feuillet en respectant une règle d'exclusion : deux substitutions ne peuvent occuper deux sites octaédriques adjacents. Cette règle est fréquemment utilisée dans les simulations<sup>[38,40,127,128,164,172]</sup> et se justifie par le fait qu'avoir deux substitutions trop proches n'est pas favorable électrostatiquement. Cependant, cette règle n'empêche pas la formation de zones de fortes ou faibles concentrations en substitutions dans le feuillet d'argile. On peut voir sur la surface Fig. 3.1b qu'il y a une zone au centre où il n'y a aucune substitution alors que les zones sur les côtés sont beaucoup plus concentrées en magnésium.

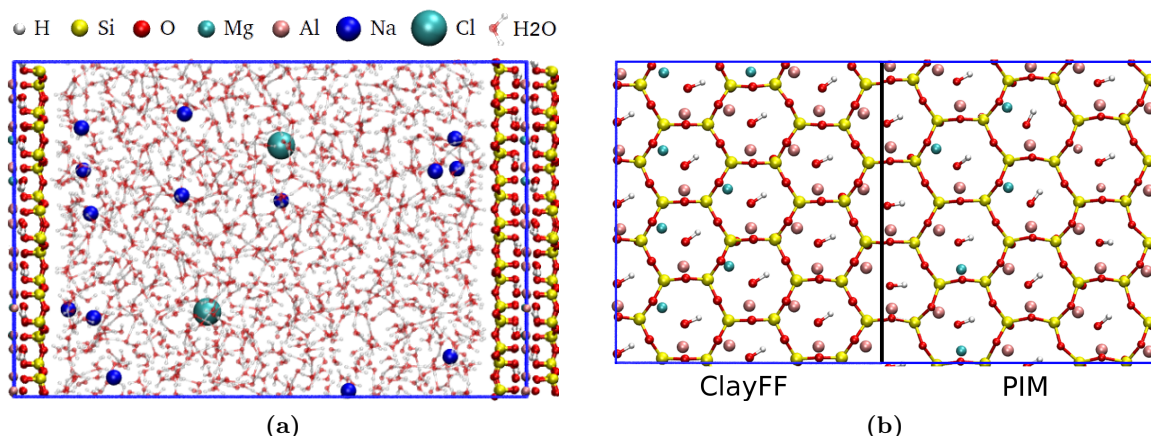
### Description de la boîte de simulation

(Fig. 3.1)

La boîte de simulation est composée d'un feuillet de montmorillonite constitué de 4 mailles élémentaires suivant la direction  $x$  et 4 mailles élémentaires suivant  $y$  ainsi que d'un fluide composé d'eau et d'ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Le feuillet est divisé en deux demi-feuillets placés aux extrémités de la boîte suivant la direction  $z$  et les conditions aux limites périodiques ont été utilisées dans les trois directions ce qui donne une boîte de taille de  $20,72 \times 38,88 \times (54,66-54,77) \text{ \AA}^3$ . La taille des boîtes dans la direction  $z$  (direction perpendiculaire à la surface d'argile) a été adaptée suivant les champs de forces et l'ajout de sel ou non afin d'obtenir les densités expérimentales de référence<sup>[173]</sup>, ce qui a abouti à différentes tailles de boîte variant entre  $54,66 \text{ \AA}$  et  $54,77 \text{ \AA}$  suivant  $z$  (voir le paragraphe dédié à l'équilibrage qui suit dans cette section). Une visualisation du mésopore est donnée Fig. 3.1a. Pour compenser la charge du feuillet de montmorillonite 12 cations sodium ont été ajoutés dans le mésopore. Des systèmes avec sel ajouté ont été simulés en ajoutant deux paires de  $\text{NaCl}$  afin d'obtenir une concentration d'environ  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  dans l'ensemble du mésopore. Tous les systèmes contiennent 1122 molécules d'eau aboutissant à des systèmes avec 5140 atomes pour ceux sans sel ajouté et 5144 pour ceux à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ . Un même feuillet de montmorillonite, i.e. un feuillet avec les substitutions aux mêmes emplacements, a été utilisé pour toutes les simulations avec les différents champs de force pour le système à  $0 \text{ mol L}^{-1}$  et un autre pour les simulations avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  ajouté. La surface représentée Fig. 3.1b est celle utilisée dans les systèmes à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$ . La surface présentée Fig. 3.1b a été coupée en deux, la partie gauche de cette dernière est une représentation obtenue à l'aide d'un champ de force non polarisable tandis que la partie droite est une représentation obtenue avec le champ de force polarisable. On peut voir sur cette figure que les cavités hexagonales de surface formées par les siliciums et les atomes d'oxygène sont parfaitement hexagonales quand l'argile est simulée avec les champs de force non polarisables tandis que certaines de ces cavités sont déformées pour devenir ditrigonales quand le champ de force PIM est utilisé pour simuler le feuillet ce qui a été montré durant la thèse de Stéphane Tesson<sup>[14,76]</sup>. Cette déformation des cavités est en accord avec ce qui est observé expérimentalement<sup>[18,166,174-178]</sup>.

### Calcul des interactions

Tous les champs de force ont été décrits dans le chapitre 2. On rappelle que pour les études présentées chapitre 3 et chapitre 4 les interactions entre les anions chlorure et les atomes du feuillet d'argile n'ont pas été paramétrées (voir chapitre 2 pour la justification et les valeurs



**FIGURE 3.1** – Visualisations (a) du mésopore de montmorillonite vu de côté avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl ajouté (b) de la surface de montmorillonite du système avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl ajouté. La surface a été divisée en 2, la visualisation de la partie gauche de la surface est tirée d'une simulation utilisant ClayFF pour décrire le feuillet tandis que la partie droite de la surface est tirée d'une simulation utilisant le champ de force polarisable PIM. À noter que dans le champ de force ClayFF MOD, seules les interactions entre le feuillet et le fluide ont été modifiées par rapport au champ de force ClayFF. Par conséquent, les interactions intra-feuillet ne sont pas modifiées et donc la structure du feuillet (paramètres de maille, forme des cavités...) est similaire à celle obtenue avec champ de force original. Le code de taille et de couleur des atomes a été ajouté au-dessus de la visualisation du mésopore (a). La délimitation de la boîte est représentée en bleu. Un demi feuillet a été ajouté à droite de la boîte (a) pour mieux visualiser le feuillet d'argile entier obtenu grâce aux conditions aux limites périodiques.

des paramètres choisies). La rigidité des molécules d'eau des modèles SPC/E<sup>[150]</sup> et Dang Chang<sup>[72]</sup> a été traitée à l'aide de l'algorithme SHAKE<sup>[179]</sup>. Les simulations non polarisables ont été exécutées à l'aide du code de dynamique moléculaire LAMMPS<sup>[180]</sup> tandis que celles polarisables ont été menées à l'aide du code CP2K<sup>[181]</sup>. Le rayon de coupure pour l'électrostatique et la dispersion a été fixé à  $10 \text{ \AA}$ . L'électrostatique à longue portée a été traité à l'aide du « Particle-Particle-Particle-Mesh solver » (PPPM)<sup>[182]</sup> avec une précision de  $10^{-4}$  pour toutes les simulations sans polarisabilité. La méthode d'EWALD<sup>[99]</sup> a été utilisée pour celles polarisables avec une précision de  $10^{-6}$ , un paramètre  $\alpha$  égal à 0,35 et 11, 19 et 29 vecteurs  $k$  utilisés dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement.

### Création de la boîte de simulation, équilibrage et phase de production

Les configurations initiales, boîtes de simulation avec et sans sel ajouté, ont été obtenues à l'aide d'un code « maison ». Ce code permet de dupliquer une maille élémentaire dans deux directions de l'espace afin de créer un feuillet d'argile et met les molécules d'eau et les ions dans l'espace vide entre les deux surfaces. Il place les molécules d'eau et les ions sur une grille ce qui rend le système non réaliste. Par conséquent, une première phase, appelée équilibrage, est nécessaire afin d'abaisser l'énergie du système total en déplaçant les atomes vers une configuration plus réaliste. Pour réaliser cette phase d'équilibrage nous sommes partis des deux boîtes, avec et sans sel ajouté, que nous avons tout d'abord simulées à l'aide du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup> pour l'argile et du modèle d'eau SPC/E<sup>[150]</sup> pendant 20 ns. Les premières

5 ns des équilibrages ont été effectuées dans l'ensemble  $NVT$  en augmentant progressivement le pas de temps de 0,1 fs à 1 fs et la constante de thermostat de 10 fs à 1000 fs. Le fait de commencer la phase d'équilibrage avec un fort couplage entre le système et le thermostat associé à un petit pas de temps permet de transférer l'excédent d'énergie du système au thermostat en limitant le risque d'instabilité numérique qui peut arrêter la simulation, par exemple à cause de la collision de deux atomes. Les 5 ns suivantes ont été effectuées dans l'ensemble  $NPzT$ , dans lequel la distance selon  $z$  seulement évolue, avec des constantes de thermostat et de barostat de 1000 fs. Les valeurs moyennes de la taille de la boîte  $z$  sur les 4 dernières nanosecondes ont été retenues comme taille de boîte pour les simulations en  $NVT$  effectuées pour les systèmes ensuite simulés avec ClayFF et SPC/E. Les configurations retenues ont également servi comme point de départ pour les simulations effectuées avec les autres champs de force, la taille de la boîte suivant  $z$  a alors été ajustée empiriquement afin d'obtenir la densité de l'eau « *bulk* » (pour les systèmes sans sel ajouté) et la densité d'une solution aqueuse de NaCl à 0,1 mol L<sup>-1</sup> (pour les systèmes avec sel ajouté) au centre du pore<sup>[173]</sup>. Les simulations non polarisables ont ensuite été équilibrées pendant encore 20 ns tandis que pour des raisons de coût numérique les simulations polarisables ont été équilibrées pendant 1 ns.

Les phases de production des simulations non polarisables et sans sel ont duré 200 ns et celles avec sel 300 ns, pour obtenir plus de statistique sur les ions chlorure qui sont en faible quantité dans le système (seulement 2). Les phases de production des simulations polarisables, quant à elles, ont été fixées à 20 ns pour celle à 0 mol L<sup>-1</sup> et quatre simulations de 20 ns pour celles à 0,1 mol L<sup>-1</sup>, afin d'augmenter la statistique sur les propriétés des anions. Les quatre simulations ont été lancées en parallèle, en partant d'une configuration commune mais en faisant un recuit à 500 K avec une graine différente pour la réinitialisation des vitesses pendant 500 ps, afin d'obtenir des configurations initiales différentes. Un nouvel équilibrage de 500 ps a été effectué à 300 K avant de lancer les phases de production. La technique de recuit permet d'augmenter la mobilité des espèces pour atteindre un point de l'espace des phases éloigné de celui du point initial en un laps de temps court. Ceci s'est avéré nécessaire pour les simulations polarisables car le temps d'une simulation (20 ns) est insuffisant pour que les ions chlorure en faible nombre aient adopté un nombre de configurations représentatif. Après le recuit nous avons ainsi obtenu quatre configurations suffisamment éloignées dans l'espace des phases pour que la moyenne des résultats donnés par les quatre simulations rende mieux compte d'un échantillonnage suffisant mais dans un temps divisé par quatre comparé à une simulation de 80 ns (les quatre simulations ayant été exécutées en parallèle).

Toutes les données présentées dans ce chapitre ont été calculées pendant les phases de production.

#### 1.2 Outils d'analyse de structure

Avec les simulations de dynamique moléculaire nous avons accès à des fichiers donnant la position des atomes au cours du temps, appelés trajectoires. Une trajectoire est une suite de configurations des positions atomiques à un temps donné. Du fait de la discrétisation du temps, on peut avoir accès, au mieux, uniquement aux positions tous les  $\Delta t$  avec  $\Delta t$  le pas de temps choisi pour la simulation (section 1.3 du Chapitre 2). Cependant, il est commun de ne pas stocker les positions à chaque pas de temps mais seulement tous les 10  $\Delta t$ , 100  $\Delta t$ , 1000



$\Delta t$ ... En effet, pour des simulations longues et/ou pour de gros systèmes, stocker les positions fréquemment génère des fichiers très lourds sans pour autant apporter plus d'informations si on ne s'intéresse pas à ce qui se passe aux temps très courts. Dans notre étude, nous avons sauvé les positions tous les 1000  $\Delta t$  pour les simulations non polarisables, *i.e.* tous les 1 ps de simulation. Les simulations polarisables étant plus courtes nous avons stocké les positions tous les 100  $\Delta t$ , *i.e.* tous les 100 ps de simulation.

Grâce à ces positions atomiques au cours du temps, nous avons accès à différentes propriétés physiques des systèmes simulés. Dans la suite de cette section, nous allons décrire comment nous avons obtenu les observables de structure d'intérêt pour notre étude.

### 1.2.1 Profil de densité ou distribution

Une grandeur qui définit bien un système donné et qui est simple à extraire est la masse volumique de ce dernier  $\rho$ . Cette dernière est défini comme la masse du système considéré par unité de volume :

$$\rho_{\text{syst}} = \frac{m_{\text{syst}}}{V_{\text{syst}}} \quad (3.1)$$

Une grandeur fortement liée à la masse volumique est la densité qui est définie comme le rapport de la masse volumique du système sur une masse volumique de référence  $d_{\text{syst}} = \rho_{\text{syst}}/\rho_{\text{ref}}$ . Pour les liquides la référence qui est en généralement prise est la masse volumique de l'eau à 4 °C : 0,999972 kg L<sup>-1</sup>. Nous avons toujours calculé la masse volumique, mais la valeur de la masse volumique de référence étant très proche de 1, on confondra, par abus de langage, densité et masse volumique dans ce manuscrit.

Pour des systèmes homogènes, peu importe le volume local que l'on choisit dans le système, la masse volumique est toujours la même, celle du système entier. C'est le cas pour des systèmes dit *bulk*. Cependant, lorsque l'on ajoute des interfaces, comme dans cette étude, on perturbe le système en créant des hétérogénéités. La masse volumique locale peut être ainsi être différente de la masse volumique moyenne. Dans le cas d'un fluide confiné au sein d'un solide présentant deux surfaces parallèles il est commun de calculer les profils de concentration des espèces présentes dans le fluide dans la direction normale aux interfaces. Ceci permet de comprendre l'influence des interfaces sur l'agencement des espèces au voisinage de ces dernières.

Le calcul des profils de densité revient à évaluer la masse volumique d'une espèce en fonction de sa distance à l'interface que l'on nomme  $z$  :

$$\rho_i(z) = \sum_j^{N_{\text{tot}}} (\delta(z_j - z)) \quad (3.2)$$

avec  $N_{\text{tot}}$  le nombre de particules  $j$  du type  $i$ . En pratique, on trace un histogramme en comptant le nombre d'espèces comprises dans de petits volumes  $\delta V$  parallèles aux surfaces. Dans le cas d'une boîte orthorhombique ces volumes sont des tranches que l'on peut calculer facilement par :

$$\delta V = L_x \times L_y \times dz \quad (3.3)$$

avec  $L_x$  et  $L_y$  les tailles de la boîte de simulation dans les directions parallèles aux surfaces et  $dz$  l'épaisseur de l'élément de volume  $\delta V$  dans la direction perpendiculaire. On normalise ensuite

cet histogramme en fonction du type de profil désiré (concentration, masse volumique...). L'équation 3.4 donne la masse volumique  $\rho$  d'une espèce  $i$  dans un élément de volume  $\delta V$  :

$$\begin{aligned}\rho_i(z) &= \frac{m_i(z)}{\delta V} \\ &= \frac{n_i(z) \times M_i}{\delta V} \\ &= \frac{N_i(z) \times M_i}{\delta V \times \mathcal{N}_A} \\ \rho_i(z) &= \frac{N_i(z) \times M_i}{L_x \times L_y \times dz \times \mathcal{N}_A}\end{aligned}\tag{3.4}$$

avec  $N_i(z)$  le nombre d'espèces comprises dans l'élément de volume  $\delta V$  défini par l'intervalle  $[z; z + dz]$ ,  $M_i$  la masse molaire de l'espèce  $i$  et  $\mathcal{N}_A$  le nombre d'Avogadro. En balayant les éléments de volume suivant  $z$  on obtient ainsi le profil de densité d'une espèce dans la direction normale aux surfaces. La discrétisation en éléments de volume implique que ces derniers, et par conséquent  $dz$ , doivent être suffisamment petits pour que la variation des profils soit bien rendue et suffisamment grand pour que la statistique soit significative.

Dans la suite du manuscrit, les profils de densité des différentes espèces seront également appelés distributions.

### 1.2.2 Compensation de charge

À partir des profils de densité des ions dans la direction normale à la surface il est possible de calculer des profils de compensation de la charge du feuillet. Ces profils représentent pour une distance donnée  $z$ , la charge du système composé du feuillet d'argile et de tous les ions présents entre la surface et  $z$ . Grâce à ces profils on peut ainsi connaître la distance à laquelle la charge d'un feuillet d'argile est totalement compensée. Pour obtenir ces profils de compensation de charge, il faut ainsi compter le nombre d'ions à partir de la surface. Ce que l'on fait en intégrant les profils de densité des ions :

$$N_{\text{ion}}(z) = \frac{L_x \times L_y \times \mathcal{N}_A}{M_{\text{ion}}} \int_{z_{\text{surf}}}^z \rho_{\text{ion}}(z) dz\tag{3.5}$$

avec  $M_{\text{ion}}$  la masse molaire de l'espèce  $i$  et  $\mathcal{N}_A$  le nombre d'Avogadro,  $L_x$  et  $L_y$  la taille de la boîte de simulation en  $x$  et  $y$  respectivement et  $z_{\text{surf}}$  la position de la surface. Le profil de compensation de charge de la surface par les ions en fonction de la distance à cette dernière est alors en pourcentage :

$$\rho_{\text{comp}}(z) = \frac{100}{C_{\text{surf}}} \left( \sum_{\text{cation}} v_{\text{cation}} N_{\text{cation}}(z) - \sum_{\text{anion}} v_{\text{anion}} N_{\text{anion}}(z) \right)\tag{3.6}$$

avec  $C_{\text{surf}}$  la charge de surface en charge élémentaire,  $v_{\text{cation}}$  la valence du cation et  $v_{\text{anion}}$  la valence de l'anion.

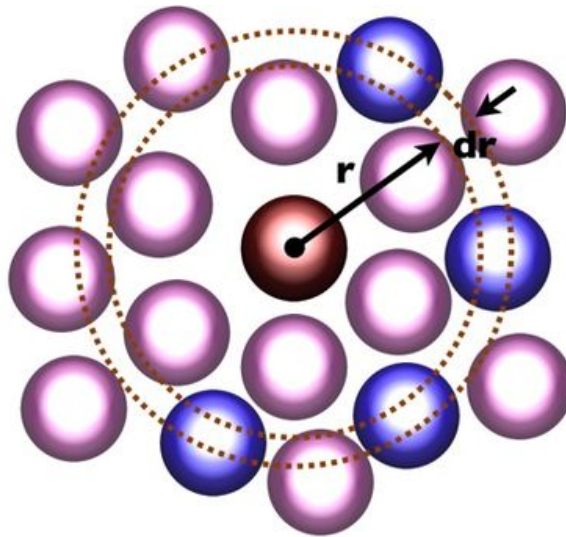
### 1.2.3 Fonction de distribution radiale

(Fig. 3.2 et Fig. 3.3)

La fonction de distribution radiale (ou fonction de distribution de paire), notée  $g(r)$ , permet d'avoir accès à la structure locale d'un système. Elle permet de décrire la façon dont les espèces s'arrangent autour d'une particule de référence.

En pratique le calcul de cette dernière est très similaire à celui des profils de densité décrits section 1.2.1 mais on considère à présent des volumes élémentaires en forme de couronnes sphériques d'épaisseur  $dr$  et éloignées d'une distance  $r$  d'une particule de référence (Fig. 3.2). Le volume de ces couronnes s'exprime comme :

$$\delta V = 4\pi r^2 dr \quad (3.7)$$



**FIGURE 3.2** – Représentation de la discrétisation de l'espace, utilisée pour le calcul des  $g(r)$  à partir d'une trajectoire, en couronnes sphériques de largeur  $dr$  centrées autour de la particule de référence (en rouge) et distantes de cette dernière de  $r$ . Le calcul prend en compte la position du centre de la particule, ainsi seules les particules colorées en bleu seront comptées dans la couronne dessinée. (image tirée de la page Wikipédia sur la fonction de distribution radiale<sup>[183]</sup>)

On peut alors compter le nombre d'espèces qui tombent dans l'intervalle  $[r; r + dr]$  en balayant la distance  $r$  à la particule de référence. En normalisant le décompte obtenu dans chaque couronne par le volume de cette dernière on obtient la fonction de distribution radiale :

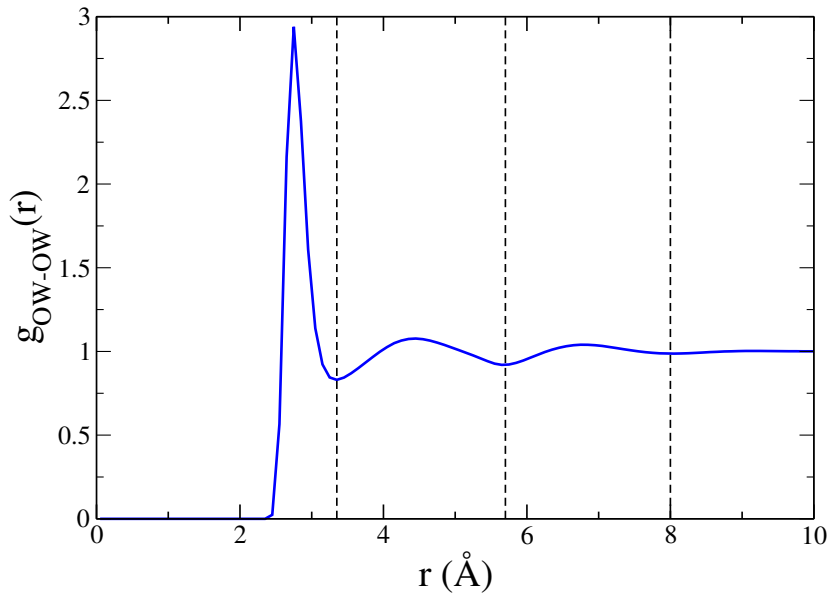
$$g(r) = \frac{N_j(r)}{4\pi r^2 dr} \quad (3.8)$$

avec  $N_j(r)$  le nombre d'espèces du type  $j$ , à la distance comprise dans l'intervalle  $[r; r + dr]$  de la particule de référence. Comme pour les profils de densité, la discrétisation de l'espace implique de choisir une largeur  $dr$  des couronnes adaptée, ni trop grande pour suivre correctement l'évolution du  $g(r)$ , ni trop petite pour que la statistique soit suffisante.

Dans les liquides, ces fonctions de distribution radiale renseignent sur la solvation des différentes espèces en donnant les positions et intensités des différentes couches de coordination représentées par les pics sur les profils (Fig 3.3). En intégrant les  $g(r)$  entre deux positions, on a accès au nombre total de particules présentes dans cet intervalle :

$$N_c(r) = \int_{r_1}^{r_2} 4\pi r^2 g(r) dr \quad (3.9)$$

Grâce à l'équation 3.9 on peut obtenir les nombre de particules dans les différentes couches de coordination lorsque  $r_1$  et  $r_2$  représentent les bornes de ces dernières.



**FIGURE 3.3** – Exemple d'un  $g(r)$  entre les atomes d'oxygène de l'eau (OW) en condition *bulk*. Les traits verticaux noirs discontinus délimitent les couches de coordination successives des OW par des OW.

#### 1.2.4 Carte de densité

Dans la section 1.2.1, on a pris des tranches parallèles et on a moyenné toutes les espèces considérées au sein de ces tranches pour le calcul du profil de densité dans la direction normale à une interface. Or, certaines interactions plus ou moins favorables entre des atomes des surfaces et des atomes présents dans le fluide peuvent apparaître créant ainsi des positions préférentielles et pouvant aboutir à une organisation parallèle du fluide vis-à-vis de la surface en plus de l'organisation dans la direction normale à cette dernière.

Pour étudier la disposition des espèces dans le fluide vis-à-vis de la surface d'argile nous avons construit des cartes de densité en fonction des deux directions parallèles à la surface, dans notre cas les directions  $x$  et  $y$ . L'organisation parallèle étant d'autant plus prononcée que les interactions entre les espèces présentes dans le fluide et la surface sont fortes, *i.e.* pour les espèces les plus proches de la surface, nous avons calculé les cartes dans des tranches définies par leur coordonnée  $z$  et leur épaisseur  $dz$ . On compte ainsi les particules dans chacune des cellules orthorhombiques de coordonnées  $(x, y, z)$  et d'épaisseurs  $(dx, dy, dz)$ .

Comme dans les sections précédentes, la finesse du maillage est importante. Le nombre de cellules suivant  $x$  et  $y$  et la taille de la tranche suivant  $z$  doivent être suffisamment grands pour avoir une statistique correcte et suffisamment petits pour suivre correctement les variations de densité. Le choix des tailles des cellules  $dx$  et  $dy$  se fait empiriquement. En revanche, la sélection des  $z$  et  $dz$  de la tranche peut se faire à l'aide des profils de densité dans la direction normale à la surface, selon les coordonnées des différents pics.

Les feuillets d'argile étant une reproduction d'une maille élémentaire, nous avons par ailleurs augmenté la statistique en moyennant les positions des atomes sur une seule maille.

## 2 Structure du fluide au sein du pore

### 2.1 Structure de l'eau

#### Comparaison entre les systèmes avec et sans sel ajouté

(Fig. 3.4 et Fig. 3.8)

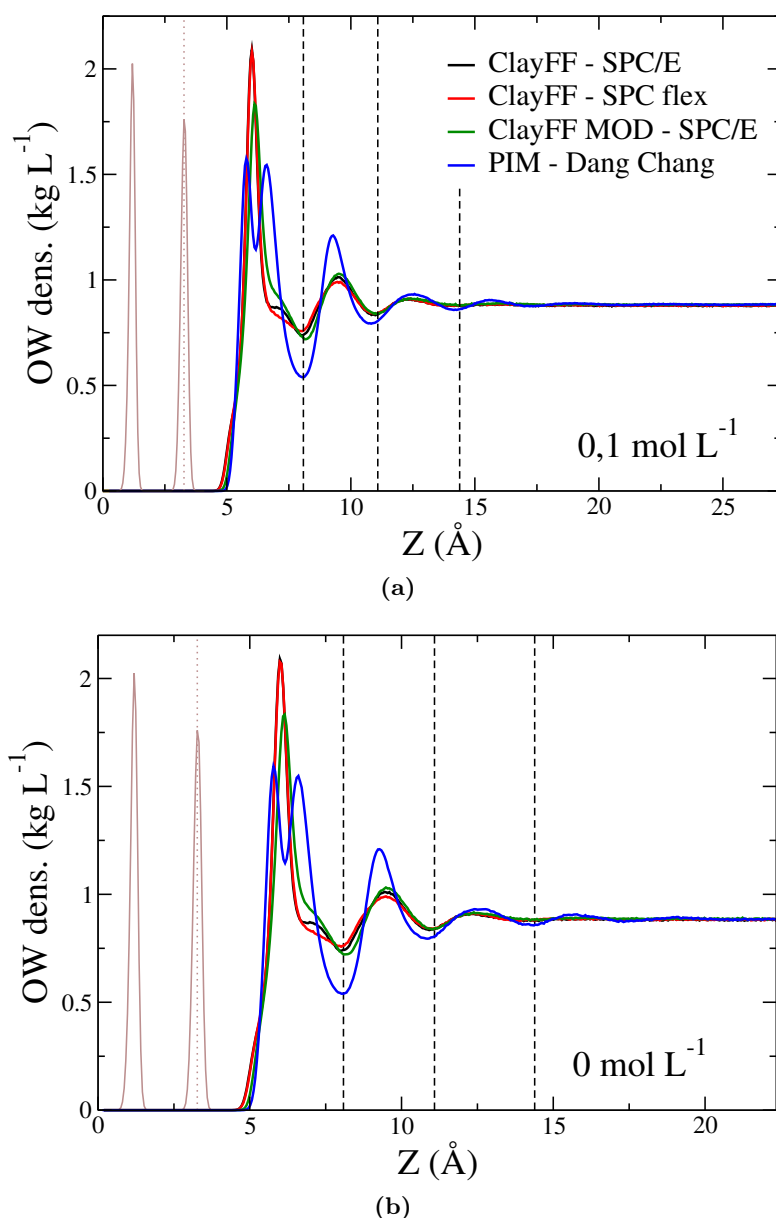
Pour étudier l'influence des champs de forces sur la structure de l'eau au sein du mésopore de montmorillonite nous avons premièrement comparé les distributions de densité dans la direction normale à la surface de l'argile (notée  $z$  dans la suite) des atomes d'oxygène et d'hydrogène des molécules d'eau (OW et HW respectivement). Nous nous sommes d'abord intéressés à l'influence de l'ajout de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl sur ces dernières. Les figures 3.4 et 3.8 représentent les profils de densité dans la direction normale à la surface des atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau. On peut voir sur ces figures que, pour un même champ de force, l'ajout de sel n'a aucune influence sur les distributions des atomes de l'eau, ni sur la position des différents pics, ni sur leur intensité.

#### Dédoublment du premier pic des OW polarisables

(Fig. 3.4, Fig. 3.5, Fig. 3.6, Fig. 3.7, Tab. 3.1 et Fig. 3.8)

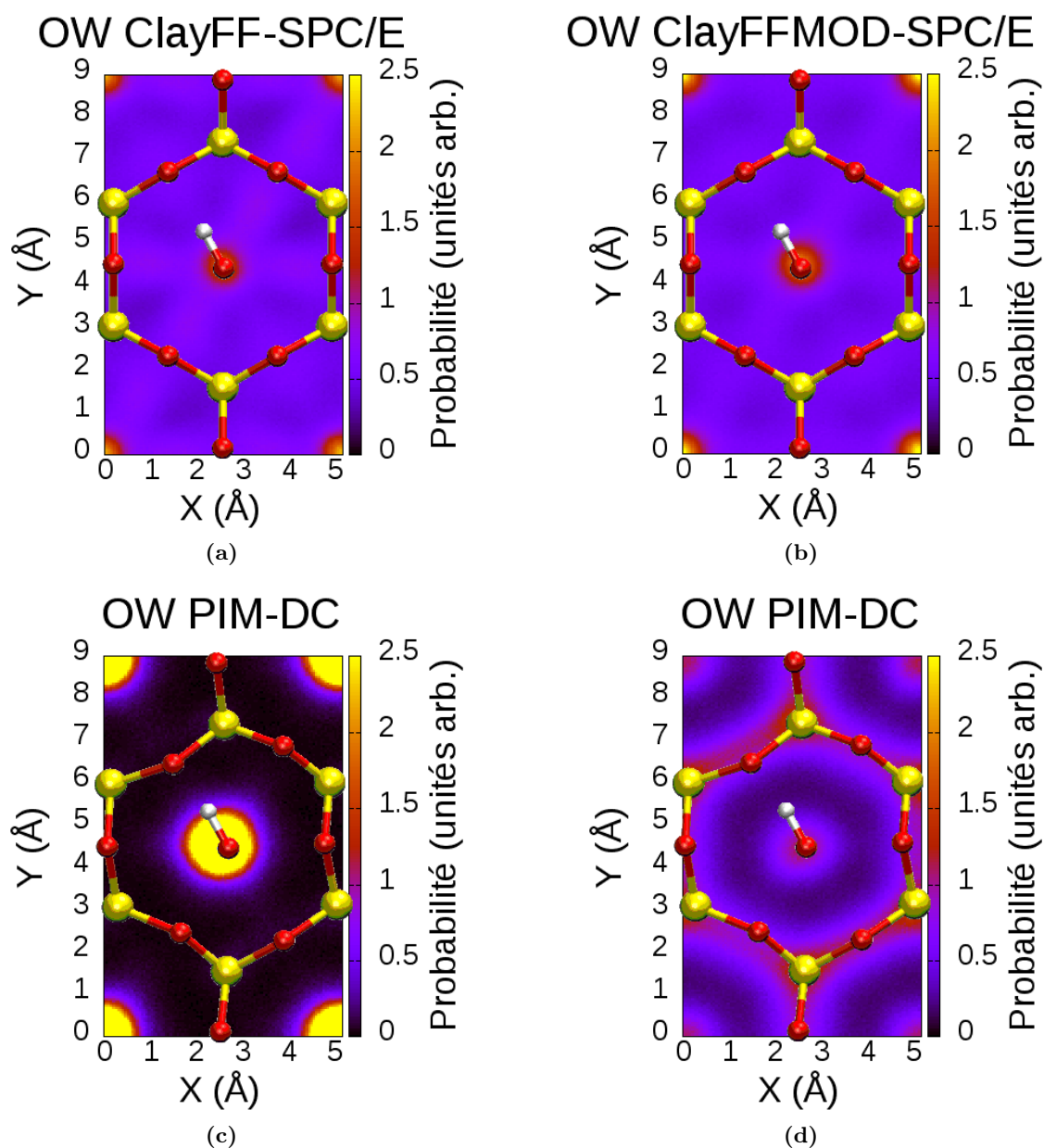
La principale différence entre les différents champs de force sur les distributions des atomes de l'eau réside dans le dédoublement du pic des atomes d'oxygène le plus proche de surface dans le cas de la simulation effectuée avec le champ de force polarisable PIM. Ce dédoublement n'est jamais observé sur les profils obtenus à partir des simulations non polarisables. Dans la suite, on désignera le pic des atomes d'oxygène polarisables entre  $z = 4,9 \text{ \AA}$  et  $z = 6,15 \text{ \AA}$  comme 1<sup>er</sup> sous-pic et celui entre  $z = 6,15 \text{ \AA}$  et  $z = 8,05 \text{ \AA}$  comme 2<sup>nd</sup> sous-pic. Les deux sous-pics ont été attribués à deux populations d'atomes d'oxygène qui se distinguent par leur position vis-à-vis des atomes de surface, comme on peut le voir sur les densités de probabilité à deux dimensions des atomes d'oxygène dans les deux sous-pics (figure 3.5). On peut voir distinctement la disposition des molécules d'eau par rapport à la surface avec dans le 1<sup>er</sup> sous-pic des molécules d'eau qui se placent préférentiellement au centre des cavités de surface, juste au-dessus du groupement hydroxyle (Fig. 3.5c), tandis que celles dans le 2<sup>nd</sup> sous-pic se placent surtout au-dessus des atomes d'oxygène et silicium de surface (Fig. 3.5d).

Ce dédoublement du premier pic d'oxygène des molécules d'eau peut paraître surprenant surtout qu'il n'est pas observé dans le cas d'un interfoliaire de montmorillonite bihydraté simulé avec le même champ de force polarisable et la même charge de feuillet<sup>[78]</sup>. En effet,



**FIGURE 3.4** – Profils de densité atomique dans la direction normale à la surface de l’argile (a) des atomes d’oxygène de l’eau dans le pore avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl ajouté (b) des atomes d’oxygène de l’eau dans le pore sans sel ajouté. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d’oxygène présents au sein de l’argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d’oxygène de surface a été représenté à l’aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . Les délimitations approximatives des trois premières couches d’eau ont été tracées sur les graphes des atomes d’oxygène à l’aide de traits verticaux noirs discontinus.

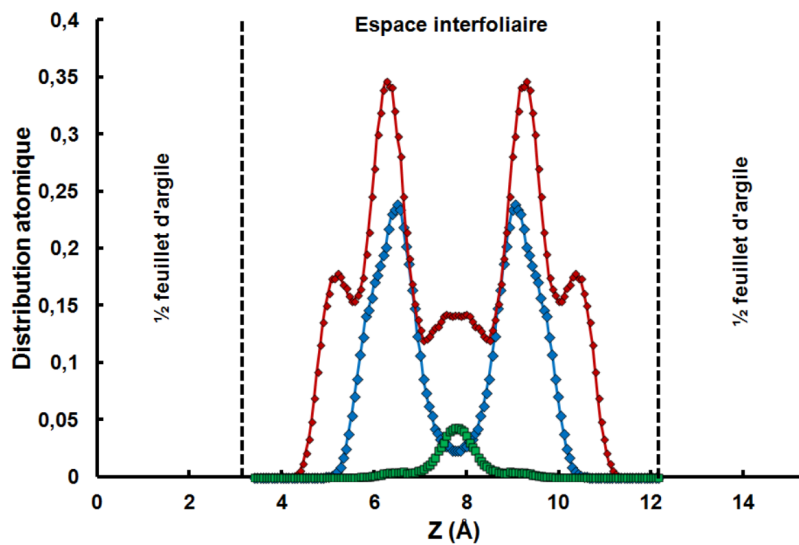
on peut voir sur la Fig. 3.6, extraite de la thèse de Stéphane Tesson<sup>[14]</sup>, que les deux pics de la distribution des atomes d’oxygène ne sont pas dédoublés. Ils présentent seulement de légers épaulements vers  $5,75 \text{ \AA}$  et  $10 \text{ \AA}$  en proches de la surface. Une des différences principale



**FIGURE 3.5** – Cartes de densité atomique des atomes d’oxygène de l’eau moyennées sur une maille de la surface d’argile (a) dans le 1<sup>er</sup> pic obtenu avec le champ de force ClayFF associé avec le modèle d’eau SPC/E (b) dans le 1<sup>er</sup> pic obtenu avec le champ de force ClayFF MOD associé avec le modèle d’eau SPC/E (c) dans le 1<sup>er</sup> sous-pic obtenu avec le champ de force polarisable et (d) dans le 2<sup>nd</sup> sous-pic obtenu avec le champ de force polarisable. Une représentation d’une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l’argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l’analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l’échelle de probabilité.

entre les deux systèmes, celui de la thèse de Stéphane Tesson et celui considéré ici, est l’état d’hydratation des pores ce qui peut induire différents processus d’hydratation des cations. En

effet, les cations sont beaucoup plus répartis dans le cas du mésopore alors que dans le cas bi-hydraté, les cations sont tous confinés au centre du pore et proches des deux surfaces (courbe verte Fig. 3.6). Par conséquent, moins de molécules d'eau sont nécessaires pour hydrater les cations proches de la surface dans le cas du mésopore comparé à l'interfoliaire. Ainsi, plus de molécules d'eau sont libres d'interagir avec la surface dans le cas du mésopore tandis que la majorité d'entre elles sont nécessaires pour hydrater les cations  $\text{Na}^+$  de l'interfoliaire bihydraté. On peut vérifier que les deux populations d'eau générant le dédoublement du premier pic des atomes d'oxygène polarisables dans le mésopore correspondent soit à des molécules d'eau hydratant des cations  $\text{Na}^+$  et à des molécules d'eau « libres » pouvant interagir avec la surface.



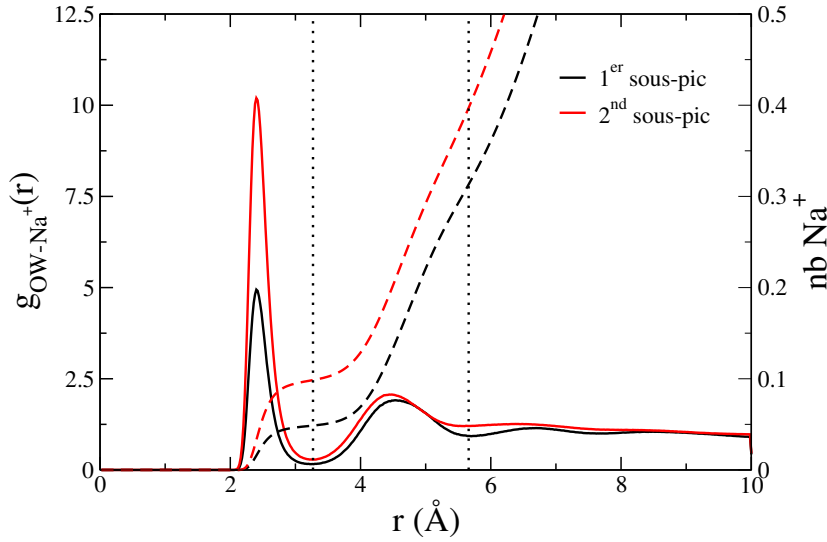
**FIGURE 3.6** – Profils de densité atomique dans la direction normale à la surface de l'argile des atomes présents dans un pore de montmorillonite au sodium bihydraté simulé avec le champ de force polarisable PIM. En bleu est représentée la distribution des atomes d'oxygène de l'eau, en rouge celle des atomes d'hydrogène et en vert celle des ions sodium. (Image extraite de la thèse de Stéphane Tesson<sup>[14]</sup>)

Pour cela, nous avons calculé les fonctions de distribution radiale,  $g_{\text{OW}-\text{Na}^+}(r)$ , des ions sodium autour des atomes d'oxygène de l'eau (OW) présents dans les deux sous-pics. Grâce à ces dernières et à leur intégration, on a accès à la taille des sphères de coordination ainsi qu'aux nombres de coordination dans les différentes sphères. Les positions des deux pics des  $g(r)$  observés Fig. 3.7 ainsi que le nombre d'atomes dans ces derniers sont rassemblés dans le tableau 3.1. Il n'y a pas de différence notable dans les positions des deux pics des  $g(r)$ , ni dans le nombre de cations sodium dans la deuxième sphère de coordination des OW. En revanche, le nombre de cation  $\text{Na}^+$  dans la première sphère de coordination des OW est doublé passant de 0,048  $\text{Na}^+$  dans le premier sous-pic à 0,098  $\text{Na}^+$  dans le second. L'augmentation est suffisamment significative pour étayer l'hypothèse que se sont principalement les molécules d'eau du second sous-pic qui hydratent les cations.

Par ailleurs, lorsque l'on compare les distributions des atomes d'hydrogène de l'eau obtenues avec PIM dans le mésopore (Fig. 3.8a Fig. 3.8b) avec celle de l'interfoliaire bihydraté



(Fig. 3.6), on observe que les pics les plus proches des surfaces sont beaucoup plus petits relativement aux seconds dans le cas de l'interfoliaire. Ceci renforce l'hypothèse qu'il y aurait plus de molécules d'eau avec leurs atomes d'hydrogène tournés en direction de la surface dans le cas du mésopore, c'est à dire directement influencées par la présence du champ électrostatique à la surface de l'argile.



**FIGURE 3.7** – Fonctions de distribution radiale (traits pleins) des ions  $\text{Na}^+$  autour des atomes d'oxygène de l'eau présents dans les deux sous-pics de la première couche d'eau obtenues avec le champ de force PIM ainsi que leurs intégrales (traits discontinus). L'échelle en ordonnée de gauche correspond aux fonctions de distribution radiale tandis que celle de droite correspond aux intégrations. Les traits verticaux pointillés représentent la délimitation des deux premières couches de coordination qui ont servi lors du calcul des nombres de coordination.

**TABLE 3.1** – Positions et nombre d'atomes dans les pics des  $g(r)$  des ions  $\text{Na}^+$  autour des atomes d'oxygène de l'eau dans les 2 pics de la première couche d'eau simulée avec PIM.

	position (Å) pic 1 $g(r)$	nb $\text{Na}^+$ pic 1 $g(r)$	position (Å) pic 2 $g(r)$	nb $\text{Na}^+$ pic 2 $g(r)$
1 <sup>er</sup> sous-pic distrib OW	2,40	0,048	4,54	0,267
2 <sup>nd</sup> sous-pic distrib OW	2,40	0,098	4,44	0,278

### Organisation de l'eau en couche près de la surface

(Fig. 3.4)

Bien qu'il y ait ce dédoublement du premier pic des OW simulés avec PIM, on peut toutefois noter que ça n'a que peu d'influence sur l'organisation en couches des molécules d'eau à l'interface argile-fluide. En effet, peu importe le champ de force utilisé, on observe l'existence de trois couches d'eau à la surface, délimitées par les trois lignes verticales indiquées sur les

distributions Fig. 3.4a et Fig. 3.4b. En outre, ces dernières sont localisées à des distances à la surface très similaires. En effet, dans le cas de PIM, on les observe à  $z = 6,15 \text{ \AA}$  (en considérant la position du minimum entre les deux sous-pics),  $z = 9,30 \text{ \AA}$  et  $z = 12,50 \text{ \AA}$ , pour ClayFF MOD à  $z = 6,15 \text{ \AA}$ ,  $z = 9,55 \text{ \AA}$  et  $z = 12,40 \text{ \AA}$  et pour ClayFF, indépendamment du modèle d'eau associé à ce dernier, à  $z = 6,00 \text{ \AA}$ ,  $z = 9,50 \text{ \AA}$  et  $z = 12,40 \text{ \AA}$ . On peut deviner un quatrième pic à  $z = 15,70 \text{ \AA}$  sur la distribution obtenue avec PIM mais l'intensité de ce dernier est beaucoup plus faible que celle des trois premiers, il n'est ainsi probablement pas significatif. Toutes ces couches d'eau ont une taille d'environ  $3 \text{ \AA}$ , soit approximativement la taille d'une molécule d'eau, ce qui indique que l'arrangement en couche provient principalement de l'entassement stérique des molécules d'eau à l'interface avec le minéral argileux.

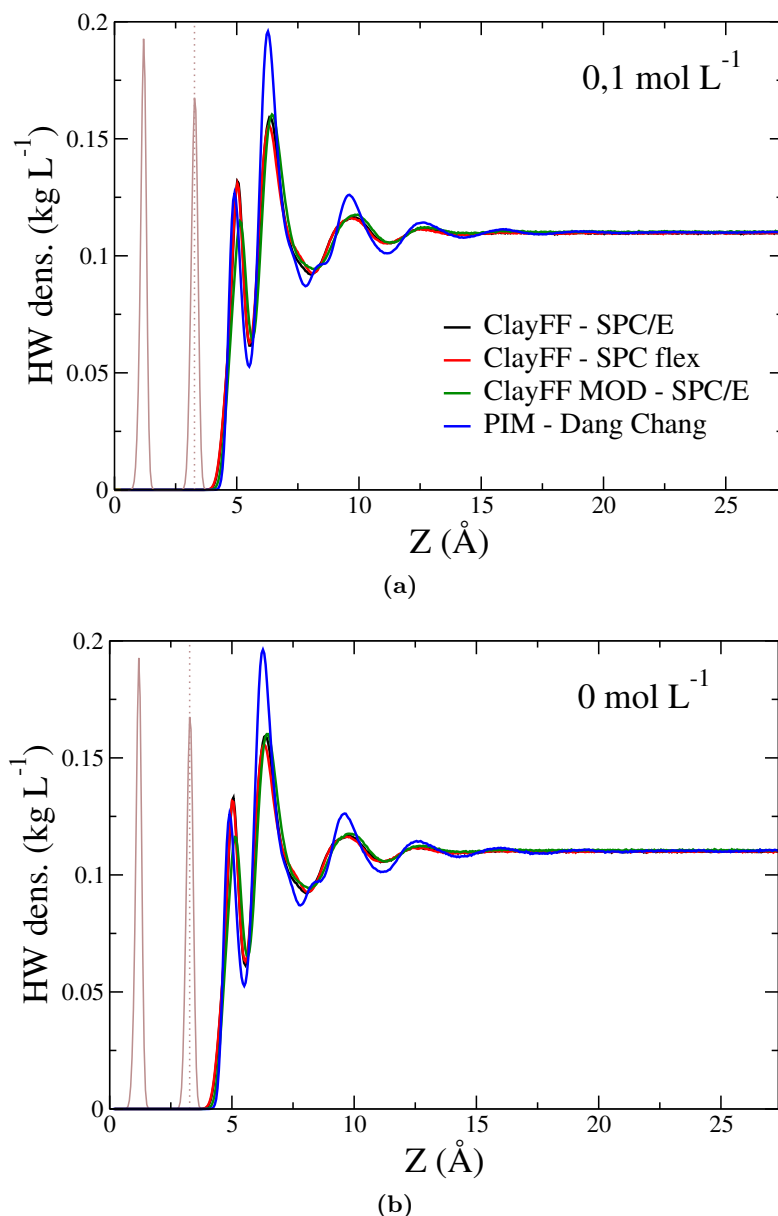
Une dernière chose que l'on peut noter sur les distributions des atomes d'oxygène de l'eau est la répulsion plus importante de ceux-ci de la surface dans le cas de ClayFF MOD qui se caractérise par un décalage sur les profils de densité Fig. 3.4 d'environ  $0,15 \text{ \AA}$ . Ce résultat était en fait attendu étant donné que l'augmentation de la taille des atomes d'oxygène de surface de l'argile dans ClayFF MOD par rapport à ClayFF avait pour objectif de repousser le fluide de la surface. On peut également remarquer que le choix du modèle d'eau n'a qu'une légère influence sur la structure des molécules d'eau à l'interface avec l'argile. En effet, les distributions des atomes d'oxygène et d'hydrogène obtenues avec ClayFF associé aux modèles SPC/E ou SPC flexible sont presque identiques. L'unique différence est l'épaule sur la distribution des atomes d'oxygène de l'eau aux alentours de  $7,3 \text{ \AA}$  qui est plus prononcé avec SPC/E.

#### Organisation des HW vis-à-vis de la surface

(Fig. 3.8, Fig. 3.9, Fig. 3.10 et Fig. 3.9a)

Lorsque l'on s'intéresse aux profils de densité perpendiculaires des atomes d'hydrogène de l'eau (HW) présentés Fig. 3.8a et Fig. 3.8b, on voit qu'il y a très peu de différences sur ces derniers quel que soit le champ de force utilisé. On a tout de même un premier pic d'hydrogène légèrement plus proche de la surface avec PIM et légèrement plus éloigné avec ClayFF MOD. Ceci suit totalement les distributions des atomes d'oxygène, ceux dans le premier sous-pic de la distribution polarisable sont plus proches de la surface et ceux dans le premier pic de la distribution obtenue avec ClayFF MOD sont légèrement repoussés. Une autre différence réside dans l'intensité et la largeur des pics. Dans l'ensemble, les pics des atomes d'hydrogène (mais également ceux des atomes d'oxygène) semblent plus marqués, plus intenses et légèrement plus fins, dans les simulations avec le champ de force PIM. Enfin, comme pour les atomes d'oxygène on aperçoit un léger pic aux alentours de  $15,90 \text{ \AA}$  sur la distribution des atomes d'hydrogène polarisables mais tout comme pour les atomes d'oxygène, ce pic est tellement petit comparé aux autres qu'il n'est pas vraiment significatif.

Les différences sur les profils de densité dans la direction normale à la surface des atomes d'hydrogène de l'eau sont donc minimales. Cependant, l'arrangement parallèle des atomes d'hydrogène vis-à-vis de la surface varie significativement d'un champ de force à l'autre. En effet, on peut voir qu'il y a trois schémas de l'organisation des atomes d'hydrogène dans le premier pic des distributions (Fig. 3.9) suivant le champ de force utilisé pour décrire l'argile. On peut



**FIGURE 3.8** – Profils de densité atomique dans la direction normale à la surface de l’argile (a) des atomes d’hydrogène de l’eau dans le pore avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl ajouté (b) des atomes d’hydrogène de l’eau dans le pore sans sel ajouté. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d’oxygène présents au sein de l’argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d’oxygène de surface a été représenté à l’aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ .

tout d’abord constater grâce aux cartes présentées Fig. 3.9a et Fig. 3.9b que peu importe le modèle d’eau SPC/E ou SPC flexible utilisé, l’organisation des atomes d’hydrogène vis-à-vis des atomes de surface reste la même. Sur les trois cartes produites à l’aide des simulations non polarisables, les atomes d’hydrogène des molécules d’eau se placent soit au-dessus de l’hydroxyle au centre de la cavité, soit au-dessus des atomes d’oxygène de surface de l’argile

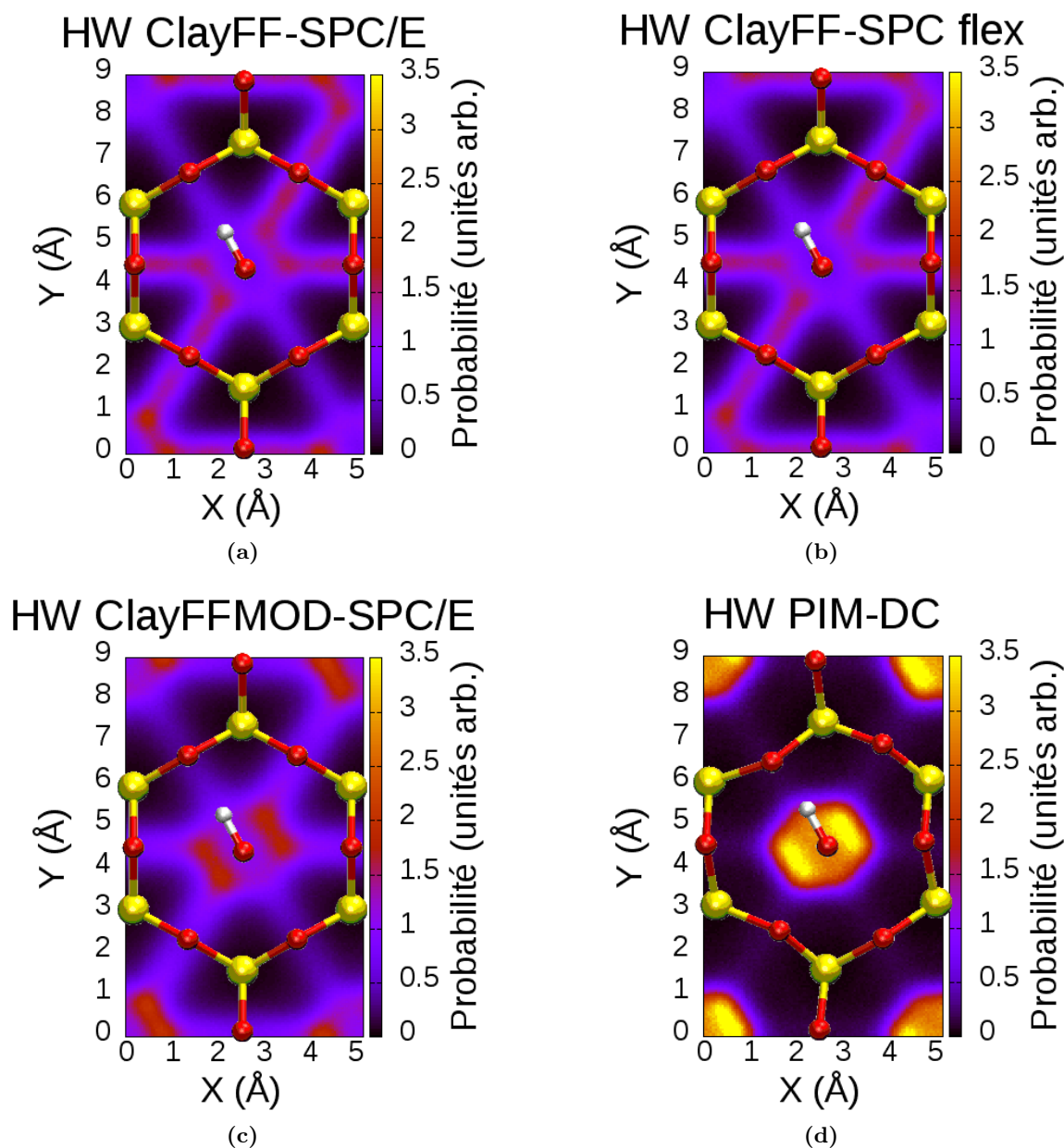
en formant des liaisons hydrogène avec eux. La tendance est la même pour les trois champs de force non polarisables. On note toutefois une différence dans les intensités relatives entre les positions au-dessus des atomes d'oxygène de surface et au-dessus de l'hydroxyle, avec cette dernière plus favorable quand le champ de force ClayFF MOD (Fig. 3.9c) est utilisé. La carte produite à l'aide du champ de force polarisable (Fig. 3.9d), quant à elle, ne suit pas la même tendance que les trois autres, étant donné que les atomes d'hydrogène sont presque exclusivement concentrés au centre de la cavité. Au vu des cartes des atomes d'oxygène et d'hydrogène, il semble que les molécules d'eau soient plus structurées à l'interface avec l'argile quand le champ de force polarisable est utilisé.

La dernière chose à noter sur les cartes produites à partir des simulations non polarisables, et qui se voit particulièrement bien sur les cartes Fig. 3.9a et Fig. 3.9b, est la probabilité légèrement plus faible de formation de liaison hydrogène entre l'eau et les atomes d'oxygène de surface pointés par le groupement hydroxyle. Pour tester l'influence du groupement l'hydroxyle sur ces cartes, nous avons recalculé la carte des atomes d'hydrogène du premier pic obtenue avec l'association ClayFF et SPC/E mais cette fois-ci avec un feuillet de montmorillonite *cis*-vacante. Dans ce type de feuillet de montmorillonite, les atomes d'aluminium et de magnésium octaédriques n'occupent pas les mêmes emplacements que dans les feuillets *trans*-vacants. Une des différences majeures entre ces deux types de feuillets est l'orientation des groupements hydroxyles au sein du feuillet. Alors que dans un feuillet *trans*-vacant les deux couches d'hydroxyles au sein du feuillet ont la même direction mais avec des sens opposés, dans un feuillet *cis*-vacant ils ont deux directions différentes qui sont également différentes de celle des hydroxyles dans le feuillet *trans*-vacant. Nous avons donc recalculé les cartes de densité des atomes d'hydrogène dans les pics les plus proches de la surface en fonction de la surface du feuillet, inférieure ( $z$  le plus petit) ou supérieure ( $z$  le plus grand), et du type de feuillet, *trans*-vacant ou *cis*-vacant.

Les cartes sont présentées Fig. 3.10. On peut constater sur ces dernières que la probabilité de former des liaisons hydrogène entre l'eau et les atomes d'oxygène de surface est toujours plus faible sur les atomes d'oxygène de l'argile pointés par les groupements hydroxyles. On peut attribuer cet effet à une interaction entre l'hydroxyle et les atomes d'oxygène de surface, attirant légèrement ces derniers au centre du feuillet. Le plan formé par ces atomes d'oxygène est ainsi un peu en-dessous de celui formé par les autres atomes d'oxygène de surface, rendant les atomes d'oxygène dans la direction des groupements OH moins accessibles pour les molécules d'eau. On peut voir sur les cartes Fig. 3.10 que les atomes d'hydrogène au centre de la cavité se placent en priorité à côté de l'atomes d'oxygène du groupement hydroxyle ce qu'on ne voyait sur la carte présentée Fig. 3.9a. En effet, si une seule orientation du groupement hydroxyle est représentée sur la figure 3.9 par souci de clarté, cette dernière est en fait une moyenne des deux cartes Fig. 3.10a et Fig. 3.10b et ainsi l'effet du sens du groupement OH a également été moyenné.

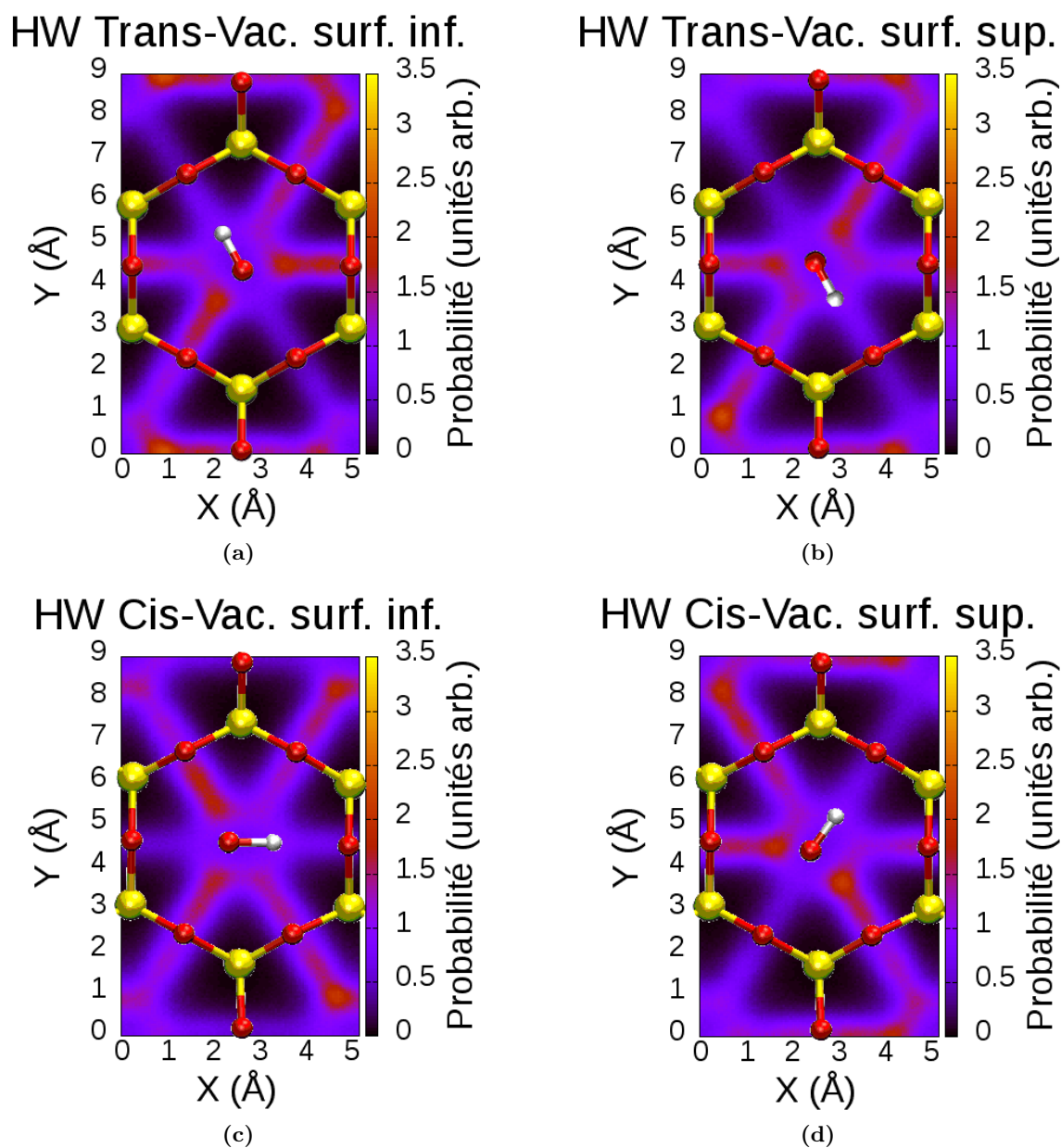
## 2.2 Organisation structurale des ions

Les figures 3.11 et 3.13 présentent les distributions des ions sodium et chlorure respectivement dans la direction normale à la surface pour les différents champs de force. Lorsque l'on compare ces distributions ioniques, on peut tout d'abord remarquer que dans l'ensemble, les



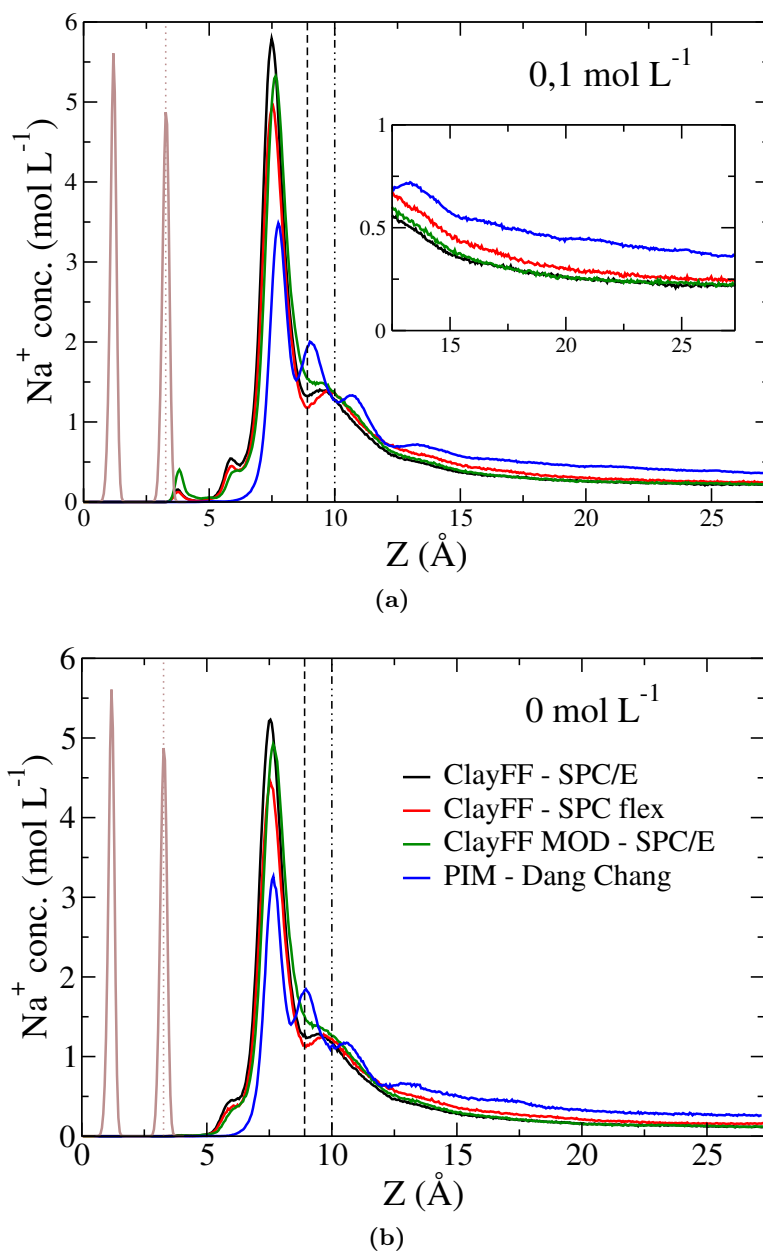
**FIGURE 3.9** – Cartes de densité atomique des atomes d’hydrogène de l’eau moyennées sur une maille de la surface d’argile dans le 1<sup>er</sup> pic obtenu avec (a) ClayFF associé avec le modèle d’eau SPC/E (b) ClayFF associé avec le modèle d’eau SPC flexible (c) ClayFF MOD associé avec le modèle d’eau SPC/E (d) PIM. Une représentation d’une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l’argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l’analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l’échelle de probabilité.

cations sont attirés vers la surface tandis que les anions sont repoussés. Ceci est connu dans la littérature<sup>[35,40,65,162–164,184,185]</sup> et peut être expliqué simplement par les interactions électrostatiques, attractives ou répulsives, entre le feuillet de montmorillonite chargé négativement



**FIGURE 3.10** – Cartes de densité atomique des atomes d’hydrogène de l’eau moyennées sur une maille de la surface d’argile dans le 1<sup>er</sup> pic obtenu avec le champ de force ClayFF associé au modèle d’eau SPC/E pour (a) la surface inférieure d’une montmorillonite *trans*-vancante (b) la surface supérieure d’une montmorillonite *trans*-vancante (c) la surface inférieure d’une montmorillonite *cis*-vancante (d) la surface supérieure d’une montmorillonite *cis*-vancante. Une représentation d’une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l’argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l’analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l’échelle de probabilité.

et les espèces chargées dans le pore.



**FIGURE 3.11** – Distributions dans la direction normale à la surface de l'argile (a) des cations  $\text{Na}^+$  dans le pore avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$  ajouté (b) des cations  $\text{Na}^+$  dans le pore sans sel ajouté. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . La délimitation du premier pic de cations sodium de sphère externe non polarisables a été ajoutée en trait vertical noir discontinu sur les distributions de cations sodium (a) et (b). La délimitation des deux premiers pics de  $\text{Na}^+$  polarisables a été ajoutée en trait noir vertical « point-point-tiret » sur les distributions de cations sodium. L'encart présent sur le graphe (a) est un agrandissement entre  $12,5 \text{ \AA}$  et  $27,35 \text{ \AA}$  afin de visualiser plus facilement les queues des distributions de  $\text{Na}^+$ .



Les différences entre champs de force sur les profils ioniques sont nettement plus marquées que dans le cas de l'eau. On peut notamment distinguer deux réelles tendances selon que la polarisabilité a été prise en compte ou non. Toutefois, comme pour les profils de densité de l'eau, l'ajout de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl n'a qu'une légère influence sur profils de densité des  $\text{Na}^+$  (Fig. 3.11a et Fig. 3.11b). La position des différents pics n'a pas bougé et la petite réduction dans leur intensité peut être attribuée à l'augmentation de la concentration en ions sodium dans le pore avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl ajouté.

#### Présence de cations de sphère interne

(Fig. 3.11 et Fig. 3.1b)

Une autre différence sur les distributions des  $\text{Na}^+$  est l'existence de très petits pics proches de la surface (environ  $0,5 \text{ \AA}$ ) observés uniquement dans le pore avec sel ajouté et avec les champs de force non polarisables. Ce pic peut être attribué à des cations de sphère interne, *i.e.* des cations qui se déshydratent partiellement pour se coordonner avec la surface argileuse. En effet, lorsque l'on calcule le nombre de molécules d'eau dans la première sphère d'hydratation de ces cations on trouve 3,08 molécules d'eau alors que ce nombre atteint 5,75 dans le *bulk*. Bien que l'on observe ces cations uniquement sur les profils du système avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl ajouté, ces pics ne doivent pas être attribués à l'augmentation de la concentration en ions  $\text{Na}^+$ . En effet, les cations dans ces pics sont des cations qui entrent partiellement dans les cavités de surface du feuillet d'argile. Or, ces positions sont d'autant plus favorables qu'il y a des substitutions de magnésium proches. Il se trouve que les feuillets de montmorillonite des pores avec et sans sel ajouté ont des substitutions octaédriques positionnées à différents endroits. Le feuillet simulé dans le système à  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  présente ainsi des zones où la concentration en substitutions est assez importante, notamment à gauche du feuillet sur la visualisation présentée Fig. 3.1b sur laquelle on peut voir des atomes de magnésium formant des triangles. Les positions au centre des cavités proches de ces agglomérats sont donc favorisées électrostatiquement. On retrouve ces positions préférentielles sur la figure 3.12a, produite à partir d'une simulation avec sel ajouté, où des zones de fortes probabilités apparaissent sur les coins de la carte. Les substitutions présentes dans le feuillet du pore sans sel ajouté sont placées de façon plus homogène. Ainsi, aucune position préférentielle de cations au centre des cavités de surface n'est observée. Par ailleurs, ces positions au centre des cavités sont accessibles aux cations sodium seulement dans les simulations non polarisables. En effet les cavités restent parfaitement hexagonales tout le long de la simulation avec le champ de force ClayFF, ce qui n'est pas le cas lorsque le champ de force PIM est utilisé. En effet, comme on peut le voir Fig. 3.1b, les cavités de surface de l'argile se déforment au cours du temps ce qui empêche les cations de pénétrer dedans.

Les profils de densité obtenus à partir des simulations non polarisables présentent également un épaulement aux alentours de  $5,9 \text{ \AA}$ . Comme pour les pics proches de la surface, cet épaulement correspond à des ions sodium de sphère interne mais ceux-ci présentent un degré d'hydratation supérieur (4,35). La carte de densité Fig. 3.12a montre une position préférentielle des cations dans cet épaulement au-dessus des atomes d'oxygène de surface. Tout comme pour les atomes d'hydrogène proches de la surface (Fig. 3.9a) ces ions sodium semblent se placer en priorité au-dessus des atomes d'oxygène qui ne sont pas pointés par les groupements hydroxyles.



### Organisation des cations de sphère externe

(Fig. 3.11 et Fig. 3.12)

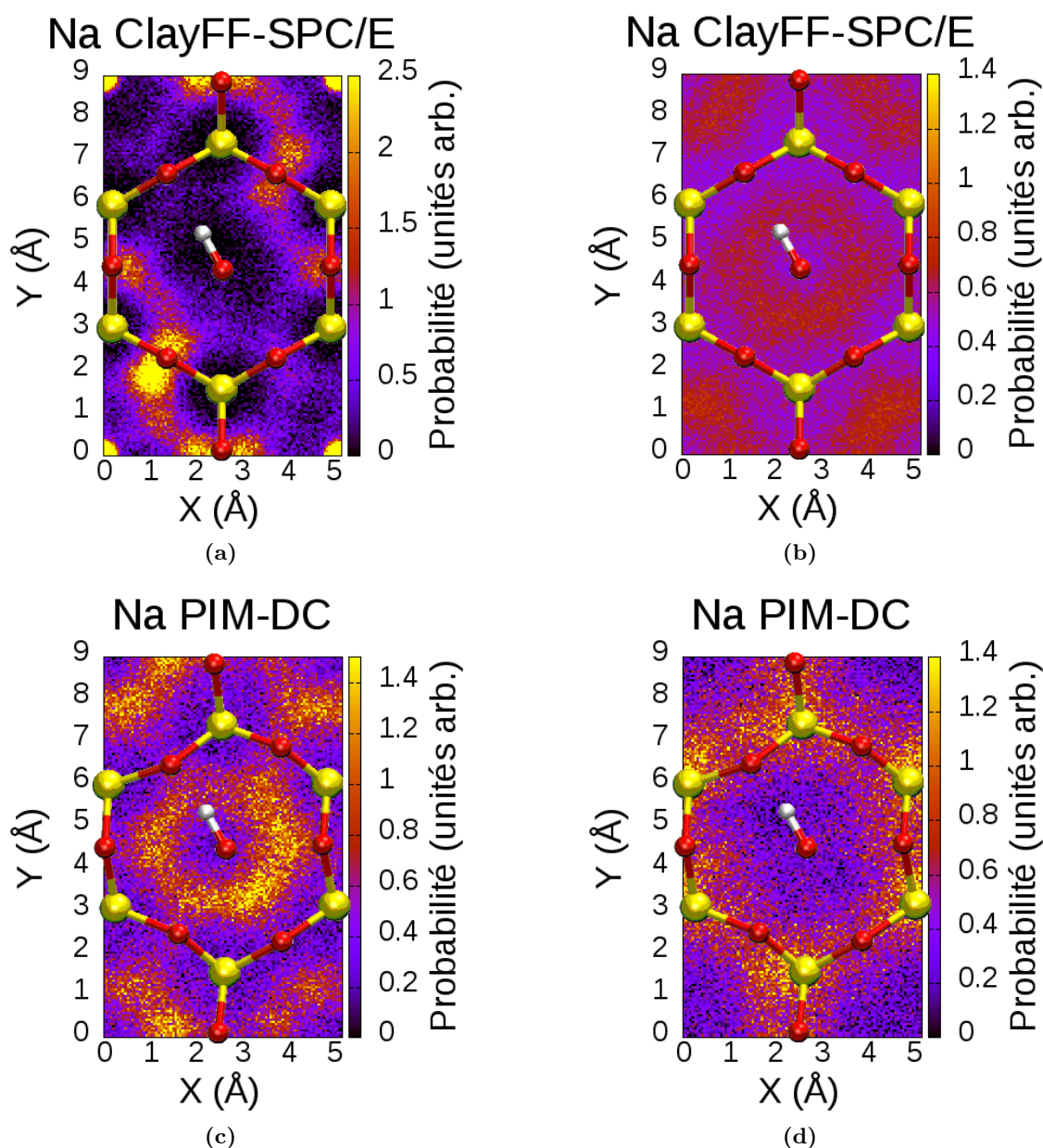
Le premier pic de cation de sphère externe est commun à tous les champs de force même s'il est légèrement plus éloigné de la surface dans le cas de ClayFF MOD et PIM. On peut voir sur les cartes Fig. 3.12b (identiques pour tous les champs de force non polarisables) et Fig. 3.12c des positions préférentielles identiques pour tous les champs de force mais avec des intensités plus marquées quand on ajoute la polarisabilité. En revanche, après ce premier pic, les différences entre champs de force sont beaucoup plus importantes. En effet, après ce premier pic, les profils de densité des cations obtenus avec les champs de force non polarisables présentent seulement un épaulement ou un très léger pic aux alentours de 9,6 Å tandis que la distribution de cations sodium polarisables présente un réel second pic à 9 Å et même un troisième pic à 10,7 Å (Fig. 3.11a). La polarisation semble ainsi jouer un rôle important dans la structuration des ions sodium à longues distances. Ceci est confirmé par la carte des cations sodium dans le second pic du profil des cations Na<sup>+</sup> polarisables (Fig. 3.12d). On peut remarquer que les régions les plus favorables pour les cations dans le second pic sont les régions les moins favorables pour les cations dans le premier pic et vice versa. Par conséquent, on observe une réelle organisation à 3 dimensions des cations simulés avec PIM afin due à une minimisation des interactions électrostatiques répulsives entre cations. Les cations simulés avec les champs de force non polarisables, quant à eux, ne présentent pas d'organisation au-delà du pic de sphère externe.

### Influence des interactions avec l'argile ou l'eau sur les propriétés de structure des ions Na<sup>+</sup>

(Fig. 3.11)

Les concentrations en ions sodium au centre du pore ne sont également pas identiques en fonction du champ de force utilisé. En effet, elle est de 0,35 mol L<sup>-1</sup> avec PIM, ce qui n'est pas loin de 50 % supérieur aux concentrations obtenues avec les champs de force non polarisables, 0,24 mol L<sup>-1</sup> avec SPC flexible et 0,22 mol L<sup>-1</sup> avec SCE/E (Fig. 3.11).

Alors que la structuration des cations est essentiellement contrôlée par les interactions avec l'argile lorsqu'ils sont proches de la surface, et donc par le choix du champ de force pour la décrire (les distributions obtenues avec ClayFF pour décrire l'argile se superposent parfaitement sur les premiers pics, indépendamment du modèle d'eau choisi, tandis que la distribution obtenue avec ClayFF MOD est légèrement décalée), la distribution des cations à longue distance est plus influencée par le choix du champ de force utilisé pour décrire le fluide (eau et cations). Ainsi, les deux profils de densité produits avec le modèle SPC/E se superposent rapidement quand la distance à la surface augmente alors que celui produit avec le modèle SPC flexible est légèrement au-dessus des autres. Le profil obtenu avec PIM est, quant à lui, radicalement différent au centre du pore.



**FIGURE 3.12** – Cartes de densité atomique des cations  $\text{Na}^+$  moyennées sur une maille de la surface d'argile (a) dans les pics de cations sodium de sphère interne obtenus avec le champs de force ClayFF et SPC/E (b) dans le pic des ions sodium de sphère externe obtenu avec le champs de force ClayFF et SPC/E (c) dans le 1<sup>er</sup> pic d'ions sodium de sphère externe obtenu avec PIM et Dang Chang (d) dans le 2<sup>me</sup> pic de cations sodium de sphère externe obtenu avec PIM et Dang Chang. Une représentation d'une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l'argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l'analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l'échelle de probabilité.

### Structuration des anions $\text{Cl}^-$

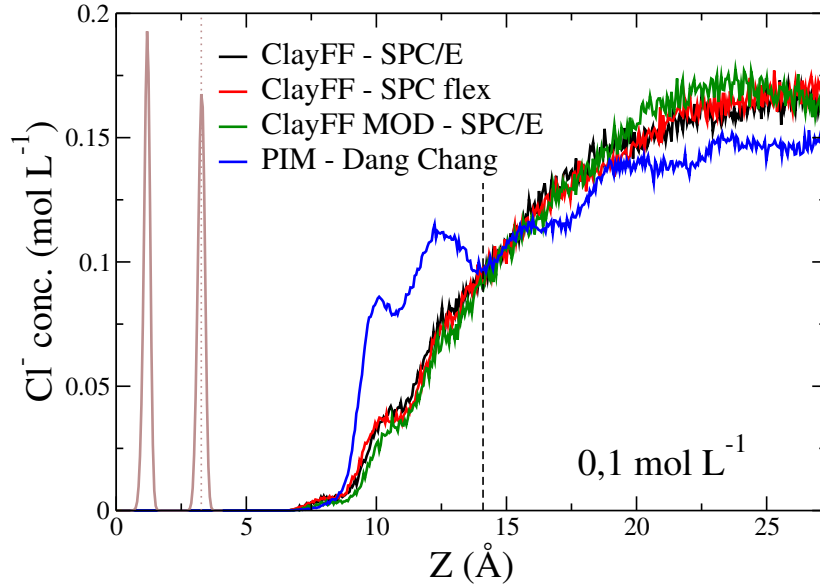
(Fig. 3.13, Fig. 3.11, Fig. 3.14 et Tab. 3.2)

Comme on peut le voir sur la Fig. 3.13, les anions sont repoussés de la surface du fait des interactions électrostatiques répulsives avec cette dernière. À partir des profils de densité on a obtenu les distances de moindre approche : 6,8 Å dans le cas de ClayFF, 7,0 Å pour ClayFF MOD et 7,1 Å pour PIM. Les distributions obtenues à partir des simulations non polarisables suivent plus ou moins la même tendance avec un épaulement observé aux alentours de 10,3 Å qui correspond également à la fin de l'épaulement sur les profils des ions sodium non polarisables juste après le premier pic de cations totalement hydratés. Ces distributions anioniques présentent une concentration au centre du pore de 0,16 mol L<sup>-1</sup> et 0,17 mol L<sup>-1</sup> contre 0,22 mol L<sup>-1</sup> et 0,24 mol L<sup>-1</sup> pour les cations simulés en association avec les modèles d'eau SPC/E et SPC flexible respectivement. Le fait que les concentrations d'anions et de cations ne soient pas égales au centre du pore (Fig. 3.13 et Fig. 3.11) indique que les doubles couches électriques formées par les deux surfaces se superposent au centre du pore.

Le profil de densité des ions chlorure simulés avec PIM a quant à lui une forme totalement différente. En effet, le profil présente des pics rappelant ceux observés sur la distribution des cations sodium polarisables (Fig. 3.11). Cependant, la statistique pour les anions est très faible (il y a seulement deux anions  $\text{Cl}^-$  dans le pore) et d'autant plus pour les simulations polarisables qui sont plus courtes. L'analyse des anions ne doit donc pas être trop hâtive pour ne pas leur accorder des propriétés qui ne sont dues qu'à ce simple problème de statistique. Toutefois, nous pouvons affirmer que la concentration des anions augmente de façon beaucoup plus abrupte avec PIM qu'avec les autres champs de force non polarisables lorsque l'on s'éloigne de la surface. La distribution des anions  $\text{Cl}^-$  polarisables présente notamment un pic à 10 Å, là où les autres distributions ne présentaient qu'un épaulement. Comme pour les épaulements observés avec les champs de force non polarisables, ce pic sur la distribution des anions simulés avec PIM correspond à la fin d'un pic de cations sodium, ici le second pic de cations sodium de sphère externe. Par conséquent, la structuration à longue portée de la surface des cations simulés avec le champ de force PIM est également observée avec les anions.

Pour étudier la structuration à longue portée des anions simulés avec PIM, nous avons calculé les fonctions de distribution radiale des cations  $\text{Na}^+$  autour des anions  $\text{Cl}^-$  situés avant  $z = 14$  Å, correspondant aux anions des deux premiers pics du profil de densité des ions  $\text{Cl}^-$  polarisables, délimités par le trait vertical discontinu sur la Fig. 3.13. Pour comprendre pourquoi cette structuration n'est observée que lorsque le champ de force polarisable a été utilisé, nous avons calculé les fonctions de distribution radiale pour tous les champs de force. Ces dernières, ainsi que leurs intégrales sont présentées Fig. 3.14. Les positions des différents pics ainsi que le nombre d'ions  $\text{Na}^+$  dans chaque pic sont rassemblés Tab. 3.2.

On peut tout d'abord remarquer que les positions des différents pics des  $g_{\text{Cl}^- - \text{Na}^+}(r)$  coïncident mis à part celle du second pic du  $g(r)$  obtenu à partir de la simulation PIM qui est inférieure à celles obtenues avec les simulations non polarisables. Cependant, la différence la plus notable se trouve dans le nombre de cations  $\text{Na}^+$  dans la première sphère de coordination des anions  $\text{Cl}^-$ . En effet, alors que ce nombre est sensiblement identique pour tous les champs de force non polarisables ( $\sim 0,1$ ), il augmente de façon significative ( $\times 4$ ) dans le cas du champ de force polarisable PIM. Cela indique que les ions chlorure ont beaucoup plus tendance à

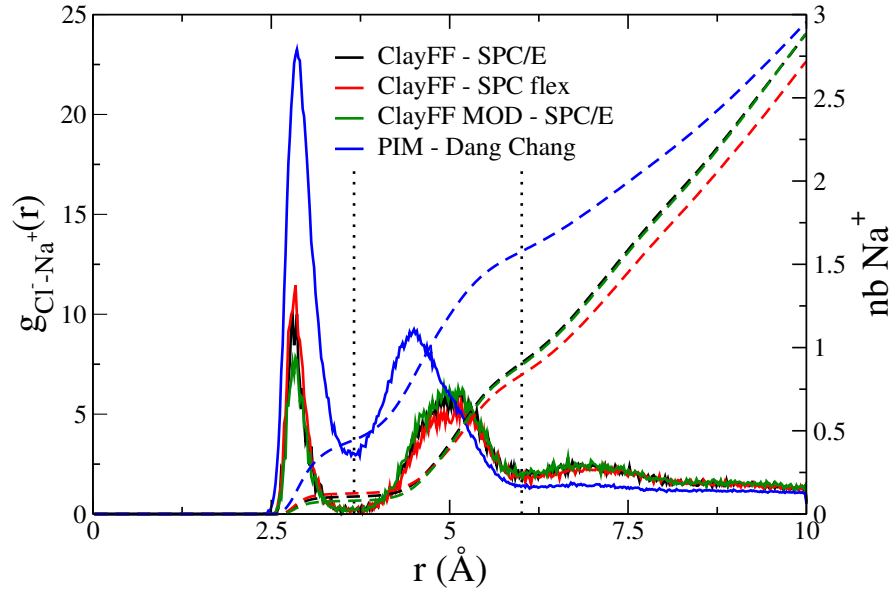


**FIGURE 3.13** – Distributions dans la direction normale à la surface de l'argile des anions  $\text{Cl}^-$  dans le pore avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ . Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . La délimitation des deux premiers pics des anions  $\text{Cl}^-$  polarisables est représentée par un trait vertical noir discontinu sur les distributions anioniques.

former des paires avec les cations sodium quand le champ de force PIM est utilisé. Ceci peut également expliquer la plus grande concentration en ions  $\text{Cl}^-$  dans cette zone comparée aux autres champs de force et ainsi justifier la faible statistique au centre du pore sur le profil des anions polarisables, les anions  $\text{Cl}^-$  passant une plus grande partie de leur trajectoire proches des cations, qui sont eux-mêmes proches de la surface.

**TABLE 3.2** – Position des pics et nombre d'atomes dans les pics des  $g(r)$  des cations  $\text{Na}^+$  autour des anions  $\text{Cl}^-$  proches de la surface (dans les deux pics sur la distribution des ions  $\text{Cl}^-$  simulés avec PIM,  $z < 14 \text{ \AA}$ ). La délimitation de la zone de calcul du nombre de coordination est présentée sur la figure représentant les distributions des ions  $\text{Cl}^-$  (Fig. 3.13).

	position pic 1 $g(r)$	nb $\text{Na}^+$ pic 1 $g(r)$	position ( $\text{\AA}$ ) pic 2 $g(r)$	nb $\text{Na}^+$ pic 2 $g(r)$
ClayFF - SPC/E	2,82	0,105	5,02	0,820
ClayFF - SPC flex	2,82	0,124	5,02	0,732
ClayFF MOD - SPC/E	2,82	0,079	5,00	0,819
PIM - Dang Chang	2,86	0,44	4,50	1,12



**FIGURE 3.14** – Fonctions de distribution radiale (traits pleins) des cations  $\text{Na}^+$  autour des anions  $\text{Cl}^-$  proches de la surface (dans les deux pics sur la distribution des ions  $\text{Cl}^-$  simulés avec PIM,  $z < 14$  Å) ainsi que leurs intégrales (traits discontinus). L'échelle en ordonnée de gauche correspond aux fonctions de distribution radiale tandis que celle de droite correspond aux intégrales. Les traits verticaux pointillés représentent la délimitation des deux premières couches de coordination qui ont servi lors du calcul des nombres de coordination.

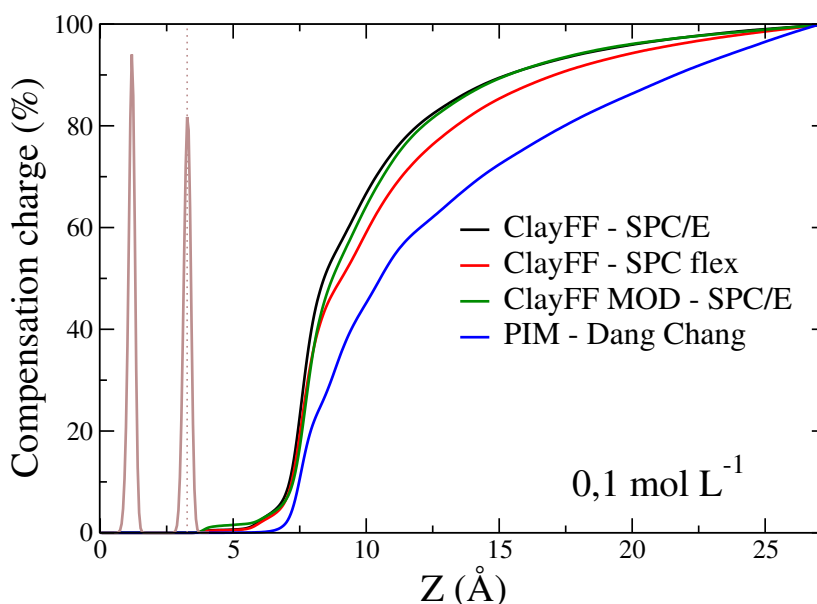
La structuration en couches des ions à longue portée semble ainsi due à l'ajout de la polarisabilité dans le fluide (*i.e.* sur l'eau et les ions) plutôt que sur les atomes de l'argile, qui aurait plutôt une influence sur le fluide proche de la surface. Une simulation utilisant ClayFF pour décrire l'argile et des modèles polarisables pour décrire l'eau et les ions pourrait permettre de vérifier cette hypothèse. Par ailleurs, la forte augmentation de paires de  $\text{NaCl}$  dans le cas de PIM est cohérente avec la plus grande accumulation d'ions chlorure près de la surface, là où il y a un excès de cations.

### Compensation de la charge de surface par les ions

(Fig. 3.11a et Fig. 3.15)

Quand on s'intéresse plus précisément à l'écrantage de la charge de surface par les ions (Fig. 3.15), on distingue distinctement trois tendances en fonction du modèle d'eau choisi. La légère compensation de charge ( $z < 6,8$  Å) sur les courbes des champs de force non polarisables est due aux petits pics et épaulements de cations proches de la surface (Fig. 3.11a), attribués à des cations de sphère interne et observés uniquement pour les simulations non polarisables. On observe ensuite une augmentation rapide de la compensation de charge de surface pour tous les champs de force non polarisables qui peut être attribuée au premier pic commun de cations de sphère externe. Les courbes de compensation de charge des champs de force non polarisables sont sensiblement similaires jusqu'à  $z = 8,5$  Å, distance à laquelle les courbes obtenues à partir des modèles d'eau SPC flexible et SPC/E se séparent. Après 8,5 Å, la charge de surface est écrantée de façon plus douce lorsque le modèle SPC flexible est utilisé.

Ceci correspond à la décroissance plus faible de la distribution des cations après le premier pic de sphère externe quand SPC flexible est utilisé, ceci se voit particulièrement bien dans l'encart Fig. 3.11a. Cela peut être simplement l'effet d'une constante diélectrique plus grande du modèle d'eau SPC flexible comparé à celle de SPC/E. Malheureusement, cette dernière n'est pas connue dans la littérature. La compensation de la charge de surface dans le cas polarisable intervient plus loin de la surface, le premier pic de cation étant plus loin de la surface qu'avec les autres champs de force. Par ailleurs, l'écrantage de la charge de surface est plus lent que pour les champs de force non polarisables.



**FIGURE 3.15** – Distributions dans la direction normale à la surface de l'argile de la compensation de la charge de surface par les ions dans le pore avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl ajouté. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ Å}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ Å}$ .

Les cations  $\text{Na}^+$  étant les ions majoritaires dans le pore, l'écrantage de la charge de surface est principalement dominé par ces derniers. Or, on voit sur les profils de densité (Fig. 3.11a) que leur organisation en fonction de la distance à la surface est fortement dépendante du champ de force, de l'argile aux courtes distances et de l'eau aux plus longues distances. Il n'est donc pas surprenant de voir que l'écrantage de la charge de surface varie en fonction du champ de force utilisé. L'allure de la décroissance de la queue des distributions cationiques joue un rôle particulièrement important sur la compensation de charge. Par conséquent, le choix du champ de force et en particulier du modèle d'eau a une forte influence sur l'écrantage de la charge du feuillet d'argile et ainsi sur la description de la double couche électrique.

### 3 Comparaison avec les résultat donnés par la théorie de Poisson-Boltzmann

Le champ de force semble ainsi jouer un rôle crucial pour l'écrantage de la charge de surface. Par ailleurs, de nombreux modèles à l'échelle mésoscopique, comme ceux de transport réactif, se basent sur des descriptions simplifiées pour décrire la double couche électrique à l'interface de surfaces argileuses. Pour ces raisons nous avons entrepris de comparer les distributions ioniques, obtenues par dynamique moléculaire avec les quatre champs de force, aux distributions données par des théories analytiques d'électrolytes approchées comme celle de Poisson-Boltzmann.

#### 3.1 Théorie de Poisson-Boltzmann

L'équation de Poisson-Boltzmann est une équation qui est apparue dans la théorie des solutions de Debye-Hückel<sup>[186,187]</sup>. Elle a pour objectif de décrire la distribution du potentiel électrique d'une solution contenant des porteurs de charge, les ions, dans un continuum diélectrique qui représente le solvant, décrit uniquement par sa permittivité (constante diélectrique). Elle combine l'équation de Poisson avec une statistique de Boltzmann.

La relation entre potentiel électrostatique  $\psi$  et la densité de charge  $\rho_e$  est donné par l'équation de Poisson :

$$\Delta\psi(\mathbf{r}) = -\frac{\rho_e(\mathbf{r})}{\epsilon} \quad (3.10)$$

avec  $\epsilon = \epsilon_0\epsilon_r$  la permittivité du solvant ( $\epsilon_0$  étant la permittivité diélectrique du vide et  $\epsilon_r$  la permittivité relative du solvant).

À l'équilibre les concentrations ioniques suivent la statistique de Boltzmann. On peut ainsi écrire la concentration  $c_i$  d'un ion  $i$  en fonction de sa position  $\mathbf{r}$  comme :

$$c_i(\mathbf{r}) = C_i \exp\left(-\frac{V_i(\mathbf{r})}{k_B T}\right) \quad (3.11)$$

où  $k_B T$  représente l'énergie thermique avec  $k_B$  la constante de Boltzmann et  $V_i(\mathbf{r})$  peut être identifié à l'énergie électrostatique définie comme :

$$V_i(\mathbf{r}) = q_i\psi(\mathbf{r}) \quad (3.12)$$

avec  $q_i = Z_i e$ , la charge de l'ion  $i$  et  $\psi(\mathbf{r})$  le potentiel électrostatique.

Si le système constitué d'une solution ionique entre deux feuillets d'argile est placé en contact avec un réservoir contenant l'ion  $i$  mais dans lequel le champ électrostatique est nul, on peut définir le potentiel électrochimique de l'ion  $i$  à l'intérieur du système :

$$\mu_{i,\text{int}}(\mathbf{r}) = \mu_i^0 + k_B T \ln\left(\frac{c_{i,\text{int}}(\mathbf{r})}{c^0}\right) + Z_i e\psi_{\text{int}}(\mathbf{r}) \quad (3.13)$$



et à l'extérieur du système, *i.e.* dans le réservoir :

$$\mu_{i,\text{ext}} = \mu_i^0 + k_B T \ln \left( \frac{c_{i,\text{ext}}}{c^0} \right) \quad (3.14)$$

avec  $\mu_i^0$  le potentiel chimique standard de l'ion  $i$  et  $c^0$  la concentration de référence. Le potentiel électrochimique de l'ion  $i$  dans le réservoir est égal à son potentiel chimique puisque le potentiel électrique dans le réservoir,  $\psi_{\text{ext}}$ , est nul.

À l'équilibre thermodynamique, les deux potentiels doivent être égaux, c'est l'équilibre de Donnan :

$$\mu_{i,\text{int}}(\mathbf{r}) = \mu_{i,\text{ext}} \quad (3.15)$$

En remplaçant par leur expression Eq. 3.13 et Eq. 3.14 on obtient :

$$\mu_i^0 + k_B T \ln \left( \frac{c_{i,\text{int}}(\mathbf{r})}{c^0} \right) + Z_i e \psi_{\text{int}}(\mathbf{r}) = \mu_i^0 + k_B T \ln \left( \frac{c_{i,\text{ext}}}{c^0} \right) \quad (3.16)$$

et en isolant  $c_{i,\text{int}}$  et en notant  $\psi_{\text{int}} = \psi$ , on obtient :

$$c_{i,\text{int}}(\mathbf{r}) = c_{i,\text{ext}} \exp \left( -\frac{Z_i e \psi(\mathbf{r})}{k_B T} \right) \quad (3.17)$$

En assimilant les deux expressions données Eq. 3.11 et Eq. 3.17 on s'aperçoit que la concentration  $C_i$  est donc égale à la concentration de l'ion  $i$  dans un réservoir dans lequel le champ électrique est nul, notée  $c_{i,\text{ext}}$ .

En présence de  $n$  types d'ions de charges  $q_i$ , la densité de charge s'exprime comme :

$$\rho_e(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n q_i c_i(\mathbf{r}) = \sum_{i=1}^n Z_i e c_{i,\text{ext}} \exp \left( -\frac{Z_i e \psi(\mathbf{r})}{k_B T} \right) \quad (3.18)$$

En remplaçant la densité de charge  $\rho_e$  par son expression dans l'équation de Poisson (Eq. 3.10), on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann :

$$\Delta \psi(\mathbf{r}) = - \sum_{i=1}^n \frac{Z_i e c_{i,\text{ext}}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \exp \left( -\frac{Z_i e \psi(\mathbf{r})}{k_B T} \right) \quad (3.19)$$

### Cas d'un électrolyte 1:1 entre deux surfaces uniformément chargées

Entre deux plans chargés uniformément, les concentrations ioniques  $c_i$  et le potentiel électrostatique  $\psi$  dépendent uniquement de la direction normale aux deux plans, que l'on nomme  $z$ . On peut ainsi récrire l'équation 3.19 pour qu'elle ne dépende plus que de  $z$  :

$$\Delta \psi(z) = - \sum_{i=1}^n \frac{Z_i e c_{i,\text{ext}}}{\epsilon_0 \epsilon_r} \exp \left( -\frac{Z_i e \psi(z)}{k_B T} \right) \quad (3.20)$$



### Chapitre 3. Mésopore saturé - Structuration des espèces

---

Dans le cas d'un électrolyte 1:1, c'est à dire que les ions, positifs et négatifs, présents dans le système sont tous monovalents, comme NaCl, la densité de charge  $\rho_e$  se simplifie et se réécrit :

$$\begin{aligned}\rho_e(z) &= e [ c_+(z) - c_-(z) ] \\ &= ec_{\text{sel,ext}} \left[ \exp\left(\frac{-e\psi(z)}{k_B T}\right) - \exp\left(\frac{+e\psi(z)}{k_B T}\right) \right] \\ \rho_e(z) &= -2ec_{\text{sel,ext}} \sinh\left(\frac{e\psi(z)}{k_B T}\right)\end{aligned}\quad (3.21)$$

En remplaçant l'expression de la densité de charge  $\rho_e$  Eq. 3.21 dans l'équation Eq. 3.20 on obtient l'équation de Poisson-Boltzmann que l'on souhaite résoudre dans le cas de la solution de NaCl confinée au sein d'un pore argileux chargé :

$$\Delta\psi(z) = \frac{2ec_{\text{sel,ext}}}{\epsilon_0\epsilon_r} \sinh\left(\frac{e\psi(z)}{k_B T}\right) \quad (3.22)$$

Afin de résoudre cette équation différentielle du second ordre, il faut définir des conditions aux limites. Or dans notre cas on a une condition aux surfaces donnée par le théorème de Gauss :

$$\pm \left. \frac{d\psi}{dz} \right|_{z=\pm H/2} = \mp \frac{e\sigma}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (3.23)$$

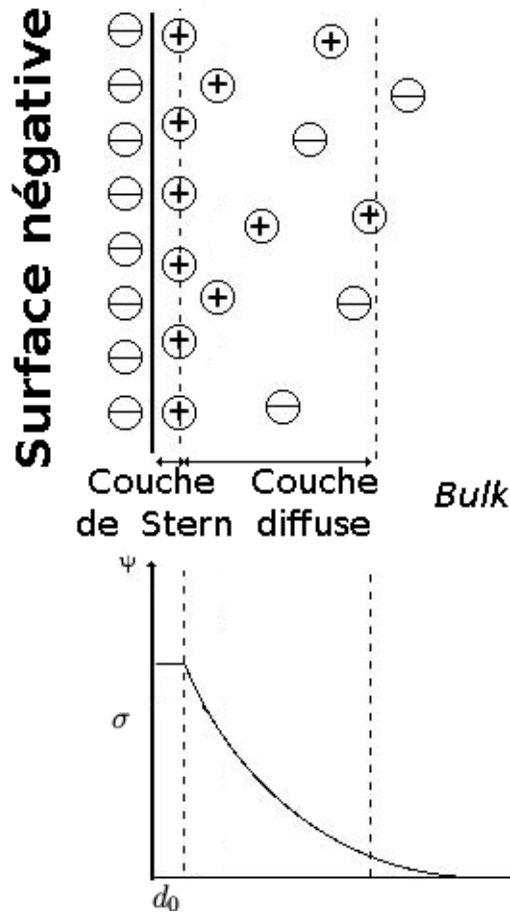
avec  $H$  la taille du pore, les surfaces étant placées en  $z = -H/2$  et  $z = +H/2$ , et  $\sigma$  la charge surfacique. Du fait de la symétrie du pore apparaît une condition supplémentaire sur le potentiel au centre du pore ( $z = 0$ ) telle que :

$$\left. \frac{d\psi}{dz} \right|_{z=0} = 0 \quad (3.24)$$

Bien que l'on parle souvent de théorie « analytique » de Poisson-Boltzmann, l'équation de cette dernière ne peut être résolue analytiquement que pour une solution confinée dans laquelle un seul type d'ion (les contre-ions) est présent. Dans une solution salée, l'équation 3.22 ne peut être résolue analytiquement et doit ainsi être résolue de façon numérique.

Dans la théorie de Poisson-Boltzmann, les surfaces d'argile sont ainsi considérées comme des plans chargés uniformément, possédant une charge de surface  $\sigma$  et séparés d'une distance  $H$ . Le solvant est traité de façon continu, défini par sa constante diélectrique  $\epsilon_r$  et les corrélations statistiques entre les ions, qui sont traités comme ponctuels, sont négligées. Cependant, parce que dans la réalité les ions ont une taille, on définit une distance de moindre approche  $d_0$  aux atomes d'oxygène de surface qui définit le début de la couche diffuse dans laquelle les distributions de Poisson-Boltzmann sont calculées.

Par ailleurs, on peut considérer qu'une partie des contre-ions peut se coller à la surface afin de former une couche de Stern. Ainsi, les distributions ioniques dans la couche diffuse seront calculées au-delà de cette couche de Stern, dont l'épaisseur est une variable du calcul



**FIGURE 3.16** – Double couche électrique formée à l’interface avec une surface chargée négativement ( $\sigma$ ). Le potentiel électrique ( $\psi$ ) est constant dans la couche de Stern de taille  $d_0$  et commence à varier dans la couche diffuse.

qui est incluse dans la distance de moindre approche  $d_0$ , et en considérant une charge de surface  $\sigma$  diminuée de la concentration surfacique en cations contenus dans la couche de Stern. Un schéma d’une double couche électrique formée à l’interface d’une surface chargée négativement est donnée Fig. 3.16.

Pour résoudre Poisson-Boltzmann dans le pore de montmorillonite en présence de NaCl nous avons utilisé un code « maison » du laboratoire PHENIX<sup>[73]</sup> qui prend en paramètres d’entrée la charge de surface  $\sigma$ , la constante diélectrique du solvant, la concentration extérieure en sel  $c_{\text{NaCl,ext}}$  et la distance de moindre approche  $d_0$  qui représente donc la distance entre les atomes d’oxygène de surface et la fin de la couche de Stern. On obtient en sortie les distributions perpendiculaires aux surfaces des cations  $\text{Na}^+$  :

$$c_{\text{Na}^+}(z) = c_{\text{NaCl,ext}} \exp\left(-\frac{e\psi(z)}{k_B T}\right) \quad (3.25)$$

des anions  $\text{Cl}^-$  :

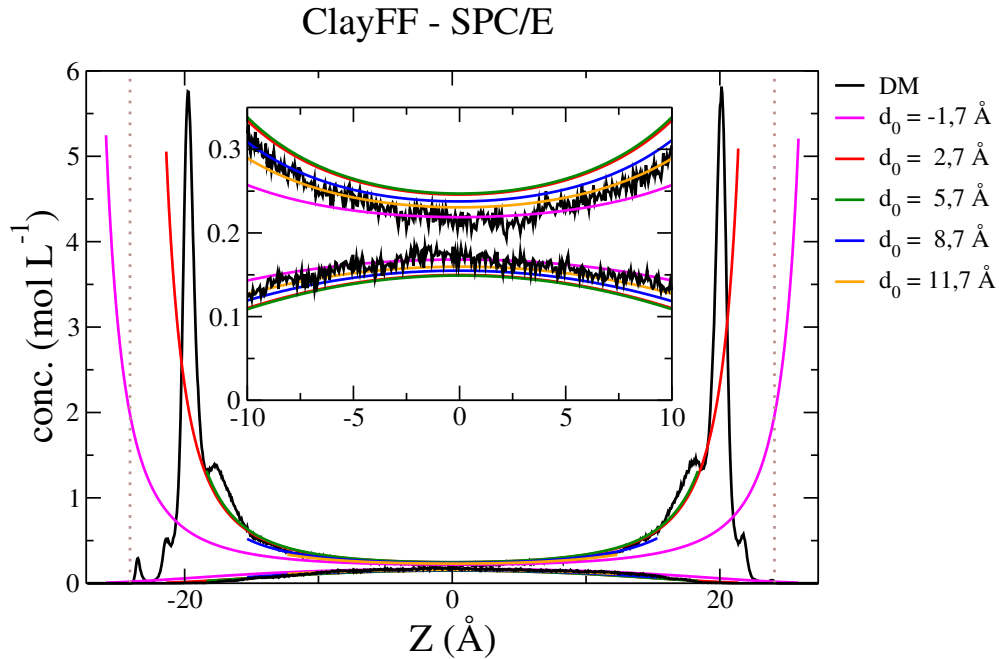
$$c_{\text{Cl}^-}(z) = c_{\text{NaCl,ext}} \exp\left(\frac{e\psi(z)}{k_{\text{B}}T}\right) \quad (3.26)$$

avec lesquelles on a accès au potentiel électrostatique  $\psi$  suivant  $z$  :

$$\psi(z) = -\frac{k_{\text{B}}T}{2e} \ln\left(\frac{c_{\text{Na}^+}(z)}{c_{\text{Cl}^-}(z)}\right) \quad (3.27)$$

### 3.2 Poisson-Boltzmann avec concentration externe en sel constante

(Fig. 3.17 et Tab. 3.3)



**FIGURE 3.17** – Comparaison entre les distributions des espèces ioniques obtenues avec Poisson-Boltzmann pour différentes distances de moindre approche et celles obtenues par dynamique moléculaire avec le champs de force ClayFF associé au modèle d'eau SPC/E. La concentration "extérieur" pour chaque longueur de moindre approche est de  $0,190 \text{ mol L}^{-1}$  (calculée à partir des distributions obtenues par dynamique moléculaire sur l'intervalle  $[-0,5; 0,5\text{Å}]$ ). Les traits verticaux pointillés marrons représentent le centre de masse des atomes d'oxygène de surface. L'encart est un agrandissement entre  $z = -10 \text{ Å}$  et  $z = 10 \text{ Å}$  afin de mieux visualiser les concentrations des ions au centre du pore.

Il est connu dans la littérature que chaque modèle d'eau possède ses propres propriétés. Notamment, les constantes diélectriques peuvent être différentes<sup>[70]</sup>. Par ailleurs, la constante diélectrique du modèle SPC flexible utilisé dans cette étude n'est pas connue dans la littérature. Par conséquent, nous avons choisi d'utiliser dans tous les cas la constante diélectrique de l'eau expérimentale à  $25 \text{ °C}$  dans les calculs de Poisson-Boltzmann, *i.e.*  $78,5$ <sup>[188]</sup>. Par ailleurs, c'est cette valeur qui est utilisée dans les codes de transport réactif.

### Chapitre 3. Mésopore saturé - Structuration des espèces

La charge surfacique est un paramètre connu car il est fixé par la charge du feuillet, *i.e.*  $\sigma = -8,071 \times 10^{-3} e \text{ \AA}^{-2}$ . La taille du pore est également connue, égale à la distance entre les atomes d'oxygène de surface des deux surfaces dans les différentes boites de simulation.

À partir des équations 3.25 et 3.26 on peut déduire la concentration extérieure en NaCl à partir des concentrations intérieures des deux ions :

$$c_{\text{NaCl,ext}} = \sqrt{c_{\text{Na}^+}(z) \times c_{\text{Cl}^-}(z)} \quad (3.28)$$

On peut ainsi aisément calculer la concentration de NaCl dans le réservoir à partir des distributions obtenues par dynamique moléculaire. Par exemple au milieu du pore, afin de s'affranchir du caractère moléculaire des distributions lorsque l'on se rapproche des surfaces. Étant donné que les distributions obtenues par dynamique moléculaire sont bruitées, nous avons calculé les valeurs moyennes de  $c_{\text{Na}^+, \text{mid}}$  et  $c_{\text{Cl}^-, \text{mid}}$  sur l'intervalle  $[-0,5; 0,5 \text{ \AA}]$ . Dans le cas de ClayFF et SPC/E on trouve :  $c_{\text{NaCl,ext}} = 0,190 \text{ mol L}^{-1}$ .

La concentration extérieure peut donc finalement être déduite de la dynamique moléculaire. Dans ce cas, le seul paramètre ajustable est la distance de moindre approche  $d_0$ . Nous avons ainsi balayé les distances de moindre approche en prenant comme référence le potentiel au centre du pore  $\psi_{\text{PB, mid}}$  donné par l'équation. 3.27 pour  $z = 0 \text{ \AA}$ . Plus  $\psi_{\text{PB, mid}}$  est proche de  $\psi_{\text{DM, mid}}$ , plus les distributions ioniques se superposent au centre du pore. Un paramètre implicite dans nos calculs de Poisson-Boltzmann est la quantité d'ions dans la couche de Stern. Cette quantité est en fait également fixée par la dynamique moléculaire. Tous les ions présents sur les distributions de dynamique moléculaire avant la distance de moindre approche  $d_0$  sont considérés comme faisant partie de la couche de Stern, leur charge est ainsi ajouté à la charge surfacique initiale négative  $\sigma$  du feuillet d'argile. En pratique, ce sont principalement les cations  $\text{Na}^+$  qui sont plus proches de la surface qui composent la couche de Stern, la charge de surface est donc d'autant plus réduite dans le calcul des concentrations de la couche diffuse par Poisson-Boltzmann que l'on augmente  $d_0$ .

**TABLE 3.3** – Comparaison entre le potentiel électrostatique au centre du pore  $\psi_{\text{mid}}$  obtenu par dynamique moléculaire et Poisson-Boltzmann pour différentes distances de moindre approche.

	DM	PB ( $d_0 = -1,7 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0 = 2,7 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0 = 5,7 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0 = 8,7 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0 = 11,7 \text{ \AA}$ )
$c_{\text{NaCl,ext}}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190	0,190
$\psi_{\text{mid}}$ (mV)	-2,827	-3,405	-6,406	-6,537	-5,537	-4,750

Les distributions des ions sodium et chlorure obtenues à partir de la simulation avec ClayFF et SPC/E ainsi que celles obtenues par Poisson-Boltzmann pour quelques distances de moindre approche sont représentées Fig. 3.17. Les valeurs du potentiel électrostatique au

centre du pore  $\psi_{\text{mid}}$  obtenues à partir des distributions sont, quant à elles, rassemblées Tab. 3.3. On voit très clairement sur les distributions comme sur les valeurs de  $\psi_{\text{mid}}$  que l'accord au centre du pore est d'autant plus grand entre la dynamique moléculaire et Poisson-Boltzmann que les distributions sont planes au centre du pore. En conservant la concentration extérieure en sel constante dans le calcul de Poisson-Boltzmann, l'accord sera donc d'autant plus grand lorsque la distance de moindre approche sera petite, voir irréaliste comme c'est le cas de  $d_0 = -1,7 \text{ \AA}$  où la couche diffuse commence dans le feuillet, ou alors l'autre extrême lorsque l'on va considérer une distance de moindre approche très grande. Un  $d_0$  très petit équivaut à une couche diffuse plus étalée donc plus plate au centre mais ne suit plus du tout la courbure des distributions des ions obtenues par dynamique moléculaire. Quant aux  $d_0$  très grands, ils ne sont pas non plus très représentatifs étant donné qu'ils considèrent presque tous les cations comme faisant partie de la couche de Stern, la charge de surface devient ainsi presque nulle.

Par ailleurs, fixer la concentration extérieure en modifiant la distance de moindre approche (et ainsi changer la taille de la couche diffuse ainsi que la densité de charge de la surface) aboutit à des calculs où la quantité de sel  $n_{\text{NaCl,int}}$  à l'intérieur du pore n'est pas la même. En effet on a pour chaque ion  $i$  :

$$\int_{-H/2}^{+H/2} c_i(z) dz = c_{\text{NaCl,ext}} \int_{-H/2}^{+H/2} \exp\left(-\frac{e_i \psi(z)}{k_B T}\right) dz = H c_{\text{NaCl,int}} \quad (3.29)$$

avec  $c_{\text{NaCl,int}}$  la concentration moyenne en sel dans la couche diffuse,  $c_{\text{NaCl,ext}}$  la concentration en sel dans le réservoir et  $H = H_{\text{DM}} - 2d_0$  la taille de la couche diffuse considérée dans le calcul de Poisson-Boltzmann avec  $H_{\text{DM}}$  la taille du pore simulé par dynamique moléculaire (distance entre les atomes d'oxygène de surface des deux surfaces) et  $d_0$  la distance de moindre approche.

Par conséquent, nous n'avons donc pas retenu cette méthode pour comparer les distributions ioniques données par Poisson-Boltzmann aux distributions obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire.

### 3.3 Poisson-Boltzmann avec quantité de sel constante dans l'ensemble du pore

(Tab. 3.4, Tab. 3.5, Tab. 3.6, Tab. 3.7, Fig. 3.18 et Fig. 3.19)

Une autre façon de procéder est de calculer avec Poisson-Boltzmann les distributions ioniques mais cette fois-ci en considérant la quantité de sel à l'intérieur de l'ensemble du pore constante, *i.e.* dans la couche diffuse plus dans couche de Stern. Dans le pore simulé par dynamique moléculaire nous avons ajouté deux paires de NaCl ce qui correspond à une quantité de sel :  $n_{\text{NaCl,DM}} = 3,32 \text{ mol}$  à laquelle on doit soustraire la quantité de sel dans la couche de Stern lors du calcul de Poisson-Boltzmann. Le calcul de la concentration intérieure en sel  $c_{\text{NaCl,int}}$  est donc dépendante de la distance de moindre approche  $d_0$  :

$$c_{\text{NaCl,int}}(d_0) = \frac{n_{\text{NaCl,DM}} - n_{\text{NaCl,Stern}}(d_0)}{L_x L_y (H_{\text{DM}} - 2d_0)} \quad (3.30)$$

avec  $n_{\text{NaCl,DM}}$  la quantité de sel dans le pore simulé en dynamique moléculaire,  $n_{\text{NaCl,Stern}}(d_0)$  la quantité de sel présent dans la couche de Stern lors du calcul de Poisson-Boltzmann pour

### Chapitre 3. Mésopore saturé - Structuration des espèces

une distance de moindre approche  $d_0$ ,  $L_x$  et  $L_y$  la taille du feuillet dans la direction  $x$  et  $y$  respectivement et  $H_{DM}$  la taille du pore simulé par dynamique moléculaire (distance entre les atomes d'oxygène de surface des deux surfaces). Avec la concentration intérieure, varie également la concentration extérieure  $c_{NaCl,ext}$  qui est obtenue en amont par un calcul d'équilibre de Donnan (Eq. 3.29).

Comme pour les calculs avec  $c_{NaCl,ext}$  constante, la taille du pore et la charge initiale du feuillet sont fixées par le système simulé en dynamique moléculaire. Le seul paramètre que l'on fait varier est la distance de moindre approche  $d_0$ . La couche de Stern est calculée à partir des distributions des ions obtenues par les simulations de dynamique moléculaire comme dans la section 3.2.

**TABLE 3.4** – Comparaison de  $c_{NaCl,int}$  et  $c_{NaCl,ext}$  entre la simulation de dynamique moléculaire effectuée avec les champs de force ClayFF pour l'argile et SPC/E pour l'eau et Poisson-Boltzmann calculé pour différentes distances de moindre approche  $d_0$ . La charge de surface  $\sigma$  modulée par la couche de Stern dans les calculs de Poisson-Boltzmann a également été ajoutée.

	DM	PB ( $d_0=3,0 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0=4,2 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0=5,6 \text{ \AA}$ )
$\sigma$ ( $e \text{ \AA}^{-2}$ )	-0,00807	-0,00777	-0,00584	-0,00347
$c_{NaCl,int}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,092	0,106	0,112	0,120
$c_{NaCl,ext}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,190	0,207	0,213	0,207

**TABLE 3.5** – Comparaison de  $c_{NaCl,int}$  et  $c_{NaCl,ext}$  entre la simulation de dynamique moléculaire effectuée avec les champs de force ClayFF pour l'argile et SPC flexible pour l'eau et Poisson-Boltzmann calculé pour différentes distances de moindre approche  $d_0$ . La charge de surface  $\sigma$  modulée par la couche de Stern dans les calculs de Poisson-Boltzmann a également été ajoutée.

	DM	PB ( $d_0=3,0 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0=4,2 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0=5,6 \text{ \AA}$ )
$\sigma$ ( $e \text{ \AA}^{-2}$ )	-0,00807	-0,00783	-0,00619	-0,00410
$c_{NaCl,int}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,092	0,106	0,112	0,120
$c_{NaCl,ext}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,205	0,208	0,215	0,215

### Chapitre 3. Mésopore saturé - Structuration des espèces

Nous avons testé différentes distances de moindre approche correspondant aux caractéristiques majeures observées sur les distributions de dynamique moléculaire, *i.e.* avant le premier pic de cations de sphère externe, au sommet du premier pic de cations de sphère externe et juste après ce premier pic. La distribution des ions sodium simulés avec PIM étant beaucoup plus structurée que les autres, nous avons choisi une quatrième distance de moindre approche correspondant au sommet du second pic de cations. Les valeurs des distances de moindre approche, les valeurs des charges de surface tenant compte de la couche de Stern, les concentrations intérieures  $c_{\text{NaCl,int}}$  et les concentrations extérieures  $c_{\text{NaCl,ext}}$  sont rassemblées Tab. 3.4, Tab. 3.5, Tab. 3.6 et Tab. 3.7.

Toutes les distributions des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  obtenues à partir des simulations de dynamique moléculaire et par les calculs de Poisson-Boltzmann sont représentées Fig. 3.18. La première chose à noter est que, peu importe la distance de moindre approche choisie, les distributions obtenues par Poisson-Boltzmann suivent beaucoup mieux les distributions obtenues par dynamique moléculaire avec les champs de force non polarisables qu'avec le champ de force polarisable. Ce résultat était en fait attendu car on sait que Poisson-Boltzmann ne représente pas la stratification des espèces et cette stratification est beaucoup plus importante sur les ions simulés avec PIM. Par ailleurs, les queues des distributions ioniques après la structuration en couches ont une courbure beaucoup moins importante dans le cas du champ de force PIM ce qui aboutit à de plus grandes différences de concentrations au centre du pore entre les cations et les anions. Ceci ne correspond pas vraiment au comportement à longue portée dans la théorie de Poisson-Boltzmann.

**TABLE 3.6** – Comparaison de  $c_{\text{NaCl,int}}$  et  $c_{\text{NaCl,ext}}$  entre la simulation de dynamique moléculaire effectuée avec les champs de force ClayFF MOD pour l'argile et SPC/E pour l'eau et Poisson-Boltzmann calculé pour différentes distances de moindre approche  $d_0$ . La charge de surface  $\sigma$  modulée par la couche de Stern dans les calculs de Poisson-Boltzmann a également été ajoutée.

	DM	PB ( $d_0=3,0 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0=4,4 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0=6,0 \text{ \AA}$ )
$\sigma$ ( $e \text{ \AA}^{-2}$ )	-0,00807	-0,00783	-0,00619	-0,00410
$c_{\text{NaCl,int}}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,092	0,106	0,112	0,120
$c_{\text{NaCl,ext}}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,191	0,208	0,215	0,215

Quand on regarde uniquement les champs de force non polarisables, il semblerait que les distributions obtenues avec le modèle d'eau SPC flexible donnent le meilleur accord avec celles de Poisson-Boltzmann. Pour vérifier ceci, nous avons calculé la moyenne de la différence de potentiel électrostatique (Eq. 3.27) donné par Poisson-Boltzmann pour les différents  $d_0$  et

### Chapitre 3. Mésopore saturé - Structuration des espèces

**TABLE 3.7** – Comparaison de  $c_{\text{NaCl,int}}$  et  $c_{\text{NaCl,ext}}$  entre la simulation de dynamique moléculaire effectuée avec les champs de force PIM pour l’argile et Dang Chang pour l’eau et Poisson-Boltzmann calculé pour différentes distances de moindre approche  $d_0$ . La charge de surface  $\sigma$  modulée par la couche de Stern dans les calculs de Poisson-Boltzmann a également été ajoutée.

	DM	PB ( $d_0=3,0 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0=4,5 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0=5,2 \text{ \AA}$ )	PB ( $d_0=5,8 \text{ \AA}$ )
$\sigma$ ( $e \text{ \AA}^{-2}$ )	-0,00807	-0,00807	-0,00782	-0,00659	-0,00593
$c_{\text{NaCl,int}}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,092	0,106	0,114	0,1118	0,122
$c_{\text{NaCl,ext}}$ ( $\text{mol L}^{-1}$ )	0,232	0,209	0,228	0,231	0,236

donné par la dynamique moléculaire sur différents intervalles des distributions :

$$\Delta\Psi = \frac{1}{l} \int_{-l/2}^{+l/2} |\Psi_{\text{PB}}(z) - \Psi_{\text{DM}}(z)| dz \quad (3.31)$$

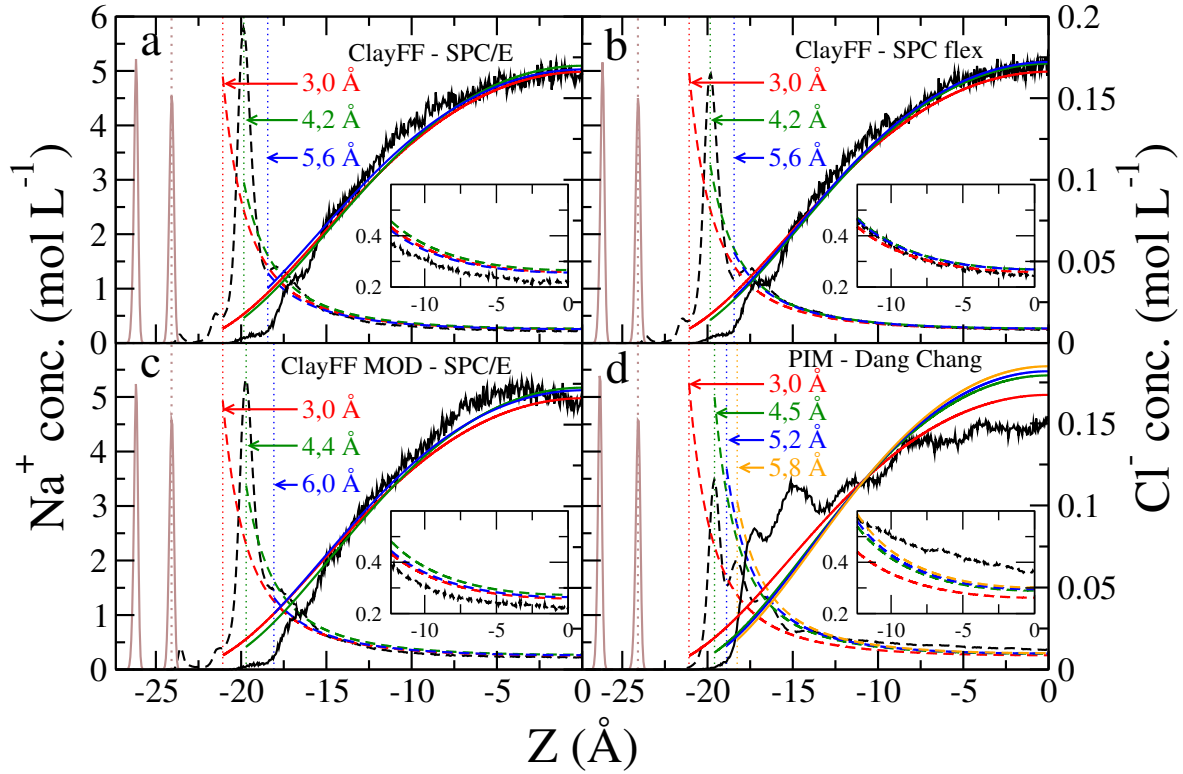
avec  $l$  la taille de l’intervalle considéré pour le calcul. La différence de potentiel électrostatique  $\Delta\Psi$  en fonction de l’intervalle  $l$  sélectionné pour les différentes distances de moindre approche  $d_0$  choisies et pour tous les champs de force est représentée Fig. 3.19. Grâce à ces différences de potentiel, on a la confirmation que la simulation faite avec le modèle d’eau SPC flexible donne effectivement les distributions ioniques qui sont le plus en accord avec celles calculées par Poisson-Boltzmann et ceci quelle que soit la distance de moindre approche choisie. En effet, alors que la moyenne de  $\Delta\Psi$  se trouve aux alentours de 1 mV pour la simulation avec ClayFF associé au modèle SPC flexible, il est presque triplé pour les deux autres simulations non polarisables. Les différences de potentiel entre Poisson-Boltzmann et le dynamique moléculaire ayant utilisé PIM sont, quant à elles, encore beaucoup plus grandes car elle sont toujours au-dessus de 5 mV. Ceci était attendu puisque les distributions ioniques obtenues avec PIM sont très différentes de celles obtenues avec Poisson-Boltzmann.

#### Influence de $d_0$ sur l’accord avec les distributions obtenues par dynamique moléculaire

(Fig. 3.19)

Ces graphes de  $\Delta\Psi$  soulèvent également un questionnement sur le choix de la meilleure longueur de moindre approche  $d_0$ . En effet, si on s’intéresse à la simulation qui donne le meilleur accord avec Poisson-Boltzmann, *i.e.* la simulation avec SPC flexible, on distingue deux zones avec des tendances différentes en fonction de l’intervalle sélectionné (Fig. 3.19b). Pour les petits  $l$  ( $l < 16 \text{ \AA}$ ), la distance de moindre approche qui donne le meilleur accord avec la simulation est la plus petite,  $d_0 = 3,0 \text{ \AA}$ . Cependant, quand  $l$  est supérieur à  $16 \text{ \AA}$  on voit une inversion dans les tendances des différences de potentiel avec une augmentation de la

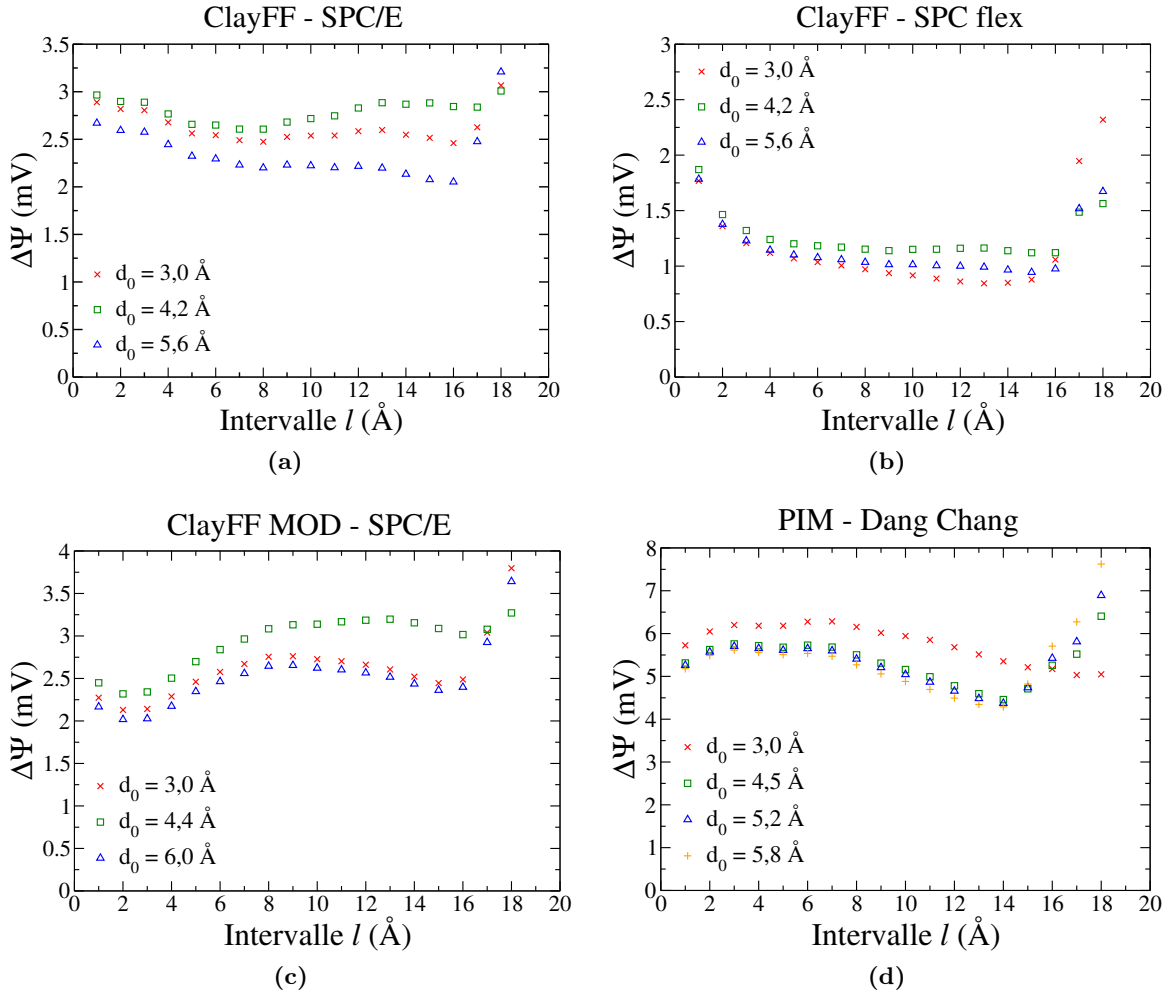




**FIGURE 3.18** – Distributions ioniques dans la direction normale à la surface obtenues par dynamique moléculaire et par calcul de Poisson-Boltzmann pour les différentes distances de moindre approche considérées (définies par les traits pointillés verticaux colorés) : (a) ClayFF - SPC/E, (b) ClayFF - SPC flexible, (c) ClayFF MOD - SPC/E et (d) PIM - Dang Chang. Les distributions obtenues par dynamique moléculaire sont représentées en noir tandis que celles calculées par Poisson-Boltzmann sont représentées en couleur correspondant à celle de leur  $d_0$ . Les distributions des cations  $\text{Na}^+$  sont représentées en traits discontinus tandis que celles des anions  $\text{Cl}^-$  le sont en traits continus. Les échelles en ordonnée de gauche et de droite se réfèrent aux distributions des ions sodium et chlorure respectivement. Tous les encarts sont des agrandissements des distributions de cations entre  $z = 12,35 \text{ \AA}$  et  $z = 0 \text{ \AA}$ .

différence beaucoup plus rapide pour  $d_0 = 3,0 \text{ \AA}$  que pour les deux autres distances de moindre approche. Tandis que la distance de moindre approche de  $4,2 \text{ \AA}$  était celle qui donnait les plus grands  $\Delta\Psi$  pour les intervalles inférieurs à  $16 \text{ \AA}$ , c'est la distance qui donne le meilleur accord avec la simulation pour les intervalles supérieurs à  $16 \text{ \AA}$ . Par conséquent, le choix de la distance de moindre approche dépend de s'il est plus intéressant d'avoir le meilleur accord au centre du pore ou sur l'ensemble des distributions, pics proches de la surface inclus.

L'analyse de la meilleure distance de moindre approche pour les deux autres champs de force non polarisables (Fig. 3.19a et Fig. 3.19c) suit le même raisonnement. Cependant, il y a une inversion à faire entre les distances de moindre approche les plus petites ( $d_0 = 3,0 \text{ \AA}$  pour les deux champs de force) et les plus grandes ( $d_0 = 5,6 \text{ \AA}$  et  $d_0 = 6,0 \text{ \AA}$  pour Clayff-SPC/E et ClayFF MOD-SPC/E respectivement) comparé au raisonnement fait ci-dessus pour le modèle d'eau SPC flexible. Les tendances dans les  $\Delta\Psi$  sont en revanche totalement inversées lorsque l'on considère le champ de force polarisable, avec les différences de potentiel les plus grandes



**FIGURE 3.19** – Moyenne de la différence de potentiel électrostatique entre les potentiels calculés par Poisson-Boltzmann pour les différentes distances de moindre approche et les potentiels obtenus par dynamique moléculaire en fonction de l’intervalle sélectionné : (a) avec les champs de force ClayFF et SPC/E, (b) avec les champs de force ClayFF et SPC flexible, (c) avec les champs de force ClayFF MOD et SPC/E et (d) avec les champs de force PIM et Dang Chang. Les intervalles  $l$  correspondent aux intervalles sur  $z$  symétriques par rapport au centre du pore. Par conséquent, le point  $l = 1,0 \text{ \AA}$  correspond à l’intervalle  $[-0,5; 0 \text{ \AA}]$  sur les distributions symétrisées Fig. 3.18.

pour  $l < 16 \text{ \AA}$  et la plus petite distance de moindre approche ( $d_0 = 3,0 \text{ \AA}$ ), et les plus petites pour les plus grands intervalles.

Par ailleurs, si l’on considère une couche de Stern dans le calcul de Poisson-Boltzmann, *i.e.* si l’on considère  $d_0 > 3,0 \text{ \AA}$ , une description analytique du pore devra prendre en compte le fait que, contrairement à la description usuelle de la double couche électrique, les cations présents dans la couche de Stern ne sont pas immobiles. En effet, les coefficients de diffusion des cations sodium proches de la surface (*i.e.* dans le premier pic) obtenus à partir des simulations de dynamique moléculaire sont du même ordre de grandeur que ceux obtenus dans le *bulk* (Fig. 4.14 dans le prochain chapitre consacré à la diffusion, Chapitre 4).

#### 4 Quel champ de force retenir ?

La question du choix du champ de force reste posée lorsque l'on cherche une description réaliste de la double couche électrique. La réponse n'est pas évidente car il n'existe pas de preuves expérimentales directes sur la structure de la double couche. Cependant, il a été montré que le coefficient osmotique obtenu à partir de simulations de dynamique moléculaire utilisant des champs de force classiques était trop grand<sup>[165]</sup>. Une explication serait que les ions en solution ne forment pas assez de paires lors des simulations de dynamique moléculaire à cause de mauvais potentiels d'interaction ion-ion dans les champs de force usuels. En effet, dans les champs de force traditionnels, seulement les interactions ion-eau sont généralement paramétrées afin d'obtenir les bonnes propriétés de l'ion seul dans l'eau. Les paramètres ion-ion sont ensuite calculés simplement à l'aide des règles de mélange de Lorentz-Berthelot qui peuvent ne pas être adaptées pour la description de solutions aqueuses concentrées. Une étude supplémentaire serait nécessaire afin de déterminer si l'addition de la polarisabilité est nécessaire ou si la simple paramétrisation des interactions ion-ion est suffisante pour former plus de paires d'ions. Ceci dit, il semble que le champ de force polarisable PIM permet de former plus de paires d'ions en solution, ce qui est un pas dans la bonne direction. En outre, PIM a déjà montré de très bons accords avec l'expérience sur la structure des ions en solution<sup>[74,189]</sup> ainsi que sur la structure des argiles<sup>[14,76-79]</sup>. On peut donc raisonnablement penser que le champ de force PIM devrait correctement décrire la structure des espèces à l'interface avec un feuillet d'argile. Pour en être sûr, il serait intéressant de reproduire cette étude sur des argiles plus faciles à étudier expérimentalement, comme la muscovite, sur laquelle des études de réflectivité ont déjà été menées<sup>[190]</sup>.

### CE QU'IL FAUT RETENIR

Dans ce chapitre, nous avons comparé les structures des solutions ioniques confinées dans un mésopore de montmorillonite d'environ 50 Å simulées avec différents champs de force, polarisables et non polarisables. Si des différences existent, en particulier au centre du pore où le modèle d'eau semble gouverner les propriétés du fluide, les différents champs de force non polarisables basés sur ClayFF offrent une description du pore assez similaire. En particulier, toutes les distributions des ions  $\text{Na}^+$  et  $\text{Cl}^-$  obtenues à partir des simulations non polarisables peuvent raisonnablement être modélisées à l'aide de la théorie de Poisson-Boltzmann, dès que la distance à la surface est assez grande pour atténuer les effets de la nature moléculaire des espèces qui structure le fluide près des surfaces.

Les différences sont beaucoup plus prononcées avec le champ de force polarisable PIM. Premièrement, l'eau est beaucoup plus structurée à l'interface avec l'argile et on observe un dédoublement de la première couche d'eau. Les distributions ioniques montrent également une forte structuration en couches près de la surface, ce qui n'est pas observé sur les distributions des ions simulés sans la polarisabilité, en particulier sur celles des anions  $\text{Cl}^-$ . Une conséquence directe de ce résultat est que la théorie de Poisson-Boltzmann ne peut pas être utilisée pour décrire les distributions dans le pore. Par ailleurs, la longueur de Debye, qui définit la distance jusqu'à laquelle l'effet électrostatique produit par une surface chargée persiste, est plus grande que celle calculée à partir de Poisson-Boltzmann. La structuration en couches des ions à longue portée semble due à l'ajout de la polarisabilité dans le fluide plutôt que sur les atomes de l'argile, qui aurait plutôt une influence sur le fluide proche de la surface. Par ailleurs, la forte augmentation de paires de NaCl dans le cas de PIM est cohérente avec la plus grande accumulation d'ions chlorure près de la surface, là où il y a un excès de cations.

Enfin, il semble que la théorie de Poisson-Boltzmann soit suffisante afin de décrire la structure des ions dans des mésopores lorsque l'on passe aux échelles supérieures comme dans les codes de transport réactif<sup>[35]</sup>. Il serait donc intéressant de tester la sensibilité de ce type de codes au modèle de potentiel électrostatique choisi en examinant si les résultats varient significativement selon que l'on utilise des profils de potentiel donnés par PIM ou par Poisson-Boltzmann.

# Mésopore saturé - Mobilité des espèces

## Sommaire

1	Calcul des coefficients d'autodiffusion . . . . .	<b>87</b>
1.1	Relation d'Einstein . . . . .	87
1.2	Coefficients de diffusion par couche . . . . .	88
1.3	Corrections des effets hydrodynamiques . . . . .	91
2	Étude des paramètres de simulation influençant les coefficients de diffusion . . . . .	<b>92</b>
2.1	Systèmes et détails de simulation . . . . .	92
2.2	Notations . . . . .	94
2.3	Corrections de taille de boîte . . . . .	94
2.4	Résultats . . . . .	96
3	Diffusion dans un mésopore : influence de la polarisabilité . . . . .	<b>111</b>
3.1	Systèmes et traitement des données . . . . .	111
3.2	Correction des effets hydrodynamiques . . . . .	112
3.3	Résultats . . . . .	114
	3.3.1 Diffusion de l'eau . . . . .	114
	3.3.2 Diffusion des ions . . . . .	118
	Bilan du chapitre 4 . . . . .	<b>125</b>

UN ATOUT MAJEUR de la simulation par dynamique moléculaire est la possibilité d'accéder à des grandeurs d'ensemble macroscopiques du système à partir d'une représentation à l'échelle microscopique de celui-ci. C'est notamment le cas du coefficient de diffusion : à l'aide de la relation d'Einstein ou celle de Green-Kubo<sup>[84,85]</sup>, on peut obtenir les coefficients de diffusion grâce aux déplacements ou vitesses au cours du temps de chaque atome du système. Du fait de la description atomique, la dynamique moléculaire offre la possibilité de sélectionner uniquement les atomes qui nous intéressent. Par conséquent, elle permet de calculer les coefficients de diffusion d'espèces qui sont difficiles à sonder expérimentalement mais peut également différencier des atomes d'une même espèce qui ne posséderaient pas le même environnement et qui n'auraient ainsi pas la même mobilité. Ceci est particulièrement utile dans les cas des interfaces car cela permet d'avoir accès au comportement d'une espèce donnée présente dans le fluide en fonction de la distance à cette interface et ainsi de voir l'impact des interactions avec la surface sur la dynamique de la phase liquide<sup>[40,78,134,184,191,192]</sup>. Ses nombreux avantages ont propulsé la simulation par dynamique moléculaire comme référence pour le calcul des propriétés dynamiques, notamment pour aider à l'interprétation des résultats expérimentaux. Dans la suite du manuscrit, on ne s'intéressera qu'à l'autodiffusion des espèces, c'est-à-dire à la diffusion sous l'influence seule de l'agitation thermique. Par abus de

language, le terme « diffusion » sera souvent employé dans la suite du manuscrit et doit être compris comme celui d'« autodiffusion ».

Comme nous l'avons déjà remarqué sur la structuration des espèces chapitre 3, les résultats obtenus par dynamique moléculaire sont dépendants du champ de force utilisé et les propriétés de diffusion le sont tout particulièrement. Ainsi, pour un même système d'eau non perturbée, dite aussi *bulk*, il est connu que différents modèles donneront différents coefficients de diffusion<sup>[69–72]</sup>. Par ailleurs, dans la littérature, les simulations effectuées sur des systèmes équivalents avec le même champ de force ne donnent pas toujours les mêmes résultats. En effet les propriétés de diffusion sont également sensibles à de nombreux paramètres de simulation comme la façon de thermostat, la gestion de l'électrostatique à longue portée, la densité, la taille de boîte...

C'est pourquoi nous avons tout d'abord mené une étude systématique sur l'influence de différents paramètres de simulation sur la mobilité de l'eau dans un pore d'argile de type montmorillonite. La taille du pore, le nombre de feuillets d'argile simulés ainsi que le fait de fixer les feuillets d'argile ou non ont ainsi été sondés.

Nous avons ensuite comparé les résultats donnés par les différents champs de force sur la mobilité des différentes espèces en fonction de leur distance à la surface.

## 1 Calcul des coefficients d'autodiffusion

Le coefficient d'autodiffusion,  $D$ , des espèces est une propriété fondamentale du transport des espèces. C'est notamment une propriété essentielle lors du passage à des échelles supérieures<sup>[35,63,82,128]</sup>. À l'échelle microscopique, il existe deux méthodes pour calculer les coefficients de diffusion, l'approche d'Einstein qui se base sur le déplacement quadratique moyen des espèces (*Mean Squared Displacement* en anglais et abrégé *M.S.D.*) et la relation de Green-Kubo qui, quant à elle, se base sur les fonctions d'autocorrélation des vitesses (*Velocity AutoCorrelation Function* en anglais et abrégé *V.A.C.F.*) et est un résultat de la théorie de la réponse linéaire<sup>[84,85]</sup>. Tous les calculs de coefficients de diffusion de ce manuscrit ont été obtenus à l'aide de la relation d'Einstein. Par conséquent, seule cette approche sera détaillée dans ce manuscrit.

### 1.1 Relation d'Einstein

La relation d'Einstein se base sur le déplacement quadratique moyen qui est défini comme :

$$\langle (\Delta \mathbf{r}^2(t)) \rangle = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle \quad (4.1)$$

avec  $\mathbf{r}(t)$  la position d'une particule à l'instant  $t$  et  $\mathbf{r}(0)$  sa position au temps initial. La moyenne est réalisée sur toutes les espèces de même type du système ce qui augmente la statistique d'autant plus que le nombre de particules considéré est grand. On peut encore augmenter la statistique en déplaçant l'origine du temps initial  $t_0$  pour réaliser un calcul dit, en « balayage ». Le calcul de l'écart quadratique moyen devient ainsi :

$$\langle \Delta \mathbf{r}^2(\tau) \rangle = \frac{1}{N_\tau} \sum_{t=0}^{N_\tau} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |\mathbf{r}_i(t + \tau) - \mathbf{r}_i(t)|^2 \quad (4.2)$$

avec  $\tau$  le pas entre la configuration considérée et la configuration prise comme référence,  $N$  le nombre total de l'espèce considérée,  $N_\tau = N_{\text{conf}} - \tau$  le nombre d'intervalles maximum pour le pas  $\tau$  et  $N_{\text{conf}}$  le nombre total de configurations considérées dans la trajectoire lors du calcul. On voit d'après l'équation 4.2 que les premiers points des *M.S.D.*, *i.e.* les petits  $\tau$ , seront moyennés sur un plus grand nombre de valeurs que les derniers, d'autant plus grand que la simulation est longue. Par conséquent, la statistique sera toujours meilleure au début des *M.S.D.* du fait de ce calcul en « balayage ». Grâce à cet écart quadratique moyen, il est possible de calculer le coefficient de diffusion de l'espèce considérée à l'aide de la relation d'Einstein :

$$D = \frac{1}{2n} \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{\langle \Delta \mathbf{r}^2(\tau) \rangle}{\tau} \quad (4.3)$$

avec  $n$  le nombre de dimensions explorées lors du calcul de l'écart quadratique moyen. En pratique, on calcule le coefficient de diffusion  $D$  sur la zone linéaire du *M.S.D.* en ne tenant pas compte des temps courts, pour lesquels des phénomènes non diffusifs se produisent, ni des temps trop longs, pour lesquels la statistique devient mauvaise. Pour un système isotrope, ce qui signifie que la diffusion des espèces est la même dans les trois directions de l'espace,  $n$  est égal à 3 et l'équation 4.3 associée à l'équation 4.2 donne le coefficient de diffusion dit *bulk*. Dans le cas de systèmes anisotropes, ce qui signifie que la diffusion dans au moins une direction de l'espace n'est pas égale à celle dans les deux autres, on peut calculer les coefficients de diffusion dans chacune des directions de l'espace en calculant les *M.S.D.* indépendamment dans les trois directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  et en prenant  $n = 1$  dans l'équation 4.3.

## 1.2 Coefficients de diffusion par couche

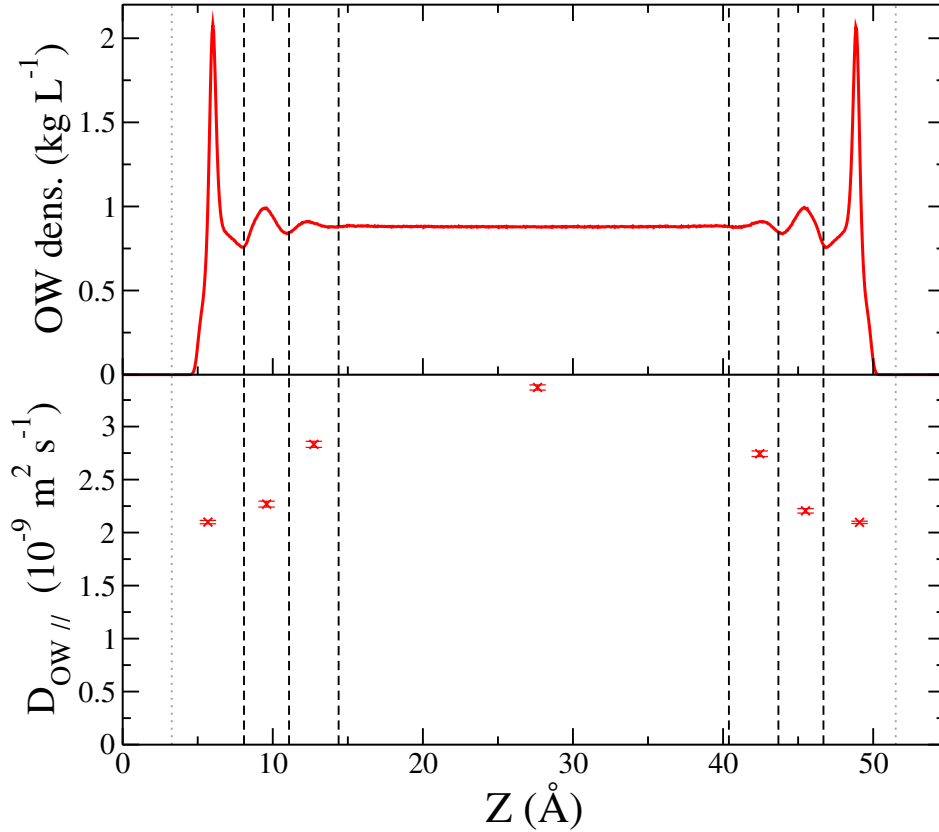
(Fig. 4.1 et Fig. 4.2)

Les espèces pour lesquelles nous voulons calculer les propriétés de diffusion sont confinées au sein d'un pore d'argile. On peut ainsi distinguer deux composantes au tenseur de diffusion vis-à-vis de l'orientation de cette dernière à la surface : la diffusion dans la direction parallèle à cette dernière,  $D_{//}$ , et la diffusion dans la direction perpendiculaire,  $D_{\perp}$ . Dans ce manuscrit, nous nous intéresserons uniquement à la diffusion parallèle à la surface  $D_{//}$ , calculée en sommant les écarts quadratiques moyens dans les directions  $x$  et  $y$  et en prenant  $n = 2$  dans l'équation 4.3.

Pour comprendre l'effet de la surface sur la diffusion parallèle, nous avons découpé le pore en couches parallèles à la surface, situées à différentes distances de celle-ci, afin de calculer les coefficients de diffusion en fonction de la distance au feuillet d'argile.

Pour calculer ces coefficients de diffusion par couche, de légères modifications aux équations 4.2 et 4.3 sont nécessaires pour tenir compte du fait que les espèces peuvent sortir des couches prédéfinies pendant la durée de la trajectoire.<sup>[40,191]</sup> En définissant  $f(t, t + \tau)$  l'ensemble des particules qui sont restées dans la couche  $\{a, b\}$  entre  $t$  et  $t + \tau$ , l'équation 4.2 selon une des directions parallèles,  $x$ , devient :

$$\langle \Delta x^2(\tau) \rangle_{\{a,b\}} = \frac{1}{N_\tau} \sum_{t=0}^{N_\tau} \frac{1}{N(t)} \sum_{i \in f(t, t+\tau)} (x_i(t + \tau) - x_i(t))^2 \quad (4.4)$$



**FIGURE 4.1** – Graphe du haut : profil de densité atomique dans la direction normale à la surface de l’argile des atomes d’oxygène de l’eau dans le pore avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl modélisé par les champs de force ClayFF et SPC flexible (système présenté chapitre 3). Graphe du bas : Coefficients de diffusion parallèle à la surface de l’eau,  $D_{\text{OW} //}$ , dans le système simulé avec ClayFF et SPC flexible dans les différentes couches observées sur la distribution perpendiculaire à la surface. Les centres de masse des atomes d’oxygène de surface ont été représentés à l’aide des traits verticaux marrons discontinus à  $z = 3,27 \text{ \AA}$  et à  $z = 51,43 \text{ \AA}$ . Les délimitations des couches d’eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été tracées sur les deux graphes à l’aide de traits verticaux noirs discontinus.

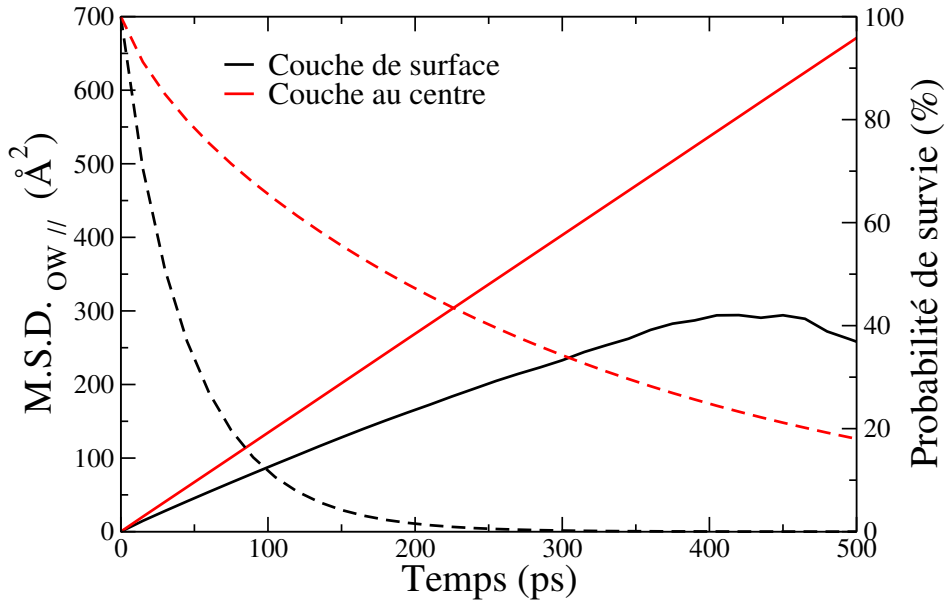
avec  $N(t)$  le nombre de particules présentes dans la couche  $\{a, b\}$  au temps  $t$  qui n’est plus une constante comme dans l’équation 4.2 où l’on considérait le système en entier. Ici, les particules peuvent entrer dans la couche et en sortir à tout moment. Par ailleurs, une particule qui était dans la couche au temps  $t$  et qui sort de la couche au temps  $t + \tau_1$  est définitivement supprimée dans le calcul du *M.S.D.* pour des  $\tau \geq \tau_1$  même si la particule revient dans la couche dans la suite de la trajectoire. En effet, entre le moment où la particule est sortie et le moment où elle est entrée de nouveau dans la couche, la particule a possiblement perdu le régime de diffusion de la couche  $\{a, b\}$ . Ainsi, les particules qui sortent de la couche ne sont plus prises en compte lors du calcul du *M.S.D.* et les particules qui entrent dedans au cours du temps ne le sont pas également. Ceci signifie que le nombre de particules au cours du temps dans la couche  $\{a, b\}$ ,  $N(t + \tau)$ , ne peut que diminuer et ainsi être inférieur à  $N(t)$ . Par conséquent, il est nécessaire de normaliser l’écart quadratique moyen obtenu Eq. 4.4 par la probabilité,  $P(\tau)$ , que les particules présentes dans la couche  $\{a, b\}$  au temps  $t$  ont de rester dans la couche au



temps  $t + \tau$ , appelée probabilité de survie :

$$P(\tau) = \frac{1}{N_\tau} \sum_{t=0}^{N_\tau} \frac{N(t, t + \tau)}{N(t)} \quad (4.5)$$

avec  $N(t, t + \tau)$  le nombre de particules présentes dans la couche  $\{a, b\}$  au temps  $t$  et qui sont restées dedans jusqu'au temps  $t + \tau$ . Cette fonction est par définition décroissante et décroît d'autant plus vite qu'il y a peu de particules initialement dans la couche et/ou que les particules partent rapidement de cette dernière. Une conséquence directe est que plus la couche est fine, plus la probabilité de survie décroît rapidement et donc plus la statistique sur les  $M.S.D.$  est faible. On le voit très clairement Fig. 4.2 qui représente les  $M.S.D.$  ainsi que les probabilités de survie associées des atomes d'oxygène de l'eau simulés avec le champ de force SPC flexible dans la première couche d'eau et au centre du pore. La couche proche de la surface est plus petite que la couche au centre du feuillet, ainsi la probabilité de survie décroît plus rapidement et donc la partie linéaire sur le  $M.S.D.$  calculé dans la première couche d'eau, et sur laquelle on peut calculer un coefficient de diffusion, est beaucoup plus petite que celle du  $M.S.D.$  calculé au centre du feuillet. Ainsi, la partie linéaire en temps des  $M.S.D.$  pour les couches les plus fines ne sera observée que pour les temps relativement courts et ceci peu importe la durée de la trajectoire car la probabilité de survie restera inchangée.



**FIGURE 4.2** – Écarts quadratiques moyens en fonction du temps des atomes d'oxygène de l'eau pour le système modélisé par ClayFF et SPC flexible (système présenté chapitre 3) en traits pleins dans la couche la plus proche de la surface et au centre du pore (couches définies Fig. 4.1) et les probabilités de survie associées aux  $M.S.D.$  en traits pointillés. L'échelle en ordonnée de gauche correspond aux écarts quadratiques moyens tandis que celle de droite correspond aux probabilités de survie.

L'équation 4.3 pour la diffusion parallèle d'une espèce dans une couche devient :

$$D_{//}(\{a, b\}) = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{(\langle \Delta x(\tau)^2 \rangle_{\{a, b\}} + \langle \Delta y(\tau)^2 \rangle_{\{a, b\}})}{4\tau P(\tau)} \quad (4.6)$$

Comme dit précédemment, on ne considère que deux directions de l'espace,  $x$  et  $y$  et ainsi le nombre de dimensions  $n$  dans l'équation 4.3 est égal à deux.

En appliquant cette procédure dans chacune des couches d'eau observées à l'interface avec l'argile on s'aperçoit que le coefficient de diffusion parallèle de l'eau est différent dans chacune d'entre elles (Fig. 4.1). Ceci justifie la découpe du pore en différentes couches afin de sonder l'effet de la surface sur la mobilité des espèces.

### 1.3 Corrections des effets hydrodynamiques

Il a été montré que des effets hydrodynamiques non souhaités apparaissent dans la boîte de simulation à cause des conditions aux limites périodiques qui « forcent » artificiellement les molécules des bords de boîte à avoir les mêmes vitesses. Ainsi, des coefficients de diffusion obtenus pour des systèmes *bulk* équivalents mais simulés avec des tailles de boîtes différentes seront différents. Cet effet a été initialement prédit par Hasimoto<sup>[193]</sup> qui a étudié le champ de vitesses d'un fluide à travers un réseau périodique de sphères puis par Yeh et Hummer<sup>[194]</sup>. La correction à apporter au coefficient de diffusion est proportionnelle à l'inverse de la taille de boîte de forme cubique  $L$  ainsi qu'à la viscosité du système :

$$D_0 = D_{\text{PBC}} + \frac{2,837k_{\text{B}}T}{6\pi\eta L} \quad (4.7)$$

avec  $D_{\text{PBC}}$  le coefficient de diffusion calculé à partir de la simulation,  $D_0$  le coefficient de diffusion affranchi des effets hydrodynamiques et  $2,837k_{\text{B}}T/6\pi\eta L$  la correction des effets de taille de boîte qui dépend de la taille de la boîte cubique  $L$ , de la viscosité du système  $\eta$  et de l'énergie thermique  $k_{\text{B}}T$ . Cependant, cette correction n'est valable que pour des systèmes isotropes et n'est donc pas applicable dans le cas d'un pore. Simonnin et al.<sup>[184]</sup> ont, quant à eux, établi une formule pour corriger les effets hydrodynamiques apportés par les conditions aux limites périodiques dans des systèmes confinés entre deux plans possédant une base carrée de taille  $L$  et une taille de pore  $H$  :

$$D_{//}(H, \infty) = D_{//}(H, L) - \Delta D_{//} \quad (4.8)$$

avec  $D_{//}(H, L)$  le coefficient de diffusion calculé à partir de la simulation,  $D_{//}(H, \infty)$  le coefficient de diffusion théorique si le pore était infini dans la direction parallèle aux plans de confinement et la correction  $\Delta D_{//}$  qui prend deux formes suivant la taille du confinement. Le premier cas est appelé « pore allongé », *i.e.* le cas  $H > L$ , dans lequel la correction  $\Delta D_{//}$  s'exprime comme :

$$\Delta D_{//}(H > L) = \frac{k_{\text{B}}T}{\eta} \left[ \frac{3}{40} \frac{H}{L^2} - \frac{3 \ln(1 + \sqrt{2})}{4\pi L} \right] \quad (4.9)$$

et le deuxième cas est le « pore aplati », *i.e.* le cas  $H < L$ , dans lequel  $\Delta D_{//}$  devient :

$$\Delta D_{//}(H < L) \approx -\frac{1}{24} \frac{k_{\text{B}}T}{\eta} \frac{H}{L^2} \quad (4.10)$$

Dans la suite du manuscrit nous serons toujours dans le cas du « pore allongé » avec  $H > L$  et donc nous utiliserons les équations de correction Eq. 4.8 et Eq. 4.9.

## 2 Étude des paramètres de simulation influençant les coefficients de diffusion

### 2.1 Systèmes et détails de simulation

#### Description des boîtes de simulations

(Fig. 4.3 et Tab. 4.1)

Pour étudier l'influence de la taille des pores, du nombre de feuillets simulés ainsi que de la rigidité de ces derniers sur la mobilité des espèces au sein du fluide présent dans un mésopore, nous avons simulé trois pores différents représentés Fig. 4.3. Le premier système est un pore d'environ 60 Å fluide et feuillet compris, avec un seul feuillet d'argile. Ce système sera appelé « pore 60 Å - 1 feuillet » dans la suite. Le deuxième est également un pore avec un seul feuillet d'argile mais environ deux fois plus grand en  $H$ , ce système sera appelé « pore 120 Å - 1 feuillet » dans la suite. Le dernier système est un pore de la même taille que le deuxième mais dans lequel on a ajouté deux feuillets d'argile supplémentaires. Les interfoliaires de ce système ne sont pas hydratés. Ce dernier système sera appelé « pore 120 Å - 3 feuillets » dans la suite.

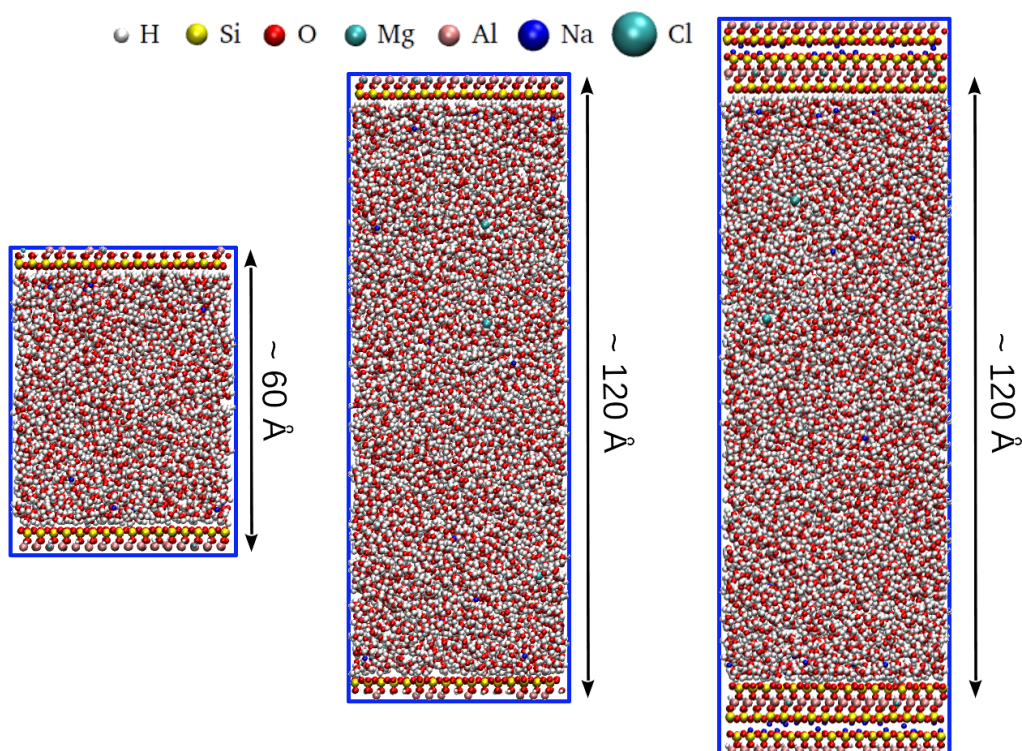
L'argile dans ces systèmes est une *trans*-montmorillonite au sodium de même composition que celle simulée chapitre 3, elle a ainsi comme formule structurale :  $\text{Na}_{0,75}(\text{Al}_{3,25}\text{Mg}_{0,75})\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ . Les feuillets sont cependant deux fois plus grands suivant la direction  $x$  que ceux du chapitre 3 aboutissant à un feuillet approximativement carré de taille de 41,44 Å × 35,88 Å suivant  $x$  et  $y$  respectivement. La taille des pores suivant  $z$  a été déterminée à l'aide d'un équilibrage dans l'ensemble  $NPzT$ . Les tailles des trois boîtes de simulation ainsi que la taille de confinement  $H$  (distance surface-surface) sont rassemblées Tab. 4.1. La disposition des substitutions de magnésium dans les feuillets a été faite de manière aléatoire en respectant la règle d'exclusion mentionnée dans la section 1.1 du chapitre 3 et est différente pour tous les feuillets des trois systèmes de cette étude. Environ 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl a été ajouté dans chaque système.

**TABLE 4.1** – Tailles en ångström des trois boîtes de simulation considérées dans les trois directions de l'espace ainsi que la taille de confinement suivant  $z$  (distance surface-surface).

Taille (Å)	Boîte $x$	Boîte $y$	Boîte $z$	$H$
Pore 60 Å - 1 feuillet	41,44	35,88	58,40	51,95
Pore 120 Å - 1 feuillet	41,44	35,88	122,61	116,17
Pore 120 Å - 3 feuillets	41,44	35,88	140,80	116,17

#### Équilibrages

Toutes les phases d'équilibrage et de production ont été lancées à l'aide du code de dynamique moléculaire LAMMPS<sup>[180]</sup> avec le champ de force ClayFF<sup>[126]</sup> pour l'argile, SPC/E<sup>[150]</sup>



**FIGURE 4.3** – Visualisation des trois systèmes simulés lors de l'étude systématique de l'influence de la taille du pore, du nombre de feuillets simulés et de la rigidité de ces derniers sur la mobilité des espèces au sein du fluide. À gauche le plus petit pore d'environ 60 Å simulé avec un seul feuillet. Au centre le pore d'environ 120 Å simulé avec un seul feuillet et à droite le pore de même taille que celui du milieu mais avec deux feuillets ajoutés autour. Les limites de chaque boîte de simulation ont été représentées en bleu. Le code de taille et de couleur des atomes a été ajouté au-dessus des visualisations.

pour l'eau et Smith et Dang<sup>[152]</sup> pour les ions. Le rayon de coupure pour l'électrostatique et la dispersion a été fixé à 12 Å. L'électrostatique à longue portée a été traité à l'aide du « Particle-Particle-Particle-Mesh solver » (PPPM)<sup>[182]</sup> avec une précision de  $10^{-4}$ .

Les deux systèmes avec un seul feuillet d'argile ont d'abord été équilibrés pendant quelques nanosecondes dans l'ensemble  $NVT$  à 300 K en augmentant progressivement le pas de temps de 0,1 fs à 1 fs et la constante de thermostat de 10 fs à 1000 fs. Ils ont ensuite été équilibrés pendant 5 ns dans l'ensemble  $NPzT$  à 300 K dans lequel seulement la taille de la boîte suivant  $z$  était autorisée à évoluer, avec des constantes de thermostat et barostat égales à 1000 fs. Les valeurs moyennes des tailles des boîtes suivant  $z$  durant les quatre dernières nanosecondes ont été retenues pour ces deux systèmes. La taille suivant  $z$  de la boîte du système avec trois feuillets a été choisie de telle sorte que la taille de confinement soit égale au système « Pore 120 Å - 1 feuillet ». Tous les systèmes ont encore été équilibrés pendant 20 ns dans l'ensemble  $NVT$  à 300 K avec une constante de thermostat de 1000 fs.

### Phases de production

Les systèmes équilibrés ont ensuite été simulés pendant 100 ns dans l'ensemble *NVT* à 300 K avec une constante de thermostat de 1000 fs, soit en laissant tous les atomes « libres », soit en « fixant » un ou plusieurs atomes du feuillet, en contraignant alors la résultante des forces qui s'applique sur ces atomes à être nulle à l'aide de la commande LAMMPS *fix setforce*. Dans les simulations où seulement un atome a été « fixé », c'est un atome d'aluminium de la couche octaédrique qui a été choisi et plus particulièrement un atome d'aluminium de la couche octaédrique du feuillet qui n'est pas en contact avec le fluide dans le cas du système avec trois feuillets. Fixer seulement un atome permet de prévenir le mouvement d'ensemble de l'argile du fait de la cohésion structurale du feuillet mais autorise toutefois la vibration des autres atomes. C'est pour cette raison que nous avons choisi de fixer un atome qui n'est pas directement en contact avec le fluide afin que les échanges d'énergie entre l'argile et le fluide qui mettent en jeu la vibration des atomes du feuillet soient le moins affectés possible. Tous les coefficients de diffusion présentés dans cette section ont été déterminés à partir de *M.S.D.* calculés sur l'ensemble des phases de production, *i.e.* sur 100 ns.

### 2.2 Notations

Les coefficients de diffusion présentés dans cette étude ont été calculés dans de nombreuses conditions. Pour alléger de texte et pour simplifier la compréhension, des codes de notation, de couleur et de symbole seront parfois utilisés dans la suite. Tous les codes sont rassemblés Tab. 4.2 et Tab. 4.3. Ainsi, les coefficients de diffusion calculés à partir de la simulation du pore de 60 Å durant laquelle un atome d'aluminium de la couche octaédrique a été fixé seront désignés par : les coefficients de diffusion du système « Pore 60 Å - 1 feuillet » calculés dans les conditions « 1 atome fixe » et seront représentés par des ronds rouges sur les graphes.

**TABLE 4.2** – Codes de notation des systèmes et couleur associée utilisée sur les graphes dans la suite de l'étude

Notation système	Code couleur
Pore 60 Å - 1 feuillet	rouge
Pore 120 Å - 1 feuillet	bleu
Pore 120 Å - 3 feuillets	vert

### 2.3 Corrections de taille de boîte

(Tab. 4.4)

Comme cela a été présenté précédemment dans la section 1.3, les coefficients de diffusion « bruts » calculés directement à partir des trajectoires obtenues par la simulation doivent

## Chapitre 4. Mésopore saturé - Mobilité des espèces

**TABLE 4.3** – Codes de notation qui ont été utilisés dans la suite de l’étude (graphes et texte) pour renseigner les conditions dans lesquelles les coefficients de diffusion ont été calculés ainsi que le symbole sur les graphes associé à chacune.

Code de notation	Conditions de calcul des coefficients de diffusion	symbole
argile libre	Coefficients de diffusion calculés à partir d’une simulation durant laquelle aucun atome n’a été fixé	croix
1 atome fixe	Coefficients de diffusion calculés à partir d’une simulation durant laquelle un atome d’aluminium de la couche octaédrique a été fixé à l’aide de la commande LAMMPS <i>fix setforce</i>	rond
totalement rigide	Coefficients de diffusion calculés à partir d’une simulation durant laquelle tous les atomes du feuillet d’argile ont été fixés à l’aide de la commande LAMMPS <i>fix setforce</i>	étoile
argile libre - ref CoM argile	Coefficients de diffusion calculés à partir d’une simulation durant laquelle aucun atome n’a été fixé mais en prenant le centre de masse du feuillet d’argile comme référence lors du calcul des <i>M.S.D.</i>	triangle
1 atome fixe - ref CoM boîte	Coefficients de diffusion calculés à partir d’une simulation durant laquelle un atome d’aluminium de la couche octaédrique a été fixé à l’aide de la commande LAMMPS <i>fix setforce</i> mais en prenant le centre de masse de la boîte de simulation comme référence lors du calcul des <i>M.S.D.</i>	plus
1 atome fixe - <i>fix momentum</i>	Coefficients de diffusion calculés à partir d’une simulation durant laquelle un atome d’aluminium de la couche octaédrique a été fixé à l’aide de la commande LAMMPS <i>fix setforce</i> mais durant laquelle la commande LAMMPS <i>fix momentum</i> a été utilisée	carré

être corrigés pour s’affranchir des effets hydrodynamiques générés par les conditions aux limites périodiques. Cette correction est d’autant plus importante dans cette étude que nous souhaitons comparer des pores avec des tailles de confinement différentes.

On va considérer que le feuillet est carré, bien que ce ne soit pas tout à fait exact, de côté  $L = 38,66 \text{ \AA}$ , qui est la moyenne arithmétique des longueurs du feuillet en  $x$  et  $y$ . Les trois systèmes sont dans le cas « pore allongé » car la taille de confinement  $H$  est toujours supérieure à la longueur du côté du feuillet  $L$ . La formule de correction que nous devons utiliser est celle de l’expression Eq. 4.9. Cette expression dépend de la température  $T$  qui est de 300 K dans tous les cas, de la taille du feuillet  $L$  qui est la même pour tous les systèmes, de la taille de



confinement  $H$  et également de la viscosité du fluide  $\eta$ . L'expression donnée Eq. 4.9 ne dépend que de la taille de confinement du fluide et non de la taille de la boîte entière dans la direction normale aux feuillets. Ainsi, les corrections pour les systèmes « Pore 120 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 3 feuillets » sont identiques. Nous avons utilisé le modèle d'eau SPC/E, donc il semble normal de prendre la viscosité de l'eau donnée par ce modèle dans le calcul de la correction. Cependant, différentes valeurs de viscosité sont présentes dans la littérature pour le modèle d'eau SPC/E à 300 K. Ainsi Wu et al.<sup>[70]</sup> donnent comme valeur 0,72 cP tandis que Tazi et al.<sup>[71]</sup> obtient une valeur de 0,68 cP. Les corrections pour les trois systèmes avec les deux viscosités trouvées dans la littérature sont présentées Tab. 4.4. L'erreur relative sur les corrections données par les deux viscosités est d'environ 5 % et l'erreur absolue est de l'ordre de  $10^{-11}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> pour le pore de 60 Å et de l'ordre de  $10^{-12}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup> pour les pores de 120 Å, tandis que les valeurs des coefficients de diffusion calculés dans cette étude sont de l'ordre  $10^{-9}$  m<sup>2</sup> s<sup>-1</sup>. Par conséquent, le choix entre les deux valeurs de viscosité n'a pas de réelle influence sur le coefficient de diffusion final. Nous avons finalement gardé la valeur donnée par Tazi et al.<sup>[71]</sup>, *i.e.*  $\eta = 0,68$  cP. On peut toutefois noter la différence d'un ordre de grandeur dans les corrections entre les deux tailles de confinement. La correction est deux ordres de grandeur inférieure aux coefficients de diffusion calculés pour les pores de 120 Å, ce qui semble assez négligeable quand on la compare à celle pour le pore de 60 Å qui est seulement d'un ordre de grandeur inférieure. Cette dernière module ainsi les coefficients de diffusion « bruts » d'environ 10 %, ce qui n'est pas négligeable.

**TABLE 4.4** – Corrections de taille de boîte (Eq. 4.9) pour les trois systèmes considérés en fonction de la valeur de la viscosité trouvée dans la littérature.

$\Delta D_{//}$ (m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	Pore 60 Å - 1 feuillet	Pore 120 Å - 1 feuillet	Pore 120 Å - 3 feuillets
$\eta = 0,72$ cP <sup>[70]</sup>	$-1,63 \times 10^{-10}$	$2,23 \times 10^{-11}$	$2,23 \times 10^{-11}$
$\eta = 0,68$ cP <sup>[71]</sup>	$-1,73 \times 10^{-10}$	$2,36 \times 10^{-11}$	$2,36 \times 10^{-11}$

## 2.4 Résultats

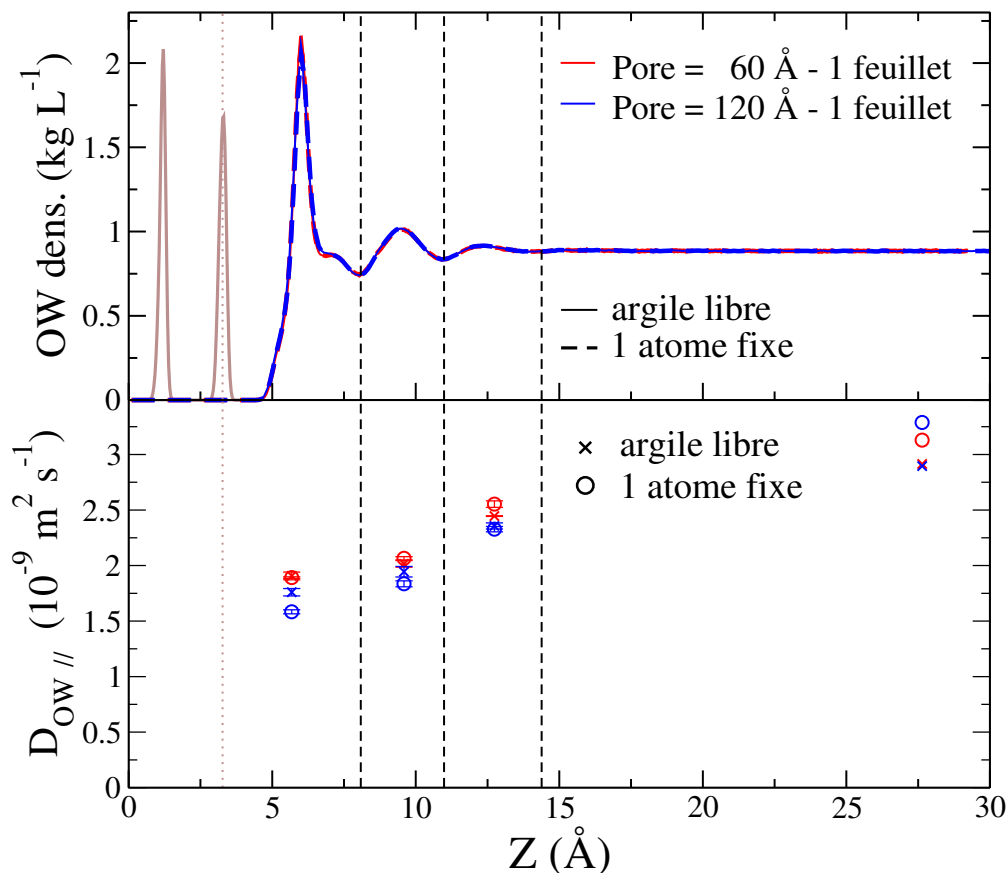
Pour étudier l'influence des différents paramètres sur la mobilité des espèces, il faut réduire autant que possible l'erreur lors des calculs des coefficients de diffusion en particulier celle due à une statistique pauvre. C'est pour cela que nous avons dans la suite comparé les coefficients de diffusion parallèle de l'eau, qui est l'espèce largement majoritaire dans le fluide. Nous avons également calculé les écarts quadratiques moyens sur le plus d'origines des temps possible, c'est-à-dire sur l'ensemble de la phase de production, *i.e.* 100 ns.

Les coefficients de diffusion présentés dans cette section sont les moyennes de ceux obtenus dans les couches symétriques par rapport au centre du pore. Les barres d'erreurs sur les graphes ont été estimées à l'aide de la différence entre les deux valeurs. Elles ne peuvent pas être réellement considérées comme une erreur mais donnent une idée de la dispersion des résultats. Le centre du pore n'ayant pas de couche symétrique, les points calculés dans cette couche ne possèdent pas de barre d'erreur sur les graphes. Cependant, le centre du pore étant la couche la plus épaisse, la probabilité de survie décroît beaucoup moins vite que dans les

autres couches. Par conséquent la statistique lors du calcul des  $M.S.D.$  au centre du pore est largement supérieure à celles des autres couches, l'erreur devrait ainsi être beaucoup plus petite.

### Position du problème

(Fig. 4.4, Tab. 4.5)



**FIGURE 4.4** – Graphe du haut : profils de densité atomique des atomes d’oxygène de l’eau symétrisés par rapport au centre du pore dans la direction normale à la surface de l’argile dans les systèmes « Pore 60  $\text{\AA}$  - 1 feuillet » et « Pore 120  $\text{\AA}$  - 1 feuillet ». Les distributions obtenues à partir des trajectoires dans la condition « argile libre » sont représentées en trait plein et celles obtenues à partir des simulations dans la condition « 1 atome fixe » sont représentées en trait pointillé. Les distributions des atomes d’oxygène présents au sein de l’argile ont été représentées en marron. Le graphe s’arrête à  $z = 30 \text{ \AA}$  bien que la distribution symétrisée du pore de 120  $\text{\AA}$  continue encore jusqu’à  $z \simeq 60 \text{ \AA}$ . Nous n’avons pas représenté la région entre  $z = 30 \text{ \AA}$  et 60  $\text{\AA}$  car c’est une région « *bulk-like* » identique à celle entre  $z = 14,38 \text{ \AA}$  et 30  $\text{\AA}$ . Graphe du bas : Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{\text{OW} //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface. Les coefficients de diffusion obtenus à partir des simulations dans la condition « argile libre » sont représentés à l’aide de croix tandis que ceux obtenus à partir des simulations dans la condition « 1 atome fixe » sont représentés à l’aide de ronds. Le centre de masse des atomes d’oxygène de surface et les délimitations des couches d’eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l’aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27 \text{ \AA}$  et noirs respectivement.



## Chapitre 4. Mésopore saturé - Mobilité des espèces

**TABLE 4.5** –  $D_{OW}$  // corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) des systèmes « 60 Å - 1 feuillet » et « 120 Å - 1 feuillet » dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Tous les coefficients de diffusion sont représentés en bas Fig. 4.4.

$D_{OW}$ // ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	centre
Coordonnées	(3,27-8,08 Å)	(8,08-11,08 Å)	(11,08-14,38 Å)	(14,38 Å-centre)
argile libre				
60 Å - 1 feuillet	1,91	2,02	2,45	2,91
1 atome fixe				
60 Å - 1 feuillet	1,89	2,06	2,55	3,13
argile libre				
120 Å - 1 feuillet	1,76	1,94	2,36	2,90
1 atome fixe				
120 Å - 1 feuillet	1,58	1,83	2,33	3,29

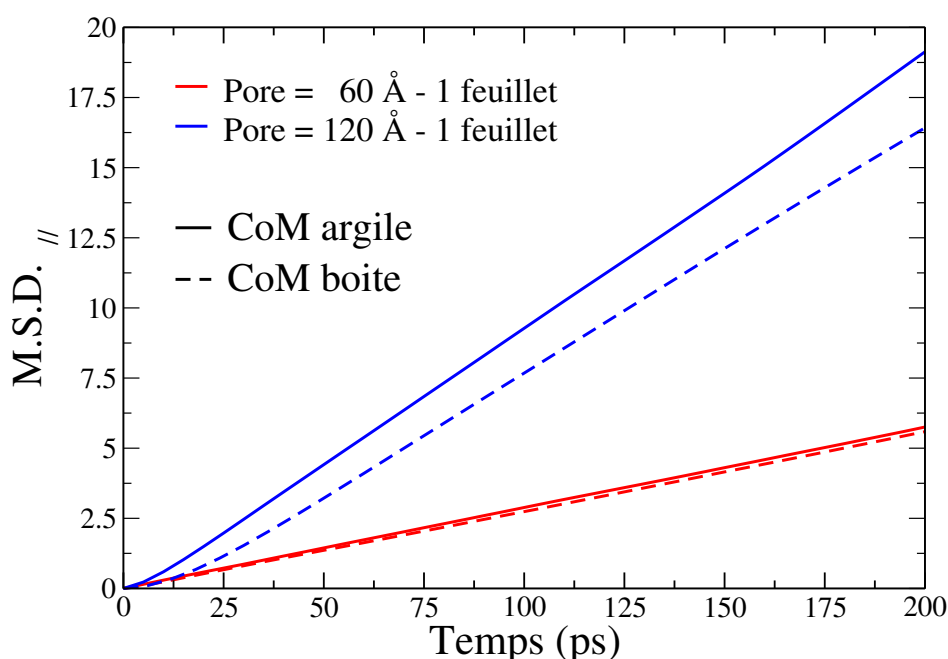
Le graphe en haut de la figure 4.4 représente les profils de densité des atomes d'oxygène de l'eau symétrisés dans la direction normale à la surface de l'argile dans les systèmes « Pore 60 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 1 feuillet » et ceci quand un atome d'aluminium de la couche octaédrique a été fixé ou non. On peut voir sur ce graphe que la taille du pore ainsi que la condition de simulation « atome fixé ou non » n'a aucune influence sur la structuration de l'eau à l'interface avec la surface. En revanche, lorsque l'on s'intéresse aux coefficients de diffusion dans la direction parallèle à la surface des atomes d'oxygène obtenus dans chacune des couches d'eau et au centre des pores (graphe du bas de la figure 4.4 et Tab. 4.5) on peut voir de réelles différences. Une différence qui saute aux yeux se trouve au centre du pore, région a priori non perturbée par les surfaces d'argile, dite aussi région « *bulk-like* ». Lorsque l'on fixe un atome d'aluminium, la mobilité des molécules au centre du pore semble augmenter de façon significative. En effet, dans le pore de 60 Å, le coefficient de diffusion passe de  $2,91 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $3,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . L'augmentation est encore plus forte dans le pore de 120 Å, le coefficient de diffusion passant de  $2,90 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  quand tous les atomes sont libres à  $3,29 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  lorsqu'un aluminium du feuillet est fixé. Nous n'avons pas calculé d'erreur dans ce cas précis, mais l'écart est trop important pour considérer qu'il puisse être de nature statistique, d'après les calculs d'erreurs pour des systèmes équivalents présentés dans la deuxième partie du chapitre (section 3). Les écarts relatifs sont élevés car ils sont tout de même de 13,5 % et de 7,5 % pour les pores de 120 Å et de 60 Å respectivement. Par ailleurs, cette région devrait être non perturbée par le feuillet d'argile et par conséquent les coefficients de diffusion obtenus au centre du pore devraient être très proches de ceux obtenus dans un véritable *bulk* d'eau. Or, le coefficient de diffusion *bulk* du modèle d'eau SPC/E corrigé des effets hydrodynamiques est de  $2,97 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>[71]</sup>. Cette valeur est cohérente avec celles que l'on a obtenues à partir des simulations sans atome fixé ( $2,90$  et  $2,91 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) d'autant plus qu'on s'attend à avoir une diminution du coefficient de l'eau *bulk* lorsque des

ions sont présents en solution, comme c'est le cas ici.

### Diffusion des feuillets d'argile et des boîtes de simulation

(Fig. 4.5, Tab. 4.6, Fig. 4.6 et Tab. 4.7)

Fixer un atome dans le feuillet a ainsi une grosse influence sur les coefficients de diffusion calculés au centre du pore, région qui, normalement, ne devrait plus être influencée par la surface. La raison de cette apparente augmentation de la mobilité du fluide au centre du pore semble ainsi être plus un problème numérique induit par la fixation de l'atome qu'un problème physique.



**FIGURE 4.5** – Écarts quadratiques moyens en fonction du temps du centre de masse des feuillets d'argile pour les systèmes simulés dans la condition « argile libre » en trait plein et écarts quadratiques moyens en fonction du temps du centre de masse de la boîte de simulation entière (argile + fluide) pour les systèmes simulés dans la condition « 1 atome fixe » en trait discontinu.

Du fait de la cohésion structurale du feuillet d'argile, fixer seulement un atome permet de prévenir le mouvement d'ensemble du feuillet. Par conséquent, pour comprendre l'impact de cette contrainte, nous nous sommes intéressés au mouvement global des feuillets lorsque l'on ne fixe aucun atome. Premièrement, les feuillets ne possèdent pas de mouvement d'ensemble dans la direction perpendiculaire à la surface : le feuillet vibre seulement légèrement autour de sa position d'équilibre. Cependant, lorsque l'on ne fixe pas d'atome, le feuillet d'argile semble diffuser dans la direction parallèle à la surface comme le montre la partie linéaire sur les *M.S.D.* des centres de masse des feuillets présentés Fig. 4.5 (abrévés *CoM* pour *Center of Mass* en anglais).

À l'équilibre thermodynamique, situation dans laquelle nous souhaitons effectuer les simulations, la résultante de la quantité de mouvement du centre de masse de la boîte de simulation

doit être nulle :

$$\mathbf{p}_{\text{boite}} = \mathbf{0} \quad (4.11)$$

Or, on peut décomposer la quantité de mouvement du système total en la somme des quantités de mouvement de l'argile et du fluide et ainsi :

$$\mathbf{p}_{\text{argile}} + \mathbf{p}_{\text{fluide}} = \mathbf{0} \quad (4.12)$$

et donc :

$$\mathbf{p}_{\text{argile}} = -\mathbf{p}_{\text{fluide}} \quad (4.13)$$

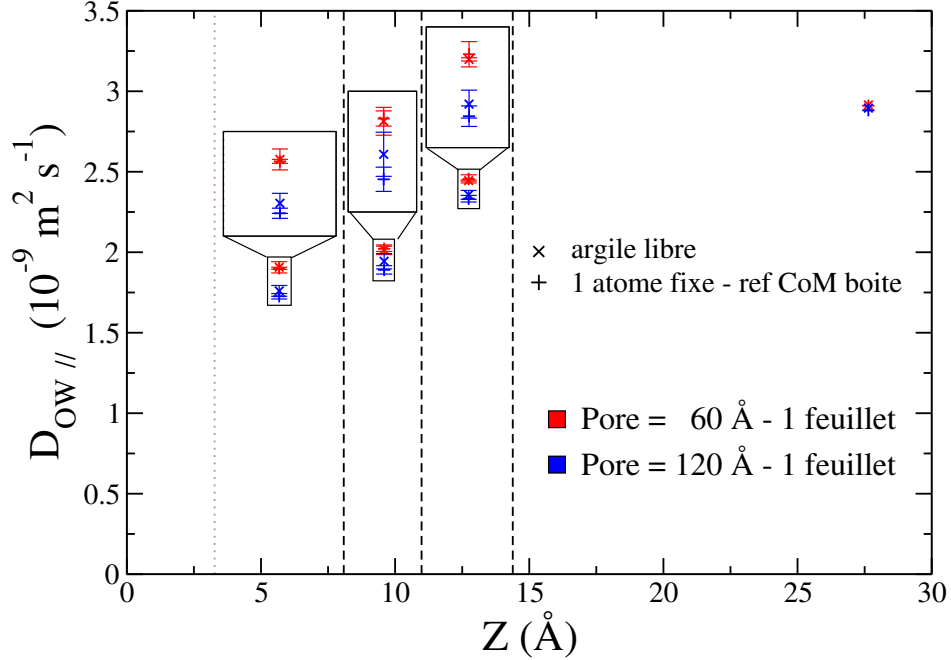
C'est le cas lorsque tout est laissé libre. On vérifie aisément que  $\mathbf{p}_{\text{boite}} = 0$  lorsqu'aucun atome d'argile n'est fixé. Dans les simulations dans lesquelles aucun atome n'a été fixé, le feuillet d'argile possède une quantité de mouvement non nulle qui est opposée à celle du centre de masse du feuillet d'argile. Maintenant, lorsque l'on fixe un atome dans le feuillet, on bloque tout mouvement d'ensemble de ce dernier de manière artificielle et donc  $\mathbf{p}_{\text{argile}} = 0$ . Cependant, si le fluide, lui, possède un mouvement d'ensemble, la quantité de mouvement du centre de masse de ce dernier n'est pas nulle ce qui signifie que  $\mathbf{p}_{\text{boite}} \neq \mathbf{0}$  et donc que la boite se déplace au cours de la simulation.

**TABLE 4.6** –  $D_{//}$  du centre de masse des feuillets d'argile et du centre de masse de la boite de simulation pour les systèmes « Pore 60 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe ».

$D_{\text{CoM}} // (10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1})$	feuillet argile	boite (argile + fluide)
argile libre		
60 Å - 1 feuillet	0,072	0
1 atome fixe		
60 Å - 1 feuillet	0	0,070
argile libre		
120 Å - 1 feuillet	0,240	0
1 atome fixe		
120 Å - 1 feuillet	0	0,229

C'est ce que l'on constate sur la figure 4.5 pour les centres de masse des boites dans le cas d'un atome fixé. En effet, on peut voir que les centres de masse des boites de simulation des deux systèmes « Pore 60 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 1 feuillet » diffusent. Par ailleurs, les *M.S.D.* des centres de masse des boites de simulation semblent suivent ceux des centres de masse des feuillets d'argile des simulations dans lesquelles aucun atome n'a été fixé. Les *M.S.D.*, calculés au-delà de 50 ps, sont rassemblés Tab. 4.6. Comme on pouvait s'y attendre les coefficients de diffusion des centres de masse du feuillet et de la boite sont très proches

pour les deux tailles de pore.



**FIGURE 4.6** – Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 4.4). Les coefficients de diffusion obtenus dans la condition « argile libre » sont représentés à l'aide de croix tandis que ceux calculés dans la condition « argile fixe - ref CoM » sont représentés à l'aide de plus. Un agrandissement des coefficients de diffusion dans les trois premières couches d'eau a été effectué pour simplifier la visualisation. Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27$  Å et noirs respectivement.

Le centre de masse de la boîte se déplace ainsi au cours de la simulation lorsque l'on fixe un atome du feuillet. Pour corriger du mouvement global de la boîte, il convient donc de retrancher  $\mathbf{p}_{boite}$  aux quantités de mouvement des espèces si l'on veut estimer correctement les vitesses des atomes et donc leur diffusion. Nous avons donc recalculé les coefficients de diffusion de l'eau à partir des simulations avec l'aluminium fixé mais cette fois-ci en prenant comme référence le centre de masse de la boîte. Concrètement, nous avons calculé les coordonnées du centre de masse de la boîte au cours de la simulation et nous les avons soustraites aux coordonnées des atomes d'oxygène de l'eau. Les coefficients de diffusion obtenus ainsi seront désignés comme ayant été calculés dans la condition « argile fixe - ref CoM » sur les graphes et dans le texte afin de simplifier la lecture.

Les coefficients de diffusion par couche ainsi obtenus sont rassemblés Tab. 4.7 et également présentés avec les coefficients de diffusion calculés dans la condition « argile libre » Fig. 4.6. On peut voir que l'on retrouve des coefficients de diffusion beaucoup plus proches de ceux obtenus pour les mêmes systèmes mais sans fixer d'atome. Par conséquent, il semblerait qu'enlever la composante de diffusion de la boîte *a posteriori* dans le calcul des écarts quadratique moyens permette de bien retrouver la diffusion des espèces dans le fluide.

## Chapitre 4. Mésopore saturé - Mobilité des espèces

**TABLE 4.7** –  $D_{OW}$  // corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour les simulations des systèmes « Pore 60 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « argile fixe - ref CoM boîte ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Tous les coefficients de diffusion de ce tableau sont représentés Fig. 4.6.

$D_{OW}$ // ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	centre
Coordonnées	(3,27-8,08 Å)	(8,08-11,08 Å)	(11,08-14,38 Å)	(14,38 Å-centre)
1 atome fixe - ref CoM boîte 60 Å - 1 feuillet	1,90	2,02	2,46	2,91
1 atome fixe - ref CoM boîte 120 Å - 1 feuillet	1,73	1,89	2,33	2,88

Notons que le fait que le centre de masse de la boîte de simulation diffuse dans la simulation avec un atome fixé place cette dernière en dehors de l'équilibre thermodynamique dans lequel nous souhaitons modéliser les systèmes. Par conséquent, nous ne pouvons pas être certains que cette diffusion d'ensemble n'engendre pas d'autres artefacts qui ne peuvent pas simplement être corrigés *a posteriori* en retranchant aux atomes les coordonnées du centre de masse de la boîte au cours de la simulation.

Par ailleurs, les effets hydrodynamiques liés à la taille des boîtes de simulation et discutés section 2.3 sont justement liés au déplacement d'ensemble du fluide. Or, le déplacement du centre de masse de fluide est proportionnel au rapport  $H/L^2$  pour un fluide confiné (Eq. 4.9). Ceci explique que le centre de masse de la boîte dans la condition « 1 atome fixe » diffuse moins vite dans le pore de 60 Å que dans le pore de 120 Å car la taille de confinement est plus petite (Fig. 4.5 et Tab. 4.6). Les différences entre les coefficients de diffusion calculés dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe » sont d'ailleurs plus petites pour le pore de 60 Å que pour le pore de 120 Å (Fig. 4.4 et Tab. 4.5).

### Discussion sur la référence à choisir pour le calcul des coefficients de diffusion

(Tab. 4.6, Fig. 4.4, Tab. 4.8, Tab. 4.10, Fig. 4.7, Fig. 4.8 et Tab. 4.10)

On a vu précédemment que pour les systèmes « Pore 60 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 1 feuillet », les coefficients de diffusion pour l'eau calculés dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe - ref CoM boîte » étaient très proches. Le point commun entre ces deux conditions est que les coefficients de diffusion sont calculés par rapport à un centre de masse de boîte qui ne bouge pas. La question de la validité de la correction *a posteriori* de la trajectoire se pose pour la condition « 1 atome fixe - ref CoM boîte ». Dans la condition « argile libre » maintenant, on peut s'interroger sur le réalisme d'une diffusion du feuillet d'argile. Pour le pore de 60 Å, la diffusion du feuillet est relativement faible par rapport à la diffusion de l'eau car elle est deux ordres de grandeur en-dessous, mais elle devient assez importante dans le pore de 120 Å, où elle est en effet seulement dix fois inférieure à la diffusion

## Chapitre 4. Mésopore saturé - Mobilité des espèces

de l'eau dans le *bulk* (Tab. 4.6). Bien que le transfert d'énergie entre le fluide et l'argile soit physique, les particules d'argile ne diffusent sans doute pas aussi vite dans la réalité. En effet, on a vu dans la section 2 du chapitre 1 consacrée aux argiles, que les minéraux argileux s'organisent en particules formées d'un empilement d'une dizaine de feuillets. Ainsi, la masse d'une particule d'argile « réelle » est démultipliée comparé à la particule que l'on a simulé qui n'est composée que d'un seul feuillet. Son inertie est beaucoup plus grande et ainsi sa diffusion devrait être beaucoup plus faible.

La diffusion du feuillet durant les simulations ne semble pas être anodine car elle semble avoir une influence sur la diffusion des molécules d'eau, d'autant plus que ces dernières sont proches de l'interface avec l'argile. En effet, on voit que pour le pore de 60 Å, dans lequel l'argile diffuse peu, les coefficients de diffusion parallèle de l'eau obtenus dans les trois premières couches à partir des simulations avec et sans atome fixe sont très proches. Cependant, dans le cas du pore de 120 Å, les coefficients de diffusion obtenus dans la condition « 1 atome fixe » sont plus petits que ceux obtenus dans la condition « argile libre » (Fig. 4.4 et Tab. 4.5). La différence entre les deux est particulièrement marquée dans la première couche : elle est de  $1,76 - 1,58 = 0,18 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , ce qui est assez proche de la valeur du coefficient de diffusion du CoM du feuillet de  $0,24 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Comme nous l'avons vu dans le chapitre précédent (chapitre 3), les molécules d'eau dans la première couche interagissent avec le feuillet, à l'aide de liaisons hydrogène notamment. Il est ainsi probable que le feuillet « entraîne » les molécules d'eau qui interagissent avec lui, augmentant ainsi leur coefficient de diffusion.

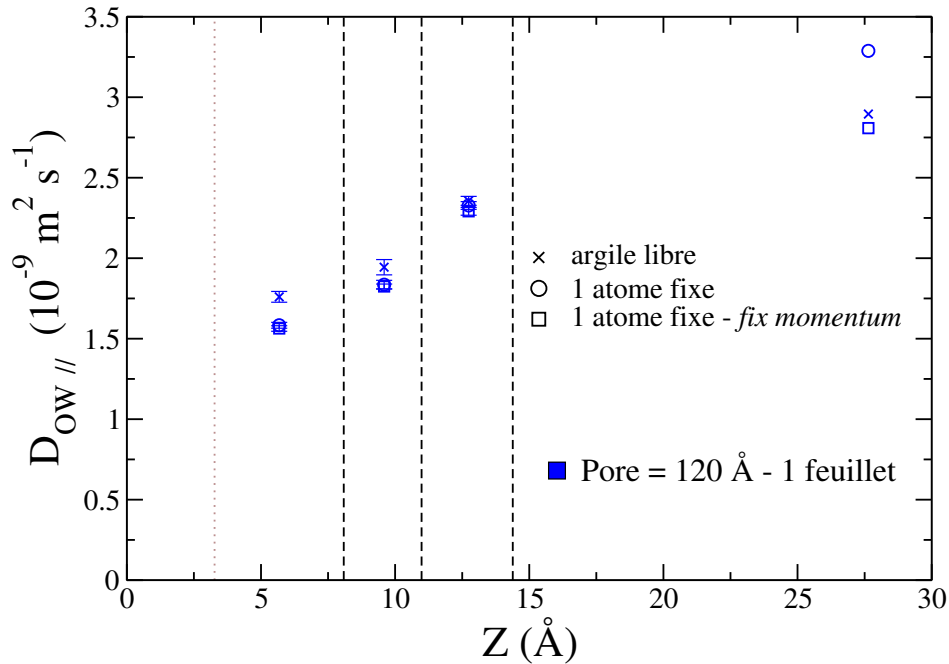
**TABLE 4.8** –  $D_{OW} //$  corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour les simulations des systèmes « Pore 60 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « argile libre - ref CoM argile ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques.

$D_{OW} //$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	centre
Coordonnées	(3,27-8,08 Å)	(8,08-11,08 Å)	(11,08-14,38 Å)	(14,38 Å-centre)
argile libre - ref CoM argile 60 Å - 1 feuillet	1,89	2,05	2,54	3,14
argile libre - ref CoM argile 120 Å - 1 feuillet	1,59	1,85	2,35	3,37

Pour pouvoir reproduire ce qu'on observe expérimentalement, il faudrait ainsi prendre comme référence un feuillet d'argile qui ne diffuse pas ou qui diffuse très peu. On peut ainsi faire l'inverse de ce qu'on a fait précédemment. On part des simulations sans atome fixé et on recalcule les coefficients de diffusion de l'eau mais en prenant comme référence le centre de masse de l'argile (condition « argile libre - ref CoM argile »). Les coefficients de diffusion obtenus sont rassemblés Tab. 4.8. Cependant, comme on pouvait s'y attendre, cette méthode ne fonctionne pas car on retrouve des coefficients de diffusion très proches de ceux obtenus

dans la condition « 1 atome fixe », avec en particulier des valeurs au centre du pore beaucoup trop grandes.

Par conséquent, pour le système « Pore 120 Å - 1 feuillet », calculer les coefficients de diffusion en référence au centre de masse de la boîte de simulation permet d'obtenir le coefficient de diffusion attendu au centre du pore mais semble surestimer les coefficients de diffusion à l'interface avec le feuillet d'argile. Au contraire, pour le même système, calculer les coefficients de diffusion en référence au centre de masse du feuillet surestime largement le coefficient de diffusion au centre du pore mais se rapprocherait plus de la réalité expérimentale dans laquelle les particules d'argile diffusent peu comparé à l'eau.



**FIGURE 4.7** – Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 4.4). Les coefficients de diffusion obtenus à partir de la simulation du système « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « 1 atome fixe - *fix momentum* » sont représentés à l'aide de carrés. Les coefficients de diffusion obtenus à partir des simulations du même système dans les conditions « argile libre » et « 1 atome - fixe » ont été ajoutés pour clarifier la comparaison. Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27$  Å et noirs respectivement.

L'idéal serait ainsi de pouvoir calculer les coefficients de diffusion à partir d'une simulation durant laquelle, ni le centre de masse de la boîte, ni le centre de masse de l'argile, ne diffusent. Pour réaliser une telle simulation nous sommes partis de la simulation du pore de 120 Å dans laquelle nous avons fixé un atome d'aluminium, c'est-à-dire durant laquelle le centre de masse de l'argile ne diffusait pas. Mais pour cette simulation, nous avons appliqué une commande disponible dans le *package* LAMMPS<sup>[180]</sup> *fix momentum* qui réajuste les vitesses des atomes d'un groupe à chaque pas de temps, afin que le centre de masse de ce groupe d'atomes ne bouge pas (condition « 1 atome fixe - *fix momentum* »). Nous avons ainsi appliqué cette

commande sur le groupe d'atomes rassemblant tous les atomes autre que l'atome fixé. Cette simulation remplit donc les deux conditions que l'on s'était fixées : le feuillet ne peut pas diffuser grâce à l'atome fixé et la boîte ne le peut pas non plus grâce à la commande *fix momentum*. Les *M.S.D.* peuvent ainsi être directement calculés à partir de la trajectoire sans appliquer aucune autre correction. Les coefficients de diffusion ainsi obtenus sont rassemblés Tab. 4.10 et présentés Fig. 4.7, avec les coefficients de diffusion de « référence » calculés dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe » afin de faciliter la comparaison. On voit clairement Fig. 4.7 que les coefficients de diffusion obtenus dans les trois premières couches d'eau avec *fix momentum* sont identiques, aux erreurs près, à ceux calculés dans la condition « 1 atome fixe ». Le coefficient de diffusion au centre du pore est, quant à lui, beaucoup plus proche de celui calculé dans la condition « argile libre » et donc de la valeur idéale *bulk*. Cette valeur,  $2,80 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  est cependant inférieure à la valeur *bulk* de  $2,97 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Bien que l'on n'ait pas calculé d'erreur sur cette valeur, le centre du pore est une couche assez épaisse et donc la statistique est très bonne, on peut donc penser que cet écart n'est pas simplement dû à l'erreur. Ainsi, tout comme la commande *fix setforce* a induit des effets inattendus, on peut se demander quels effets non maîtrisés par l'utilisateur de LAMMPS se cachent derrière la commande *fix momentum*. Corriger l'erreur apportée par *fix setforce* par une nouvelle « boîte noire » (*fix momentum*) semble être un pari dangereux. Finalement, les résultats obtenus avec *fix momentum* sont à prendre avec précaution.

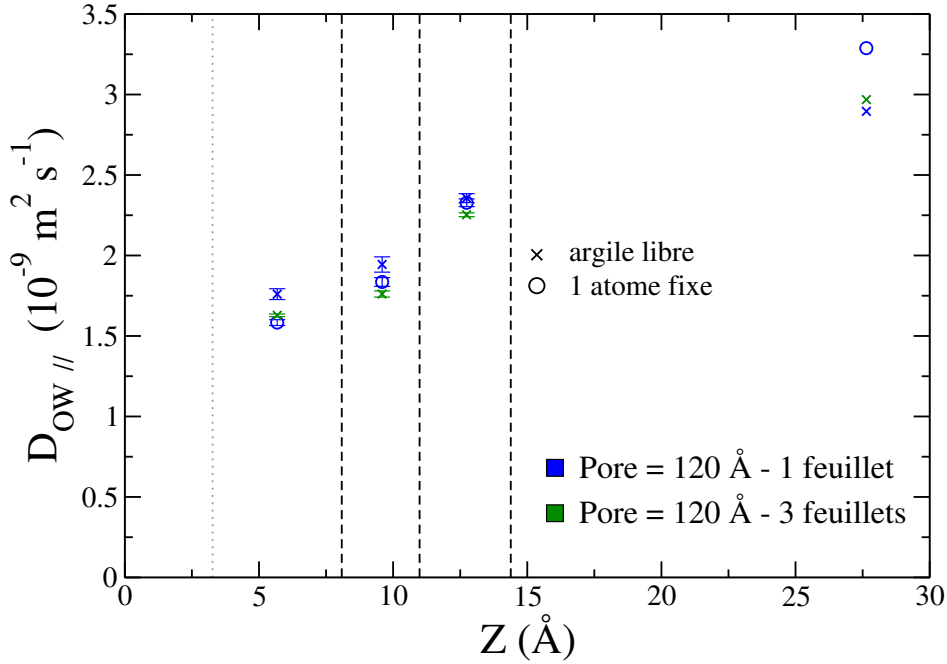
**TABLE 4.9** –  $D_{\text{OW}} //$  corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour la simulation du système « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « 1 atome fixe - *fix momentum* ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Tous les coefficients de diffusion de ce tableau sont représentés Fig. 4.7.

$D_{\text{OW}} //$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	centre
Coordonnées	(3,27-8,08 Å)	(8,08-11,08 Å)	(11,08-14,38 Å)	(14,38 Å-centre)
1 atome fixe - <i>fix momentum</i>				
120 Å - 1 feuillet	1,56	1,82	2,29	2,80

Comme dit plus tôt, une particule d'argile est composée d'un empilement de feuillets à l'état naturel. Par conséquent, le fait de simuler un pore d'argile en ne considérant qu'un seul feuillet est une approximation, utile car cela permet de réduire le coût de calcul, mais qui peut induire des comportements non réalistes. Dans la simulation du pore de 120 Å avec un seul feuillet dans laquelle aucun atome n'a été fixé, le problème des coefficients de diffusion trop grands à l'interface avec l'argile semble provenir d'une diffusion trop rapide du feuillet. Augmenter le nombre de feuillets pour simuler la particule d'argile devrait augmenter son inertie et ainsi diminuer la composante de diffusion de cette dernière dans les coefficients de diffusion de l'eau proche de la surface.

Nous avons ainsi simulé un système dans lequel la particule d'argile est composée de trois feuillets de montmorillonite séparés par des interfoliaires secs, tout en gardant la même taille de confinement que pour le système « Pore 120 Å - 1 feuillet », *i.e.* 116,17 Å. Comme attendu,





**FIGURE 4.8** – Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 4.4). Les coefficients de diffusion obtenus à partir de la simulation du système « Pore 120 Å - 3 feuillets » dans la condition « argile libre » sont représentés à l’aide de croix vertes. Les coefficients de diffusion obtenus à partir des simulations de système « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe » ont été ajoutés pour faciliter la comparaison. Le centre de masse des atomes d’oxygène de surface et les délimitations des couches d’eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l’aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27$  Å et noirs respectivement.

la diffusion de la particule d’argile chute significativement lorsque l’on augmente le nombre de feuillets de un à trois. Le coefficient de diffusion de la particule est ainsi divisé par deux, passant de  $0,24 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $0,12 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Comme on peut le voir Fig. 4.8 et Tab. 4.10, les coefficients de diffusion donnés par le système « Pore 120 Å - 3 feuillets » dans la condition « argile libre » semblent suivre la tendance à laquelle on s’attend. En effet, les coefficients de diffusion de l’eau dans les trois premières couches suivent très bien ceux obtenus à partir de la simulation du système « Pore 120 Å - 1 feuillet » avec un atome fixé, donc avec une particule d’argile qui ne diffuse pas, et la valeur au centre du pore,  $2,96 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , est cohérente avec la valeur *bulk* du modèle SPC/E de  $2,97 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ <sup>[71]</sup> ainsi que de la valeur que nous avons obtenu au centre du pore avec le système « Pore 120 Å - 1 feuillet » sans atome fixé de  $2,90 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

### Couplage avec la particule d’argile

(Fig. 4.9, Tab. 4.11, Fig. 4.10 et Tab. 4.12)

L’ajout de deux feuillets de montmorillonite à celui déjà existant dans le pore de 120 Å semble ainsi avoir diminué l’écart entre les coefficients de diffusion de l’eau dans la première couche

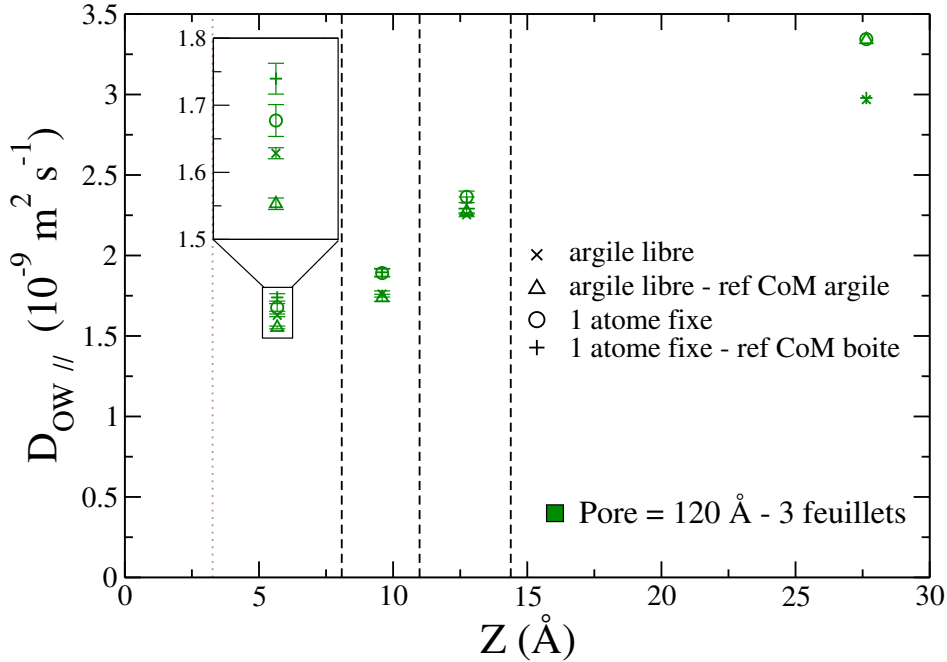
## Chapitre 4. Mésopore saturé - Mobilité des espèces

**TABLE 4.10** –  $D_{OW}$  // corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour la simulation du système « Pore 120 Å - 3 feuillets » dans la condition « argile libre ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Les erreurs ont été calculées à partir des deux valeurs. Tous les coefficients de diffusion de ce tableau sont représentés Fig. 4.8.

$D_{OW}$ // ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	centre
Coordonnées	(3,27-8,08 Å)	(8,08-11,08 Å)	(11,08-14,38 Å)	(14,38 Å-centre)
argile libre				
120 Å - 3 feuillets	1,63	1,76	2,28	2,96

obtenus dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe » que l'on avait pour le système « Pore 120 Å - 1 feuillet ». Lorsque deux feuillets sont ajoutés à la particule d'argile, la masse de cette dernière est augmentée et donc sa diffusion est ralentie. Cependant, le coefficient de diffusion de la particule d'argile composée de trois feuillets n'est pas nul, il est « seulement » inférieur de moitié comparé à la particule composée d'un feuillet. Par conséquent, on aurait pu s'attendre à ce que la valeur du coefficient de diffusion des molécules d'eau dans la première couche du système « Pore 120 Å - 3 feuillets » soit intermédiaire entre les coefficients de diffusion du système « Pore 120 Å - 1 feuillet » obtenus dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe ». Or, la valeur est beaucoup plus proche de la simulation avec l'atome fixé. En effet, la différence est de  $1,58 - 1,53 = 0,05 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  (Tab. 4.10 et Tab. 4.5) entre la valeur obtenue à partir du système « Pore 120 Å - 3 feuillets » dans la condition « argile libre » et celle obtenue à partir du système « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « 1 atome fixe ». Cette différence est presque triplée ( $1,76 - 1,63 = 0,13 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ ) quand on compare la valeur obtenue avec les trois feuillets non fixés et celle obtenue à partir du système « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « argile libre ».

L'ajout de deux feuillets ne semble donc pas être équivalent à tripler le poids de la particule d'argile. En effet, lorsque l'on reproduit les quatre tests déjà effectués sur le système « Pore 120 Å - 1 feuillet », à savoir le calcul des coefficients de diffusion dans les conditions « argile libre », « 1 atome fixe », « 1 atome fixe - ref CoM boîte » et « argile libre - ref CoM argile », mais sur le système à 3 feuillets cette fois, on n'obtient pas les mêmes tendances dans les couches proches de la surface (Fig. 4.9, Tab. 4.10 et 4.11). Au centre du pore, les coefficients de diffusion obtenus dans les conditions « argile libre » et « 1 atome fixe - ref CoM boîte » sont égaux, de même que ceux obtenus dans les conditions « 1 atome fixe » et « argile libre - ref CoM argile », ce que nous avons déjà observé dans le système « Pore 120 Å - 1 feuillet », pour toutes les couches. Dans le système à 3 feuillets, des différences notables apparaissent selon les conditions dans les couches d'eau les plus proches de la particule d'argile. Cela se voit particulièrement bien dans la première couche. Les coefficients de diffusion obtenus dans les conditions « argile libre - ref CoM argile » et « 1 atome fixe - ref CoM boîte » suivent bien ce qu'on a observé avec le système à un seul feuillet d'argile. Celui dont la référence dans le calcul est le feuillet d'argile est ainsi plus petit que celui dont la référence dans le calcul est le centre de masse de la boîte. Ceux obtenus sans correction de centre de masse *a posteriori* sont,



**FIGURE 4.9** – Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 4.4) du système « Pore 120 Å - 3 feuillets » dans les conditions « argile libre », « 1 atome fixe », « 1 atome fixe - ref CoM boîte » et « argile libre - ref CoM argile ». Un agrandissement des coefficients de diffusion dans la première couche d'eau a été effectué pour simplifier la visualisation. Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27 \text{ Å}$  et noirs respectivement.

quant à eux, intermédiaires aux deux autres avec une inversion dans leur position respective vis-à-vis de ce qu'on avait observé avec le système à 1 feuillet.

Il semblerait donc que la diffusion parallèle de la particule d'argile ne soit pas le seul facteur affectant les coefficients de diffusion proche des surfaces. Augmenter la taille de la particule en ajoutant des feuillets, et donc des interfoliaires, modifie probablement les modes de vibrations au sein de la particule d'argile. Ceci semble permettre plus d'échanges d'énergie avec la phase fluide influençant en particulier la diffusion des espèces proches de la surface.

La vibration des atomes au sein de la particule d'argile a en effet un impact significatif sur les coefficients de diffusion des espèces proches de cette dernière comme le montrent les coefficients de diffusion obtenus à partir d'un système « Pore 120 Å - 1 feuillet » mais dans lequel **tous les atomes** ont été fixés (condition « totalement rigide »). Ces coefficients de diffusion sont rassemblés Tab. 4.12. Ni les vibrations des atomes, ni la diffusion de l'ensemble de la particule ne sont donc plus autorisés. Les échanges d'énergie entre la particule d'argile et le fluide sont ainsi prohibés. Sur la figure 4.10 on a représenté les coefficients de diffusion obtenus à partir des simulations des pores de 120 Å dans lesquelles on a empêché le feuillet d'argile de diffuser, soit dans la condition « 1 atome fixe », soit dans la condition « totalement rigide ». On peut constater que la manière de fixer la particule d'argile n'a aucune influence sur le coefficient de diffusion calculé au centre du pore. Cependant, l'effet est considérable

## Chapitre 4. Mésopore saturé - Mobilité des espèces

**TABLE 4.11** –  $D_{OW} //$  corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour les simulations du système « Pore 120 Å - 3 feuillets » dans les conditions « 1 atome fixe », « 1 atome fixe - ref CoM boîte » et « argile libre - ref CoM argile ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Tous les coefficients de diffusion de ce tableau sont représentés Fig. 4.9.

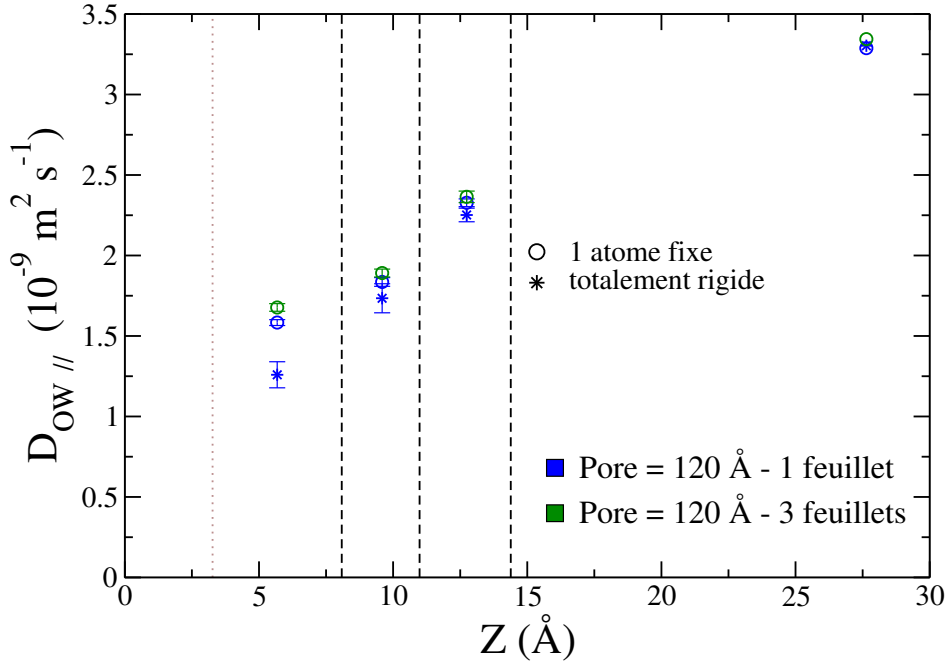
$D_{OW} //$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	centre
Coordonnées	(3,27-8,08 Å)	(8,08-11,08 Å)	(11,08-14,38 Å)	(14,38 Å-centre)
1 atome fixe				
120 Å - 3 feuillets	1,68	1,89	2,36	3,34
1 atome fixe - ref CoM boîte				
120 Å - 3 feuillets	1,74	1,90	2,33	2,98
argile libre - ref CoM argile				
120 Å - 3 feuillets	1,55	1,74	2,27	3,34

dans la première couche, les molécules d'eau dans le système où l'argile est totalement rigide diffusant beaucoup moins vite que les autres. Dans la condition « totalement rigide », il est probable qu'en l'absence de vibration du feuillet, les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène de surface aient une durée de vie accrue, rendant la couche d'eau à l'interface avec l'argile moins mobile.

**TABLE 4.12** –  $D_{OW} //$  corrigés des effets hydrodynamiques (Tab. 4.4) dans chacune des couches d'eau observées sur les distributions (en haut Fig. 4.4) pour la simulation du système « Pore 120 Å - 1 feuillet » dans la condition « totalement rigide ». Les coefficients de diffusion dans les trois premières couches sont les moyennes des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques. Tous les coefficients de diffusion de ce tableau sont représentés Fig. 4.10.

$D_{OW} //$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	centre
Coordonnées	(3,27-8,08 Å)	(8,08-11,08 Å)	(11,08-14,38 Å)	(14,38 Å-centre)
totalement rigide				
120 Å - 1 feuillet	1,26	1,73	2,25	3,33

Enfin, de façon surprenante il semblerait que la taille du pore ait également un effet sur la diffusion des molécules d'eau. Pour le pore de 60 Å, on peut voir sur les figures 4.4 et 4.6 que quelles que soient les conditions de simulation, les coefficients de diffusion de l'eau dans la première couche sont assez proches et toujours plus grands que pour le pore de 120 Å. Si on compare les valeurs des coefficients de diffusion obtenus dans la première couche dans la condition « 1 atome fixe » entre les pores de 60 Å et 120 Å on obtient une différence de :  $1,89 - 1,58 = 0,31 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , ce qui n'est pas négligeable. Notons que nous avons appliqué la même correction due aux effets hydrodynamiques sur les coefficients de diffusion



**FIGURE 4.10** – Coefficients de diffusion parallèles,  $D_{OW //}$ , calculés dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 4.4) des systèmes « Pore 120 Å - 1 feuillet » et « Pore 120 Å - 3 feuillets » dans les conditions « 1 atome fixe » et « totalement rigide ». Le centre de masse des atomes d’oxygène de surface et les délimitations des couches d’eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l’aide de traits verticaux discontinus marron à  $z = 3,27$  Å et noirs respectivement.

obtenus dans toutes les couches. Or, la formule présentée Eq. 4.9 a été déterminée pour un coefficient de diffusion moyen des espèces au sein du pore. Cette correction hydrodynamique supprime le mouvement d’ensemble du fluide dû aux conditions aux limites périodique. On peut raisonnablement se demander si elle doit être appliquée de la même façon aux molécules qui sont proches de la surface et ainsi plus ralenties. Si on ne tenait pas compte de la correction hydrodynamique pour calculer le coefficient de diffusion dans la couche la plus proche de la surface, la différence entre les valeurs obtenues dans la condition « 1 atome fixe » entre les pores de 60 Å et 120 Å passe de  $0,31 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $0,14 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Cependant, la correction hydrodynamique à apporter pour la diffusion par couche n’est pas mentionnée dans la littérature.

Pour conclure, les coefficients de diffusion ne sont pas sensibles aux mêmes facteurs suivant la distance des molécules à la surface. Afin d’obtenir un coefficient de diffusion du même ordre de grandeur que celui du *bulk* dans le centre du pore, région considérée comme « *bulk-like* », il suffit de calculer les coefficients de diffusion en référence au centre de masse de la boîte de simulation. Expérimentalement, la diffusion des particules d’argile doit être faible comparé à celle de l’eau. Par conséquent, il est plus réaliste de considérer des coefficients de diffusion calculés par rapport à une particule d’argile fixe au moins pour les espèces proches de la surface, pour ne pas induire d’effet d’entraînement. Pour une même taille de confinement, une simulation qui satisfait le mieux toutes ces conditions est une simulation dans laquelle on considère une particule d’argile composée de plusieurs feuillets libres de diffuser. Cependant,

lorsque l'on change la taille de confinement, il semblerait qu'on ne puisse retrouver exactement les mêmes coefficients de diffusion dans les couches d'eau proches de la particule d'argile. Malgré tout, les tendances dans les variations des coefficients de diffusion avec la distance à la surface restent similaires dans tous les cas.

### 3 Diffusion des espèces dans un mésopore : influence de la prise en compte de la polarisabilité

#### 3.1 Systèmes et traitement des données

Dans cette étude sur la mobilité des espèces confinées dans un mésopore, les champs de force et les boîtes de simulation ainsi que les paramètres de simulation sont identiques à ceux présentés dans la section 1.1 du chapitre 3.

Les particules d'argile considérées ne sont ainsi constituées que d'un seul feuillet de montmorillonite qui est libre de diffuser. Ceci n'est pas optimal pour sonder de façon précise la mobilité des espèces proches de la surface minérale d'après la section précédente (section 2.3). Cependant, la taille de confinement du pore considéré dans cette étude est d'environ 48 Å, proche du système « Pore 60 Å - 1 feuillet » de l'étude précédente qui montrait une taille de confinement d'environ 52 Å. Or, on a vu pour cette taille de pore, que le coefficient de diffusion dans les premières couches d'eau à l'interface avec l'argile ne variaient pas de manière significative avec les conditions de simulation (particule d'argile fixé ou libre...). Par ailleurs, on se propose ici de comparer les résultats de diffusion donnés par différents champs de force. Ce qui nous intéresse principalement sont les tendances dans l'évolution de la mobilité des espèces en fonction de la distance à la surface minérale selon le champ de force utilisé, en gardant un coefficient au centre du pore proche de celui du *bulk*. Simuler, sans fixer d'atome, le comportement d'une particule d'argile composée d'un unique feuillet d'argile devrait ainsi remplir toutes les conditions souhaitées.

Les coefficients de diffusion ont été calculés sur l'ensemble des phases de production des différentes simulations, *i.e.* 300 ns et 200 ns pour les simulations non polarisables avec et sans sel ajouté respectivement, 80 ns et 20 ns pour les simulations polarisables avec sel et sans sel respectivement. Les erreurs sur les coefficients de diffusion ont été calculées à partir de la formule d'erreur type :

$$\sigma = \frac{2S_{n-1}}{\sqrt{n}} \quad (4.14)$$

avec  $n$  le nombre de valeurs pour la variable  $X$  participant à la moyenne  $\bar{X}$  et  $S_{n-1}$  l'estimateur à l'écart type défini comme :

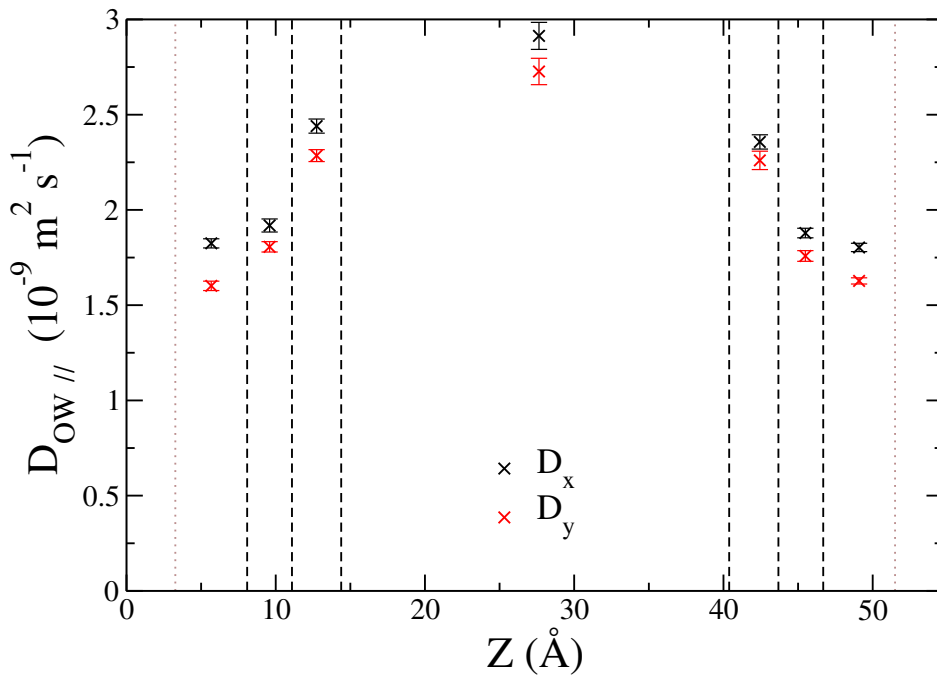
$$S_{n-1} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (X_i - \bar{X})^2} \quad (4.15)$$

L'estimateur à l'écart type  $S_{n-1}$  est généralement préféré à l'estimateur  $S_n$  car la moyenne de la variable  $\bar{X}$  est obtenue à l'aide du jeu de variables  $X_i$ , le nombre de degrés de liberté dans le jeu  $(X_1 - \bar{X}, \dots, X_n - \bar{X})$  est ainsi  $n - 1$ .

Pour pouvoir calculer une erreur type à la moyenne, nous avons calculé les coefficients de diffusion sur des portions de trajectoire. Ces portions sont de 20 ns pour les trajectoires non polarisables avec et sans sel ajouté, et de 10 ns et 5 ns pour les trajectoires polarisables avec et sans sel ajouté respectivement. Tout comme pour l'étude présentée ci-dessus section 2.1, les coefficients de diffusion par couche ont été obtenus grâce à la méthodologie décrite par Liu et al.<sup>[191]</sup> et Marry et al.<sup>[40]</sup> et rappelée section 1.2.

### 3.2 Correction des effets hydrodynamiques

(Fig. 4.11 et Tab. 4.13)



**FIGURE 4.11** – Coefficients de diffusion parallèles « bruts » dans les directions  $x$  et  $y$  calculés à partir de la simulation utilisant le champs de force ClayFF pour l'argile et SPC/E pour l'eau dans les différentes couches observées sur les distributions perpendiculaires à la surface (Fig 3.4). Le centre de masse des atomes d'oxygène de surface et les délimitations des couches d'eau qui ont servi lors du calcul des coefficients de diffusion ont été représentés sur les deux graphes à l'aide de traits verticaux discontinus marron et noirs respectivement.

Comme décrit section 1.3, les conditions aux limites périodiques génèrent des effets hydrodynamiques qui modifient les coefficients de diffusion calculés à partir des trajectoires obtenues par dynamique moléculaire. Cependant, la formule développée par Simonnin et al.<sup>[184]</sup> Eq. 4.9 ne permet de corriger ces effets que dans des pores dans lesquels les feuillets possèdent des côtés de même longueur  $L$ . Or, dans cette étude, la particule d'argile considérée possède une forte anisotropie car sa taille suivant la direction  $y$  est presque le double de celle suivant la direction  $x$ . Cette forte anisotropie a une influence sur les coefficients de diffusion calculés dans la direction  $x$  ou  $y$  comme le montre la figure 4.11 représentant les coefficients de diffusion par

couche dans les directions  $x$  et  $y$  des molécules d'eau modélisées par SPC/E et en présence d'un feuillet d'argile modélisé par ClayFF. En effet, on peut voir que les coefficients de diffusion sont systématiquement inférieurs dans la direction  $y$ , en moyenne de  $0,2 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ .

Pour estimer l'influence de la taille du feuillet  $L$  dans la correction présentée Eq. 4.9, nous avons calculé les  $\Delta D_{//}$  pour trois tailles différentes de feuillet, la taille du feuillet suivant  $x$  :  $L_x = 20,72 \text{ \AA}$ , la taille du feuillet suivant  $y$  :  $L_y = 35,88 \text{ \AA}$  et la moyenne arithmétique des deux :  $(L_x + L_y) / 2 = 28,30 \text{ \AA}$ . Les valeurs des corrections pour les trois modèles d'eau utilisés durant cette étude et pour les trois tailles de feuillet sont présentées Tab. 4.13. On peut tout d'abord remarquer qu'en prenant la taille du feuillet suivant  $y$ , la correction à apporter au coefficient de diffusion est plus grande que si on considère la taille suivant  $x$ . Ceci semble aller dans le sens de coefficients de diffusion plus petits dans la direction  $y$  que dans la direction  $x$  (Fig. 4.11) étant donné que la correction doit être soustraite aux coefficients extraits directement à partir des simulations.

Par ailleurs, les coefficients de diffusion parallèles, *i.e.* moyennés en  $x$  et  $y$ , non corrigés, obtenus dans cette étude à partir de la simulation utilisant le champ de force ClayFF associé au modèle d'eau SPC/E, sont assez proches de ceux obtenus à partir du système « Pore 60  $\text{\AA}$  - 1 feuillet » de l'étude précédente, modélisé avec le même champ de force et possédant un feuillet carré. Les valeurs des coefficients de diffusion après corrections des effets hydrodynamiques pour des systèmes similaires doivent être identiques. Par conséquent, si les valeurs des coefficients de diffusion avant correction sont proches pour les deux systèmes, la correction des effets hydrodynamiques doit l'être également. Or, la correction est de  $-1,77 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  en prenant la moyenne arithmétique des longueurs  $x$  et  $y$  du feuillet rectangulaire,  $(L_x + L_y) / 2$ , ce qui est très proche de celle du système « Pore 60  $\text{\AA}$  - 1 feuillet » à base carré de l'étude précédente qui est de  $-1,73 \times 10^{-10} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ . Ainsi, la moyenne arithmétique des longueurs des deux côtés d'un feuillet qui n'est pas carré semble donner une bonne estimation de la correction des effets hydrodynamiques à appliquer.

**TABLE 4.13** – Corrections de taille de boîte (Eq. 4.9) en fonction de la valeur de la viscosité données par les différents modèles d'eau et en fonction de la la taille du feuillet considéré durant le calcul de correction.

$\Delta D_{//}$ ( $\text{m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$L_x = 20,72 \text{ \AA}$	$L_y = 35,88 \text{ \AA}$	$(L_x + L_y) / 2 = 28,30 \text{ \AA}$
SPC/E ( $\eta = 0,68 \text{ cP}$ ) <sup>[71]</sup>	$-1,04 \times 10^{-10}$	$-1,86 \times 10^{-10}$	$-1,77 \times 10^{-10}$
SPC flexible ( $\eta = 0,49 \text{ cP}$ ) <sup>[195]</sup>	$-1,44 \times 10^{-10}$	$-2,58 \times 10^{-10}$	$-2,46 \times 10^{-10}$
Dang Chang ( $\eta = 0,74 \text{ cP}$ ) <sup>[71]</sup>	$-0,96 \times 10^{-10}$	$-1,71 \times 10^{-10}$	$-1,63 \times 10^{-10}$

Dans cette étude, il a été choisi de ne pas appliquer de correction hydrodynamique aux coefficients de diffusion puisque les systèmes considérés ont tous les mêmes caractéristiques géométriques. Notre objectif est en priorité de comparer les prédictions des différents champs de force dans les mêmes conditions. Il faut donc garder en tête que les valeurs des coefficients de diffusion présentées dans cette section devraient être corrigées d'un facteur qui, vraisemblablement, devrait être proche de celui du tableau 4.13 en prenant comme taille de boîte parallèle au feuillet dans l'équation 4.9 la moyenne arithmétique des tailles suivant  $x$



et  $y$ . Autrement dit, les valeurs des coefficients de diffusion présentées dans ce qui suit sont probablement légèrement sous-estimées, en particulier au centre de la boîte.

### 3.3 Résultats

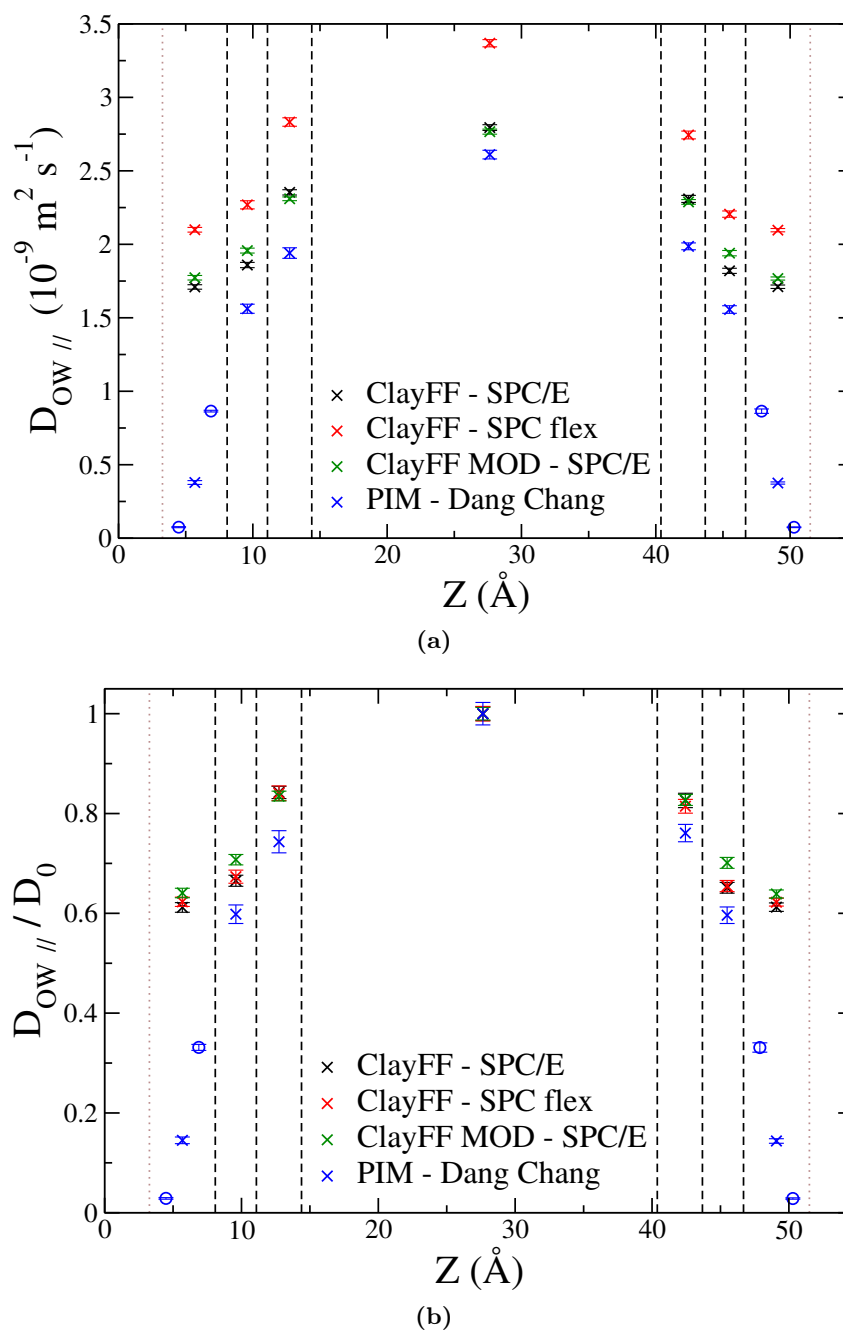
#### 3.3.1 Diffusion de l'eau

(Fig. 4.12, Tab. 4.14, Tab. 4.15 et Fig. 4.13)

Les coefficients de diffusion parallèles de l'eau,  $D_{OW //}$ , ont été calculés dans les trois couches d'eau à l'interface avec le feuillet d'argile ainsi qu'au centre du pore. Les couches d'eau sont représentées par les trois pics à proximité de la surface sur les profils de densité des atomes d'oxygène de l'eau (Fig. 3.4). Tous les coefficients de diffusion parallèle de l'eau sont présentés Fig. 4.12, Tab. 4.14 et Tab. 4.15. On peut tout d'abord noter que l'ajout de  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl n'a aucune influence sur la mobilité de l'eau (Tab. 4.14 et Tab. 4.15). Les différences les plus notables entre résultats avec ou sans sel se retrouvent dans les coefficients de diffusion obtenus avec le champ de force PIM. Toutefois, ces différences sont à attribuer à la baisse de statistique (diminution par quatre du temps de simulation dans le cas sans sel), en démontre l'augmentation de l'erreur sur les coefficients de diffusion obtenus à partir du système sans sel modélisé avec le champ de force polarisable. Par conséquent, seuls les coefficients de diffusion obtenus à partir des systèmes avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl ajouté sont représentés Fig. 4.12.

Les valeurs des coefficients de diffusion de l'eau que nous avons obtenues au centre du pore, région considérée « *bulk-like* », varient en fonction du modèle d'eau utilisé comme attendu d'après la littérature<sup>[69–72]</sup>. On obtient ainsi un coefficient de  $2,61 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour la simulation associant le champ de force PIM pour l'argile et le modèle Dang Chang pour l'eau<sup>[14,72,76–78]</sup>,  $2,79 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour le modèle d'eau SPC/E<sup>[150]</sup> indépendamment du champ de force ClayFF<sup>[126]</sup> ou ClayFF MOD<sup>[127]</sup> utilisé pour décrire l'argile et  $3,37 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour la simulation utilisant le modèle d'eau SPC flexible<sup>[69]</sup> associé au champ de force ClayFF. Ces valeurs sont toutes supérieures au coefficient de diffusion de l'eau *bulk* de  $2,3 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  obtenu expérimentalement<sup>[196]</sup>. La valeur,  $3,37 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , que nous avons obtenue au centre du pore avec le modèle SPC flexible de Teleman et al. est plus petite que celle obtenue dans l'étude originelle ( $6,61 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )<sup>[69]</sup>. La valeur que nous avons obtenu est cependant très proche de celle obtenue dans l'étude Greathouse and al.<sup>[134]</sup> de  $3,28 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour un système d'eau *bulk* possédant une faible concentration de NaCl similaire à la concentration que nous avons dans notre système. Un calcul parallèle du coefficient de diffusion de l'eau *bulk* modélisée à l'aide du champ de force SPC flexible, *i.e.* à partir d'une boîte de simulation uniquement composée de molécules d'eau, a donné un coefficient de diffusion de  $3,33 \times 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ , ce qui est cohérent avec la valeur que l'on a trouvée au centre du pore.

On peut voir sur la Fig. 4.12a que les valeurs des coefficients de diffusion de l'eau obtenus avec le modèle d'eau SPC/E sont très proches, indépendamment du champ de force ClayFF ou ClayFF MOD choisi pour modéliser l'argile. Il y a tout de même une légère augmentation de ces derniers dans les deux premières couches d'eau lorsque le champ de fore ClayFF MOD

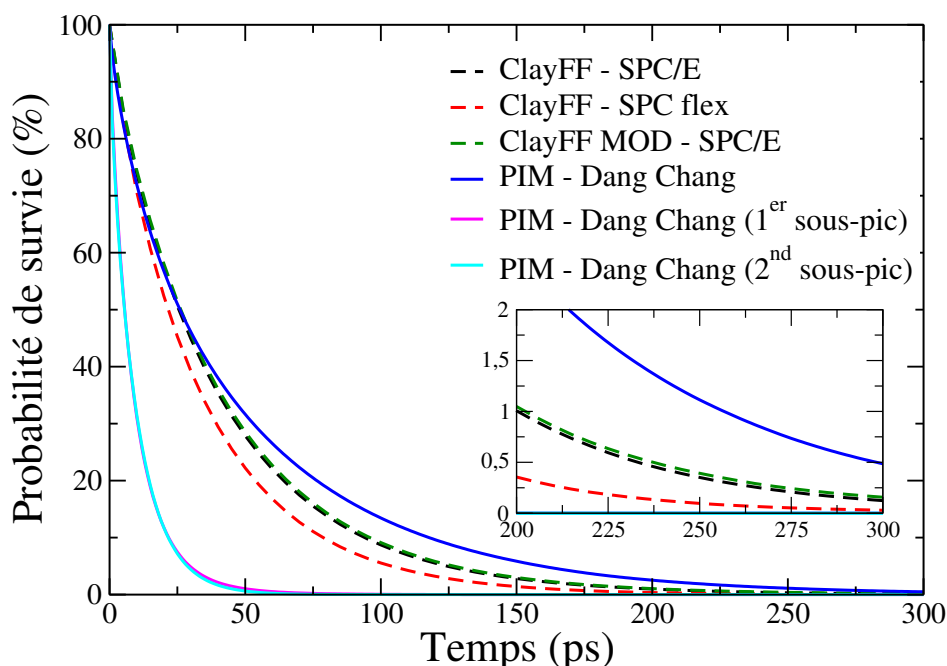


**FIGURE 4.12** – Coefficients de diffusion parallèle de l'eau,  $D_{OW //}$ , en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl (a) obtenus à partir des simulations et sans appliquer de correction, (b) normalisés par la valeur  $D_0$  prise au centre du pore. Les coefficients de diffusion des molécules d'eau dans les deux sous-pics observés dans la première couche d'eau polarisable ont été représentés à l'aide de ronds. Les croix sont quant à elles les valeurs des coefficients de diffusion dans l'ensemble de la couche. Les lignes verticales marrons pointillées à  $z = 3,27$  Å et  $z = 51,5$  Å correspondent à la position moyenne des atomes d'oxygène de surface du feuillet d'argile. Les lignes verticales noires discontinues délimitent les différentes couches dans lesquelles les coefficients de diffusion ont été calculés. Les valeurs exactes des coordonnées  $z$  des couches sont données Tab. 4.14.

a été utilisé. Ceci peut s'expliquer simplement par le fait que l'eau est un peu plus éloignée de la surface qu'avec le champ de force ClayFF, rendant les molécules d'eau proches de la surface plus « libres ». Les valeurs des coefficients de diffusion étant dépendantes du champ de force utilisé, il est commun de prendre la valeur *bulk* de l'espèce étudiée comme référence et de normaliser tous les coefficients de diffusion par celle-ci, afin de mieux voir la perturbation apportée par l'environnement. C'est particulièrement utile pour comparer les tendances entre les différents champs de force considérés dans l'évolution des coefficients de diffusion en fonction de la distance à la surface. Nous avons ainsi divisé les coefficients de diffusion parallèle dans chaque couche par la valeur obtenue au centre du pore, assimilée au *bulk*. Les valeurs obtenues sont présentées Fig. 4.12b et rassemblées Tab. 4.14 et Tab. 4.15. On peut voir sur la figure 4.12b que l'évolution de la mobilité de l'eau en fonction de la distance au feuillet d'argile donnée par les champs de force non polarisables sont toutes similaires, excepté la légère augmentation des coefficients de diffusion dans les deux premières couches avec le champ de force ClayFF MOD comme expliqué précédemment. Les coefficients de diffusion de l'eau obtenus à partir des simulations non polarisables croissent de façon monotone de la surface jusqu'au centre du pore. Des études antérieures avaient trouvé une valeur de coefficient de diffusion parallèle inférieure dans la deuxième couche par rapport à la première<sup>[40,197]</sup>. Dans ces études, tous les atomes du feuillet de montmorillonite ou seulement une partie d'entre eux avaient été fixés, ce qui d'après l'étude présentée section 2.1, peut avoir des conséquences assez importantes sur les valeurs des coefficients de diffusion dans les premières couches d'eau. Dans une autre étude, simulant un mésopore de montmorillonite à l'aide des champs de force ClayFF pour l'argile, SPC flexible pour l'eau et Smith et Dang pour les ions<sup>[134]</sup>, l'augmentation des coefficients de diffusion de l'eau entre la première couche et la deuxième couche et entre la deuxième couche et la troisième couche a été trouvée équivalente. L'augmentation était ainsi linéaire alors que dans notre étude l'augmentation du coefficient de diffusion entre la première et la deuxième couche est inférieure à celle entre la deuxième et la troisième couche. La différence de résultats entre leur étude et celle-ci pourrait venir de la charge des feuillets considérée. En effet, la charge du feuillet de montmorillonite considérée dans l'étude de Greathouse et al. était de -1 par maille unitaire tandis que nous avons considéré un feuillet d'argile à -0,75 charge par maille unitaire. L'augmentation de la charge de surface induit une augmentation du champ électrostatique à l'interface menant à son tour une diminution de la mobilité de l'eau et des ions<sup>[198]</sup>.

La prise en compte de la polarisabilité, quant à elle, montre des différences notables. Premièrement, pour toutes les couches considérées, les coefficients de diffusion de l'eau obtenus à partir des simulations polarisables sont inférieurs à ceux obtenus à partir des simulations non polarisables (Fig. 4.12a, Tab. 4.14 et Tab. 4.15). Ceci est cohérent avec le fait que le coefficient de diffusion obtenu au centre du pore avec PIM est plus petit que ceux obtenus avec les champs de force non polarisables. Deuxièmement, la diminution dans les valeurs relatives des coefficients de diffusion quand on se rapproche de la surface est nettement supérieure avec le champ de force polarisable, ce qui se voit très bien Fig. 4.12b. En particulier, les molécules d'eau dans le premier sous-pic (ronds sur la figure 4.12), localisées au-dessus du centre des cavités de surface de l'argile (Fig. 3.5c), sont très peu mobiles, beaucoup moins que celles présentes dans le second sous-pic. Le coefficient de diffusion calculé à partir du *M.S.D.* des molécules d'eau dans l'ensemble de la première couche est à peu près la moyenne des

coefficients de diffusion calculés dans les deux sous-pics.



**FIGURE 4.13** – Probabilités de survie des molécules d’eau dans la première couche d’eau en fonction du temps. Les probabilités de survie dans les deux sous-pics observés sur la distribution des atomes d’oxygène de l’eau polarisable (Fig. 3.4) sont aussi représentées. Les probabilités de survie des molécules d’eau modélisées avec le champ de force polarisable sont représentées en trait plein tandis que celles des molécules d’eau modélisées à partir des champs de force non polarisables sont représentées en trait discontinu. L’encart représente un agrandissement des différentes probabilités entre 200 ps et 300 ps.

Afin de mieux comprendre ce qui se passe dans la première couche, on peut calculer les probabilités de survie des molécules d’eau dans la première couche ainsi que celle dans les deux sous-pics (Fig. 4.13). Ces probabilités de survie correspondent à la probabilité d’une molécule présente dans une couche au temps 0 d’être toujours présente dans la couche au temps  $t$  sans avoir quitté la couche entre temps (voir section 1.2). Les molécules d’eau dans le premier sous-pic ont certes un coefficient de diffusion parallèle presque nul mais leur probabilité de survie (représentée en magenta sur la figure 4.13) décroît rapidement, ce qui signifie que les molécules ne restent pas « collées » à la surface et quittent rapidement le premier sous-pic pour rejoindre le second. La probabilité de survie dans le second sous-pic est similaire à celle dans le premier sous-pic. En revanche, la probabilité de survie dans l’ensemble de la première couche d’eau décroît beaucoup moins vite ce qui laisse supposer qu’il y a un échange rapide entre les molécules présentes dans les deux sous-pics. Pour quantifier les différences dans les décroissances initiales observées sur les courbes de probabilités de survie dans les deux sous-pics et dans la couche entière, on pourrait décrire la pente initiale par des mono-exponentielles et ainsi calculer des temps de résidence des molécules d’eau dans la couche aux temps courts.

Finalement, on peut remarquer que la décroissance des probabilités de survie des molécules d’eau dans la première couche est similaire aux temps courts pour tous les champs de force. Ceci signifie que les premières molécules d’eau qui quittent la couche restent dans cette couche

à peu près le même temps quel que soit le champ de force utilisé. En revanche, la queue de la probabilité de survie des molécules d'eau polarisables décroît beaucoup moins vite que les autres : les molécules d'eau qui ne quittent pas rapidement la première couche restent ainsi plus longtemps dans cette dernière avec le champ de force polarisable qu'avec les champs de forces non polarisables.

### 3.3.2 Diffusion des ions

(Fig. 4.14, Tab. 4.16, Tab. 4.17, Fig. 4.15 et Tab. 4.18)

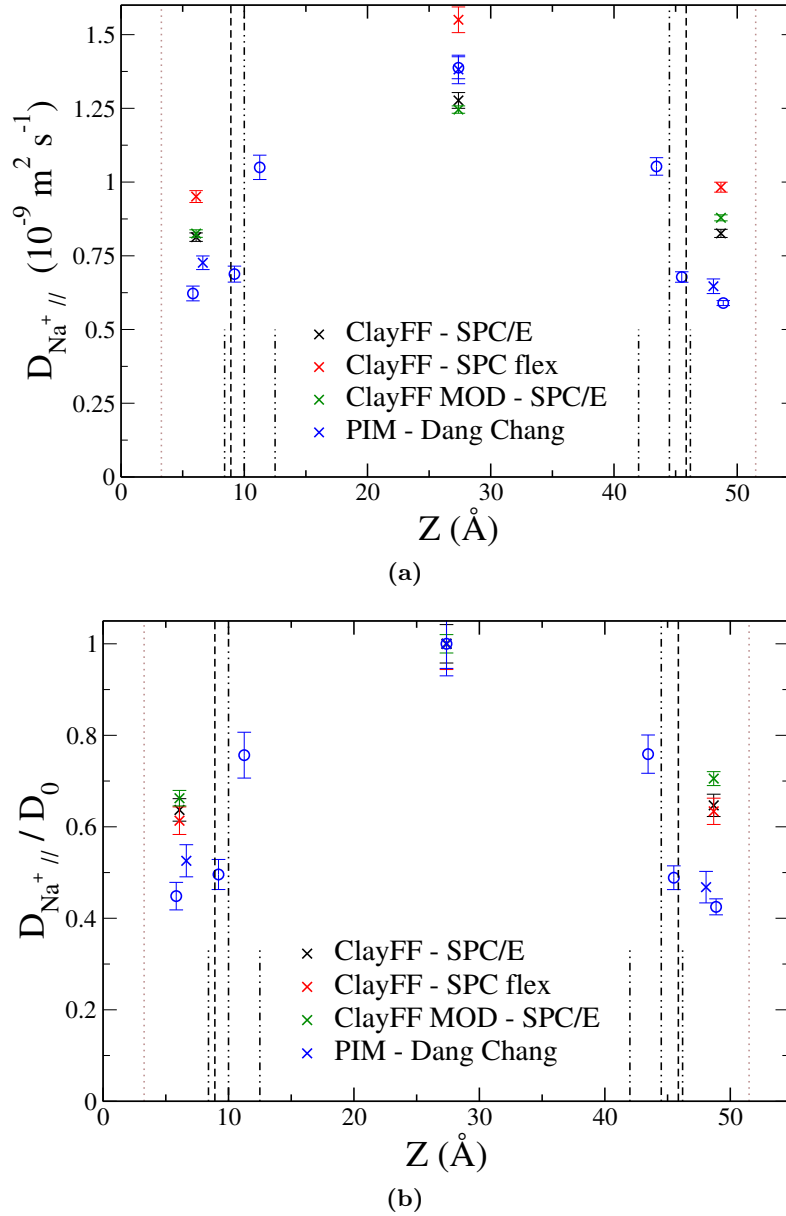
Les coefficients de diffusion parallèles des cations  $\text{Na}^+$ ,  $D_{\text{Na}^+ //}$  sont représentés Fig. 4.14 et rassemblés Tab. 4.16 et Tab. 4.17. Nous avons calculé les coefficients de diffusion au centre du pore et dans le premier pic d'ions sodium pour les systèmes modélisés avec les champs de force non polarisables et au centre et jusque dans les trois premiers pics pour les systèmes modélisés avec le champ de force polarisable. Comme pour les coefficients de diffusion des molécules d'eau, l'ajout de sel n'a pas d'influence sur les coefficients de diffusion des ions  $\text{Na}^+$  (Tab. 4.16 et Tab. 4.17).

Lorsque l'on regarde les coefficients de diffusion des ions sodium polarisables calculés dans les deux premiers pics observés sur la distribution (Fig. 3.11) indépendamment (Fig. 4.14), on s'aperçoit qu'ils sont très proches et qu'ils sont ainsi également très proches de celui calculé dans l'ensemble de ces deux pics. Par conséquent, on peut en déduire que les ions sodium dans les deux pics les plus proches de la surface possèdent la même mobilité. Par ailleurs, on peut remarquer que le coefficient de diffusion des cations  $\text{Na}^+$  au centre du pore est identique que l'on considère les cations dans le troisième pic ou non. On peut donc en déduire que la population d'ions sodium dans le troisième pic est très faible comparé à celle au centre du pore. On définira ainsi une seule mobilité des cations  $\text{Na}^+$  au centre du pore qui commencera juste après le deuxième pic.

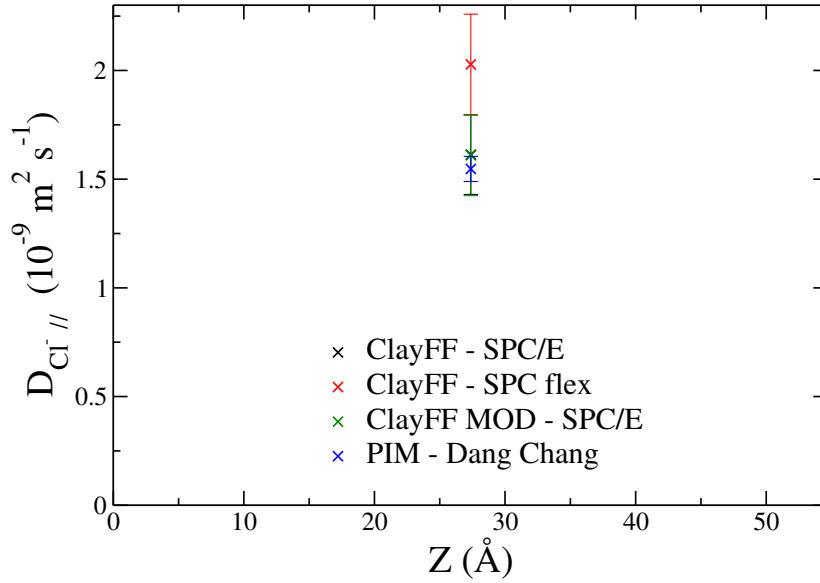
On peut voir sur la figure 4.14b que les variations de la diffusion parallèle des cations sodium est semblable pour les champs de force non polarisables. Comme pour l'eau proche de la surface, les coefficients de diffusion des cations  $\text{Na}^+$  modélisés avec ClayFF MOD - SPC/E sont légèrement supérieurs à ceux obtenus avec les autres champs de force non polarisables. L'explication est la même que pour l'eau, la plus forte répulsion entre l'argile et le fluide dans le cas de ClayFF MOD rend les espèces dans le fluide proches de la surface plus « libres ».

L'effet de la polarisabilité sur la mobilité des cations  $\text{Na}^+$  ne suit pas les mêmes tendances que pour l'eau. En effet, le coefficient de diffusion des ions sodium polarisables au centre du pore est cette fois-ci supérieur à ceux modélisés avec le modèle d'eau SPC/E. Cependant, bien que l'on considère des cations qui sont en moyenne plus éloignés de la surface dans le cas polarisable (cations dans les deux premiers pics) le coefficient de diffusion dans les pics structurés à l'interface obtenu à partir des simulations polarisables reste plus faible que ceux obtenus avec les champs de force non polarisables. Par conséquent, il semblerait que l'augmentation de la structuration des cations sodium près de la surface décrite section 2.2 soit corrélée avec la baisse de la mobilité des espèces proches de la surface.

La mobilité des anions  $\text{Cl}^-$  en fonction du champ de force utilisé, quant à elle, suit les mêmes tendances que celle de l'eau au centre du pore. En effet, le coefficient de diffusion le plus



**FIGURE 4.14** – Coefficients de diffusion parallèle des cations Na<sup>+</sup>,  $D_{\text{Na}^+ //}$ , en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec 0,1 mol L<sup>-1</sup> de NaCl (a) obtenus à partir des simulations et sans appliquer de correction, (b) normalisés par la valeur  $D_0$  prise au centre du pore. Les ronds sur les distributions des ions Na<sup>+</sup> polarisables correspondent aux coefficients de diffusion calculés dans chaque pic observé sur la distribution Fig. 3.11. Les croix bleues proches des surfaces correspondent aux coefficients de diffusion calculés dans les deux premiers pics observés sur les distributions des ions Na<sup>+</sup> polarisables. Les lignes verticales marrons pointillées à  $z = 3,27 \text{ \AA}$  et  $z = 51,5 \text{ \AA}$  correspondent à la position moyenne des atomes d'oxygène de surface du feuillet d'argile. Les lignes verticales noires discontinues délimitent les différentes couches dans lesquelles les coefficients de diffusion ont été calculés pour les champs de force non polarisables. Les lignes verticales « discontinues-point-point » délimitent les différentes couches dans lesquelles les coefficients de diffusion ont été calculés pour le champs de force polarisable. Les valeurs exactes des coordonnées  $z$  des couches sont données Tab. 4.16.



**FIGURE 4.15** – Coefficients de diffusion parallèle des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $D_{\text{Cl}^- //}$ , en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ . Les coefficients de diffusion des ions  $\text{Cl}^-$  ont été calculés sur l’ensemble du pore.

haut est obtenu avec le modèle d’eau SPC flexible suivi de ceux obtenus avec le modèle d’eau SPC/E indépendamment du champ de force ClayFF ou ClayFF MOD choisi pour modéliser l’argile et enfin suivi de celui obtenu avec le champ de force polarisable. Tous les coefficients de diffusion des anions chlorure sont présentés Fig. 4.15 et Tab. 4.18.

On a vu dans le chapitre 3 que les propriétés de structure des espèces au centre du pore dépendaient uniquement des interactions au sein du fluide et en particulier de celles avec l’eau qui changeait radicalement les propriétés lorsque ce dernier était polarisable. On avait également émis l’hypothèse que la forte structuration des ions en couche à l’interface dans les simulations polarisables était probablement plus la conséquence de l’ajout de la polarisabilité dans le fluide que sur les atomes d’argile. Une simulation utilisant ClayFF afin de modéliser l’argile associé à un fluide polarisable pourrait également servir à sonder les interactions responsables des propriétés de diffusion des espèces proches du feuillet d’argile. Ceci pourrait en particulier permettre de comprendre si la forte diminution du coefficient de diffusion des ions sodium polarisables lorsque l’on s’approche de la surface d’argile est due à une plus forte interaction entre les cations et un feuillet polarisable ou simplement due à la plus forte structuration des ions à une interface chargée, induite par un fluide polarisable.

**TABLE 4.14** –  $D_{//}$  et  $D_{//} / D_0$  de l'eau en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore, assimilé à du *bulk*. La valeur de  $D_0$  a été prise égale à celle obtenue au centre du pore. Dans le cas du champ de force polarisable, PIM - Dang Chang, sont donnés les coefficients de diffusion parallèle calculés dans l'ensemble de la première couche d'eau ainsi que ceux calculés dans les deux sous-pics.

OW	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	centre
ClayFF - SPC/E	(3,27 - 8,08 Å)	(8,08 - 11,08 Å)	(11,08 - 14,38 Å)	(14,38 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$1,71 \pm 0,014$	$1,84 \pm 0,018$	$2,33 \pm 0,021$	$2,79 \pm 0,019$
$D_{//} / D_0$	$0,61 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$
ClayFF - SPC flex	(3,27 - 8,08 Å)	(8,08 - 11,08 Å)	(11,08 - 14,38 Å)	(14,38 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$2,10 \pm 0,014$	$2,24 \pm 0,025$	$2,79 \pm 0,028$	$3,37 \pm 0,025$
$D_{//} / D_0$	$0,62 \pm 0,01$	$0,66 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$
ClayFF MOD - SPC/E	(3,27 - 8,18 Å)	(8,18 - 11,08 Å)	(11,08 - 14,38 Å)	(14,38 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$1,77 \pm 0,013$	$1,95 \pm 0,017$	$2,30 \pm 0,014$	$2,76 \pm 0,017$
$D_{//} / D_0$	$0,64 \pm 0,01$	$0,7 \pm 0,01$	$0,83 \pm 0,01$	$1,00 \pm 0,01$
PIM - Dang Chang	(3,27 - 8,08 Å)	(8,08 - 10,78 Å)	(10,78 - 14,18 Å)	(14,18 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$0,38 \pm 0,010$	$1,56 \pm 0,028$	$1,96 \pm 0,030$	$2,61 \pm 0,030$
	$0,074 \pm 0,003$	$0,86 \pm 0,010$		
$D_{//} / D_0$	$0,14 \pm 0,005$	$0,60 \pm 0,02$	$0,75 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$
	$0,03 \pm 0,001$	$0,33 \pm 0,008$		



**TABLE 4.15** –  $D_{//}$  et  $D_{//} / D_0$  de l'eau en fonction du champ de force utilisé dans les pores sans sel ajouté. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore, assimilé à du *bulk*. La valeur de  $D_0$  a été prise égale à celle obtenue au centre du pore. Dans le cas du champ de force polarisable, PIM - Dang Chang, sont donnés les coefficients de diffusion parallèle calculés dans l'ensemble de la première couche d'eau ainsi que ceux calculés dans les deux sous-pics.

OW	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	centre
ClayFF - SPC/E	(3,27 - 8,08 Å)	(8,08 - 11,08 Å)	(11,08 - 14,38 Å)	(14,38 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1,75 ± 0,013	1,85 ± 0,024	2,37 ± 0,026	2,83 ± 0,010
$D_{//} / D_0$	0,62 ± 0,01	0,65 ± 0,01	0,84 ± 0,01	1,00 ± 0,01
ClayFF - SPC flex	(3,27 - 8,08 Å)	(8,08 - 11,08 Å)	(11,08 - 14,38 Å)	(14,38 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> ,s <sup>-1</sup> )	2,16 ± 0,021	2,27 ± 0,029	2,85 ± 0,037	3,40 ± 0,022
$D_{//} / D_0$	0,63 ± 0,01	0,67 ± 0,01	0,84 ± 0,02	1,00 ± 0,01
ClayFF MOD - SPC/E	(3,27 - 8,18 Å)	(8,18 - 11,08 Å)	(11,08 - 14,38 Å)	(14,38 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	1,81 ± 0,015	1,9 ± 0,019	2,33 ± 0,029	2,84 ± 0,034
$D_{//} / D_0$	0,64 ± 0,01	0,67 ± 0,01	0,82 ± 0,02	1,00 ± 0,02
PIM - Dang Chang	(3,27 - 8,08 Å) (3,27 - 6,16 Å)	(8,08 - 10,78 Å)	(10,78 - 14,18 Å)	(14,18 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9}$ m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> )	0,30 ± 0,080 0,073 ± 0,010	1,52 ± 0,040 0,84 ± 0,050	1,98 ± 0,100	2,64 ± 0,060
$D_{//} / D_0$	0,11 ± 0,033 0,03 ± 0,005	0,58 ± 0,03 0,32 ± 0,027	0,75 ± 0,05	1,00 ± 0,05

**TABLE 4.16** –  $D_{//}$  et  $D_{//} / D_0$  des cations  $\text{Na}^+$  en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de  $\text{NaCl}$ . Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. La valeur de  $D_0$  a été prise égale à celle obtenue au centre du pore, assimilé à du *bulk*. Dans le cas du champ de force polarisable, PIM - Dang Chang, sont donnés les coefficients de diffusion parallèle calculés dans les trois pics indépendamment et au centre du pore ainsi que ceux calculés dans les deux premiers pics ensemble et le troisième pic et le centre du pore ensemble.

$\text{Na}^+$	1 <sup>er</sup> pic	centre	
ClayFF - SPC/E	(3,27 - 8,9 Å)	(8,9 - 27,35 Å)	
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$0,81 \pm 0,014$	$1,28 \pm 0,057$	
$D_{//} / D_0$	$0,64 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,04$	
ClayFF - SPC flex	(3,27 - 8,9 Å)	(8,9 - 27,35 Å)	
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$0,97 \pm 0,018$	$1,55 \pm 0,043$	
$D_{//} / D_0$	$0,62 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,05$	
ClayFF MOD - SPC/E	(3,27 - 9,2 Å)	(9,2 - 27,35 Å)	
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$0,85 \pm 0,011$	$1,25 \pm 0,013$	
$D_{//} / D_0$	$0,68 \pm 0,02$	$1,00 \pm 0,02$	
PIM - Dang Chang	deux premiers pics (3,27 - 10,0 Å)	3 <sup>ème</sup> pic et centre (10,0 - 27,35 Å)	
	(3,27 - 8,4 Å) (8,4 - 10,0 Å)	(10,0 - 12,4 Å)	(12,4 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$0,69 \pm 0,024$	$1,38 \pm 0,048$	
	$0,61 \pm 0,02$ $0,68 \pm 0,03$	$1,05 \pm 0,04$	$1,39 \pm 0,04$
$D_{//} / D_0$	$0,50 \pm 0,04$	$1,00 \pm 0,07$	
	$0,44 \pm 0,03$ $0,49 \pm 0,03$	$0,76 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,05$

## Chapitre 4. Mésopore saturé - Mobilité des espèces

**TABLE 4.17** –  $D_{//}$  et  $D_{//} / D_0$  des cations  $\text{Na}^+$  en fonction du champ de force utilisé dans les pores sans sel ajouté. Les coefficients de diffusion sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. La valeur de  $D_0$  a été prise égale à celle obtenue au centre du pore, assimilé à du *bulk*. Dans le cas du champ de force polarisable, PIM - Dang Chang, sont donnés les coefficients de diffusion parallèle calculés dans les deux premiers pics ensemble et le troisième pic et le centre du pore ensemble.

$\text{Na}^+$	1 <sup>er</sup> pic	centre
ClayFF - SPC/E	(3,27 - 8,9 Å)	(8,9 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$0,82 \pm 0,020$	$1,28 \pm 0,057$
$D_{//} / D_0$	$0,64 \pm 0,04$	$1,00 \pm 0,09$
ClayFF - SPC flex	(3,27 - 8,9 Å)	(8,9 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$1,00 \pm 0,022$	$1,56 \pm 0,050$
$D_{//} / D_0$	$0,64 \pm 0,03$	$1,00 \pm 0,06$
ClayFF MOD - SPC/E	(3,27 - 9,2 Å)	(9,2 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$0,88 \pm 0,019$	$1,29 \pm 0,062$
$D_{//} / D_0$	$0,68 \pm 0,05$	$1,00 \pm 0,09$
PIM - Dang Chang	deux premiers pics (3,27 - 10,0 Å)	3 <sup>ème</sup> pic et centre (10,0 - 27,35 Å)
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$0,64 \pm 0,017$	$1,30 \pm 0,042$
$D_{//} / D_0$	$0,50 \pm 0,10$	$1,00 \pm 0,09$

**TABLE 4.18** –  $D_{//}$  des anions  $\text{Cl}^-$  en fonction du champ de force utilisé dans les pores avec  $0,1 \text{ mol L}^{-1}$  de NaCl. Tous les coefficients de diffusion des anions  $\text{Cl}^-$  ont été calculés sur l'ensemble du pore.

$\text{Cl}^-$ (pore entier)	ClayFF-SPC/E	ClayFF-SPC flex	ClayFF MOD-SPC/E	PIM-DC
$D_{//}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	$1,61 \pm 0,018$	$2,03 \pm 0,023$	$1,61 \pm 0,019$	$1,55 \pm 0,058$

### CE QU'IL FAUT RETENIR

Dans ce chapitre, nous avons étudié la mobilité de l'eau et des solutés dans la direction parallèle à la surface d'argile dans un mésopore saturé.

Plusieurs paramètres de la simulation ont été considérés. Le fait de fixer le feuillet d'argile à l'aide de la commande *fix setforce* disponible dans LAMMPS conduit à un déplacement d'ensemble de la boîte de simulation. Ceci aboutit à des coefficients de diffusion surestimés au centre du pore. Calculer le coefficient de diffusion du modèle d'eau *bulk* en prenant comme référence le centre de masse de la boîte de simulation permet de retrouver le résultat attendu au centre du pore. Les paramètres influençant la mobilité des espèces dans les couches proches de la surface semblent plus nombreux et ainsi l'étude plus complexe. Le calcul des coefficients de diffusion dans les couches proches de la surface en référence à une particule d'argile immobile permet de se rapprocher de la réalité expérimentale mais surestime fortement les coefficients de diffusion dans les couches au centre du pore. Pour une même taille de pore, il semblerait qu'alourdir la particule d'argile en augmentant le nombre de feuillets pour la décrire et en laissant tous les atomes libres soit le meilleur compromis pour obtenir des coefficients de diffusion « corrects » quelle que soit la distance à la surface. Cependant, les coefficients de diffusion proches de la surface semblent également dépendre de la taille de confinement. Par conséquent, les valeurs exactes des coefficients de diffusion des espèces proches de surfaces argileuses devraient toujours être considérées avec précaution. Raisonner principalement sur les tendances dans l'évolution de la mobilité des espèces en fonction de la distance à la surface peut ainsi paraître plus prudent.

Nous avons ensuite comparé les mobilités des espèces en solution aqueuse confinées dans un mésopore de montmorillonite d'environ 50 Å simulées avec différents champs de force, polarisables et non polarisables. Tout comme pour la structure des espèces (chapitre 3), les plus grandes différences sur la diffusion des espèces sont observées lorsque l'on ajoute la polarisabilité. On remarque en particulier une diffusion beaucoup plus faible pour les espèces polarisables proches de la surface en accord avec l'augmentation de la forte structuration de ces mêmes espèces à l'interface avec l'argile. Conclure sur la supériorité d'un champ de force par rapport à un autre est encore plus difficile que pour la structure car il est impossible de sonder expérimentalement les coefficients de diffusion par couche que nous avons calculés à partir des simulations. Expérimentalement, à l'aide de diffusion de neutrons par exemple, on peut seulement avoir accès à mobilité de l'eau dans l'ensemble du pore. Dans des interfoliaires peu hydratés de montmorillonite, le champ de force PIM associé au modèle d'eau polarisable Dang Chang s'est révélé donner des coefficients de diffusion plus proches de l'expérience que les champs de force non polarisables<sup>[78]</sup> ce qui encourage à continuer de développer ce champ de force pour d'autres argiles.

# Mésopores insaturés

## Sommaire

1	Effet de l'insaturation en air : mésopore de 120 Å . . . . .	127
1.1	Systèmes et détails de simulation . . . . .	127
1.2	Structure de l'eau dans les pores insaturés . . . . .	129
1.3	Structure des ions dans les pores insaturés . . . . .	134
1.4	Mobilité des espèces dans les pores insaturés . . . . .	138
2	Modélisation de pores argileux insaturés : influence de la polarisabilité . . . . .	143
2.1	Systèmes et détails de simulation . . . . .	144
2.2	Paramétrisation des interactions entre l'argile et les ions chlorure . . . . .	145
2.2.1	Théorie de la fonctionnelle de la densité . . . . .	146
2.2.2	Processus de paramétrisation du champ de force PIM et paramètres obtenus pour décrire les interactions entre l'argile et les ions chlorure . . . . .	148
2.3	Résultats . . . . .	152
2.3.1	Effet de la polarisation sur la structure de l'eau dans les pores insaturés . . . . .	152
2.3.2	Effet de la polarisation sur la structure des ions dans les pores insaturés . . . . .	155
2.3.3	Effet de la polarisation sur la mobilité des espèces dans les pores insaturés . . . . .	161
	Bilan du chapitre 5 . . . . .	166

DANS UN CONTEXTE d'exploitation de zones de stockage des déchets radioactifs de haute activité en milieu argileux, comme celui du projet Cigéo<sup>[7]</sup> de l'Andra<sup>[6]</sup>, il a été montré que du gaz peut s'introduire dans les pores du milieu naturel créant localement des conditions transitoires partiellement saturées, soit un système diphasique liquide/gaz au sein des pores argileux. Ainsi, après forage, de l'air peut pénétrer dans les pores aux alentours des galeries à cause de la perturbation apportée par la ventilation. Bien qu'un ensemble de données expérimentales sur le transfert macroscopique de gaz (en particulier H<sub>2</sub><sup>[80]</sup>) et de solutés en milieu non saturé a déjà été acquis dans le cadre du programme de R&D de l'Andra<sup>[81-83,199,200]</sup>, la compréhension des mécanismes de transfert par diffusion des espèces en solution et de l'eau dans ces conditions doit encore être affinée. Il est donc essentiel de quantifier l'impact de cette insaturation sur la distribution des ions (double couche) ainsi que sur le transport des espèces mobiles.

Bien qu'un grand nombre d'études, expérimentales et computationnelles, se sont intéressées aux nombreuses propriétés des matériaux argileux, peu d'entre elles ont considéré des conditions insaturées<sup>[81-83,199-205]</sup>, en particulier par simulation de dynamique moléculaire<sup>[172]</sup>. Pourtant, au vu de la taille nanométrique des pores au sein des systèmes argileux, la

dynamique moléculaire peut être très utile afin d'étudier l'effet de surfaces chargées sur la répartition et la mobilité des fluides et solutés en milieu confiné à l'échelle atomique, le transfert de l'eau et des solutés confinés étant fortement influencé par les interactions électrostatiques avec la surface. Nous avons ainsi choisi de mener une étude de dynamique moléculaire afin de valider ou de proposer des lois de comportement macroscopiques sur la base d'une compréhension mécanistique à l'échelle des surfaces des minéraux argileux. Ces lois pourraient être ensuite intégrées dans des codes à plus grande échelle (micro-continu ou continu) de type transport réactif, seuls aptes à réaliser les calculs prédictifs aux grandes échelles d'espace et de temps tels que ceux qui sont réalisés au BRGM<sup>[36]</sup>.

Nous avons d'abord étudié, en fonction de l'insaturation (proportion air/fluide), l'organisation et la mobilité des espèces dans le fluide dans un mésopore d'environ 120 Å modélisé avec un champ de force non polarisable. Suite aux résultats donnés chapitre 3 et chapitre 4 nous avons aussi entrepris d'étendre le champ de force polarisable PIM aux systèmes salés insaturés. Comme nous le verrons dans ce chapitre, l'ajout de gaz dans des pores contraint les ions chlorure à s'approcher de la surface chargée négativement malgré la répulsion coulombienne. Les paramètres pris par défaut chapitre 3 et chapitre 4 pour décrire les interactions entre les ions chlorure et les atomes composant le feuillet d'argile ne fonctionnent plus dans ces conditions. Par conséquent, nous avons dû paramétrer le champ de force PIM pour ces interactions. Nous présenterons ensuite une comparaison des résultats obtenus pour différentes insaturations dans un pore d'environ 60 Å entre le champ de force non polarisable utilisé dans la première partie du chapitre et le nouveau champ de force polarisable PIM.

# 1 Effet de l'insaturation en air sur l'organisation et la mobilité des espèces présentes dans un fluide confiné au sein d'un mésopore de 120 Å

## 1.1 Systèmes et détails de simulation

### Description des systèmes insaturés

(Fig. 5.1 et Tab. 5.1)

Comme nous l'avons vu au chapitre 1, l'argile a une structure multi-échelle dans laquelle se connectent différents types de porosité définis par leur taille. Des études antérieures ont montré que tous les pores ne se désaturent pas de la même façon, les plus gros pores se désaturent en premier tandis que les plus petits ne se désaturent que pour les plus grandes insaturations, voire jamais dans les conditions observées naturellement<sup>[7,81-83]</sup>. Par conséquent, pour s'approcher de la réalité expérimentale, il faudrait modéliser des macropores de plusieurs dizaines voir plusieurs centaines de nanomètres lorsque l'on veut étudier des cas insaturés. Cependant, ces systèmes sont très coûteux numériquement et n'apporteraient pas forcément plus d'informations qu'un pore plus petit étant donné que la connexion entre les différents types de porosités est omise dans cette étude. Nous avons ainsi choisi de modéliser un mésopore d'environ 120 Å qui permet d'étudier une palette d'insaturations assez large tout en restant raisonnable en terme de coût numérique, bien que des pores de cette taille ne devraient pas se désaturer dans les conditions expérimentales<sup>[82]</sup>. Par ailleurs, on peut supposer que les

surfaces sont suffisamment éloignées dans nos systèmes, au moins pour les plus insaturés, pour que la phase aqueuse ait les mêmes propriétés que si le pore était beaucoup plus grand.

Pour générer les boîtes de simulation des systèmes insaturés, nous sommes partis de la boîte de simulation du pore de 120 Å avec un seul feuillet de montmorillonite saturé présenté chapitre 4 duquel nous avons enlevé de plus en plus de molécules d'eau en partant du centre du pore. Les ions présents dans les zones dans lesquelles les molécules d'eau ont été enlevées ont été remplacés de telle sorte qu'il y en ait toujours le même nombre dans les deux phases fluides. Les boîtes de simulation pour tous les systèmes insaturés ont ainsi toutes la même taille, *i.e.* 41,44 Å × 35,88 Å × 122,61 Å<sup>3</sup> suivant  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement. Le feuillet de montmorillonite est un feuillet *trans*-vacant. Dix paires de NaCl avaient été ajoutées dans le système saturé afin d'atteindre une concentration en sel d'environ 0,1 mol L<sup>-1</sup>. Étant donné que l'on retire seulement des molécules d'eau pour obtenir les systèmes insaturés, la phase aqueuse est d'autant plus concentrée en sel ajouté que l'insaturation est grande. En tout, huit insaturations différentes ont été étudiées. Dans la suite de cette étude on les nommera de 1 à 8, avec le système 1 le système le moins insaturé et le 8 le plus insaturé. Un tableau récapitulatif décrivant les caractéristiques des différents systèmes insaturés et une figure représentant quelques-uns d'entre eux sont présentés Tab. 5.1 et Fig. 5.1. Les cinq systèmes les moins insaturés (de 1 à 5) ont été choisis arbitrairement. En revanche, les systèmes les plus insaturés, 6, 7 et 8 ont été créés de telle sorte qu'il y ait six, douze et dix-huit molécules d'eau par cation Na<sup>+</sup> compensateur de la charge de surface respectivement, ce qui correspond approximativement au nombre de molécules d'eau par cation sodium dans un interfoliaire de montmorillonite au sodium monohydraté, bihydraté et trihydraté.

Une chose à noter est que, dans ce chapitre, nous parlons d'insaturation en air mais aucune molécule de diazote ou de dioxygène n'a été ajoutée dans la phase gaz. Le volume disponible pour le gaz étant très petit, on s'attend à ce que le nombre de molécules de diazote et de dioxygène soit très faible. Ceci est confirmé lorsque l'on fait un calcul rapide à l'aide de la loi des gaz parfaits. En effet, ce dernier donne un nombre de molécules de 4 en considérant l'intégralité du volume du pore comme disponible pour le gaz et une pression de 1 bar à 300 K. Nous avons supposé que l'ajout de ces molécules n'aurait pas d'effets sur les propriétés physiques du système et avons donc fait l'hypothèse que les phases gazeuses « air » et « vide » étaient équivalentes.

### Équilibrages

Toutes les phases d'équilibre et de production ont été exécutées à l'aide du code de dynamique moléculaire LAMMPS<sup>[180]</sup> avec le champ de force ClayFF<sup>[126]</sup> pour l'argile, SPC/E<sup>[150]</sup> pour l'eau et Smith et Dang<sup>[152]</sup> pour les ions. Le rayon de coupure pour l'électrostatique et la dispersion a été fixé à 12 Å. L'électrostatique à longue portée a été traitée à l'aide du « Particle-Particle-Particle-Mesh solver » (PPPM)<sup>[182]</sup> avec une précision de 10<sup>-4</sup>.

Les différentes configurations initiales des systèmes insaturés ont été obtenues à partir d'une configuration tirée de la trajectoire du système saturé qui avait préalablement été équilibré pendant quelques dizaines de nanosecondes. Les systèmes insaturés ont ensuite été équilibrés pendant quelques nanosecondes dans l'ensemble *NVT* à 300 K en augmentant progressivement le pas de temps de 0,1 fs à 1 fs et la constante de thermostat de 10 fs à 1000 fs. Tous les systèmes ont encore été équilibrés pendant 20 ns dans l'ensemble *NVT* à 300 K avec

**TABLE 5.1** – Description des systèmes étudiés dans l’étude de pores insaturés. Sont présentés le nombre total de molécules d’eau dans chaque système, le rapport du nombre de molécules d’eau avec le nombre de molécules d’eau dans le système de référence saturé et la concentration en NaCl ajouté dans chaque phase fluide.

Système	$N_{H_2O}$	$N_{H_2O} / N_{H_2O, sat}$ (%)	$c_{NaCl}$ ( $10^{-2}$ mol L $^{-1}$ )
Saturé	5616	-	0,10
1	4320	76,9	0,13
2	2016	36,9	0,27
3	1440	26,6	0,38
4	1152	20,5	0,48
5	864	15,4	0,64
6	432	7,7	1,27
7	288	5,1	1,91
8	144	2,6	3,82

une constante de thermostat de 1000 fs.

### Phases de production

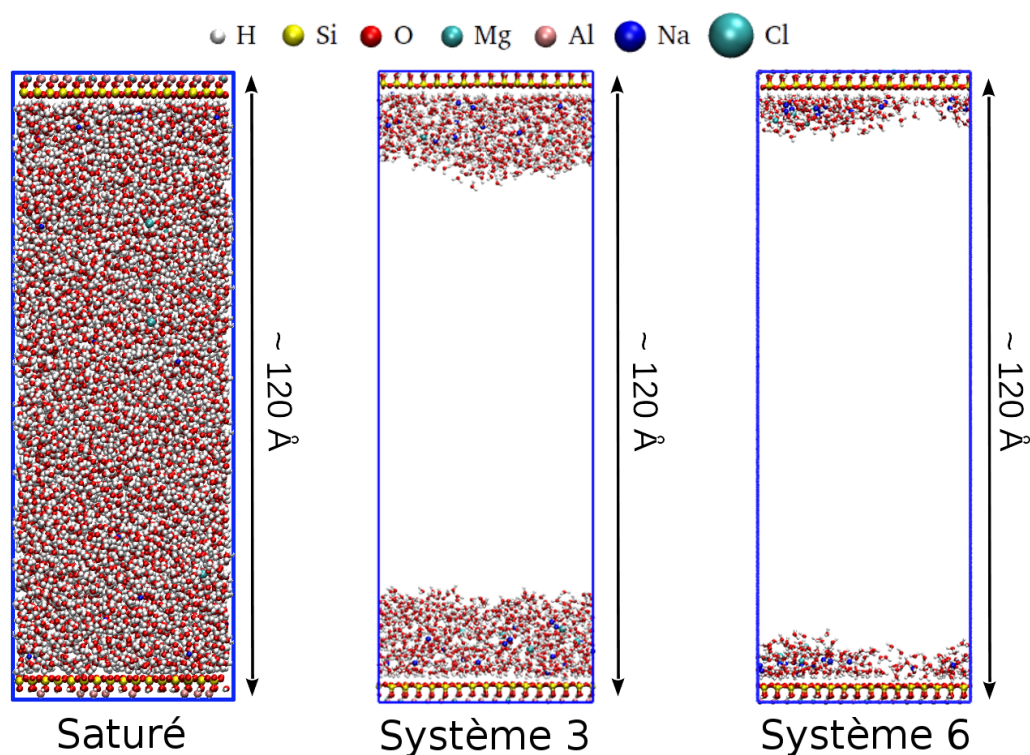
Les systèmes équilibrés ont ensuite été étudiés pendant 100 ns dans l’ensemble *NVT* à 300 K avec une constante de thermostat de 1000 fs en laissant tous les atomes du système « libres ». Toutes les propriétés de structure des espèces présentées dans cette partie ont été calculées à partir de l’ensemble de la trajectoire, *i.e.* sur 100 ns. Les coefficients de diffusion ont, quant à eux, été déterminés à partir de *M.S.D.* calculés sur des tranches de 20 ns de trajectoire afin de pouvoir calculer une erreur type (Eq. 4.14).

## 1.2 Structure de l’eau dans les pores insaturés

(Fig. 5.2, Fig. 5.3 et Fig. 5.4)

Pour étudier l’effet de l’insaturation sur les propriétés structurales de l’eau confinée dans un pore argileux insaturé nous avons tout d’abord calculé les profils de densité des atomes d’oxygène et d’hydrogène de l’eau dans la direction normale à la surface (Fig. 5.2). On peut tout d’abord noter que du système 1 au système 3, les profils des atomes d’oxygène et d’hydrogène présentent tous les pics caractéristiques de la structuration en trois couches d’eau à l’interface avec l’argile, suivis d’une zone de densité constante, plus ou moins étendue en fonction de l’insaturation, égale à la densité de l’eau *bulk* et enfin d’une zone de décroissance de densité à l’interface avec l’air. Bien que la quantité de molécules d’eau ne soit plus suffisante pour obtenir toutes ces différentes phases, les profils de densité des atomes de l’eau



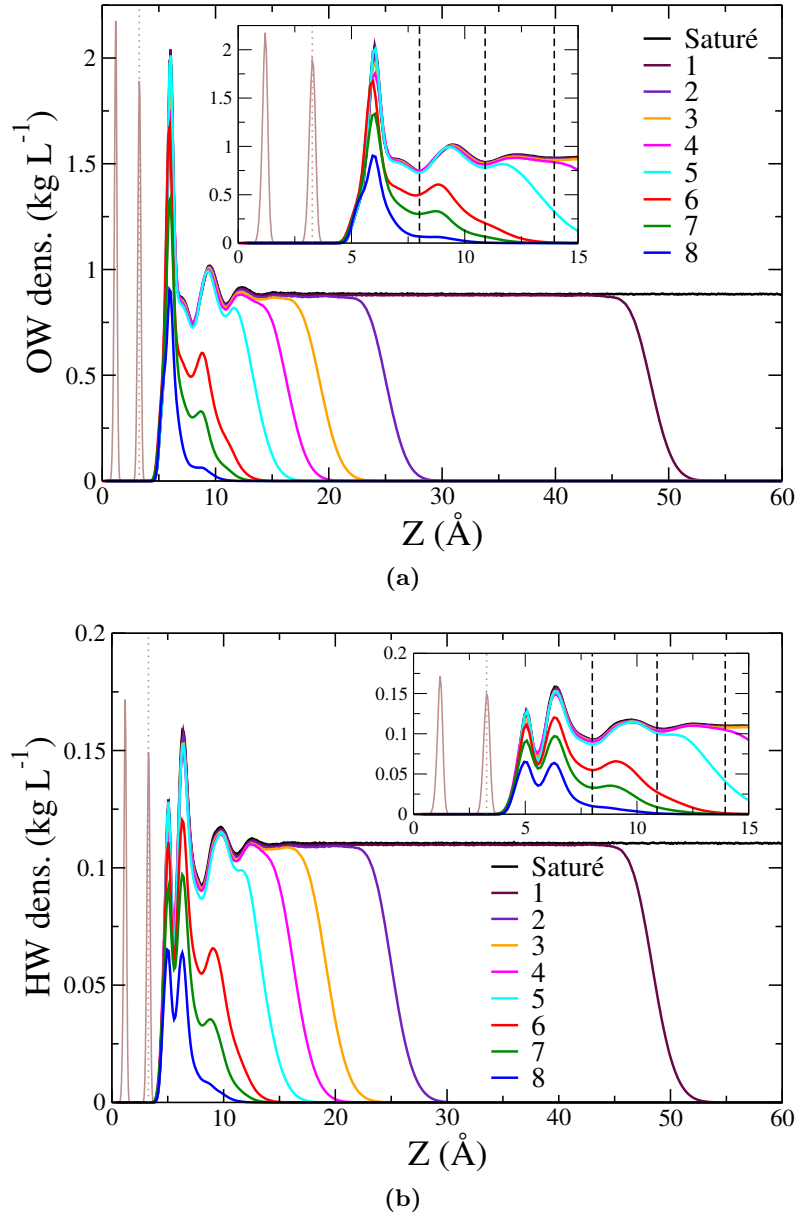


**FIGURE 5.1** – Visualisation de trois systèmes modélisés lors de l’étude sur l’influence de l’insaturation dans un pore de 120 Å. À gauche le pore de référence saturé. Au centre le pore insaturé correspondant au système 3 et à droite le pore correspondant au système 6 (Tab. 5.1). Les limites de chaque boîte de simulation ont été représentées en bleu. Le code de taille et de couleur des atomes a été ajouté au-dessus des visualisations.

des systèmes 4 et 5 se superposent parfaitement avec les précédents jusqu’à l’interface avec la phase gaz. Les décroissances de densité des systèmes 4 et 5 à l’interface avec l’air semblent également suivre celles des systèmes moins insaturés.

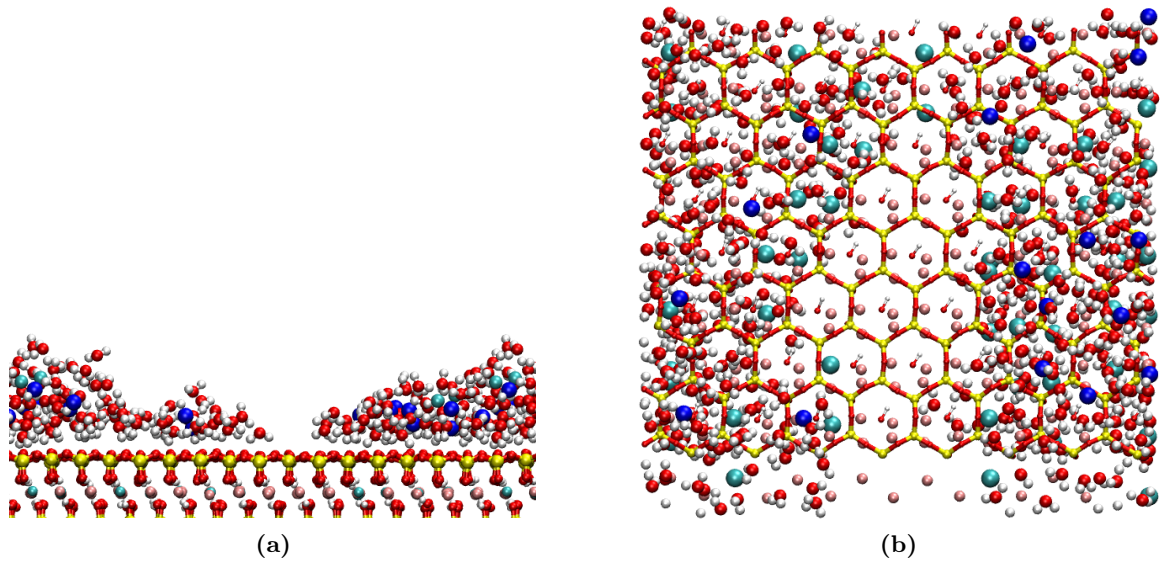
Les différences les plus notables sur les profils de densité des atomes de l’eau apparaissent à partir du système 6. En effet, les profils de densité des atomes d’oxygène et d’hydrogène obtenus avec les systèmes allant de 6 à 8 sont tous en-dessous de ceux obtenus à partir des systèmes moins insaturés. On peut noter en particulier une réduction du premier pic d’atomes d’oxygène du système 6 au système 8 sans une totale disparition du second pic, ce qui se voit particulièrement bien pour le système 7 en vert Fig. 5.2a. La réduction du premier pic sur les profils des atomes d’oxygène signifie qu’il y a une déshydratation partielle de la surface et la présence d’un second petit pic correspond à la formation de gouttes sur la surface. On le voit sur une configuration tirée de la trajectoire du système 7 présentée Fig. 5.3a : le centre du feuillet est déshydraté tandis qu’une gouttelette se forme dans la zone où il y a le plus de cations afin de les hydrater. La zone de surface déshydratée ne varie pas beaucoup au cours de la trajectoire car peu de cations se déplacent dans cette zone.

Ceci s’explique grâce aux interactions électrostatiques entre le feuillet d’argile et les cations sodium. En effet, la charge négative du feuillet de montmorillonite provient des substitutions des



**FIGURE 5.2** – Profils de densité atomique dans la direction normale à la surface de l’argile pour les différents états de saturation étudiés (a) des atomes d’oxygène de l’eau (b) des atomes d’hydrogène de l’eau. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d’oxygène présents au sein de l’argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d’oxygène de surface a été représenté à l’aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . Les encarts présentés sur les deux graphes sont des agrandissements entre  $0 \text{ \AA}$  et  $15 \text{ \AA}$  afin de mieux visualiser des phénomènes à l’interface avec l’argile. Les délimitations des trois premières couches d’eau ont été tracées dans les encarts des atomes d’oxygène et d’hydrogène de l’eau.

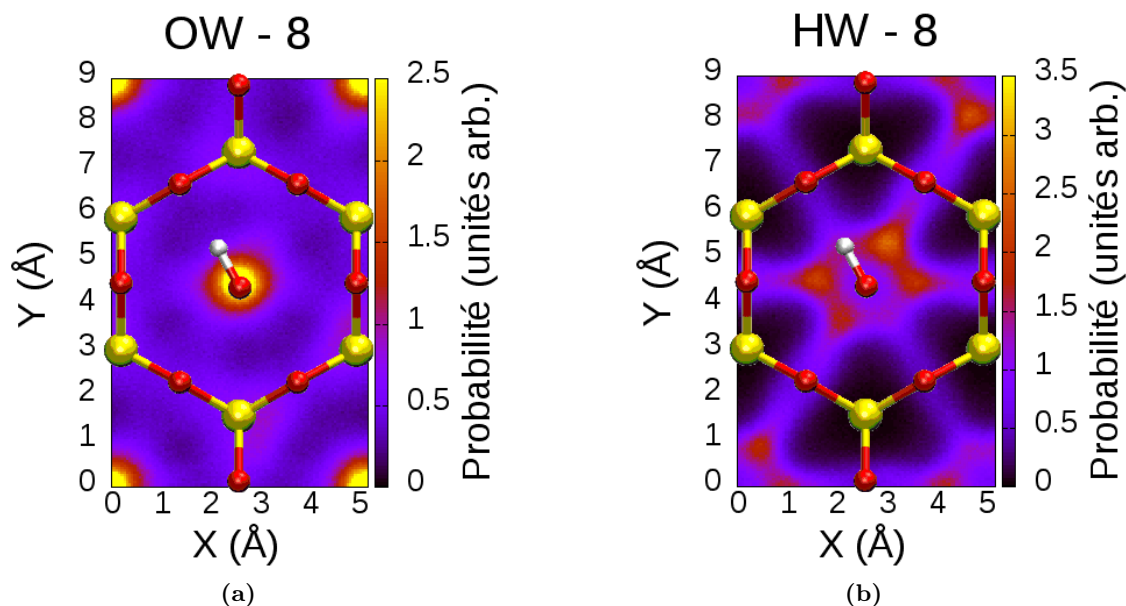
atomes d’aluminium octaédriques ( $\text{Al}^{3+}$ ) par des atomes de magnésium ( $\text{Mg}^{2+}$ ). Comme expliqué section 1.1, la règle d’exclusion couramment employée en simulation impose que deux substitutions ne peuvent pas occuper deux emplacements octaédriques voisins [38,40,127,128,164,172].



**FIGURE 5.3** – Visualisations d’une configuration tirée de la trajectoire obtenue avec le système 7 (a) vue de côté du feuillet d’argile (b) vue du dessus du feuillet. Sur la visualisation (a) les ions chlorure ont été omis pour ne pas les confondre avec les atomes de magnésium du feuillet qui eux ont été grossis afin de mieux les visualiser. En rouge les atomes d’oxygène, en blanc les atomes d’hydrogène, en jaune les atomes de silicium, en rose les atomes d’aluminium, en cyan les atomes de magnésium et en bleu les ions sodium.

Ceci ne garantit cependant pas une disposition homogène des substitutions à travers le feuillet, en particulier pour des argiles faiblement chargées comme la montmorillonite que l’on modélise, ce qui n’est pas non plus observé expérimentalement<sup>[170]</sup>. On peut ainsi voir sur la figure 5.3b, qui est une visualisation de la même configuration que celle présentée Fig. 5.3a mais cette fois-ci avec une vue du dessus du feuillet, que les atomes de magnésium (en cyan) sont essentiellement concentrés sur les côtés du feuillet laissant au centre un grand espace sans substitutions. Les cations sodium se placent ainsi préférentiellement au-dessus des substitutions de magnésium, où la charge négative du feuillet est concentrée, entraînant avec eux leur sphère d’hydratation. Par conséquent, pour les états d’hydratation très faibles qui, s’ils sont observés, seraient dans les plus gros macropores, une organisation non homogène du fluide pourrait être observée sur la surface minérale en fonction de la disposition des défauts du matériau. Cette formation de gouttes de fluide sur la surface éventuellement déconnectées les unes des autres peut totalement changer les processus de diffusion des espèces présentes dans le fluide, ces dernières devant ainsi passer dans la phase gaz pour aller de l’une à l’autre (voir discussion sur la diffusion ci-après section 1.4).

La dernière chose que l’on peut noter sur l’effet de l’insaturation sur la structure de l’eau à l’interface avec l’argile est la légère augmentation de l’organisation parallèle de ces dernières vis-à-vis de la surface. En effet, on peut voir sur la figure. 5.4, représentant les cartes de densité atomique obtenues à partir de la simulation du système le plus insaturé dans les premiers pics des distributions des atomes d’oxygène et d’hydrogène de l’eau, que le schéma de probabilité est assez similaire à ceux obtenus dans les pics correspondant du système saturé (Fig. 3.5a et Fig. 3.9a) mais avec des contrastes plus importants. En particulier, la



**FIGURE 5.4** – Cartes de densité atomique moyennées sur une maille de la surface d’argile obtenues (a) dans le 1<sup>er</sup> pic des atomes d’oxygène de l’eau à partir du système 8 (b) dans le 1<sup>er</sup> pic des atomes d’hydrogène de l’eau à partir du système 8. Une représentation d’une maille de surface ainsi que du groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l’argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l’analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l’échelle de probabilité.

probabilité des molécules d’eau de se trouver au centre des cavités de surface semble plus importante quand l’insaturation est importante. Les molécules d’eau qui se placent au-dessus du centre des cavités sont celles qui sont le plus proche de la surface. Ce sont ces molécules d’eau qui forment le léger épaulement avant 5,5 Å sur les distributions des atomes d’oxygène (Fig. 5.2a). On peut voir que l’intensité de cet épaulement reste identique quel que soit l’état de saturation du système. Cependant, les cartes de densité étant calculées dans l’ensemble de la première couche, la proportion des molécules d’eau dans l’épaulement est plus importante dans le système très insaturé que dans le système saturé. Ceci se traduit par un contraste plus important au centre de la cavité sur les cartes de densité des atomes de l’eau (Fig. 5.4).

Par ailleurs, si l’épaulement est toujours le même, quel que soit l’état de saturation du système, cela signifie que se sont toujours « les mêmes molécules d’eau » qui participent à cet épaulement et donc les molécules d’eau qui se placent au-dessus des zones où le feuillet est substitué. Les zones du feuillet concentrées en substitutions sont les zones dans lesquelles le champ électrique produit par le feuillet est le plus fort. Ainsi, les molécules présentes dans ces zones pourraient être plus fortement orientées en réponse au champ électrique.

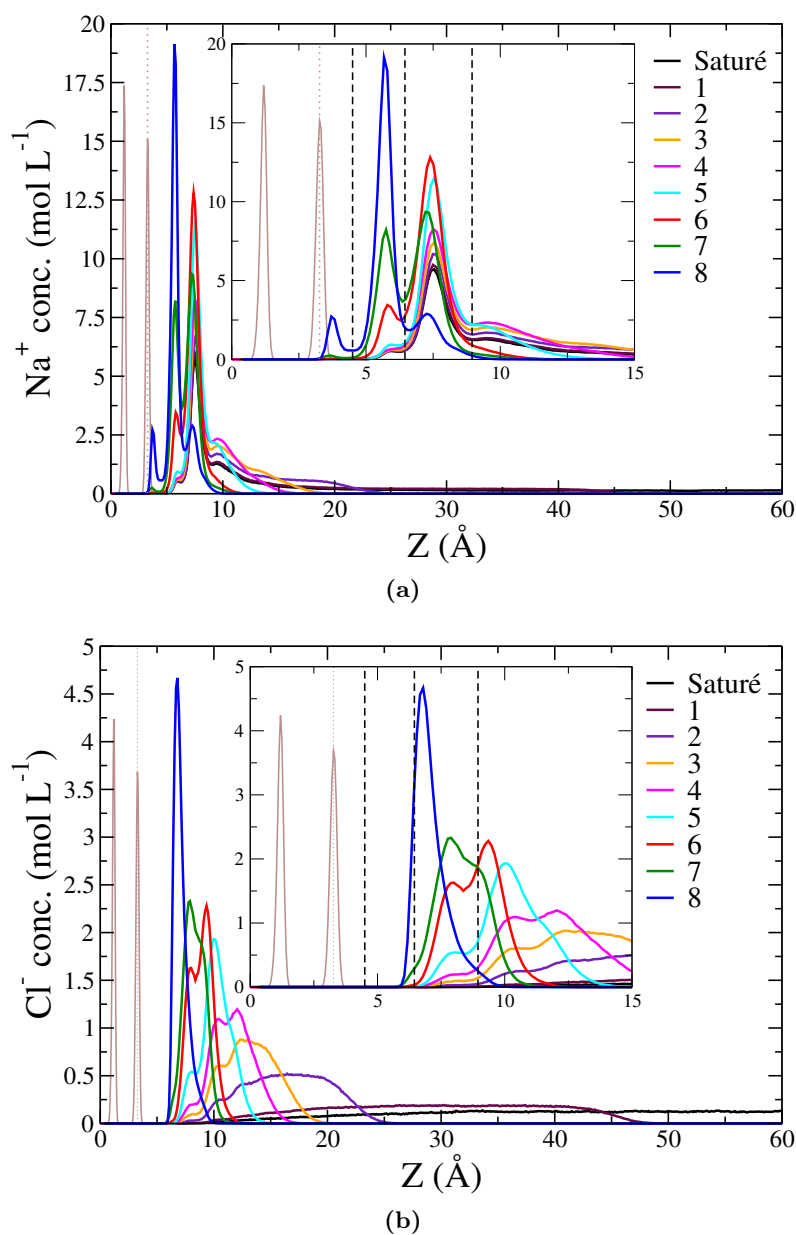
### 1.3 Structure des ions dans les pores insaturés

(Fig. 5.5, Fig. 5.6 et Fig. 5.7)

Comme pour les atomes de l'eau, les différences sur la structure des ions sodium dans la direction normale à la surface apparaissent vraiment à partir du système 6. En effet, on peut voir Fig. 5.5a une augmentation assez linéaire des profils de concentration des cations sodium du système saturé au système 5 due à l'augmentation de leur concentration dans le fluide lorsque l'on augmente le degré d'insaturation. On peut toutefois noter une augmentation assez importante de l'épaulement à  $z = 9,7 \text{ \AA}$  juste après le premier pic de cations de sphère externe à partir du système 2. En revanche, à partir du système 6, on observe une forte augmentation de la proportion de cations de sphère interne. L'épaulement à  $5,85 \text{ \AA}$  se transforme en un véritable pic à partir du système 6 pour devenir le pic d'intensité maximum dans le cas du système le plus insaturé. Pour ce dernier système, le pic de cations le plus proche de la surface s'intensifie également de manière significative. On observe ainsi une forte augmentation de la proportion de cations de sphère interne lorsque l'insaturation est importante. Cette forte proportion de cations de sphère interne n'est jamais observée en conditions saturées pour des petits ions comme les cations  $\text{Na}^+$  même dans les interfoliaires équivalents en nombre de molécules d'eau par cations<sup>[14,78]</sup> mais plutôt pour de gros cations comme le césium<sup>[40,172]</sup>. Ceci montre la forte influence de l'interface avec l'air sur la répulsion des ions. Cependant, bien que la proportion des cations de sphère interne augmente considérablement avec l'insaturation, la carte de densité produite dans les deux premiers pics de la distribution des cations sodium du système 8 (Fig. 5.6a) montre que ces derniers occupent les mêmes positions vis-à-vis des atomes de surface que ceux déjà observés dans le cas saturé (Fig. 3.12a). La forte augmentation de l'intensité du pic le plus proche de la surface dans le cas du système 8 laisse tout de même supposer que les ions  $\text{Na}^+$  entrent dans des cavités dans lesquelles ils ne seraient pas entrés dans le cas saturé : ce sont des cavités qui ne présentent pas une très forte concentration en substitutions aux alentours.

Enfin, on peut remarquer que les cations dans le premier pic de sphère externe dans les systèmes les plus insaturés présentent également les mêmes positions préférentielles vis-à-vis de la surface que ceux du pore saturé mais avec une probabilité plus importante (Fig. 5.6b et Fig. 3.12b).

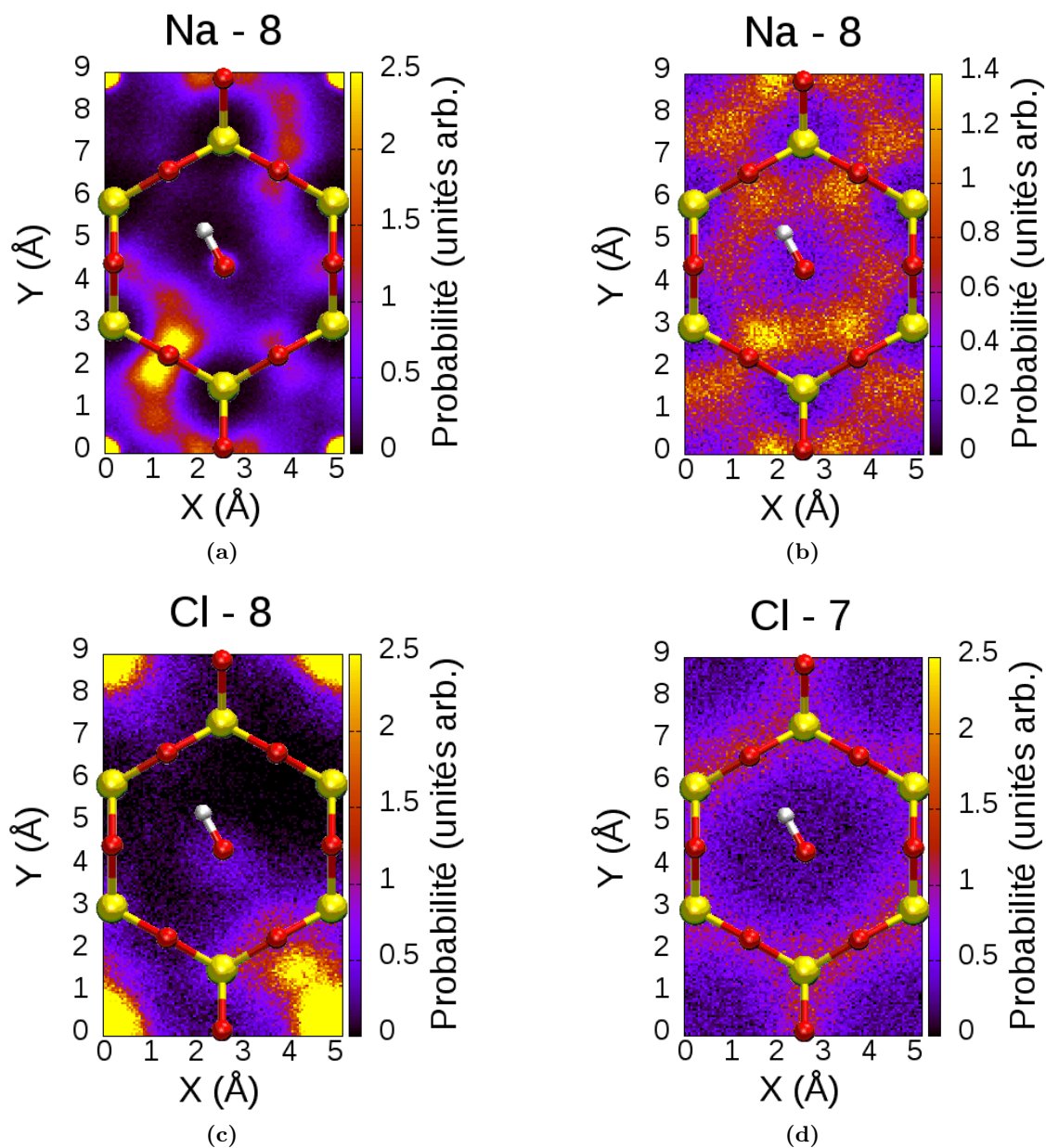
Les profils de concentration des anions  $\text{Cl}^-$ , quant à eux, subissent beaucoup plus rapidement l'effet de l'insaturation (Fig. 5.5b). Ceci ne paraît pas surprenant étant donné que les anions sont partiellement exclus de la surface du fait des interactions électrostatiques répulsives, l'intensité maximale sur les distributions des anions étant au centre du pore. Par conséquent, l'ajout du gaz au centre du pore force une grande partie des ions chlorure à se rapprocher de la surface, ce qui, sans le gaz, est énergétiquement défavorable. Ainsi, l'épaulement aux alentours de  $z = 10,5 \text{ \AA}$  sur la distribution des anions  $\text{Cl}^-$  dans le cas saturé se transforme rapidement en un fort épaulement/pic à partir du système 2 en parallèle avec l'augmentation de l'épaulement des cations  $\text{Na}^+$  à  $z = 9,7 \text{ \AA}$ . On aperçoit également, pour les systèmes allant de 2 à 4, l'apparition d'un pic aux alentours de  $z = 12,2 \text{ \AA}$ . Ceci rappelle la structuration en couche à longue portée des ions chlorure observée dans le pore saturé modélisé avec le champ de force polarisable PIM (Fig. 3.13). Au fur et à mesure que l'insaturation



**FIGURE 5.5** – Distributions dans la direction normale à la surface de l’argile pour les différents états de saturation étudiés (a) des cations sodium (b) des anions chlorure. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des oxygènes présents au sein de l’argile ont été représentées en marron et le centre de masse des oxygènes de surface a été représenté à l’aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . Les encarts présentés sur les deux graphes sont des agrandissements entre  $0 \text{ \AA}$  et  $15 \text{ \AA}$  afin de mieux visualiser des phénomènes à l’interface avec l’argile. Les délimitations des trois premiers pics d’ions sodium ont été tracées dans les encarts des ions sodium et chlorure.

augmente, les ions chlorure sont forcés de se rapprocher de plus en plus de la surface, on observe alors l’apparition de pics sur les profils de concentration corrélés avec ceux observés

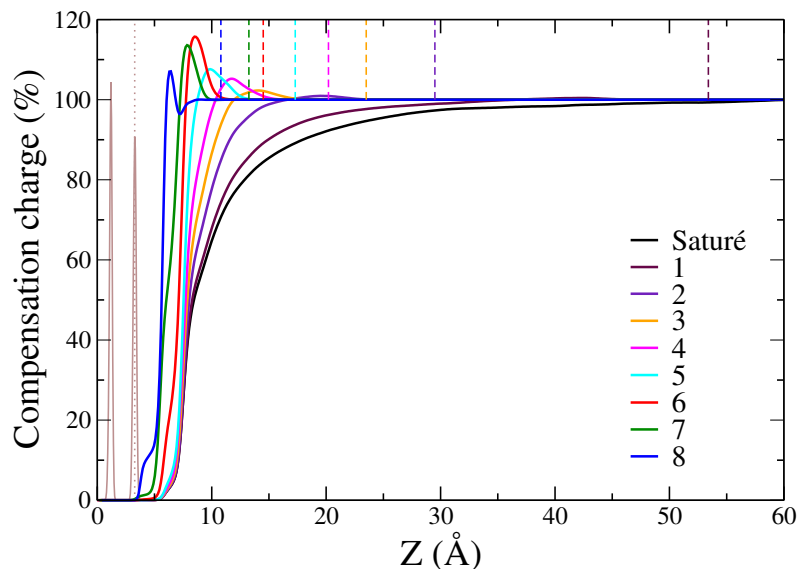




**FIGURE 5.6** – Cartes de densité atomique des ions moyennées sur une maille de la surface d’argile obtenues (a) dans les pics de cations  $\text{Na}^+$  de sphère interne dans le cas du système 8 (b) dans le pic de cations  $\text{Na}^+$  de sphère externe dans le cas du système 8 (c) dans le pic d’anions chlorure dans le cas du système 8 (d) dans le 1<sup>er</sup> pic d’anions chlorure à partir du système 7. Une représentation d’une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l’argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l’analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l’échelle de probabilité.

sur les distributions des ions sodium. On voit ainsi des pics d’ions chlorure apparaître entre le premier pic de cations de sphère externe et l’épaulement juste après, au niveau du premier pic de cations de sphère interne et également entre le second pic de cations de sphère interne

et le premier pic de cations de sphère externe dans le cas du système 8. Pour les systèmes les plus insaturés on observe ainsi l'apparition d'une organisation parallèle à la surface des ions chlorure. On peut notamment voir sur la carte de densité Fig. 5.6c que les  $\text{Cl}^-$  du système 8 se placent en priorité au centre des cavités de surface. Cette position semble en effet privilégiée électrostatiquement lorsque l'on regarde les cartes de densité des cations  $\text{Na}^+$  qui entourent les anions  $\text{Cl}^-$  du système 8 (Fig. 5.6a et Fig. 5.6b), *i.e.* les cations dans le deuxième et troisième pic.



**FIGURE 5.7** – Distributions dans la direction normale à la surface de l'argile de la compensation de la charge de surface par les ions pour les différents états de saturation étudiés. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des oxygènes présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des oxygènes de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . Les traits verticaux discontinus de couleurs indiquent le moment où le fluide s'arrête ( $1^{er}$  point d'intensité nul sur les distributions des atomes d'oxygène de l'eau Fig. 5.2a).

L'effet de l'insaturation sur l'agencement des ions dans la direction normale à la surface se voit particulièrement bien sur les courbes de compensation de la charge de surface par ces derniers (Fig. 5.7). En effet, alors que cette courbe croît de façon monotone de 0 % à 100 % dans le pore saturé et dans les pores les moins insaturés, elle dépasse les 100 % de compensation avant de redescendre à 0 % dans les autres cas (à partir du système 3). On assiste donc à une surcompensation locale de la charge de surface dans les pores insaturés. Cette surcompensation de charge est due à la répulsion électrostatique entre le feuillet d'argile et les ions chlorure car ces derniers se placent juste après les cations (vis-à-vis de la surface) qui écrantent la charge du feuillet. Elle est d'autant plus importante que l'insaturation est grande jusqu'au système le plus insaturé pour lequel un autre phénomène intervient. En effet, pour ce système, la courbe de compensation de la charge présente seulement une légère oscillation autour de 100 %. Dans ce cas, deux phénomènes sont en jeu : la répulsion électrostatique avec la surface d'argile et la répulsion à l'interface avec la phase gaz. Le nombre de molécules d'eau est tellement faible dans ce système que la position énergétiquement favorable pour les

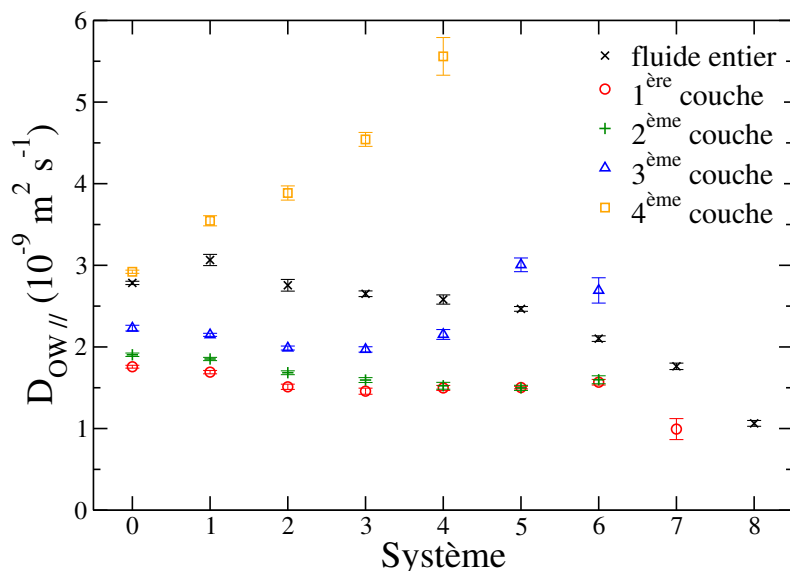


ions chlorure se trouve entre les deux pics de cations. C'est notamment le seul système pour lequel la distribution des anions descend plus vite à zéro que la distribution des cations. La répulsion des ions à l'interface fluide/gaz se voit bien sur les courbes de compensation de charge. En effet, on peut remarquer que les courbes de compensation atteignent la valeur de 100 % toujours au moins quelques ångströms avant que les distributions des atomes d'oxygène de l'eau ne tombent à 0.

Ces effets de surcompensation de la charge de surface impliquent une impossibilité de décrire les distributions ioniques pour les pores insaturés par la théorie de Poisson-Boltzmann. Il faudra ainsi trouver d'autres modèles pour décrire les ions dans les codes mésoscopiques de type transport réactif afin de modéliser des systèmes insaturés.

### 1.4 Mobilité des espèces dans les pores insaturés

(Fig. 5.8, Tab. 5.2, Fig. 5.9, Tab. 5.3, Fig. 5.10 et Tab. 5.4)



**FIGURE 5.8** – Coefficients de diffusion parallèle de l'eau,  $D_{OW //}$ , dans les différents systèmes saturé (0) et insaturés (de 1 à 8) en fonction de la couche choisie pour le calcul, 1<sup>ère</sup> couche d'eau, 2<sup>ème</sup> couche d'eau, 3<sup>ème</sup> couche d'eau, 4<sup>ème</sup> couche d'eau et phase fluide entière. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l'aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n'a été appliquée.

Pour étudier l'influence de l'insaturation sur la mobilité de l'eau et des ions dans le fluide nous avons comparé les coefficients de diffusion parallèle à la surface obtenus dans l'ensemble du fluide pour les systèmes insaturés avec celui obtenu dans le système saturé. Nous avons également calculé les coefficients de diffusion dans les trois couches d'eau à l'interface avec le feuillet d'argile ainsi que dans une quatrième couche qui correspond à tout le fluide qui reste après la troisième couche et qui est en contact avec l'air. Les coefficients de diffusion en couches ont été calculés afin d'étudier spécifiquement l'influence de l'interface fluide/gaz sur le coefficient de diffusion global de l'eau dans le pore. Nous avons également calculé les

## Chapitre 5. Mésopores insaturés

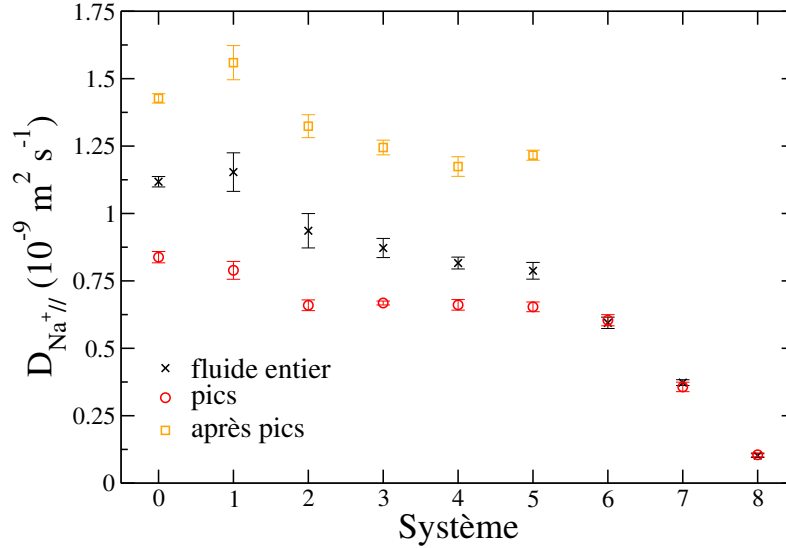
coefficients de diffusion des ions  $\text{Na}^+$  dans leurs pics de structuration et au centre du pore indépendamment.

**TABLE 5.2** –  $D_{//}$  de l'eau en fonction de l'état de saturation du pore modélisé et de la couche dans laquelle les coefficients ont été calculés. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'erreur type (Eq. 4.14).

$D_{\text{OW}} //$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	1 <sup>ère</sup> couche	2 <sup>ème</sup> couche	3 <sup>ème</sup> couche	4 <sup>ème</sup> couche	fluide entier
Saturé	$1,76 \pm 0,02$	$1,90 \pm 0,02$	$2,23 \pm 0,04$	$2,92 \pm 0,02$	$2,78 \pm 0,02$
1	$1,69 \pm 0,02$	$1,85 \pm 0,02$	$2,14 \pm 0,02$	$3,54 \pm 0,06$	$3,06 \pm 0,07$
2	$1,51 \pm 0,03$	$1,68 \pm 0,02$	$1,99 \pm 0,02$	$3,88 \pm 0,09$	$2,75 \pm 0,07$
3	$1,46 \pm 0,04$	$1,59 \pm 0,03$	$1,97 \pm 0,03$	$4,54 \pm 0,09$	$2,65 \pm 0,03$
4	$1,50 \pm 0,03$	$1,52 \pm 0,04$	$2,15 \pm 0,06$	$5,56 \pm 0,23$	$2,58 \pm 0,06$
5	$1,50 \pm 0,02$	$1,50 \pm 0,03$	$3,00 \pm 0,08$	-	$2,47 \pm 0,03$
6	$1,57 \pm 0,03$	$1,60 \pm 0,05$	$2,69 \pm 0,15$	-	$2,10 \pm 0,03$
7	$0,99 \pm 0,01$	-	-	-	$1,76 \pm 0,04$
8	-	-	-	-	$1,06 \pm 0,03$

La figure 5.8 représente les coefficients de diffusion parallèle à la surface de l'eau en fonction de l'état de saturation du pore, le point d'abscisse 0 correspond au pore saturé, les points allant de 1 à 8 correspondent aux numéros donnés aux systèmes insaturés Tab. 5.1. Si on regarde tout d'abord les coefficients de diffusion dans les premières couches d'eau, on remarque qu'il n'y a pas de réel changement quand on désature, jusqu'à ce que la couche considérée inclue des molécules d'eau à l'interface avec l'air. Dès que la couche est à l'interface avec la phase gaz, le coefficient de diffusion des molécules d'eau dans la couche devient significativement plus grand. Cet effet se voit particulièrement bien sur les coefficients calculés dans la troisième couche d'eau (triangles bleus Fig. 5.8). En effet, jusqu'au système 4, les molécules d'eau dans la troisième couche ne sont pas au contact avec l'air (Fig. 5.2) et les coefficients de diffusion obtenus dans cette couche sont les mêmes aux erreurs près. En revanche, pour les systèmes insaturés 5 et 6 pour lesquels l'interface fluide/gaz se situe dans la troisième couche, les coefficients de diffusion augmentent notablement passant d'environ  $2,10 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  à  $3,0 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour le système 5 et  $2,70 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour le système 6. La baisse du coefficient de diffusion entre le système 5 et le système 6 est probablement due au fait qu'il ne reste presque plus de molécules d'eau dans la troisième couche, ainsi les molécules d'eau passent principalement dans la deuxième couche pour diffuser. L'accélération des molécules d'eau à l'interface avec l'air se voit également très bien grâce aux coefficients de diffusion calculés dans la quatrième couche, *i.e.* après la troisième couche d'eau (carrés oranges Fig. 5.8). En effet, plus on désature, plus cette couche devient petite et ainsi plus la proportion de molécules d'eau à l'interface comparée au nombre de molécules d'eau total dans la couche

devient grande. Or, du pore saturé au système 5, le coefficient de diffusion dans la quatrième couche ne fait qu'augmenter. L'interface avec l'air génère une baisse de densité, les molécules d'eau ont ainsi moins d'interactions avec leurs voisines ce qui augmente leur mobilité.



**FIGURE 5.9** – Coefficients de diffusion parallèle des cations  $\text{Na}^+$ ,  $D_{\text{Na}^+ //}$ , dans les différents systèmes saturé (0) et insaturés (de 1 à 8) en fonction de la couche choisie pour le calcul, de la surface à la fin du 1<sup>er</sup> pic de cations de sphère externe, après le 1<sup>er</sup> pic de cations de sphère externe et dans la phase fluide entière. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l'aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n'a été appliquée.

Cependant, cette accélération n'a que très peu d'influence sur la mobilité globale des molécules d'eau dans le pore. En effet, lorsque l'on regarde l'évolution du coefficient de diffusion de l'eau dans l'ensemble du fluide (croix noires Fig. 5.8), on remarque que la différence n'est pas très importante jusqu'au système insaturé 5, alors que le coefficient de diffusion des molécules dans la quatrième couche atteint une valeur de  $5,56 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour le système insaturé 4. Les coefficients de diffusion globaux n'augmentent ainsi pas quand on désature et même semblent légèrement diminuer. Ceci peut s'expliquer par le fait que les molécules d'eau qui sont enlevées quand on désature sont des molécules au centre du pore, donc des molécules qui possèdent la plus grande mobilité dans le pore. Si on additionne cela au fait que les coefficients de diffusion dans les premières couches d'eau ne changent pas quand l'insaturation n'est pas trop grande, le coefficient de diffusion dans l'ensemble du fluide ne peut que diminuer car l'accélération des molécules d'eau à l'interface n'est pas suffisante pour compenser la perte des molécules d'eau *bulk*. Le système 1 semble être l'exception qui confirme la règle. En effet, le nombre de molécules d'eau *bulk* retirées est assez faible. Ainsi, l'augmentation de la mobilité des molécules d'eau à l'interface semble compenser, voir surcompenser légèrement, celle des molécules du centre du feuillet qui ont été retirées. L'effet reste tout de même assez faible.

Les changements les plus notables dans la mobilité des molécules d'eau commencent à se produire à partir du système 6 lorsque la surface s'est partiellement déshydratée, formant ainsi des îlots déconnectés entre eux comme on peut le voir sur la figure 5.3 pour le système 7. En effet, on peut voir une plus forte diminution dans les coefficients de diffusion de l'eau

## Chapitre 5. Mésopores insaturés

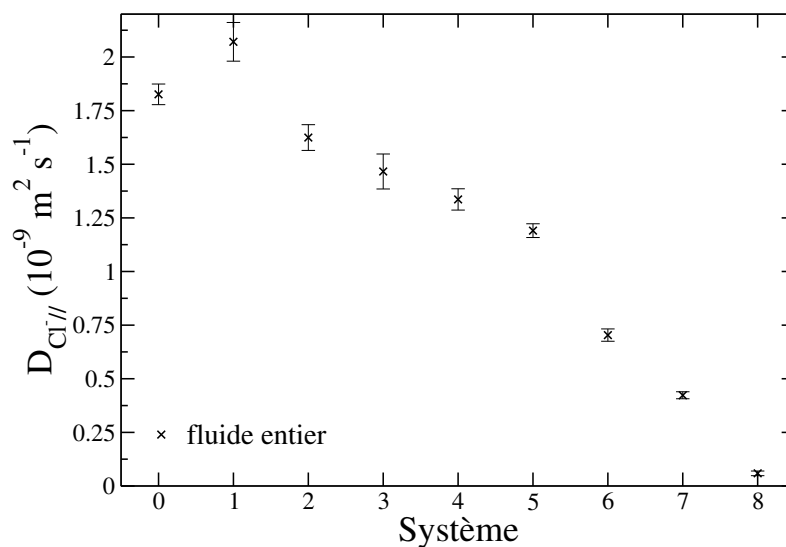
**TABLE 5.3** –  $D_{//}$  des cations en fonction de l'état de saturation du pore modélisé et de la couche dans laquelle les coefficients ont été calculés. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'erreur type (Eq. 4.14).

$D_{\text{Na}^+ //}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	Pics	Après pics	fluide entier
Saturé	$0,84 \pm 0,02$	$1,43 \pm 0,02$	$1,11 \pm 0,02$
1	$0,79 \pm 0,03$	$1,56 \pm 0,06$	$1,15 \pm 0,07$
2	$0,66 \pm 0,02$	$1,32 \pm 0,04$	$0,93 \pm 0,06$
3	$0,67 \pm 0,07$	$1,24 \pm 0,03$	$0,87 \pm 0,03$
4	$0,66 \pm 0,02$	$1,17 \pm 0,04$	$0,81 \pm 0,02$
5	$0,65 \pm 0,02$	$1,21 \pm 0,02$	$0,78 \pm 0,03$
6	$0,60 \pm 0,02$	-	$0,59 \pm 0,02$
7	$0,36 \pm 0,02$	-	$0,37 \pm 0,01$
8	$0,10 \pm 0,01$	-	$0,10 \pm 0,01$

dans l'ensemble du pore pour atteindre  $1,06 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour le système le plus insaturé. Cette forte diminution de la mobilité de l'eau corrélée à la déshydratation partielle de la surface n'est pas surprenante car pour passer d'une goutte à une autre, une molécule d'eau doit longer la surface à travers la phase gaz, ce qui change ainsi totalement le processus de diffusion.

Les coefficients de diffusion parallèle à la surface des ions sodium calculés dans l'ensemble du pore diminuent progressivement du système saturé jusqu'au système 5 à l'instar de ceux de l'eau (Fig. 5.9). Comme pour l'eau, les changements significatifs dans la mobilité des cations  $\text{Na}^+$  apparaissent à partir du système 6. On note en effet une chute drastique du coefficient de diffusion des ions sodium dans l'ensemble du fluide pour atteindre une valeur presque nulle pour le pore le plus insaturé. Cette diminution de la mobilité des ions  $\text{Na}^+$  est corrélée avec la forte augmentation de cations de sphère interne à partir du système 6 (Fig. 5.5a) ce qui est attendu. En effet, les cations de sphère interne se déshydratent partiellement et se coordonnent en partie à la surface d'argile. Ces cations possèdent ainsi une mobilité réduite comparée à ceux de sphère externe. Par ailleurs, contrairement à l'eau, on n'observe pas d'accélération de la mobilité des cations proches de l'interface avec l'air. Ceci peut s'expliquer avec ce que l'on avait déjà vu sur la figure de compensation de charge (Fig. 5.7). En effet, il n'y a que des molécules d'eau à l'interface avec l'air, les ions sont ainsi repoussés de cette dernière.

La mobilité des ions chlorure dans l'ensemble du fluide décroît de façon plutôt continue avec l'insaturation (Fig. 5.10) ce qui semble normal étant donné que les anions sont forcés de se rapprocher de plus en plus de la surface de laquelle ils sont normalement repoussés par les interactions coulombiennes répulsives. Par ailleurs, la concentration de ces derniers augmente



**FIGURE 5.10** – Coefficients de diffusion parallèle des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $D_{\text{Cl}^- //}$ , dans les différents systèmes saturé (0) et insaturés (de 1 à 8) dans la phase fluide entière. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l’aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n’a été appliqué.

**TABLE 5.4** –  $D_{//}$  des anions dans le fluide entier en fonction de l’état de saturation du pore modélisé. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l’aide de l’erreur type (Eq. 4.14)

$D_{\text{Cl}^- //}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	fluide entier
Saturé	1,82 ± 0,05
1	2,07 ± 0,09
2	1,62 ± 0,06
3	1,47 ± 0,08
4	1,34 ± 0,05
5	1,19 ± 0,03
6	0,70 ± 0,03
7	0,42 ± 0,02
8	0,06 ± 0,01

avec l’insaturation ce qui va également dans le sens d’une diminution de leur diffusion. Comme pour l’eau et les cations, il y a une chute plus importante dans la mobilité des anions  $\text{Cl}^-$  à partir du système 6, dans lequel les îlots commencent à se former. La mobilité devient presque nulle pour le système le plus insaturé. Les ions chlorure restent totalement hydratés durant

toute la simulation. Par conséquent les ions  $\text{Cl}^-$  ne peuvent que diffuser dans l'îlot dans lequel ils sont jusqu'à ce qu'une jonction se fasse entre les différentes gouttes. Or, la majorité des molécules d'eau restent hydrater les cations qui sont proches des substitutions et ainsi très peu mobiles. Ceci contraint donc les anions à diffuser dans les îlots pendant la majorité de la simulation.

On voit ainsi qu'un effet notable sur la structure et la mobilité des espèces présentes dans le fluide n'apparaît que pour les états de saturation très faible. Pourtant, expérimentalement, des effets beaucoup plus importants sont observés sur la mobilité des espèces pour des insaturations beaucoup plus faibles. En effet, Savoye et al. [82] ont observé une diminution de la diffusion d'un facteur 7 pour l'eau, d'un facteur 50 pour les traceurs anioniques et d'un facteur 60 pour les traceurs cationiques pour une cellule d'argilite du Callovo-Oxfordien passant d'un état de saturation de 100 % à une saturation globale de 81 %. Le système étudié ici s'approchant le plus de cet état de saturation est le système 1 pour lequel aucune différence notable, ni sur la structure, ni sur la diffusion des espèces dans le fluide n'a été observée. Cependant, comme expliqué dans la présentation de cette étude, on ne peut pas faire de comparaison directe entre les résultats expérimentaux obtenus sur des argiles insaturées et ceux donnés dans cette étude car la connectivité entre les différentes porosités joue un rôle d'autant plus important dans les milieux argileux insaturés que les pores ne vont pas se désaturer de la même façon suivant leurs tailles. Par conséquent, les chemins de diffusion des espèces dans la phase aqueuse vont être drastiquement modifiés. Les plus gros macropores devraient ainsi se désaturer grandement tandis que les plus petits devraient rester saturés. Les états fortement insaturés présentés dans cette étude pourraient ainsi être représentatif des états d'hydratation des surfaces dans les plus grands pores. Pour vérifier si ces états d'hydratation sont réalistes, il serait intéressant d'effectuer des simulations de Monte-Carlo Grand Canonique [23,206–208] sur un macropore en prenant les pressions de vapeurs saturantes déterminées expérimentalement pour les états de saturation allant jusqu'à 80 % [81–83,200].

## 2 Effets de l'ajout de la polarisabilité sur la modélisation de pores argileux insaturés

La prise en compte de la polarisabilité dans la modélisation des interactions s'est révélée avoir des effets non négligeables sur la description de fluides confinés dans un mésopore d'argile saturé (chapitre 3 et 4). Par ailleurs, il a été montré que l'ajout de la polarisabilité des espèces était nécessaire pour représenter fidèlement les résultats expérimentaux aux interfaces [106–108]. Or, les phases aqueuses présentes dans les milieux argileux insaturés possèdent deux interfaces, une solide/liquide et une liquide/gaz. D'un côté, les particules d'argile chargées créent un champ électrique permanent susceptible de polariser les molécules du fluide. De l'autre côté, l'interface eau/air est également polarisante et souvent décrite comme « positive » avec l'observation d'une surconcentration d'anions vers la phase gaz [107,209–211]. Par conséquent, nous avons entrepris de comparer les résultats donnés par le champ de force non polarisable classiquement utilisé dans les milieux argileux, ClayFF [126], associé au modèle d'eau SPC/E [150] avec le champ de force polarisable PIM [14,74,76,78] associé au modèle d'eau Dang-Chang [72] sur des systèmes argileux insaturés.

## 2.1 Systèmes et détails de simulation

### Description des systèmes insaturés

(Tab. 5.5)

Les simulations polarisables ayant un coût numérique relativement important, nous sommes repartis du mésopore saturé modélisé dans les chapitres 3 et 4, pour générer les boîtes de simulation des pores insaturés. Les boîtes de simulation ont ainsi une taille de  $20,72 \times 35,88 \times 54,70 \text{ \AA}^3$  suivant  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement, ce qui réduit significativement le nombre d’atomes comparé aux systèmes modélisés section 1. La création des boîtes de simulation des pores insaturés de cette étude a suivi le même protocole que celui décrit précédemment (section 1.1). Nous avons gardé le même nombre de molécules d’eau par unité de surface que dans la section précédente. Comme le pore est deux fois plus petit dans la direction  $z$ , nous n’avons pas pu reproduire les deux systèmes les moins insaturés (1 et 2). Nous avons ainsi produit six systèmes insaturés nommés dans la suite de 9 à 14 avec 9 le système le moins insaturé et 14 le système le plus insaturé. Le système 9 possède ainsi le même nombre de molécules d’eau par unité de surface que le système 3, le 10 que le système 4... Les systèmes 12, 13, 14 possèdent le même nombre de molécules d’eau par ion sodium compensateur de charge que des interfoliaires de montmorillonite monohydraté, bihydraté et trihydraté respectivement. Cependant, la concentration en sel ajouté est inférieure car le nombre de paires NaCl est de deux dans le pore saturé de référence de cette section contre dix dans celui de la section précédente alors que la surface n’a été divisée que par deux. Ainsi, la concentration en sel ajouté a été divisée par 2,5 dans les pores insaturés de cette étude comparé à ceux de la section précédente. Un tableau récapitulatif décrivant les caractéristiques des différents systèmes insaturés est présenté Tab. 5.5. À titre de comparaison, nous avons aussi mené des simulations sur les systèmes de 9 à 14 avec le champ de force non polarisable utilisé dans la section 1.1.

**TABLE 5.5** – Description des systèmes étudiés dans l’étude sur l’effet de la prise en compte de la polarisabilité des espèces dans la modélisation de pores insaturés. Sont présentés le nombre total de molécules d’eau dans chaque système, le rapport du nombre de molécules d’eau avec le nombre de molécules d’eau dans le système de référence saturé et la concentration en NaCl ajouté dans chaque phase fluide.

Système	$N_{H_2O}$	$N_{H_2O} / N_{H_2O, sat} (\%)$	$c_{NaCl} (10^{-2} \text{ mol L}^{-1})$
Saturé	1122	-	0,10
9	720	64,1	0,15
10	576	51,3	0,19
11	432	38,5	0,25
12	216	19,2	0,51
13	144	12,8	0,76
14	72	6,4	1,53

Toutes les phases d'équilibrage et de production des systèmes modélisés à partir du champ de force non polarisable ont été exécutées à l'aide du code de dynamique moléculaire LAMMPS<sup>[180]</sup> avec le champ de force ClayFF<sup>[126]</sup> pour l'argile, SPC/E<sup>[150]</sup> pour l'eau et Smith et Dang<sup>[152]</sup> pour les ions. Le rayon de coupure pour l'électrostatique et la dispersion a été fixé à 10 Å. L'électrostatique à longue portée a été traitée à l'aide du « Particle-Particle-Particle-Mesh solver » (PPPM)<sup>[182]</sup> avec une précision de  $10^{-4}$ . Les simulations polarisables ont quant à elles été exécutées à l'aide du code CP2K<sup>[181]</sup>. La méthode d'EWALD<sup>[99]</sup> a été utilisée pour ces dernières avec une précision de  $10^{-6}$ , un paramètre  $\alpha$  égal à 0,35 et 11, 19 et 29 vecteurs  $k$  utilisés dans les directions  $x$ ,  $y$  et  $z$  respectivement.

Toutes les phases d'équilibrage des systèmes modélisés à l'aide du champ de force non polarisable ont suivi la même procédure que celle décrite section 1.1. Les systèmes insaturés modélisés à l'aide du champ de force polarisable ont quant à eux été équilibrés pendant une nanoseconde dans l'ensemble  $NVT$  à 300 K en augmentant progressivement le pas de temps de 0,1 fs à 0,5 fs et la constante de thermostat de 10 fs à 1000 fs. Nous avons choisi de baisser le pas de temps de 1 fs à 0,5 fs pour les simulations polarisables des systèmes insaturés pour éviter au maximum les erreurs numériques engendrées par l'interface avec l'air. Un pas de temps de 1 fs était en effet suffisant pour que deux molécules d'eau se rapprochent suffisamment, faisant « exploser » l'énergie globale du système et arrêtant ainsi la simulation. Les systèmes insaturés ont ensuite été équilibrés pendant pendant 2 ns dans l'ensemble  $NVT$  à 300 K avec une constante de thermostat de 1000 fs.

### Phases de production

Les systèmes équilibrés ont ensuite été simulés pendant 100 ns dans l'ensemble  $NVT$  à 300 K avec une constante de thermostat de 1000 fs en laissant tous les atomes du système « libres » pour les simulations non polarisables. Toutes les propriétés de structure des espèces présentées dans cette partie ont été calculées à partir de l'ensemble de la trajectoire, *i.e.* sur 100 ns. Les coefficients de diffusion ont, quant à eux, été déterminés à partir de  $M.S.D.$  calculés sur des tranches de 20 ns de trajectoire afin de pouvoir calculer une erreur type (Eq. 4.14).

Les simulations polarisables ayant un coût numérique nettement plus important, les résultats présentés dans cette étude ont été obtenus à partir de simulations de 10 ns. Les propriétés de structure ont été obtenues à partir de l'ensemble des trajectoires et les coefficients de diffusion à partir de  $M.S.D.$  calculés sur des tranches de 2,5 ns. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'équation 4.14 à partir de tous les coefficients de diffusion obtenus dans les couches symétriques par rapport au centre du pore.

## 2.2 Paramétrisation des interactions entre l'argile et les ions chlorure

L'hypothèse faite dans les chapitres 3 et 4 selon laquelle les interactions coulombiennes répulsives entre les anions  $\text{Cl}^-$  et la surface éloignent suffisamment les ions chlorure pour que les autres interactions soient faibles devant cette dernière n'est plus valable dans les systèmes insaturés. En effet, l'ajout de la phase gaz dans les pores contraint les ions chlorure à s'approcher de l'argile. L'approximation que nous avons faite en assimilant les interactions  $\text{Cl}^- - \text{O}_{\text{argile}}$  à celles  $\text{Cl}^- - \text{OW}$  n'est ainsi plus valable : la répulsion à courte portée n'étant pas



assez forte, des problèmes numériques apparaissent dans les simulations d'argiles insaturées. Ces problèmes surviennent dans les cas insaturés à cause de l'attraction entre les ions chlorure et les atomes de silicium du feuillet. Nous avons donc paramétré les interactions de répulsion et de polarisation entre les atomes de l'argile et les ions chlorure.

La paramétrisation du champ de force polarisable PIM se base sur les forces et dipôles obtenus à partir de calculs *ab initio* utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (abrégée DFT pour *Density Functional Theory* en anglais). À l'aide d'un processus itératif, on minimise une fonction erreur afin de converger vers des paramètres optimaux. Le principe de cette paramétrisation est décrit ci-dessous.

### 2.2.1 Théorie de la fonctionnelle de la densité

(Fig. 5.11)

Pour décrire rigoureusement un système physique à l'échelle microscopique, la mécanique quantique devient nécessaire. L'équation fondamentale à cette échelle est l'équation de Schrödinger. Sa forme indépendante du temps prend la forme :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = E\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) \quad (5.1)$$

avec  $\hat{H}$  l'Hamiltonien quantique,  $\Psi$  la fonction d'onde d'un état du système et  $E$  l'énergie de l'état décrit par la fonction d'onde  $\Psi$ . Cette équation dépend de la position des électrons  $\mathbf{r}$  mais également de la position des atomes  $\mathbf{R}$ . Pour simplifier l'équation 5.1, l'approximation de Born-Openheimer est couramment utilisée. Cette approximation se base sur le postulat que la dynamique des électrons est beaucoup plus rapide que celle des noyaux en raison de la masse plus élevée de ces derniers, un nucléon étant en effet environ 1800 fois plus lourd qu'un électron. On considère ainsi les noyaux comme fixes vis-à-vis des électrons. Leurs positions sont alors des paramètres de la fonction d'onde électronique. La fonction d'onde globale du système  $\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R})$  peut ainsi se réécrire en découplant électrons et noyaux :

$$\Psi(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \Psi(\mathbf{r}) \star \Psi(\mathbf{R}) \quad (5.2)$$

On peut ainsi se concentrer sur la résolution de l'équation de Schrödinger uniquement pour les électrons :

$$\hat{H}\Psi(\mathbf{r}) = E\Psi(\mathbf{r}) \quad (5.3)$$

Bien que l'équation initiale (Eq. 5.1) ait été simplifiée, il n'est possible de la résoudre de façon exacte que pour des systèmes ne comprenant qu'un seul électron. En chimie quantique, il existe différentes approches pour résoudre de manière approchée l'équation de Schrödinger électronique (Eq. 5.3)<sup>[212-216]</sup>. La théorie de la fonctionnelle de la densité s'est imposée dans les méthodes de résolution quantique au vu des bons résultats donnés par cette dernière ainsi que par son temps de calcul raisonnable. Elle a vu ses débuts en 1964, lorsque Kohn, Sham et Hohenberg énoncent leurs théorèmes : « Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale  $\rho(x, y, z)$  en tout point de l'espace ». La grandeur fondamentale de la résolution de

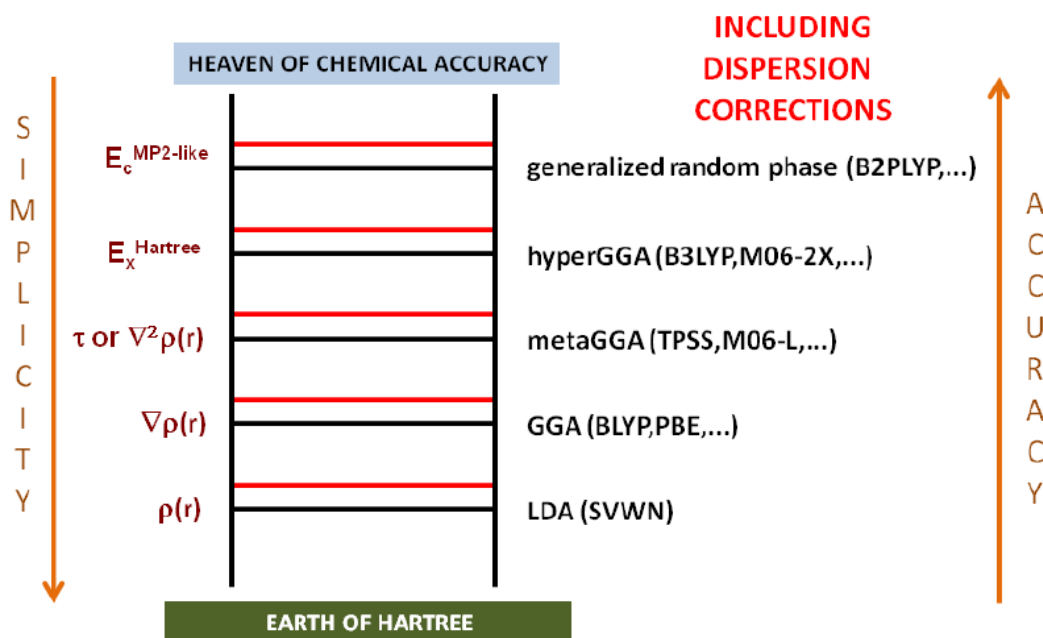
l'équation Schrödinger n'est donc plus la fonction d'onde  $\Psi$  en tout point  $\mathbf{r}$  de l'espace mais la densité électronique  $\rho(\mathbf{r})$ . La densité électronique est définie telle que :

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2 \quad (5.4)$$

L'énergie de l'état fondamental du système ( $E_0$ ) est alors une fonctionnelle de la densité  $\rho$ , telle que :  $E_0 = F[\rho]$ . Dans le formalisme Kohn-Sham-Hohenberg, l'énergie électronique totale du système s'écrit :

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{Ne}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{xc}[\rho(\mathbf{r})] \quad (5.5)$$

avec  $T_e[\rho(\mathbf{r})]$  l'énergie cinétique des électrons sans interaction,  $V_{Ne}[\rho(\mathbf{r})]$  l'énergie d'interaction de Coulomb entre les noyaux et les électrons,  $J[\rho(\mathbf{r})]$  l'énergie d'interaction de Coulomb entre les électrons et  $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$  l'énergie d'échange-corrélation (l'énergie d'échange-corrélation comprend toutes les interactions de nature multiélectronique). Tous les termes de l'équation 5.5 sont connus sauf le dernier terme d'énergie d'échange-corrélation ( $E_{xc}[\rho(\mathbf{r})]$ ) pour lequel des approximations sont faites et incluses dans les fonctionnelles. Il existe plusieurs types de fonctionnelles suivant le degré d'approximations faites. Nous ne détaillerons pas d'avantage les différents types de fonctionnelles avec les différentes approximations faites dans chacune mais la figure 5.11 recense quelques unes d'entre elles et les classe selon leur degré de précision. Pour plus d'informations sur la théorie de la fonctionnelle de la densité le lecteur peut se référer à des ouvrages de référence comme celui de Parr et Weitao<sup>[217]</sup>.



**FIGURE 5.11** – Schéma de l'échelle de Jacob pour l'amélioration systématique des fonctionnelles de DFT selon Perdew et Schmidt<sup>[218]</sup> montrant certaines des fonctionnelles les plus communes dans chaque rang (image tirée du site internet researchgate<sup>[219]</sup>).

### 2.2.2 Processus de paramétrisation du champ de force PIM et paramètres obtenus pour décrire les interactions entre l'argile et les ions chlorure

La procédure de paramétrisation du champ de force PIM suit celle développée initialement par Madden et al.<sup>[220,221]</sup>. La procédure d'ajustement des paramètres des potentiels de PIM est un processus itératif qui est exécuté à l'aide du code Minuit<sup>[222]</sup>. Au cours du processus les paramètres des potentiels du champ de force PIM que l'on souhaite déterminer vont varier afin de minimiser l'écart entre les forces et dipôles obtenus par DFT et ceux obtenus avec PIM pour une configuration du système donné. Cet écart est mesuré par deux fonctions erreur sur les dipôles et les forces :

$$\chi_{\mu}^2 = \frac{1}{N_{\text{conf.}}} \sum_{\text{conf.}} \sum_{\text{atome}} \frac{\|\boldsymbol{\mu}_{\text{DM}} - \boldsymbol{\mu}_{\text{DFT}}\|^2}{\sum_{\text{atome}} \|\mathbf{F}_{\text{DFT}}\|^2} \quad (5.6)$$

$$\chi_{\text{F}}^2 = \frac{1}{N_{\text{conf.}}} \sum_{\text{conf.}} \sum_{\text{atome}} \frac{\|\mathbf{F}_{\text{DM}} - \mathbf{F}_{\text{DFT}}\|^2}{\sum_{\text{atome}} \|\mathbf{F}_{\text{DFT}}\|^2} \quad (5.7)$$

avec  $\chi_{\mu}^2$  la fonction erreur sur les dipôles moléculaires,  $\chi_{\text{F}}^2$  celle sur les forces,  $N_{\text{conf.}}$  le nombre de configurations utilisées dans le processus de paramétrisation,  $N_{\text{atome}}$  le nombre de molécules dans chaque configuration,  $\boldsymbol{\mu}_{\text{DM}}$  les dipôles moléculaires calculés par le champ de force classique,  $\boldsymbol{\mu}_{\text{DFT}}$  les dipôles moléculaires calculés par DFT,  $\mathbf{F}_{\text{DM}}$  les forces calculées par le champ de force classique et  $\mathbf{F}_{\text{DFT}}$  les forces calculées par DFT.

$$\chi_{\mu}^2 = \frac{1}{N_{\text{conf.}} \times N_{\text{atome}}} \sum_{\text{conf.}} \sum_{\text{atome}} \frac{\|\boldsymbol{\mu}_{\text{DM}} - \boldsymbol{\mu}_{\text{DFT}}\|^2}{\|\mathbf{F}_{\text{DFT}}\|^2} \quad (5.8)$$

$$\chi_{\text{F}}^2 = \frac{1}{N_{\text{conf.}} \times N_{\text{atome}}} \sum_{\text{conf.}} \sum_{\text{atome}} \frac{\|\mathbf{F}_{\text{DM}} - \mathbf{F}_{\text{DFT}}\|^2}{\|\mathbf{F}_{\text{DFT}}\|^2} \quad (5.9)$$

À noter que d'autres fonctions erreur (Eq. 5.8 et 5.9) ont également été utilisées précédemment pour paramétrer le champ de force PIM<sup>[14,75,223]</sup>. Or, pour des systèmes ordonnés comme les argiles, des petites forces ainsi que des petits dipôles apparaissent. Ces derniers sont peu significatifs mais, les erreurs étant relatives dans les équations 5.8 et 5.9, ils peuvent augmenter considérablement les valeurs données par les fonctions erreurs. Les fonctions erreurs présentées Eq. 5.6 et 5.7 écrasent ces petites forces et ces petits dipôles et semblent ainsi plus adaptées pour paramétrer les potentiels dans des systèmes ordonnés. Cependant, des tests ont été effectués en utilisant les deux jeux de fonctions erreurs sur les mêmes systèmes. Les paramètres finaux n'ont pas varié significativement, ce qui ne remet donc pas en cause les précédentes paramétrisations effectuées dans les argiles<sup>[76,78,79]</sup>.

Cette procédure d'optimisation est basée uniquement sur des calculs DFT. Cela permet de ne pas avoir à ajuster les paramètres des potentiels du champ de force sur certaines propriétés obtenues expérimentalement mais sur l'ensemble des propriétés du système obtenues par des calculs quantiques précis. Ceci devrait conférer au champ de force une meilleure transférabilité. Seuls les paramètres  $A_{ij}$  et  $B_{ij}$  du potentiel de répulsion (Eq. 2.24) et les paramètres  $c_{ij}$  et  $b_{\text{D}}^{ij}$  de la fonction de Tang-Tœnnis (Eq. 2.27) du potentiel de polarisation (Eq. 2.28) sont paramétrés à l'aide de cette procédure. Les paramètres  $C_6^{ij}$ ,  $C_8^{ij}$  et  $b_{\text{n}}^{ij}$  du potentiel de

dispersion (Eq. 2.22) de cette étude ont été obtenus à partir des paramètres donnés par Jahn et al.<sup>[159]</sup> et Tazi et al.<sup>[74]</sup> en utilisant la règle de mélange de Lorentz-Berthelot (Eq. 2.21) de la moyenne géométrique. En effet, les calculs de DFT sont connus pour ne pas reproduire fidèlement la dispersion<sup>[74]</sup>.

La procédure d’optimisation des paramètres peut être résumée en trois étapes comme suit :

### Étape 1. Obtention d’une série de configurations représentatives du système

Plusieurs méthodes peuvent être utilisées pour obtenir les configurations. Généralement, ces configurations sont extraites de simulations de dynamique moléculaire classique utilisant un autre champ de force ou bien des paramètres « intuités ». Pour que les configurations représentent bien le système, il faut qu’elles soient décorréliées les unes des autres.

### Étape 2. Obtention des forces et dipôles issus de calculs DFT

Des calculs DFT sont exécutés sur les configurations sélectionnées durant l’étape 1 afin d’obtenir les forces sur les atomes du système et les centres de Wannier autour des atomes qui représentent la position des doublets électroniques de la couche de valence. Les dipôles moléculaires sont alors calculés à partir du barycentre des centres de Wannier<sup>[224–226]</sup> et de la position du noyau à l’aide d’un « code maison » développé au laboratoire PHENIX<sup>[73]</sup>.

### Étape 3. Minimisation des fonctions erreurs sur les dipôle ( $\chi_\mu^2$ ) et sur les forces ( $\chi_F^2$ )

Le code minuit est utilisé afin de faire varier tous les paramètres que l’on souhaite obtenir. Ce code calcule à chaque itération les fonctions erreur présentées Eq. 5.6 et 5.7 pour déterminer le jeu de paramètres optimal pour reproduire les forces et dipôles obtenus par calculs DFT.

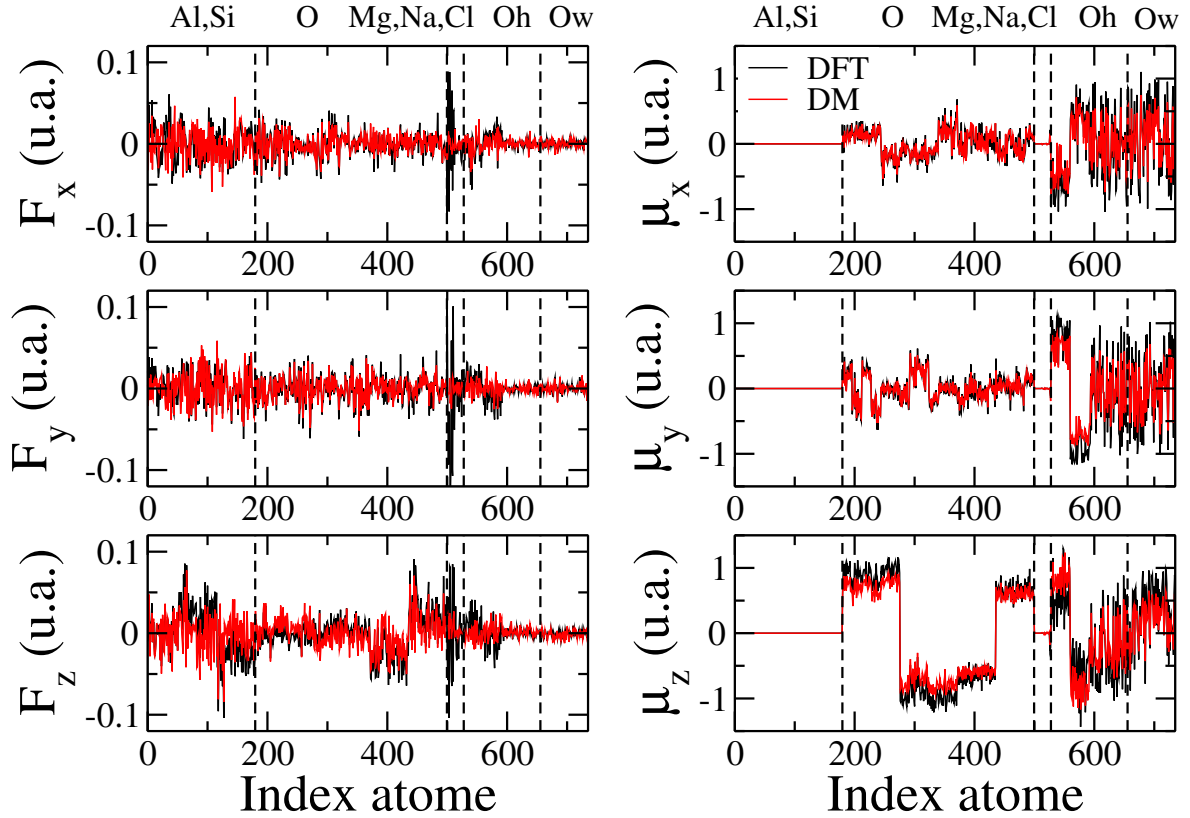
### Paramétrisation des interactions argile-Cl<sup>-</sup>

(Tab. 5.6 et Fig. 5.12)

Nous avons sélectionné 14 configurations obtenues à partir des simulations des systèmes 12, 13 et 14 décrits section 2.1 modélisés avec les mêmes paramètres que ceux utilisés chapitre 3 et 4. Nous avons sélectionné les systèmes les plus insaturés car les interactions essentielles à paramétrer semblaient être celles à courte portée. Les ions chlorure étant forcés de se rapprocher de la surface quand la phase aqueuse est réduite, nous avons pu obtenir plus de configurations avec des anions Cl<sup>-</sup> proches de la surface dans ces systèmes très insaturés.

Nous avons ensuite exécuté les calculs DFT à l’aide du code CP2K<sup>[181]</sup> en utilisant la fonctionnelle PBE<sup>[227]</sup> ainsi que les bases nommées « Double Zeta pour les électrons de Valence plus la polarisation » (abrégées DZVP) et les pseudopotentiels de Goedecker-Teter-Hutter<sup>[224,228,229]</sup> avec un rayon de coupure de 400 Ry. Cette étape nous a permis de calculer les forces et les dipôles pour chacune des configurations.

La dernière étape est l’obtention des paramètres des potentiels de répulsion et de polarisation grâce au processus itératif décrit précédemment. Nous avons tout d’abord ajusté les



**FIGURE 5.12** – Représentation des trois composantes des forces ( $F_x$ ,  $F_y$  et  $F_z$ ), à gauche et des trois composantes des dipôles ( $\mu_x$ ,  $\mu_y$  et  $\mu_z$ ), à droite, pour chacun des atomes d’une configuration (système 13). Les traits rouges et noirs correspondent respectivement aux résultats obtenus avec le champ de force classique PIM (DM) et avec les calculs DFT.

paramètres  $C_6^{ij}$ ,  $C_8^{ij}$  et  $b_n^{ij}$  de la fonction de Tang-Tœnnis du potentiel de polarisation en ne comparant que les dipôles. Nous avons ensuite ajusté tous les paramètres du potentiel de répulsion et de la fonction Tang-Tœnnis du potentiel de polarisation en ne comparant que les forces. Enfin nous avons fait un dernier ajustement sur tous les paramètres en comparant les forces et les dipôles ensemble. Durant ces trois étapes nous avons constaté que les paramètres de répulsion  $A_{ij}$  et  $B_{ij}$  entre les ions chlorure et certains atomes du feuillet d’argile balayaient l’ensemble de la fenêtre de variation qu’on leur avait attribuée. Nous avons ainsi recalculé la fonction erreur sur les forces (Eq. 5.7) en mettant à zéro un à un les potentiels de répulsion entre les ions chlorure et les différents atomes de l’argile afin de sonder quelles interactions prédominaient. Mettre à zéro les potentiels entre les ions chlorure et les cations octaédriques ( $\text{Al}^{3+}$  et  $\text{Mg}^{2+}$ ), et entre les ions chlorure et les groupements hydroxyles, n’a eu aucun effet sur la fonction erreur sur les forces. Ceci n’est pas surprenant étant donné que ces atomes sont au centre du feuillet : les ions chlorure sont suffisamment exclus de la surface pour que ces interactions soient finalement négligeables. Nous avons donc décidé de ne pas prendre en compte ces interactions et de relancer une étape d’ajustement des autres paramètres. Les valeurs finales des fonctions erreur  $\chi_F^2$  et  $\chi_\mu^2$  sur les forces et dipôles sont de 0,572 et de 0,109 respectivement. Ces valeurs sont du même ordre de grandeur et même en-dessous de celles obtenues lors de travaux antérieurs pour la paramétrisation du champ de force polarisable

PIM (inférieures à 1). Les paramètres obtenus sont rassemblés Tab. 5.6. Nous avons également représenté sur la figure 5.12 les valeurs des dipôles et des forces relatives à chaque atome pour une des configurations (système 13) qui a servi durant la procédure de paramétrisation. Les plus grosses différences entre les résultats *ab initio* et ceux obtenus par PIM sont observées sur les trois composantes des forces pour les atomes d'index 500 à 511. Ces atomes sont des atomes de magnésium octaédriques. Ceci s'explique par le nombre d'électrons qui a été choisi pour décrire les atomes de magnésium en DFT dans les précédentes paramétrisations qui ont servi à l'obtention des paramètres d'interactions des atomes de magnésium dans le champ de force PIM<sup>[14,76]</sup>. En effet, nous avons gardé les paramètres de champ de force PIM obtenus précédemment mais nous avons considéré dix électrons pour décrire les atomes de magnésium dans nos calcul DFT alors que Tesson et al.<sup>[14,76]</sup> avaient seulement considéré les deux électrons de valence. Il semblait important dans la paramétrisation argile-Cl<sup>-</sup> de décrire au mieux les atomes de magnésium, *i.e.* avec le maximum d'électrons possible car ce sont les substitutions qui confèrent la charge négative à l'argile responsable des fortes interactions coulombiennes répulsives avec les anions. Ceci génère des différences non négligeables sur les forces centrées sur les atomes de magnésium comme on peut le voir Fig. 5.12 entre les forces obtenus par DFT et celles obtenues avec le champ de force PIM. Cependant, comme nous l'avons vu plus haut, les interactions entre les atomes de magnésium et les ions chlorure sont finalement presque nulles. Par conséquent, ces différences sur les forces centrées sur les atomes de magnésium ne devraient avoir aucun effet sur les paramètres des interactions entre les ions chlorure et l'argile que nous avons obtenus (Tab. 5.6).

**TABLE 5.6** – Paramètres des potentiels de répulsion, dispersion et polarisation du champ de force PIM entre les anions Cl<sup>-</sup> et les atomes du feuillet d'argile obtenus dans cette étude. Les paramètres  $C_6^{ij}$ ,  $C_8^{ij}$  et  $b_n^{ij}$  ont été obtenus par les règles de mélange de Lorentz-Berthelot (Eq. 2.21) à partir des paramètres obtenus par Jahn et al.<sup>[159]</sup> et Tazi et al.<sup>[74]</sup>.

Atome i	Atome j	$A_{ij}$ (Ha)	$B_{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	$C_6^{ij}$ (Ha Å <sup>6</sup> )	$C_8^{ij}$ (Ha Å <sup>8</sup> )	$b_n^{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	$b_D^{ij}$ (Å <sup>-1</sup> )	$c_{ij}$ (-)
Cl <sup>-</sup>	O	19,575	2,749	0,628	1,667	2,855	3,400	-0,333
O	Cl <sup>-</sup>	"	"	"	"	"	2,500	1.000
Cl <sup>-</sup>	Si <sub>t</sub>	1484,192	5,014	0,022	0,035	4,379	7,448	5,197
Si <sub>t</sub>	Cl <sup>-</sup>	"	"	"	"	"	-	-
Cl <sup>-</sup>	Al <sub>o</sub>	-	-	-	-	-	6,739	2,654
Cl <sup>-</sup>	Mg <sub>o</sub>	-	-	-	-	-	6,813	2,252
Cl <sup>-</sup>	O <sub>h</sub>	-	-	-	-	-	1,265	-1,480
O <sub>h</sub>	Cl <sup>-</sup>	-	-	-	-	-	6,960	-0,493
Cl <sup>-</sup>	H <sub>h</sub>	-	-	-	-	-	4,605	4,092

### 2.3 Résultats

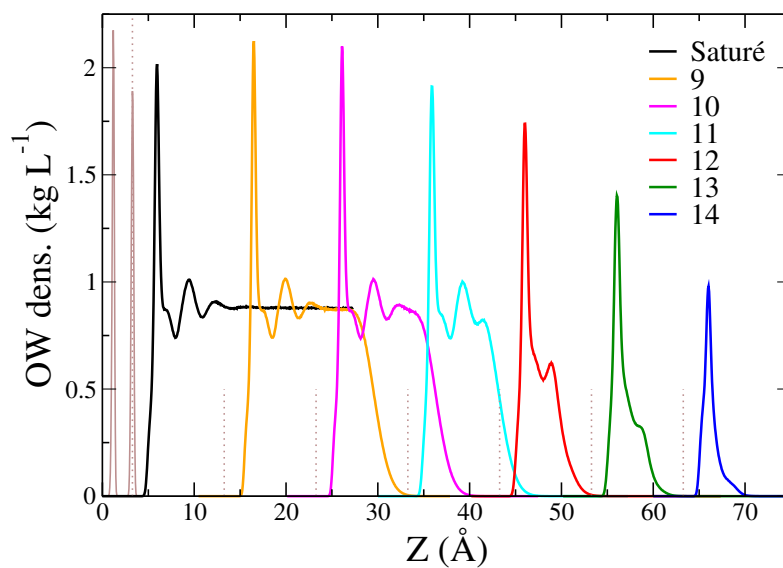
#### 2.3.1 Effet de la polarisation sur la structure de l'eau dans les pores insaturés

(Fig. 5.13, Fig. 5.14 et Fig. 5.15)

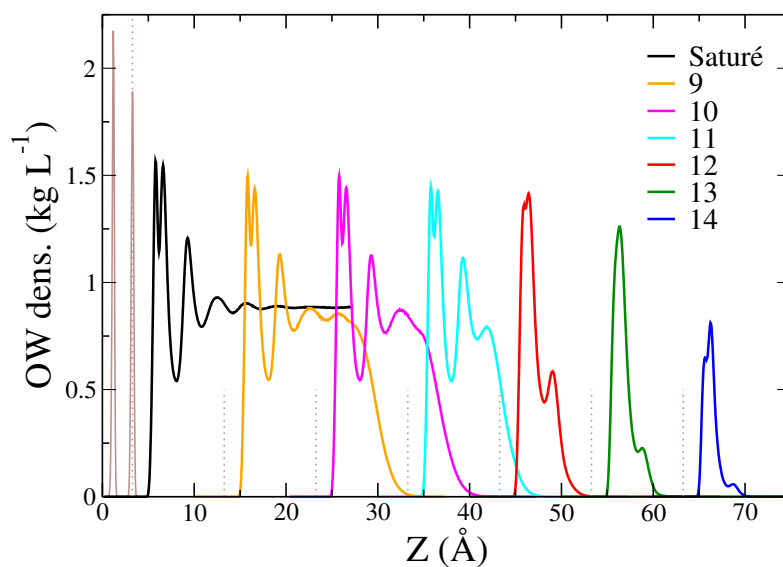
Pour étudier l'influence de la prise en compte de la polarisabilité de l'eau sur la structuration de l'eau dans des pores d'argiles insaturés nous avons tout d'abord calculé les profils de densité dans la direction normale à la surface des atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau avec le champ de force polarisable, PIM - Dang Chang, et le champ de force non polarisable, ClayFF - SPC/E (Fig. 5.13 et Fig. 5.14). On peut tout d'abord noter que la taille de la boîte de simulation ainsi que la concentration en sel n'a aucune influence sur les distributions des atomes de l'eau. En effet, les distributions des atomes de l'eau obtenues à partir des systèmes allant de 9 à 14 avec le champ de force non polarisable sont identiques à celles obtenues à partir des systèmes 3 à 8 de la section 1 (Fig. 5.2) qui possèdent le même nombre de molécules d'eau par unité de surface.

Quand on s'intéresse à l'évolution des distributions des atomes de l'eau obtenues à partir des simulations polarisables on voit que, comme pour celles non polarisables, les plus grosses différences apparaissent dès que l'insaturation atteint celle du système 12. Quand on augmente l'insaturation à partir du système 12 on observe deux effets : le premier, semblable à celui observé en non polarisable, est la diminution de l'intensité des pics sur les distributions des atomes de l'eau. Le second est la disparition du dédoublement du premier pic sur les distributions des atomes d'oxygène de l'eau polarisable. En particulier, on peut noter que la distribution des atomes d'oxygène obtenue à partir de la simulation du système 13 est identique à celle obtenue dans la thèse de Stéphane Tesson<sup>[14]</sup> pour un interfoliaire de montmorillonite bihydraté et présentée Fig. 3.6. Les deux systèmes possèdent le même nombre de molécules d'eau par cation compensateur de charge. Par conséquent, cela semble appuyer le raisonnement que nous avons fait chapitre 3 sur le fait que le dédoublement du premier pic de la distribution des atomes d'oxygène de l'eau n'apparaît que lorsque le nombre de molécules d'eau est suffisant pour hydrater les cations sodium.

Quand on compare les distributions des atomes de l'eau obtenues à partir des simulations polarisables et non polarisables on peut tout d'abord noter que les distributions des atomes d'hydrogène sont assez semblables (Fig. 5.14). Les différences notables apparaissent sur les distributions des atomes d'oxygène (Fig. 5.13). Du système saturé au système 11, la différence majeure est le dédoublement du premier pic des atomes d'oxygène décrit chapitre 3. À partir du système 11, la différence notable ne se fait plus sur le dédoublement mais réside toujours dans ce premier pic de la distribution. En effet, le dédoublement du pic a disparu mais la largeur de ce dernier subsiste. Alors que les distributions des atomes d'oxygène non polarisables dans les systèmes très insaturés (à partir du système 12) présentent un pic très fin au sommet, mais une base qui s'élargit fortement, celles des atomes d'oxygène polarisables sont, quant à elles, beaucoup plus uniformes. En effet, le sommet du pic est plus large mais la distribution s'étend moins loin de la surface. Cet effet se voit particulièrement bien sur les distributions du système 13 : la distribution des atomes d'oxygène non polarisables devient nulle à 12,7 Å alors que celle des atomes d'oxygène polarisables devient nulle à 11,7 Å. L'élargissement du premier



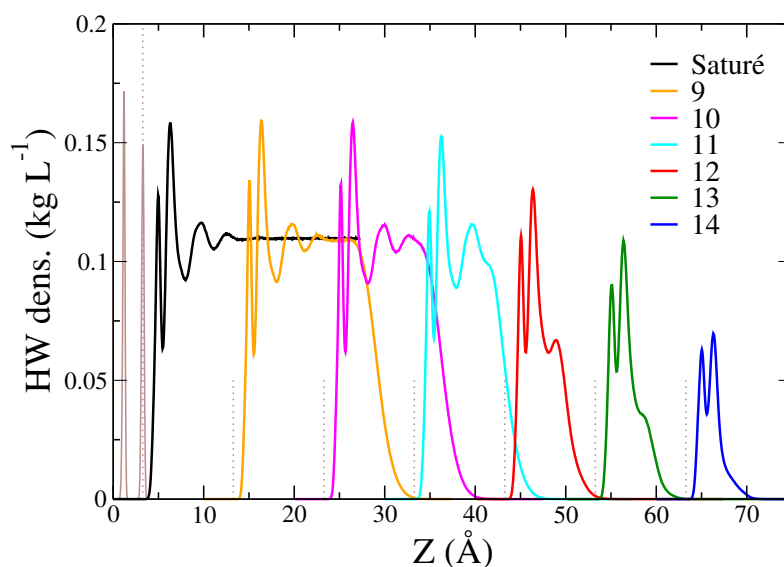
(a)



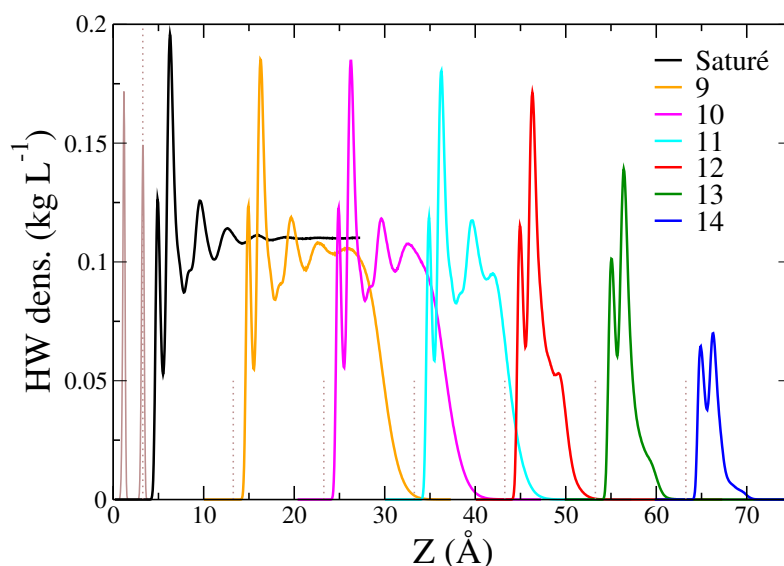
(b)

**FIGURE 5.13** – Profils de densité atomique des atomes d’oxygène de l’eau dans la direction normale à la surface de l’argile pour les différents états de saturation étudiés obtenus (a) avec le champ de force ClayFF associé au modèle d’eau SPC/E (b) avec le champ de force PIM associé au modèle d’eau Dang Chang. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Par souci de clarté, les distributions ont été décalées de 10 Å les unes des autres en partant du système saturé, à gauche, au système le plus insaturé à droite. Les traits verticaux discontinus marrons, représentant le centre de masse des atomes d’oxygène de surface du feuillet, ont été dupliqués et également décalés pour visualiser où se situe la surface pour chaque insaturation. Le point à  $z = 0$  Å correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite pour la distribution des systèmes saturés. Les distributions des atomes d’oxygène présents au sein de l’argile ont été représentées en marron seulement pour la distribution des systèmes saturés.



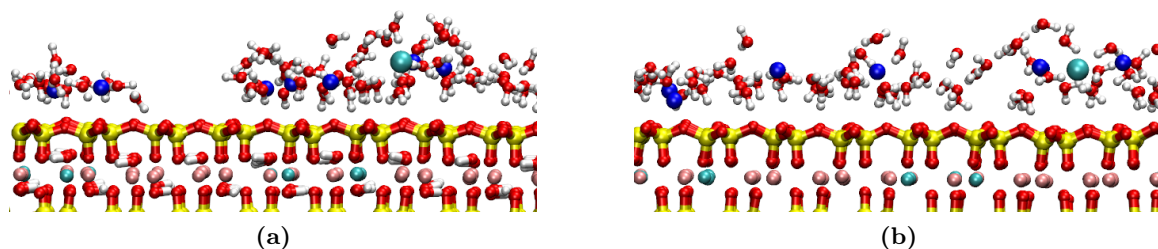


(a)



(b)

**FIGURE 5.14** – Profils de densité atomique des atomes d’hydrogène de l’eau dans la direction normale à la surface de l’argile pour les différents états de saturation étudiés obtenus (a) avec le champ de force ClayFF associé au modèle d’eau SPC/E (b) avec le champ de force PIM associé au modèle d’eau Dang Chang. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Par souci de clarté, les distributions ont été décalées de 10 Å les unes des autres en partant du système saturé, à gauche, au système le plus insaturé à droite. Les traits verticaux discontinus marrons, représentant le centre de masse des atomes d’oxygène de surface du feuillet, ont été dupliqués et également décalés pour visualiser où se situe la surface pour chaque insaturation. Le point à  $z = 0$  Å correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite pour la distribution des systèmes saturés. Les distributions des atomes d’oxygène présents au sein de l’argile ont été représentées en marron seulement pour la distribution des systèmes saturés.



**FIGURE 5.15** – Visualisations d’une configuration tirée de la trajectoire du système 13 (a) modélisé avec ClayFF et le modèle d’eau SPC/E (b) modélisé avec PIM et le modèle d’eau Dang Chang. En rouge les atomes d’oxygène, en blanc les atomes d’hydrogène, en jaune les atomes de silicium, en rose les atomes d’aluminium, en cyan les atomes de magnésium, en bleu les ions sodium, en cyan les ions chlorure.

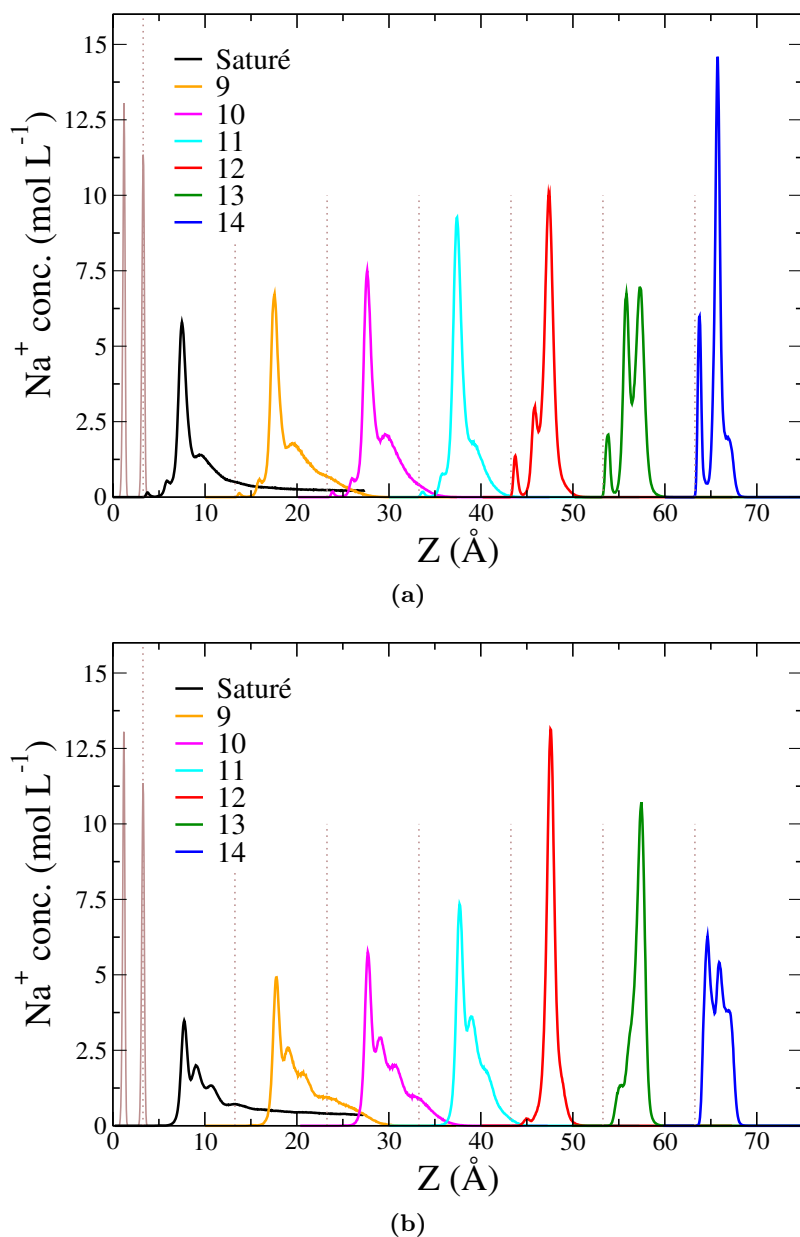
pic dans le cas polarisable traduit une augmentation du nombre de molécules d’eau dans ce dernier, passant de 54 dans le système 13 pour la simulation non polarisable à 59 dans la simulation polarisable. Cela s’explique par le fait que dans les simulations polarisables, l’eau hydrate mieux la surface comme on peut le voir sur la figure 5.15b. En effet, contrairement au cas non polarisable, on n’observe plus ces îlots dont la position et l’étendue est gouvernée par la place des substitutions au sein du feuillet d’argile.

### 2.3.2 Effet de la polarisation sur la structure des ions dans les pores insaturés

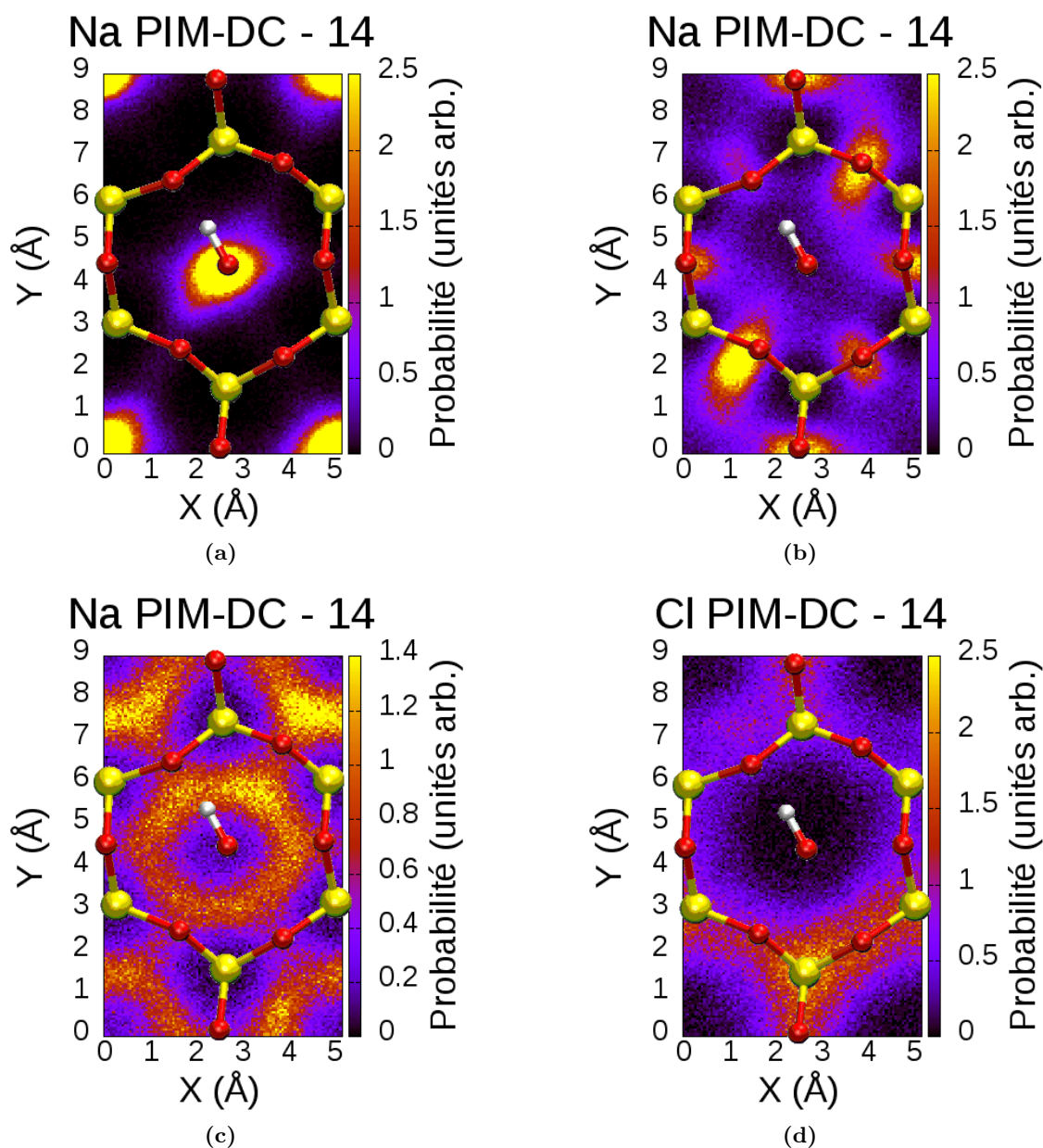
(Fig. 5.16, Fig. 5.17, Fig. 5.18 et Fig. 5.19)

Comme pour les atomes de l’eau, la diminution de la taille de la boîte et de la concentration en sel ajouté n’a que très peu d’influence sur les distributions des ions dans la direction normale à la surface (Fig. 5.16a et Fig. 5.18a). La transformation du dernier pic sur la distributions des ions  $\text{Na}^+$  en un épaulement pour le système le plus insaturé (Fig. 5.16a et Fig. 5.5a) peut être simplement expliquée par la baisse de concentration en sodium dans le système 14 comparé au système 8. Pour les trois systèmes les plus insaturés modélisés avec le champ de force non polarisable, le premier pic de cations de sphère interne plus grand que celui des systèmes équivalents section 1, est à attribuer au changement de feuillet d’argile avec une augmentation de zones de forte concentration en substitutions de magnésium dans ce cas comparé à la section précédente.

Quand on s’intéresse aux distributions des ions  $\text{Na}^+$  obtenues à partir des simulations polarisables, on peut tout d’abord noter que, comme pour celles non polarisables, les différences majeures apparaissent à partir du système 12. Cependant, les cations de sphère interne ne se forment qu’à partir du système 13, avec l’apparition d’un épaulement sur la distribution aux alentours de 2 Å du centre de masse des atomes d’oxygène de surface. La distribution des cations du système 12, quant à elle, ne possède qu’un seul grand pic à 4,3 Å de la surface, correspondant au pic de cations de sphère externe. La distribution des ions sodium obtenues à partir de la simulation polarisable du système 14 présente quant à elle deux pics de cations de sphère interne comme celle obtenue avec la simulation non polarisable. Cependant, les pics

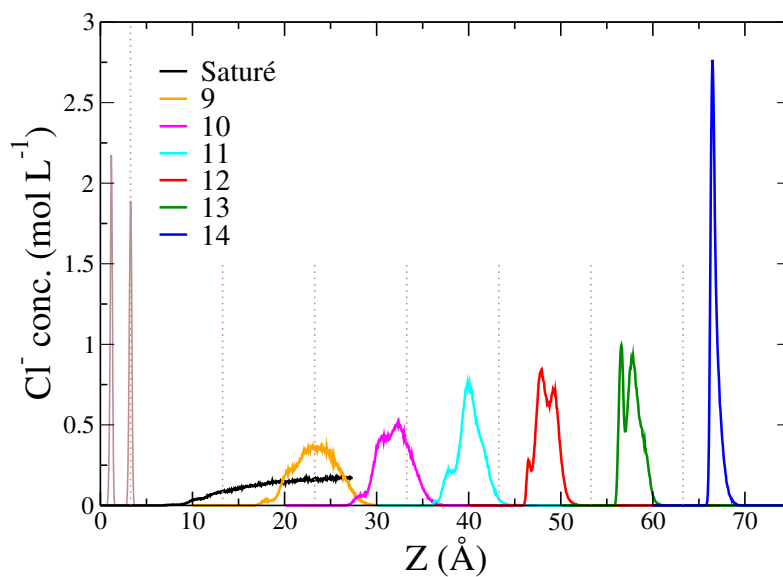


**FIGURE 5.16** – Distributions des ions sodium dans la direction normale à la surface de l’argile pour les différents états de saturation étudiés obtenus (a) avec le champ de force ClayFF associé au modèle d’eau SPC/E (b) avec le champ de force PIM associé au modèle d’eau Dang Chang. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Par souci de clarté, les distributions ont été décalées de 10 Å les unes des autres en partant du système saturé, à gauche, au système le plus insaturé à droite. Les traits verticaux discontinus marrons, représentant le centre de masse des atomes d’oxygène de surface du feuillet, ont été dupliqués et également décalés pour visualiser où se situe la surface pour chaque insaturation. Le point à  $z = 0$  Å correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite pour la distribution des systèmes saturés. Les distributions des atomes d’oxygène présents au sein de l’argile ont été représentées en marron seulement pour la distribution des systèmes saturés.

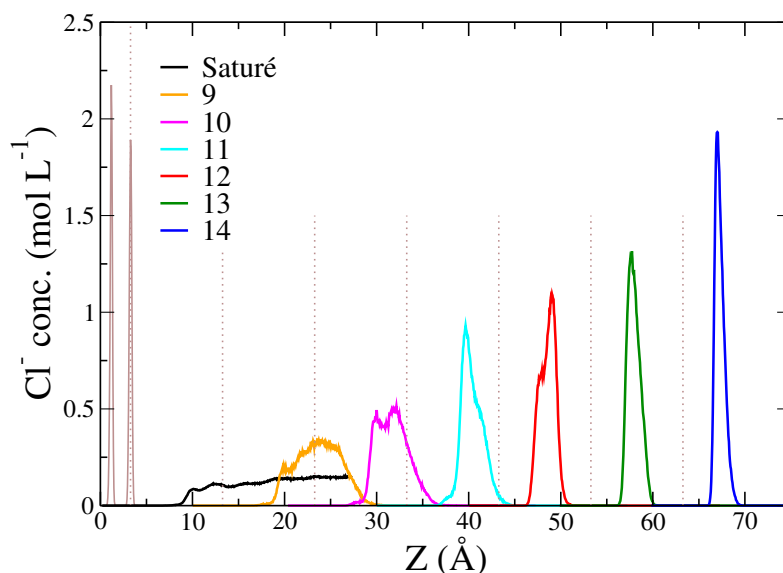


**FIGURE 5.17** – Cartes de densité atomique des ions moyennées sur une maille de la surface d’argile obtenues à partir de la simulation polarisable du système 14 (a) dans le premier pic de cations  $\text{Na}^+$  de sphère interne (b) dans le deuxième pic de cations  $\text{Na}^+$  de sphère interne (c) dans l’épaule à la fin de la distribution des cations  $\text{Na}^+$  (d) dans le pic d’anions  $\text{Cl}^-$ . Une représentation d’une maille de surface ainsi que le groupement hydroxyle présent au centre des cavités de l’argile a été ajoutée sur toutes les cartes pour faciliter l’analyse de ces dernières. Les couleurs de ces atomes, Si (jaune), O (rouge) et H (blanc) ne doivent pas être comparées à celle de l’échelle de probabilité.

sur la distribution des ions sodium polarisables sont plus éloignés de la surface, le premier étant à 1,3 Å de la surface contre 0,5 Å sur la distribution des ions  $\text{Na}^+$  non polarisables et le second à 2,65 Å contre 2,5 Å sur la distribution des ions  $\text{Na}^+$  non polarisables. Sur la

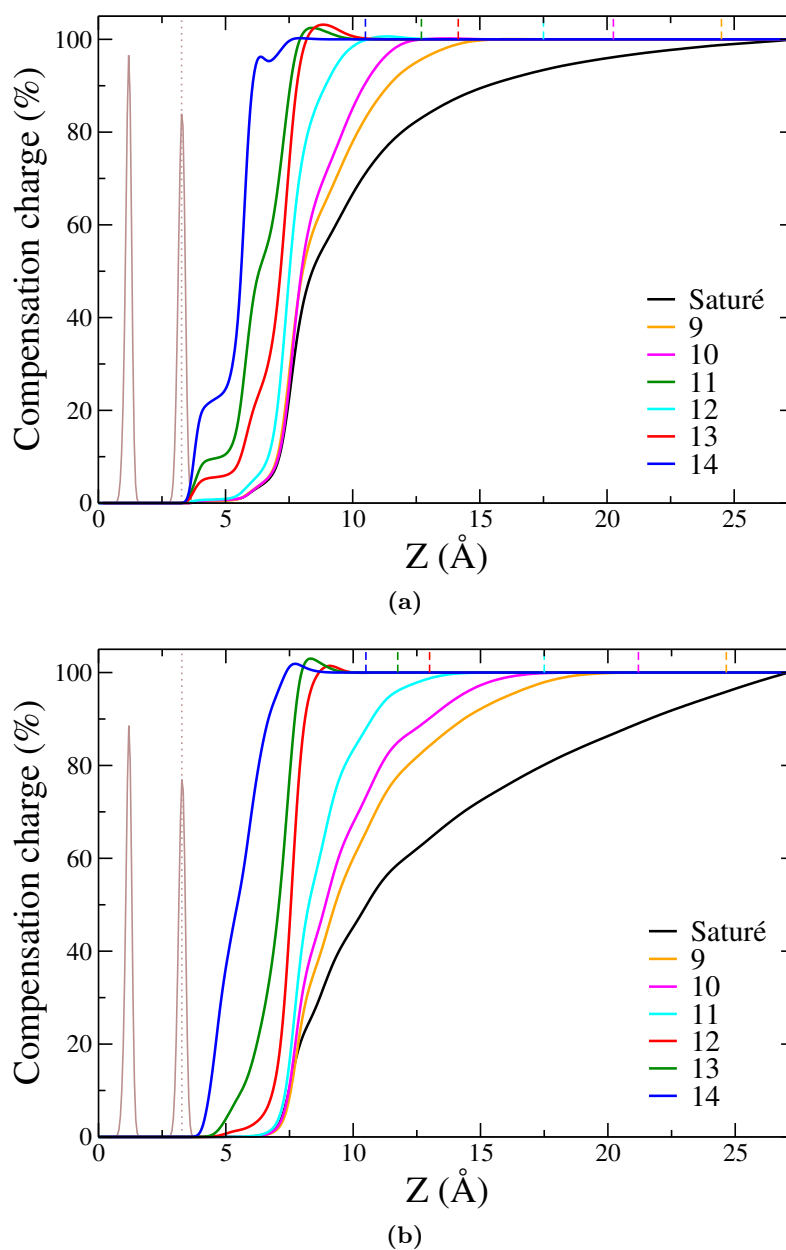


(a)



(b)

**FIGURE 5.18** – Distributions des ions chlorure dans la direction normale à la surface de l’argile pour les différents états de saturation étudiés obtenus (a) avec le champ de force ClayFF associé au modèle d’eau SPC/E (b) avec le champ de force PIM associé au modèle d’eau Dang Chang. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Par souci de clarté, les distributions ont été décalées de 10 Å les unes des autres en partant du système saturé, à gauche, au système le plus insaturé à droite. Les traits verticaux discontinus marrons, représentant le centre de masse des atomes d’oxygène de surface du feuillet, ont été dupliqués et également décalés pour visualiser où se situe la surface pour chaque insaturation. Le point à  $z = 0$  Å correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite pour la distribution des systèmes saturés. Les distributions des atomes d’oxygène présents au sein de l’argile ont été représentées en marron seulement pour la distribution des systèmes saturés.



**FIGURE 5.19** – Distributions de la compensation de la charge de surface par les ions dans la direction normale à la surface de l'argile pour les différents états de saturation étudiés obtenus (a) avec le champ de force ClayFF associé au modèle d'eau SPC/E (b) avec le champ de force PIM associé au modèle d'eau Dang Chang. Les distributions ont été symétrisées par rapport au centre du pore. Le point à  $z = 0 \text{ \AA}$  correspond à la position de la couche octaédrique de la montmorillonite, *i.e.* le centre du feuillet. Les distributions des atomes d'oxygène présents au sein de l'argile ont été représentées en marron et le centre de masse des atomes d'oxygène de surface a été représenté à l'aide du trait vertical marron discontinu à  $z = 3,27 \text{ \AA}$ . Les traits verticaux discontinus de couleurs indiquent le moment où le fluide s'arrête ( $1^{er}$  point d'intensité nul sur les distributions des atomes d'oxygène de l'eau Fig. 5.13).

carte de densité des ions  $\text{Na}^+$  dans le premier pic de cations polarisables de sphère interne (Fig. 5.17a), on constate que ces derniers se placent principalement au-dessus du centre de

la cavité de surface comme ceux des simulations non polarisables (Fig. 5.6a). Cependant, on remarque sur ces cartes de densité que la zone de forte probabilité au centre de la cavité est beaucoup plus large pour les cations polarisables. Ceci s'explique par le fait que les cations des simulations non polarisables du premier pic de sphère interne sont des cations qui entrent dans les cavités de surface hexagonales et ne peuvent ainsi plus bouger, d'où la petite zone de forte probabilité concentrée au-dessus du groupement hydroxyle sur la figure 5.6a. Les cavités de surface des feuillets modélisés avec PIM se déforment au cours des simulations, empêchant ainsi les cations de pénétrer dans ces dernières. Les cations se placent ainsi au-dessus des cavités (d'où le décalage des pics de 0,8 Å sur les distributions présentées sur la figure. 5.16) et sont ainsi plus libres de se mouvoir, d'où la zone de forte probabilité plus large au centre de la cavité (Fig. 5.17a). Les cations polarisables dans le second pic sont également plus éloignés de la surface dans le système 14 que ceux non polarisables. Cependant, l'organisation de ces derniers vis-à-vis de la surface n'est pas réellement affectée comme le montre la carte de densité Fig. 5.17b avec des cations se plaçant en priorité au-dessus des atomes d'oxygène de surface comme leurs équivalents non polarisables (Fig. 5.6a). L'épaulement présent après le second pic des ions  $\text{Na}^+$  de sphère interne correspond à des cations de sphère externe présentant une organisation vis-à-vis des atomes de surface identique à celle observée dans le cas saturé (Fig. 5.17c et Fig. 3.12c).

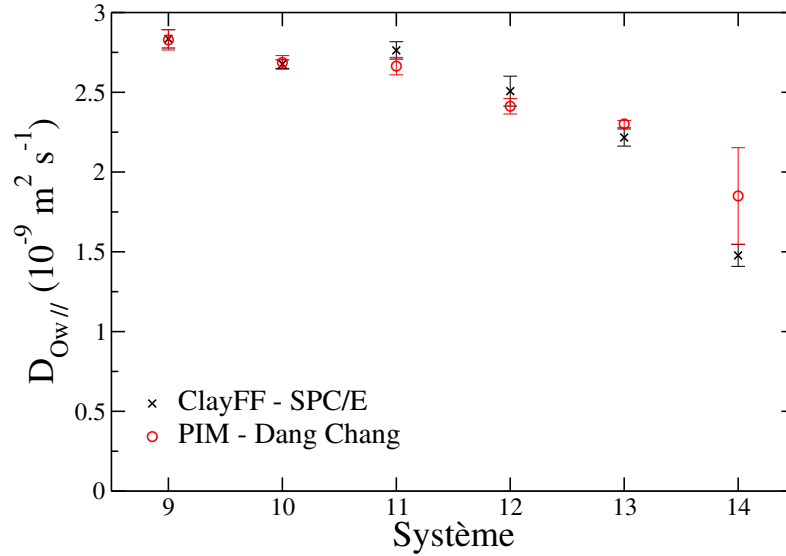
Les distributions des ions  $\text{Cl}^-$  polarisables suivent la même tendance que celles des ions  $\text{Na}^+$  (Fig. 5.18 et Fig. 5.16). Ainsi, les distributions sont assez similaires aux distributions des anions non polarisables pour les saturations les moins importantes, *i.e.* avant qu'il y ait la forte augmentation de cations de sphère interne dans les simulations non polarisables. Les cations sodium polarisables étant légèrement plus repoussés de la surface, l'écrantage de la charge de la surface se fait à plus longue distance et ainsi les ions chlorure polarisables sont également légèrement plus repoussés de la surface que les anions non polarisables. Cet effet se voit bien sur la carte de densité des ions chlorure produite à partir de la simulation polarisable du système 14 (Fig. 5.17d). Les ions chlorure dans ce système se placent préférentiellement au-dessus des atomes de silicium et d'oxygène de surface comme les anions  $\text{Cl}^-$  du système 7 (Fig. 5.6d) qui étaient plus loin de la surface que les anions du système 8, qui eux, se plaçaient de préférence au-dessus du centre des cavités (Fig. 5.6d).

Les différences observées sur les distributions de compensation de la charge du feuillet entre les systèmes polarisables et non polarisables (Fig. 5.19) peuvent être expliquées de la même façon que les différences sur les distributions ioniques. La répulsion des cations dans les simulations polarisables due à la déformation des cavités implique que la compensation de la charge se fait à plus longue distance que dans les simulations non polarisables pour les trois systèmes les plus insaturés. En particulier, le palier de compensation de charge avant 5 Å présent sur les distributions non polarisables (Fig. 5.19a), dû aux cations qui entrent dans les cavités de surface, n'est pas observé sur les courbes obtenues à partir des simulations polarisables (Fig. 5.19b). Dans ce cas, la compensation de la charge se fait de façon plus lente pour les systèmes insaturés à partir du 12. Cependant, on remarque que quel que soit le champ de force utilisé, la surcompensation de la charge du feuillet est observée pour les trois systèmes les plus insaturés, ce qui confirme que cette surcompensation de charge provient essentiellement de la répulsion coulombienne entre les anions et le feuillet d'argile. Les surcompensations de

la charge du feuillet sont néanmoins moins importantes comparées à celles observées section 1 (Fig. 5.7) car les concentrations en anions sont moins importantes.

### 2.3.3 Effet de la polarisation sur la mobilité des espèces dans les pores insaturés

(Fig. 5.20, Tab. 5.7, Fig. 5.21, Tab. 5.8, Fig. 5.22 et Tab. 5.9)



**FIGURE 5.20** – Coefficients de diffusion parallèle de l’eau,  $D_{OW//}$ , dans les différents systèmes insaturés (de 9 à 14) dans la phase fluide entière. Avec des croix noires, les coefficients de diffusion obtenus avec ClayFF et SPC/E et avec des ronds rouges les coefficients de diffusion obtenus avec PIM et Dang Chang. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l’aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n’a été appliquée. Les valeurs exactes des coordonnées  $z$  des couches sont données Tab. 5.7.

Sur la figure 5.20, sont représentés les coefficients de diffusion des atomes d’oxygène de l’eau dans l’ensemble du fluide obtenus dans les différents systèmes insaturés modélisés avec le champ de force non polarisable ClayFF et SPC/E et avec le champ de force polarisable PIM et Dang Chang. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs ont également été rassemblés Tab. 5.7. La première chose à noter est que l’évolution des coefficients de diffusion avec l’insaturation est la même pour les simulations polarisables et non polarisables. En effet, les coefficients de diffusion de l’eau décroissent quand l’insaturation augmente et d’autant plus vite à partir du système 12, ce qui était déjà observé Fig. 5.8 à partir du système 6 qui est analogue au système 12. Cependant, la mobilité de l’eau dans les systèmes les plus insaturés semble être supérieure dans cette étude que dans ceux de la section 1. On passe notamment d’un coefficient de diffusion de  $1,06 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour le système 8 à un coefficient de diffusion de  $1,48 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$  pour le système 14 modélisé avec le même champ de force. Or le nombre de molécules d’eau par cation compensateur de la charge du feuillet est le même dans les deux systèmes, mais pas la concentration en sel ajouté. Les systèmes présentés section 1 ont ainsi

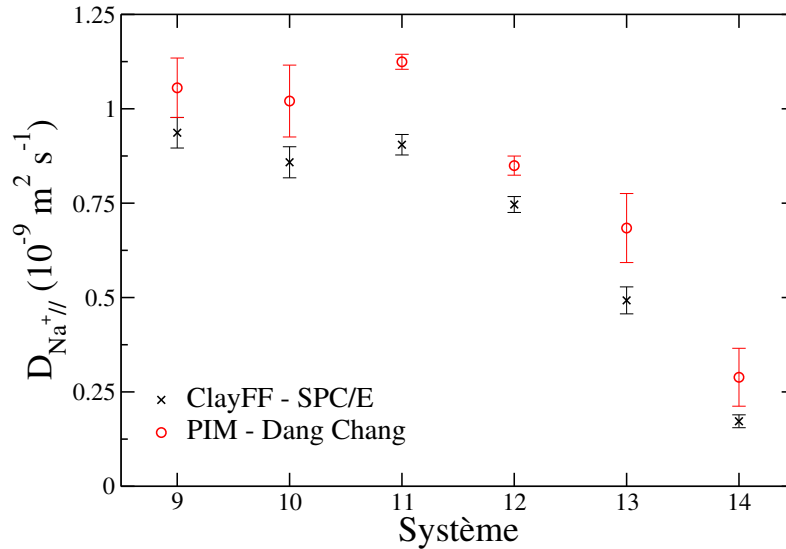


## Chapitre 5. Mésopores insaturés

**TABLE 5.7** –  $D_{//}$  de l'eau dans le fluide entier en fonction de l'état de saturation du pore modélisé. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'erreur type (Eq. 4.14).

$D_{OW //}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	ClayFF - SPC/E	PIM - Dang Chang
9	$2,83 \pm 0,06$	$2,83 \pm 0,06$
10	$2,68 \pm 0,03$	$2,69 \pm 0,04$
11	$2,76 \pm 0,05$	$2,66 \pm 0,05$
12	$2,51 \pm 0,09$	$2,41 \pm 0,05$
13	$2,22 \pm 0,05$	$2,30 \pm 0,02$
14	$1,48 \pm 0,07$	$1,85 \pm 0,30$

une concentration en sel ajoutée supérieure à celle des systèmes de cette section, ce qui va dans le sens de coefficients de diffusion plus faibles pour l'eau.



**FIGURE 5.21** – Coefficients de diffusion parallèle des cations  $\text{Na}^+$ ,  $D_{\text{Na}^+ //}$ , dans les différents systèmes insaturés (de 9 à 14) dans la phase fluide entière. Avec des croix noires, les coefficients de diffusion obtenus avec ClayFF et SPC/E et avec des ronds rouges les coefficients de diffusion obtenus avec PIM et Dang Chang. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l'aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n'a été appliquée. Les valeurs exactes des coordonnées  $z$  des couches sont données Tab. 5.8.

Bien que la tendance soit la même pour les simulations polarisables et non polarisables, on peut tout de même noter que les coefficients de diffusion de l'eau dans les simulations polarisables des systèmes les plus insaturés semblent plus grands. Pour s'en assurer, il faudrait

## Chapitre 5. Mésopores insaturés

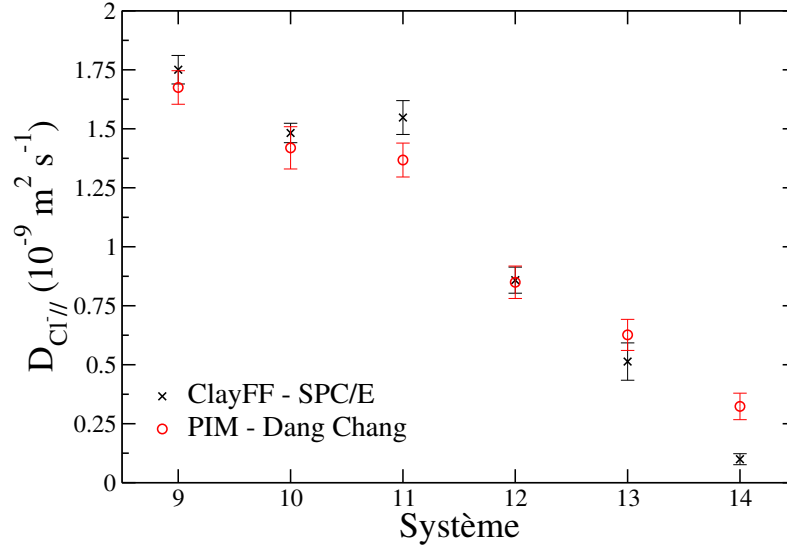
**TABLE 5.8** –  $D_{//}$  des cations  $\text{Na}^+$  dans le fluide entier en fonction de l'état de saturation du pore modélisé. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l'aide de l'erreur type (Eq. 4.14).

$D_{\text{Na}^+ //}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	ClayFF - SPC/E	PIM - Dang Chang
9	$0,94 \pm 0,04$	$1,05 \pm 0,08$
10	$0,86 \pm 0,04$	$1,02 \pm 0,09$
11	$0,90 \pm 0,03$	$1,12 \pm 0,02$
12	$0,75 \pm 0,02$	$0,85 \pm 0,02$
13	$0,49 \pm 0,04$	$0,68 \pm 0,09$
14	$0,17 \pm 0,02$	$0,29 \pm 0,08$

augmenter la durée des trajectoires afin de diminuer les erreurs, mais ceci semble cohérent avec les différences que l'on avait vues sur l'organisation du fluide dans les systèmes les plus insaturés. D'un côté, dans les simulations non polarisables des systèmes très insaturés, les molécules d'eau hydratent les cations qui se placent au-dessus des substitutions et diffusent au sein de leur îlot, ce qui les rend beaucoup moins mobiles. D'un autre côté, les cations polarisables étant plus repoussés de la surface, les molécules d'eau sont moins retenues (pas d'îlots visibles) et peuvent mieux diffuser que dans les simulations non polarisables.

Par ailleurs, les coefficients de diffusion de l'eau dans les systèmes les plus insaturés modélisés avec le champ de force polarisable sont supérieurs à celui de l'eau dans la première couche calculé dans le pore saturé (Tab. 4.14). Comme on l'a vu sur les distributions des atomes d'oxygène de l'eau polarisable (Fig. 5.13b), le nombre de molécules d'eau n'est plus suffisant à partir du système 12 pour créer le dédoublement du premier pic d'oxygène. Dans le chapitre 3, on avait attribué ce dédoublement à des molécules qui interagissaient fortement avec la surface, les rendant peu mobiles. Par conséquent, la perte de ce dédoublement expliquerait qu'elles soient dans ce cas plus mobiles. Pour vérifier ceci, il serait intéressant de prolonger les simulations polarisables afin de pouvoir calculer les coefficients de diffusion par couche, comme nous l'avons fait pour les simulations non polarisables section 1.4. Ceci permettrait de voir à partir de quelle insaturation les molécules d'eau proches de la surface deviennent plus mobiles et si ceci est bien corrélé avec la disparition du dédoublement du premier pic.

L'évolution des coefficients de diffusion des ions dans l'ensemble du fluide en fonction de l'état de saturation du système présentés Fig. 5.21 et Fig. 5.22 et rassemblés Tab. 5.8 et Tab. 5.9 est la même que celle observée pour l'eau. En effet, la diminution notable intervient à partir du système 12 pour atteindre une diffusion presque nulle dans le système 14. Comme pour l'eau, les coefficients de diffusion des ions polarisables sont au-dessus de ceux non polarisables dans les systèmes les plus insaturés, car les ions sont moins localisés au-dessus des substitutions dans les simulations polarisables. Ainsi, dans le système 14, le coefficient de



**FIGURE 5.22** – Coefficients de diffusion parallèle des anions  $\text{Cl}^-$ ,  $D_{\text{Cl}^- //}$ , dans les différents systèmes insaturés (de 9 à 14) dans la phase fluide entière. Avec des croix noires, les coefficients de diffusion obtenus avec ClayFF et SPC/E et avec des ronds rouges les coefficients de diffusion obtenus avec PIM et Dang Chang. Les coefficients de diffusion ainsi que les erreurs présentés sur ce graphe sont une moyenne obtenue à l’aide des couches symétriques par rapport au centre du pore. Aucune correction de taille de boîte n’a été appliquée. Les valeurs exactes des coordonnées  $z$  des couches sont données Tab. 5.9.

diffusion des cations sodium est presque doublé quand on prend en compte la polarisabilité et celui des ions chlorure est triplé.

**TABLE 5.9** –  $D_{//}$  des anions  $\text{Cl}^-$  dans le fluide entier en fonction de l’état de saturation du pore modélisé. Les coefficients de diffusion donnés dans ce tableau sont une moyenne des valeurs obtenues dans les deux couches symétriques par rapport au centre du pore. Les erreurs ont été calculées à l’aide de l’erreur type (Eq. 4.14).

$D_{\text{Cl}^- //}$ ( $10^{-9} \text{ m}^2 \text{ s}^{-1}$ )	ClayFF - SPC/E	PIM - Dang Chang
9	$1,75 \pm 0,06$	$1,67 \pm 0,07$
10	$1,48 \pm 0,04$	$1,42 \pm 0,09$
11	$1,55 \pm 0,07$	$1,37 \pm 0,07$
12	$0,86 \pm 0,05$	$0,85 \pm 0,07$
13	$0,51 \pm 0,08$	$0,63 \pm 0,06$
14	$0,10 \pm 0,02$	$0,32 \pm 0,06$

L’ajout de la polarisabilité semble donc avoir un effet d’autant plus important que l’insaturation est grande. Elle semble changer de façon notable les processus de diffusion des espèces à

l'interface avec l'argile. En effet, la mobilité globale du fluide paraît être fortement influencée par celle des cations et ainsi par l'interaction entre ces derniers et la surface. Avec le champ de force non polarisable, les cations forment plus de complexes de sphère interne, en particulier dans les zones où le feuillet présente une forte concentration en substitutions, *i.e.* les zones du feuillet où la charge négative est concentrée. Ces cations de sphère interne sont peu mobiles ce qui diminue par la même occasion la diffusion de leur sphère d'hydratation créant des gouttes de fluide sur la surface séparées par des pans de surface désydratée. Ces gouttes déconnectées les unes des autres diminuent la mobilité des anions qui sont repoussés de la surface par les interactions coulombiennes répulsives. La déformation des cavités de surface observée avec le champ de force PIM, quant à elle, semble interdire aux cations de pénétrer dans ces dernières. L'ensemble des cations est ainsi repoussé de la surface, ce qui rend l'ensemble du fluide plus mobile. Une étude complémentaire intéressante à mener serait de modéliser les systèmes les plus insaturés avec un nouveau feuillet d'argile dans lequel les substitutions de magnésium seraient réparties de façon plus homogène pour voir si cela change les processus de diffusion des espèces simulées, en particulier pour les simulations non polarisables. Par ailleurs, bien que les processus de diffusion semblent différents entre les simulations polarisables et non polarisables, en particulier pour les systèmes les plus insaturés, les différences dans les valeurs des coefficients de diffusion ne sont pas énormes. En effet, si les écarts relatifs des coefficients de diffusion des ions polarisables et non polarisables pour les systèmes très insaturés sont importants, les valeurs sont dans tous les cas très faibles. Comme pour le cas saturé, il serait intéressant de développer deux modèles de transport réactif se basant sur les résultats donnés par les deux types de champ de force afin de voir si ces différences restent significatives lorsque l'on passe à des échelles supérieures.

### CE QU'IL FAUT RETENIR

Une insaturation en air dans un mésopore de 120 Å modélisé par un champ de force non polarisable peut influencer l'organisation et la mobilité de l'eau et des ions. Plus l'insaturation augmente, plus les anions sont forcés de se rapprocher de la surface chargée également négativement. Les interactions coulombiennes répulsives entre les ions chlorure et la surface force les cations sodium à se rapprocher de cette dernière afin d'écranter au maximum la charge créant localement une surcompensation de la charge. Les effets de l'ajout de l'interface eau/air deviennent vraiment significatifs pour les très grandes insaturations, lorsque le nombre de molécules d'eau par cation correspond environ à un interfolaire trihydraté. À partir de cet état de saturation, plus on désature, plus la surface minérale se déshydrate partiellement, formant des gouttes déconnectées au-dessus des zones du feuillet où la concentration en substitutions est la plus importante. La mobilité des espèces dans ces états très insaturés est fortement diminuée, en particulier celle des ions qui devient presque nulle. La perspective directe de cette étude serait de vérifier si l'état d'hydratation des systèmes les plus insaturés, pour lesquels on voit le plus d'effets, est atteint dans les plus gros pores expérimentalement. Pour cela, des simulations de Monte-Carlo Grand Canonique<sup>[23,206–208]</sup> pourraient être effectuées sur un macropore en prenant les pressions de vapeurs saturantes déterminées expérimentalement pour les états de saturation allant jusqu'à 80 %<sup>[81–83,200]</sup>.

Nous avons ensuite entrepris la paramétrisation du champ de force polarisable PIM pour les interactions entre les atomes d'argile et les ions chlorure en milieu aqueux. L'effet de la polarisabilité sur les propriétés des espèces aqueuses dans les systèmes insaturés a ainsi pu être étudiée. Il s'avère que la prise en compte de la polarisabilité change les processus diffusifs de l'ensemble des espèces dans le fluide pour les systèmes les plus insaturés. La déformation des cavités de surface observée avec le champ de force PIM repousse les cations de la surface, rendant l'ensemble du fluide plus mobile. Les gouttes séparées par des pans de surface non hydratée ne sont entre autre plus observées. Cependant, l'évolution des coefficients de diffusion des différentes espèces avec le degré de saturation reste semblable quel que soit le champ de force utilisé. Il serait intéressant de voir si les résultats donnés par les deux types de champs de force changent de façon significative les propriétés à plus grande échelle. Pour les systèmes les plus insaturés, la mobilité du fluide semble gouvernée par celle des cations qui interagissent fortement avec le feuillet d'argile. Une étude complémentaire sur la place des substitutions dans le feuillet pourrait être menée afin de voir si les processus de diffusion sont dépendants de la localisation de la charge du feuillet.

# Conclusions et Perspectives

AU COURS DE cette thèse nous nous sommes intéressés à la modélisation de systèmes argileux saturés et insaturés à l'échelle microscopique. Nous avons en particulier cherché à comprendre les effets qu'apportent la présence d'interfaces, solide/liquide et liquide/gaz, sur l'organisation et les propriétés de transport des espèces présentes dans les phases aqueuses. La compréhension des phénomènes physico-chimiques aux interfaces dans les minéraux argileux est cruciale dans un contexte de stockage de déchets nucléaires au sein d'une couche géologique argileuse comme celui du projet Cigéo. En effet, des conditions partiellement saturées devraient être présentes dans les pores de la couche géologique sur des échelles de temps de l'ordre du temps de vie du site de stockage. Au vu de leurs propriétés remarquables et de leur abondance, les minéraux argileux ont largement été étudiés dans de nombreux domaines, que ce soit expérimentalement ou par simulation. Cependant, peu d'études se sont intéressées à des systèmes argileux dans des conditions insaturées, et ainsi les processus de transfert des espèces dans de telles conditions restent encore peu caractérisés. Étant donnée la taille des pores argileux, de l'ordre du nanomètre, la dynamique moléculaire est un outil puissant pour sonder les interactions à courte portée entre les espèces et les surfaces chargées, qui semblent contrôler les processus de diffusion des espèces au sein des phases aqueuses. La complexité des systèmes insaturés augmente de façon significative comparée aux systèmes saturés avec l'ajout d'une interface liquide/gaz. On peut ainsi raisonnablement se poser la question de la validité des champs de force utilisés actuellement, qui ne prennent en compte que des interactions de paires, pour la description des minéraux argileux insaturés. La prise en compte des effets à plusieurs corps dans le calcul des interactions peut effectivement s'avérer nécessaire pour décrire certaines conditions comme les interfaces.

Afin de s'assurer d'avoir un champ de force suffisamment robuste pour décrire les minéraux argileux en conditions insaturées, nous avons tout d'abord comparé les résultats obtenus dans un mésopore d'argile saturé avec les champs de force non polarisables classiquement utilisés dans la communauté de simulation de minéraux argileux (champs de force basés sur ClayFF) avec ceux obtenus par le champ de force polarisable PIM développé au laboratoire PHENIX. La prise en compte de la polarisabilité des espèces s'est avérée changer de façon notable l'organisation du fluide et des solutés en fonction de leur distance à l'interface. Les molécules d'eau polarisables sont plus structurées à l'interface avec le feuillet d'argile avec PIM qu'avec ClayFF. Cependant, les plus grosses différences sont observées sur les espèces ioniques qui se structurent également en couches à proximité de la surface lorsque l'on ajoute la polarisabilité. Cette forte structuration des ions est attribuée à une augmentation de la formation de paires ioniques, paires qui sont très peu observées lorsque les champs de force non polarisables sont utilisés. Ces interactions attractives entre les ions favoriseraient ainsi les anions  $\text{Cl}^-$  à se rapprocher des cations  $\text{Na}^+$  qui se trouvent en majorité proches du feuillet d'argile chargé négativement. Une conséquence directe de cette structuration serait que la théorie de Poisson-Boltzmann ne peut être utilisée pour décrire les distributions des ions polarisables. Par ailleurs, l'extension de la couche diffuse donnée par le champ de force polarisable est également plus grande que celle donnée par Poisson-Boltzmann. Les différences sur les mobilités des espèces

au sein du mésopore saturé sont également accrues lorsque la polarisabilité est ajoutée dans le calcul des interactions. On observe en effet une diffusion beaucoup plus faible des espèces proches de la surface en accord avec l'augmentation de la structuration de ces dernières à l'interface avec l'argile.

La question du choix du champ de force reste posée lorsque l'on cherche une description réaliste de la double couche puisqu'il n'existe pas de preuves directes expérimentales sur la structure de la double couche, encore moins sur la mobilité des espèces en fonction de la distance à la surface. Toutefois, certains résultats obtenus avec le champ de force polarisable iraient dans le sens de résultats obtenus expérimentalement. En effet, les coefficients osmotiques obtenus par dynamique moléculaire à l'aide de champs de force non polarisables se sont avérés être trop grands par manque de formation de paires ioniques en solution<sup>[165]</sup>. L'augmentation du nombre de paires de NaCl formées lorsque la polarisabilité des espèces est ajoutée semble ainsi être un pas dans la bonne direction. Par ailleurs, le champ de force PIM a déjà montré de très bons accords avec l'expérience, que se soit au niveau de la structure et de la diffusion des ions en solution, de la structure des argiles et de la diffusion des espèces au sein d'interfoliaires peu hydratés<sup>[14,74,76–79,189]</sup>. On peut ainsi raisonnablement penser que le champ de force polarisable PIM permette une description plus réaliste des espèces au sein d'un mésopore argileux saturé.

Pour confirmer ce résultat, il serait intéressant de reproduire cette étude sur des argiles plus faciles à étudier expérimentalement, comme la muscovite, sur laquelle des études de réflectivité des rayons X ont déjà été menées<sup>[190]</sup>. Cependant, la muscovite est un minéral argileux qui présente des substitutions dans la couche tétraédrique mettant en jeu des interactions qui n'ont pas été encore paramétrées dans le champ de force PIM. Une étude préliminaire sur des saponites, un autre minéral argileux présentant des substitutions dans la couche tétraédrique, a montré que les paramètres utilisés par Tesson et al.<sup>[78]</sup> pour décrire des atomes d'aluminium dans un environnement tétraédrique mais dans le cas de zéolithes (un autre type de minéral), n'étaient pas adaptés pour les argiles. Les interactions entre les atomes d'aluminium tétraédriques et l'eau n'ayant pas été paramétrées, certaines molécules d'eau se rapprochaient tellement des atomes d'aluminium qu'elles se coordonnaient avec ce dernier. Par conséquent, pour pouvoir étudier la muscovite avec le champ de force PIM, il faudrait tout d'abord paramétrer les interactions des atomes d'aluminium dans un environnement tétraédrique. Ce travail a été initié par Loïc Guerin durant son stage de Master 1 au printemps 2019, qui a déjà permis d'obtenir les paramètres pour le champ de force PIM pour les interactions entre les atomes d'aluminium tétraédriques et les autres atomes composant le feuillet d'argile, ainsi que pour les interactions entre les atomes d'aluminium tétraédriques et différents cations. Il reste à présent à paramétrer les interactions avec les molécules d'eau. Outre le fait de pouvoir modéliser des particules de muscovite, les paramètres d'interaction des substitutions tétraédriques nous permettraient de modéliser d'autres minéraux argileux comme la saponite pour laquelle des études de diffraction des rayons X et de diffraction des neutrons ont déjà été menées par Éric Ferrage et al.<sup>[29,127]</sup>. Cela pourrait également nous permettre de modéliser avec le champ de force PIM de l'illite qui est le minéral argileux majoritaire de la couche géologique du Callovo-Oxfordien qui a été sélectionnée comme milieu naturel pour le projet Cigéo de stockage profond de déchets nucléaires.

Enfin, il semble que le modèle de Poisson-Boltzmann soit suffisant pour décrire la structure des ions dans des mésopores lorsque l'on passe aux échelles supérieures comme dans les codes

de transport réactif<sup>[35]</sup>. Il serait donc intéressant de tester la sensibilité de ce type de codes au modèle de potentiel électrostatique choisi en examinant si les résultats varient significativement selon que l'on utilise des profils de potentiel donnés par PIM ou par Poisson-Boltzmann.

Suite aux résultats obtenus dans le mésopore saturé et au vu des différences observées quand la polarisabilité était prise en compte, nous avons choisi de paramétrer le champ de force polarisable PIM pour les interactions entre les anions  $\text{Cl}^-$  et les atomes d'argile afin d'étudier l'effet de la polarisation sur des pores d'argile insaturés. Plus l'insaturation augmente, plus les anions sont forcés de se rapprocher de la surface chargée également négativement. Les interactions coulombiennes répulsives entre les ions chlorure et la surface force les cations sodium à se rapprocher de cette dernière afin d'écranter au maximum la charge, créant localement une surcompensation de la charge. Ceci est observé pour les deux types de champs de force, polarisable et non polarisable, et annule la possibilité de décrire les distributions ioniques par la théorie de Poisson-Boltzmann. Les effets les plus importants de l'ajout de l'interface air/liquide se produisent seulement pour les plus grandes insaturations et c'est à ces saturations que l'on observe des différences entre les deux types de champ de force. À ces insaturations, les processus diffusifs des espèces semblent contrôlés par les cations et, alors que l'on observe une forte augmentation de cations de sphère interne qui entrent dans les cavités de surface de l'argile lorsque ClayFF est utilisé, la déformation des cavités de surface observée avec PIM leur en empêche l'accès. Les cations présents dans les cavités sont très peu mobiles et comme ces derniers entraînent avec eux leur sphère d'hydratation, ils ralentissent l'ensemble des espèces aqueuses. Avec le champ de force non polarisable, des îlots se forment ainsi sur les zones du feuillet où la concentration en substitutions est la plus grande, zones qui favorisent les interactions coulombiennes attractives avec les cations. Les cations ne pouvant pas entrer dans les cavités de surface avec le champ de force polarisable, l'ensemble du fluide est ainsi plus mobile et les îlots ne sont pas observés. Cependant, bien que les processus de diffusion diffèrent pour les systèmes très insaturés avec les champs de force polarisable et non polarisable, l'évolution des coefficients de diffusion avec l'insaturation suit les mêmes tendances. Par conséquent, il serait intéressant de voir si les résultats donnés par les deux types de champ de force changent de façon significative les propriétés de transfert des espèces au sein de milieu argileux insaturés à plus grande échelle.

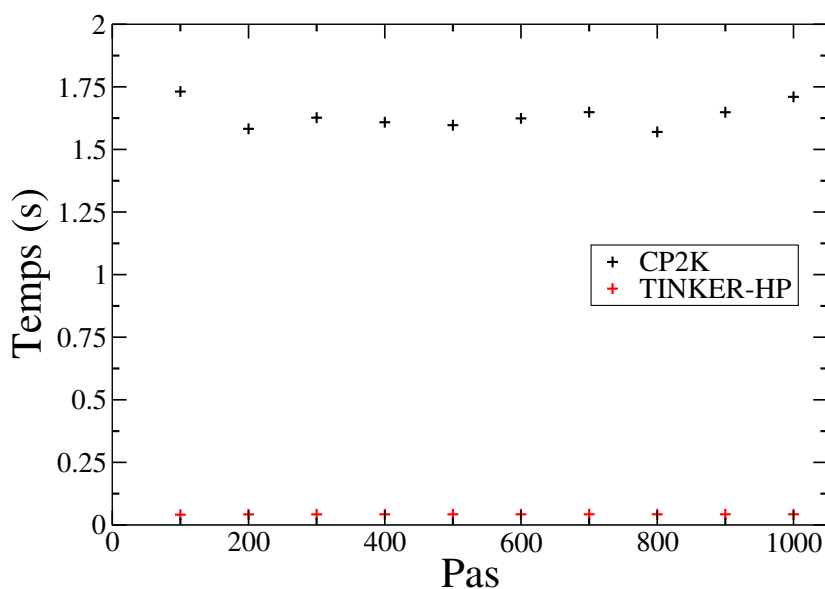
Lors de cette étude, nous avons balayé une gamme d'insaturations de manière arbitraire. Nous sommes partis de l'hypothèse que les plus grandes insaturations, pour lesquelles on voit les effets les plus importants, pourraient être atteintes dans les plus grandes porosités. Pour vérifier cette hypothèse, des simulations de Monte-Carlo Grand Canonique<sup>[23,206–208]</sup> pourraient être effectuées sur différentes tailles de macropores en prenant les pressions de vapeurs saturantes déterminées expérimentalement pour les états de saturation allant jusqu'à 80 %<sup>[81–83,200]</sup>.

Par ailleurs, nous avons étudié l'effet d'une insaturation en air sur les propriétés statiques et dynamiques des espèces dans la phase aqueuse. Or, après la fin de l'exploitation du site de stockage des déchets radioactifs en couche géologique, les phases gazeuses au sein des pores et dans les alvéoles de stockage seraient majoritairement composées de dihydrogène. L'accumulation de dihydrogène engendre des risques d'explosion et peut également engendrer des problèmes de surpression et de tenue mécanique des matériaux du stockage si l'accumulation devient trop importante dans les alvéoles. Il serait ainsi intéressant d'étudier la répartition du



dihydrogène dans les pores ainsi que sa dynamique.

Dans chacune des études présentées dans ce manuscrit, un aspect qui pourrait être amélioré est la statistique dans les simulations polarisables, malgré la technique du recuit qui a été utilisée pour ces dernières. Ce manque de statistique est uniquement dû au temps de calcul considérablement plus long des simulations polarisables comparé à celui des simulations non polarisables. La prise en compte de la polarisabilité des espèces dans le calcul des interactions augmente nécessairement le coût numérique. Cependant, la principale raison du grand temps de calcul réside dans le fait que toutes les fonctions nécessaires au champ de force PIM ne sont implémentées que dans le code CP2K qui n'est pas optimisé pour des calculs de dynamique moléculaire classique. Nous avons ainsi entrepris d'implémenter les fonctions nécessaires au champ de force polarisable PIM dans le code de dynamique moléculaire Tinker-HP<sup>[230]</sup> en collaboration avec Louis Lagardere et Jean-Philip Piquemal du Laboratoire de Chimie Théorique à Sorbonne Université. Les résultats sont prometteurs comme on peut le voir sur la figure 5.23 car, pour un même feuillet d'argile non hydraté, un pas de simulation sur un cœur prend environ 1,6 secondes avec CP2K tandis que ce même pas prend moins de 0,05 secondes avec Tinker-HP. Cependant, le code Tinker-HP a été développé avec le modèle d'eau polarisable AMOEBA<sup>[231]</sup> qui est un modèle d'eau à 3 sites. Les sites virtuels ne sont pas implémentés dans le code et ainsi le modèle d'eau Dang Chang<sup>[72]</sup> avec lequel le champ de force PIM a été développé ne peut pas être utilisé. Le modèle d'eau AMOEBA n'utilise pas les mêmes fonctions que PIM, il utilise notamment les fonctions d'amortissement Thole et PIM les fonctions d'amortissement Tang-Tœnnis. Il nous reste ainsi à implémenter dans le code le couplage avec l'eau AMOEBA. Des tests de compatibilité devront ensuite être effectués sur des pores argileux modélisés avec PIM et le modèle d'eau AMOEBA. Les paramètres entre le feuillet d'argile et l'eau devront probablement être affinés.



**FIGURE 5.23** – Comparaison du temps de calcul pour un pas moyenné sur les cents derniers pas et sur un cœur entre les codes CP2K et Tinker-HP pour une simulation utilisant le champ de force PIM pour modéliser un feuillet d'argile non hydraté.

## Conclusions et Perspectives

---

Finalement, une conclusion générale de ce travail pourrait être que la simulation numérique par dynamique moléculaire est un outil offrant de grandes possibilités mais à manier avec précaution. L'existence de codes de dynamique moléculaire polyvalents tel que LAMMPS, relativement aisés à utiliser, peut donner une fausse impression de facilité. Par exemple, comme nous l'avons montré pour le calcul des coefficients de diffusion, certaines options dans le *package*, bien que documentées dans le manuel, peuvent avoir des effets inattendus. Par ailleurs, comme on l'a également vu, le choix du champ de force doit reposer sur une analyse précise en amont des besoins en termes de propriétés visées et de précision des résultats souhaités.

# Bibliographie

- [1] U. Pedreira-Segade, J. Hao, A. Razafitianamaharavo, M. Pelletier, V. Marry, S. Le Crom, L. J. Michot and I. Daniel. How do nucleotides adsorb onto clays? *Life*, 8(4) :59, **2018**. *Cité à la page 1*
- [2] Y. Sakhawoth. *Floculation - Formation et structure des agrégats entre les chaînes de polyélectrolytes et colloïdes argileux*. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie, **2017**. *Cité à la page 1*
- [3] CGDD. Bilan énergétique de la France pour 2016. *mars 2018*, **2018**. *Cité à la page 2*
- [4] ANDRA. Inventaire national des matières et déchets radioactifs. *juin 2012*, **2012**. *Cité aux pages iii, 3, & 4*
- [5] URL <https://www.andra.fr/les-dechets-radioactifs/tout-comprendre-sur-la-radioactivite/classification>. *Cité aux pages iii & 3*
- [6] URL <https://www.andra.fr/>. *Cité aux pages 3 & 126*
- [7] ANDRA. Les recherches de l'andra sur le stockage géologique des déchets radioactifs à haute activité et à vie longue. *Dossier 2005*, **2005**. *Cité aux pages 5, 126, & 127*
- [8] ANDRA. Suites données par l'andra au projet cigéo à l'issue du débat public. *Dossier de presse 6 mai 2014*, **2014**. *Cité aux pages iii & 5*
- [9] E. C. Gaucher, C. Robelin, J. M. Matray, G. Negrel, Y. Gros, J. Heitz, A. Vinsot, H. Rebours, A. Cassabagnere and A. Bouchet. ANDRA underground research laboratory : Interpretation of the mineralogical and geochemical data acquired in the Callovian-Oxfordian formation by investigative drilling. *Physics and Chemistry of the Earth Parts A/B/C*, 29(1) :55–77, **2004**. *Cité à la page 6*
- [10] URL [https://www.andra.fr/sites/default/files/2018-04/dossier-options-surete-apres-fermeture\\_0.pdf](https://www.andra.fr/sites/default/files/2018-04/dossier-options-surete-apres-fermeture_0.pdf). *Cité à la page 6*
- [11] S. W. Bailey. Summary of recommendations of aipea nomenclature committee on clay minerals. *American Mineralogist*, 65(1–2) :1–7, **1980**. *Cité à la page 7*
- [12] S. Guggenheim and R. T. Martin. Definition of clay and clay mineral : joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays and Clay Minerals*, 43(2) :255–256, **1995**. *Cité à la page 7*
- [13] B. Rotenberg. *Modélisation multi-échelle du comportement de l'eau et des ions dans les argiles*. Ph.D. thesis, Université Paris 6, **2007**. *Cité aux pages iii & 8*
- [14] S. Tesson. *Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire*. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie (UPMC), **2016**. *Cité aux pages iii, v, xviii, xix, 9, 17, 38, 39, 40, 41, 42, 44, 46, 47, 55, 57, 84, 114, 134, 143, 148, 151, 152, & 168*
- [15] C. Tournassat, J. A. Davis, C. Chiaberge, S. Grangeon and I. C. Bourg. Modeling the acid-base properties of montmorillonite edge surfaces. *Environmental Science & Technology*, 50(24) :13436–13445, **2016**. *Cité à la page 10*

## Bibliographie

---

- [16] C. Tournassat, S. Grangeon, P. Leroy and E. Giffaut. Modeling specific pH dependent sorption of divalent metals on montmorillonite surfaces. A review of pitfalls, recent achievements and current challenges. *American Journal of Science*, 313 :395–451, **2013**. *Cité à la page 10*
- [17] I. C.Bourg, G. Sposito and A. C.M.Bourg. Modeling the acid-base surface chemistry of montmorillonite. *Journal of Colloid and Interface Science*, 312(2) :297–310, **2007**. *Cité à la page 10*
- [18] M. Rantureau, S. Caillere and S. Henin. *Argiles*. GB Science Publisher, **2003**. *Cité aux pages xviii, 11, & 47*
- [19] C. de la Calle and H. Suquet. Vermiculite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 19(1) :455–496, **1988**. *Cité à la page 10*
- [20] A. Obliger. *Modélisation multi-échelle du transport électrocinétique en milieu poreux chargé*. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, **2014**. *Cité aux pages iii & 12*
- [21] K. Norrish and J. P. Quirk. Crystalline swelling of montmorillonite : Use of electrolytes to control swelling. *Nature*, 173 :255–256, **1954**. *Cité aux pages iii & 13*
- [22] J. J. Tuck, P. L. Hall, M. H. B. Hayes, D. K. Ross and J. B. Hayter. Quasi-elasticneutron-scattering studies of intercalated molecules in charge-deficient layer silicates.part 2.-high-resolution measurements of the diffusion of water in montmorillonite and vermiculite. *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, 81 :833–846, **1985**. *Cité à la page 13*
- [23] G. E. Norman and V. S. Filinov. Investigations of phase transitions by a Monte-Carlo method. *High Temperature*, 7 :216–222, **1969**. *Cité aux pages 13, 143, 166, & 169*
- [24] J. M. Cases, I. Berend, G. Besson, M. Francois, J. P. Uriot, F. Thomas and J. E. Poirier. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite. 1. the sodium-exchanged form. *Langmuir*, 8(11) :2730–2739, **1992**. *Cité à la page 13*
- [25] I. Bérend, J. M. Cases, M. FranÃ§ois, J. P. Uriot, L. J. Michot, A. Masion and F. Thomas. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites : 2. the Li<sup>+</sup>, Na<sup>+</sup>, K<sup>+</sup>, Rb<sup>+</sup>, and Cs<sup>+</sup> exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, 43 :324–336, **1995**. *Cité à la page 13*
- [26] J. M. Cases, I. Berend, M. Francois, J. P. Uriot, L. J. Michot and F. Thomas. Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonite .3.the Mg<sup>2+</sup>, Ca<sup>2+</sup>, Sr<sup>2+</sup> and Ba<sup>2+</sup> exchanged forms. *Clays and Clay Minerals*, 45(1) :8–22, **1997**. *Cité à la page 13*
- [27] E. Ferrage, B. Lanson, N. Malikova, A. P. con, B. Sakharov and V. A. Drits. New insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from x-Ray diffraction profile modeling of 00l reflections. *Chemistry of Materials*, 17(13) :3499–3512, **2005**. *Cité à la page 13*
- [28] E. Ferrage, B. Lanson, B. A. Sakharov, N. Geoffroy, E. Jacquot and V. A. Drits. Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of x-ray diffraction profiles : Influence of layer charge and charge location. *American Mineralogist*, 92(10) :1731–1743, **2007**. *Cité à la page 13*
- [29] E. Ferrage, B. Lanson, L. J. Michot and J.-L. Robert. Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. part 1. results from x-Ray diffraction profile modeling. *The Journal of Physical Chemistry C*, 114(10) :4515–4526, **2010**. *Cité aux pages 13 & 168*
- [30] D. J. Cebula, R. K. Thomas, S. Middleton, R. H. Ottewill and J. W. White. Neutron diffraction from clay-water systems. *Clays and Clay Minerals*, 27(1) :39, **1979**. *Cité à la page 13*

## Bibliographie

---

- [31] R. K. Hawkins and P. A. Egelstaff. Interfacial water structure in montmorillonite from neutron diffraction experiments. *Clays and Clay Minerals*, 28(1) :19–28, **1980**. *Cité à la page 13*
- [32] D. H. Powell, K. Tongkhao, S. J. Kennedy and P. G. Slade. A neutron diffraction study of interlayer water in sodium wyoming montmorillonite using a novel difference method. *Clays and Clay Minerals*, 45(2) :290–294, **1997**. *Cité à la page 13*
- [33] C. Pitteloud, D. H. Powell, A. K. Soper and C. J. Benmore. The structure of interlayer water in wyoming montmorillonite studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Physica B : Condensed Matter*, 276 :236–237, **2000**. *Cité à la page 13*
- [34] E. Rinnert, C. Carteret, B. Humbert, G. Fragneto-Cusani, J. D. F. Ramsay, A. Delville, J.-L. Robert, I. Bihannic, M. Pelletier and L. J. Michot. Hydration of a synthetic clay with tetrahedral charges : a multidisciplinary experimental and numerical study. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(49) :23745–23759, **2005**. *Cité à la page 13*
- [35] R. M. Tinnacher, M. Holmboe, C. Tournassat, I. C. Bourg and J. A. Davis. Ion adsorption and diffusion in smectite : Molecular, pore, and continuum scale views. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 177 :130–149, **2016**. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0016703715007048>. *Cité aux pages iv, 15, 16, 31, 62, 85, 87, & 169*
- [36] URL <https://www.brgm.fr/>. *Cité aux pages 15 & 127*
- [37] C. Tournassat and C. I. Steefel. Ionic transport in nano-porous clays with consideration of electrostatic effects. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 80 :287–329, **2015**. *Cité aux pages 15 & 16*
- [38] B. Rotenberg, A. J. Patel and D. Chandler. Molecular explanation for why talc surfaces can be both hydrophilic and hydrophobic. *Journal of the American Chemical Society*, 133(50) :20521–20527, **2011**. *Cité aux pages 16, 17, 31, 47, & 131*
- [39] V. Marry and P. Turq. Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonites. *The Journal of Physical Chemistry B*, 107(8) :1832–1839, **2003**. *Cité aux pages 16 & 17*
- [40] V. Marry, B. Rotenberg and P. Turq. Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 10 :4802–4813, **2008**. *Cité aux pages 16, 47, 62, 86, 88, 112, 116, 131, & 134*
- [41] V. Marry, E. Dubois, N. Malikova, S. Durand-Vidal, S. Longeville and J. Breu. Water dynamics in hectorite clays : influence of temperature studied by coupling neutron spin echo and Molecular dynamics. *Environmental Science & Technology*, 45(7) :2850–2855, **2011**. *Cité à la page 16*
- [42] N. T. Skipper, K. Refson and J. D. C. McConnell. Computer calculation of water-clay interactions using atomic pair potentials. *Clay Minerals*, 24(2) :411–425, **1989**. *Cité à la page 16*
- [43] N. T. Skipper, K. Refson and J. D. C. McConnell. Computer simulation of interlayer water in 2 :1 clays. *Journal of Chemical Physics*, 94 :7434–7445, **1991**. *Cité à la page 16*
- [44] N. T. Skipper, F.-R. C. Chang and G. Sposito. Monte Carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. i : Methodology. *Clays and Clay Minerals*, 43(3) :285–293, **1995**. *Cité à la page 16*
- [45] V. Marry. *Modélisation microscopique de la structure et de la dynamique de l'eau et des ions dans les argiles de stockage de type montmorillonite*. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, **2002**. *Cité à la page 16*

## Bibliographie

---

- [46] A. Delville. Structure and properties of confined liquids : a molecular model of the clay-water interface. *The Journal of Physical Chemistry*, 97(38) :9703–9712, **1993**. Cité aux pages 16 & 17
- [47] F.-R. C. Chang, N. T. Skipper and G. Sposito. Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates. *Langmuir*, 11(7) :2734–2741, **1995**. Cité à la page 16
- [48] F.-R. C. Chang, N. T. Skipper and G. Sposito. Monte Carlo and Molecular Dynamics simulations of interfacial structure in lithium-montmorillonite hydrates. *Langmuir*, 13(7) :2074–2082, **1997**. Cité à la page 16
- [49] D. E. Smith. Molecular computer simulations of the swelling properties and interlayer structure of cesium montmorillonite. *Langmuir*, 14(20) :5959–5967, **1998**. Cité à la page 16
- [50] V. Marry, P. Turq, T. Cartailier and D. Levesque. Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite. *The Journal of Chemical Physics*, 117(7) :3454–3463, **2002**. Cité à la page 16
- [51] A. G. Kalinichev, J. Wang and R. J. Kirkpatrick. Molecular Dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineral-water interfaces : Application to cement materials. *Cement and Concrete Research*, 37(3) :337–347, **2007**. Cité à la page 16
- [52] N. Loganathan, A. O. Yazaydin, G. M. Bowers, A. Kalinichev and R. J. Kirkpatrick. Structure, energetics and dynamics of  $\text{Cs}^+$  and  $\text{H}_2\text{O}$  in hectorite : Molecular dynamics simulations with an unconstrained substrate surface. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(19) :10298–10310, **2016**. Cité aux pages 16 & 31
- [53] D. A. Young and D. E. Smith. Simulations of clay mineral swelling and hydration : dependence upon interlayer ion size and charge. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(39) :9163–9170, **2000**. Cité à la page 16
- [54] E. J. M. Hensen and B. Smit. Why clays swell. *The Journal of Physical Chemistry B*, 106(49) :12664–12667, **2002**. Cité à la page 16
- [55] H. D. Whitley and D. E. Smith. Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs-, Na-, and Sr-montmorillonite clays. *The Journal of Chemical Physics*, 120(11) :5387–5395, **2004**. Cité à la page 16
- [56] D. E. Smith, Y. Wang, A. Chaturvedi and H. D. Whitley. Molecular simulations of the pressure, temperature, and chemical potential dependencies of clay swelling. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(40) :20046–20054, **2006**. Cité à la page 16
- [57] X.-D. Liu and X.-C. Lu. A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions. *Angewandte Chemie International Edition*, 45(38) :6300–6303, **2006**. Cité à la page 16
- [58] T. J. Tambach, P. G. Bolhuis, E. J. M. Hensen and B. Smit. Hysteresis in clay swelling induced by hydrogen bonding : accurate prediction of swelling states. *Langmuir*, 22(3) :1223–1234, **2006**. Cité à la page 16
- [59] N. Malikova, A. Cadène, V. Marry, E. Dubois and P. Turq. Diffusion of water in clays on the microscopic scale : modeling and experiment. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(7) :3206–3214, **2006**. Cité à la page 16

## Bibliographie

---

- [60] P. P. Kumar, A. G. Kalinichev and R. J. Kirkpatrick. Hydration, swelling, interlayer structure, and hydrogen bonding in organolayered double hydroxides : Insights from molecular dynamics simulation of citrate-intercalated hydrotalcite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 110(9) :3841–3844, **2006**. *Cité aux pages 16 & 31*
- [61] R. Sutton and G. Sposito. Molecular simulation of interlayer structure and dynamics in 12.4 Å Cs-smectite hydrates. *Journal of Colloid and Interface Science*, 237(2) :174–184, **2001**. *Cité à la page 16*
- [62] N. Malikova, V. Marry, J.-F. Dufrêche, C. Simon, P. Turq and E. Giffaut. Temperature effect in a montmorillonite clay at low hydration - microscopic simulation. *Molecular Physics*, **2004**. *Cité à la page 16*
- [63] P. Bacle, J.-F. cois Dufrêche, B. Rotenberg, I. C. Bourg and V. Marry. Modeling the transport of water and ionic tracers in a micrometric clay sample. *Applied Clay Science*, 123 :18–28, **2016**. *Cité aux pages 16 & 87*
- [64] I. C. Bourg and G. Sposito. Connecting the molecular scale to the continuum scale for diffusion processes in smectite-rich porous media. *Environmental Science & Technology*, 44(6) :2085–2091, **2010**. *Cité aux pages 16 & 31*
- [65] C. Tournassat, Y. Chapron, P. Leroy and F. Boulahya. Comparison of molecular dynamics simulations with triple layer and modified gouy-chapman models in a 0.1 m NaCl - montmorillonite system. *Journal of Colloid and Interface Science*, 339(2) :533–541, **2009**. *Cité aux pages 16, 40, & 62*
- [66] D. Ebrahimi, A. J. Whittle and R. J.-M. Pellenq. Mesoscale properties of clay aggregates from potential of mean force representation of interactions between nanoplatelets. *Journal of Chemical Physics*, **2014**. *Cité à la page 16*
- [67] V. Marry, J.-F. Dufrêche, M. Jardat and P. Turq. Equilibrium and electrokinetic phenomena in charged porous media from microscopic and mesoscopic models : electro-osmosis in montmorillonite. *Molecular Physics*, 101(20) :3111–3119, **2003**. *Cité à la page 16*
- [68] J. Wang, A. G. Kalinichev and R. J. Kirkpatrick. Effects of substrate structure and composition on the structure, dynamics, and energetics of water at mineral surfaces : A Molecular Dynamics modeling study. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 70(3) :562–582, **2006**. *Cité aux pages 17 & 31*
- [69] O. Teleman, B. Jonsson and S. Engstrom. A molecular dynamics simulation of a water model with intramolecular degrees of freedom. *Molecular Physics*, 60 :193–203, **1987**. *Cité aux pages xviii, 17, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 87, & 114*
- [70] Y. Wu, H. L. Tepper and G. A. Voth. Flexible simple point-charge water model with improved liquid-state properties. *The Journal of Chemical Physics*, 124 :024503, **2006**. *Cité aux pages 17, 76, 87, 96, & 114*
- [71] S. Tazi, A. Botan, M. Salanne, V. Marry, P. Turq and B. Rotenberg. Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 24(28) :284117, **2012**. *Cité aux pages 17, 42, 87, 96, 98, 106, 113, & 114*
- [72] L. X. Dang and T.-M. Chang. Molecular dynamics study of water clusters, liquid, and liquid-vapor interface of water with many-body potentials. *Journal of Chemical Physics*, 106 :8149–8159, **1997**. *Cité aux pages xix, 17, 34, 38, 42, 48, 87, 114, 143, & 170*



## Bibliographie

---

- [73] URL <http://www.phenix.cnrs.fr/>. Cité aux pages 17, 38, 45, 75, & 149
- [74] S. Tazi, J. J. Molina, B. Rotenberg, P. Turq, R. Vuilleumier and M. Salanne. A transferable ab initio based force field for aqueous ions. *Journal of Chemical Physics*, 136(11) :114507, **2012**. Cité aux pages xviii, xix, xxiii, 17, 38, 39, 40, 42, 44, 84, 143, 149, 151, & 168
- [75] S. Tazi. *Description moléculaire des ions aux interfaces argile-eau*. Ph.D. thesis, Université Paris 6, **2012**. Cité aux pages 17 & 148
- [76] S. Tesson, M. Salanne, B. Rotenberg, S. Tazi and V. Marry. Classical Polarizable Force Field for Clays : Pyrophyllite and Talc. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(7) :3749–3758, **2016**. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/acs.jpcc.5b10181>. Cité aux pages xviii, xix, 17, 31, 38, 39, 40, 41, 42, 47, 84, 114, 143, 148, 151, & 168
- [77] S. Tesson, W. Louisfremea and V. Marry. Classical polarizable force field to study dry charged clays and zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121 :9833–9846, **2017**. Cité aux pages xviii, xix, 17, 31, 38, 39, 42, 84, 114, & 168
- [78] S. Tesson, W. Louisfremea, M. Salanne, A. Boutin, E. Ferrage, B. Rotenberg and V. Marry. Classical polarizable force field to study hydrated charged clays and zeolites. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122 :24690–24704, **2018**. Cité aux pages xix, 17, 31, 38, 39, 42, 44, 54, 84, 86, 114, 125, 134, 143, 148, & 168
- [79] R. Hânde, V. Ramothe, S. Tesson, B. Dazas, E. Ferrage, B. Lanson, M. Salanne, B. Rotenberg and V. Marry. Classical polarizable force field to study hydrated hectorite : Optimization on dft calculations and validation against XRD data. *Minerals*, 205, **2018**. Cité aux pages xviii, xix, 17, 31, 38, 39, 42, 84, 148, & 168
- [80] F. Bardelli, C. Mondelli, M. Didier, J. G. V. , D. R. Cavicchia, J.-C. Robinet, L. Leone and L. Charlet. Hydrogen uptake and diffusion in Callovo-Oxfordian clay rock for nuclear waste disposal technology. *Applied Geochemistry*, 49 :168–177, **2014**. URL <http://linkinghub.elsevier.com/retrieve/pii/S0883292714001462>. Cité aux pages 17 & 126
- [81] S. Savoye., J. Page, C. Puente, C. Imbert and D. Coelho. New experimental approach for studying diffusion through an intact and unsaturated medium : a case study with Callovo-Oxfordian argillite. *Environmental Science & Technology*, 44(10) :3698–3704, **2010**. Cité aux pages 17, 126, 127, 143, 166, & 169
- [82] S. Savoye, C. Beaucaire, A. Fayette, M. Herbette and D. Coelho. Mobility of cesium through the callovo-oxfordian claystones under partially saturated conditions. *Environmental science & technology*, 46(5) :2633–2641, **2012**. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/es2037433>. Cité aux pages 17, 87, 126, 127, 143, 166, & 169
- [83] S. Savoye, C. Imbert, A. Fayette and D. Coelho. Experimental study on diffusion of tritiated water and anions under variable water-saturation and clay mineral content : comparison with the Callovo-Oxfordian claystones. *Geological Society, London, Special Publications*, 400(1) :579–588, **2014**. URL <http://sp.lyellcollection.org/content/400/1/579.short>. Cité aux pages 17, 126, 127, 143, 166, & 169
- [84] M. P. Allen and D. J. Tildesley. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, **1989**. Cité aux pages 20, 86, & 87
- [85] D. Frenkel and B. Smit. *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*, volume 1. Computational Science, **2002**. Cité aux pages 20, 26, 86, & 87



## Bibliographie

---

- [86] D. C. Rapaport. *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press, **2004**. Cité à la page 20
- [87] L. Verlet. Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Physical Review*, 159(1) :98–103, **1967**. Cité à la page 21
- [88] W. C. Swope and H. C. Andersen. A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules : Application to small water clusters. *The Journal of Chemical Physics*, 76 :632, **1982**. Cité à la page 22
- [89] A.-L. Cauchy. Méthode générale pour la résolution des systèmes d'équations simultanées. *Œuvres complètes*, 10(1) :399–402, **1847**. Cité à la page 22
- [90] G. J. Martyna, M. L. Klein and M. Tuckerman. Nosé-hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics. *Journal of Chemical Physics*, 97 :2635–2643, **1992**. Cité à la page 24
- [91] W. G. Hoover. Canonical dynamics : equilibrium phase-space distributions. *Physical Review A*, 31 :1695–1697, **1985**. Cité à la page 24
- [92] S. Nosé. A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Molecular Physics*, 52(2) :255–268, **1984**. Cité à la page 24
- [93] S. Nosé. A unified formulation of the constant temperature molecular. *Journal of Chemical Physics*, 81(1) :511–519, **1984**. Cité à la page 24
- [94] G. J. Martyna, D. J. Tobias and M. L. Klein. Constant pressure molecular dynamics algorithms. *Journal of Chemical Physics*, 101 :4177–4189, **1994**. Cité à la page 24
- [95] M. Parrinello and A. Rahman. Crystal structure and pair potentials : A Molecular-Dynamics study. *Physical Review Letters*, 45(14) :1196, **1980**. Cité à la page 24
- [96] M. Parrinello and A. Rahman. Polymorphic transitions in single crystals : A new Molecular Dynamics method. *Journal of Applied Physics*, 52(12) :7182–7190, **1981**. Cité à la page 24
- [97] P. Bacle. *Organisation et dynamique d'espèces chargées au voisinage de surfaces solides par modélisation de l'échelle atomique à l'échelle micrométrique*. Ph.D. thesis, Université Pierre et Marie Curie, **2017**. Cité aux pages iv, 25, & 26
- [98] T. M. Nymand and P. Linse. Ewald summation and reaction field methods for potentials with atomic charges, dipoles, and polarizabilities. *Journal of Chemical Physics*, 112(14) :6152–6160, **2000**. Cité à la page 26
- [99] P. P. Ewald. Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials. *Annals of Physics*, 64 :253–287, **1921**. Cité aux pages 26, 48, & 145
- [100] T. Morita. Theory of classical fluid : Hyper-netted chain approximation. iii : A new integral equation for the pair distribution function. *Progress of Theoretical Physics*, 23(5) :829–845, **1960**. Cité à la page 29
- [101] B. Wang and D. G. Truhlar. Including charge penetration effects in molecular modeling. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 6(11) :2010, **2010**. Cité à la page 29
- [102] F. G. Fumi and M. P. Tosi. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides-i : The huggins-mayer and pauling forms. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25(1) :31–43, **1964**. Cité à la page 29

## Bibliographie

---

- [103] M. P. Tosi and F. G. Fumi. Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides-ii : The generalized huggins-mayer form. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, 25(1) :45–52, **1964**. *Cité à la page 29*
- [104] J.-P. Piquemal, L. Perera, G. A. Cisneros, P. Ren, L. G. Pedersen and T. A. Darden. Towards accurate solvation dynamics of divalent cations in water using the polarizable amoeba force field : From energetics to structure. *The Journal of Physical Chemistry B*, 125(5) :054511, **2006**. *Cité aux pages 30 & 38*
- [105] G. A. Tribello, F. Bruneval, C. Liew and M. Parrinello. A molecular dynamics study of the early stages of calcium carbonate growth. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(34) :11680–11687, **2009**. *Cité aux pages 30 & 38*
- [106] C. D. Wick, I.-F. W. Kuo, C. J. Mundy and L. X. Dang. The effect of polarizability for understanding the molecular structure of aqueous interfaces. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 3(6) :2002–2010, **2007**. *Cité aux pages 30, 38, & 143*
- [107] P. Jungwirth and D. J. Tobias. Specific ion effects at the air/water interface. *Chemical Reviews*, 106(4) :1259–1281, **2006**. *Cité aux pages 30, 38, & 143*
- [108] G. Kamath, S. A. Deshmukh and S. K. R. S. Sankaranarayanan. Comparison of select polarizable and non-polarizable water models in predicting solvation dynamics of water confined between MgO slabs. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 25(30) :305003, **2013**. *Cité aux pages 30, 38, & 143*
- [109] A. J. Stone and M. Alderton. Distributed multipole analysis : methods and applications. *Molecular Physics*, 56(5) :1047–1064, **1985**. *Cité à la page 30*
- [110] F. Vigné-Maeder and P. Claverie. The exact multicenter multipolar part of a molecular charge distribution and its simplified representations. *The Journal of Chemical Physics*, 88(8) :4934–4948, **1988**. *Cité à la page 30*
- [111] M. Salanne, B. Rotenberg, S. Jahn, R. Vuilleumier and P. A. Madden. Including many-body effects in models for ionic liquids. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 131(3), **2012**. *Cité à la page 30*
- [112] J. Applequist, J. R. Carl and K.-K. Fung. Atom dipole interaction model for molecular polarizability. Application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities. *Journal of the American Chemical Society*, 94(9) :2952–2960, **1972**. *Cité aux pages 30 & 31*
- [113] K. A. Bode and J. Applequist. A new optimization of atom polarizabilities in halomethanes, aldehydes, ketones, and amides by way of the atom dipole interaction model. *Journal of Physical Chemistry*, 100(45) :17820–17824, **1996**. *Cité à la page 30*
- [114] J. Gao, J. J. Pavelites and D. Habibollazadeh. Simulation of liquid amides using a polarizable intermolecular potential function. *Journal of Physical Chemistry*, 100(7) :2689–2697, **1996**. *Cité à la page 30*
- [115] M. Salanne, R. Vuilleumier, P. A. Madden, C. Simon, P. Turq and B. Guillot. Polarizabilities of individual molecules and ions in liquids from first principles. *Journal of Physics : Condensed Matter*, 20(49) :494207, **2008**. *Cité à la page 30*
- [116] B. T. Thole. Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction. *Chemical Physics*, 59(3) :341–350, **1981**. *Cité à la page 31*

## Bibliographie

---

- [117] L. Jensen, P.-O. Åstrand, K. O. Sylvester-Hvid and K. V. Mikkelsen. Frequency dependent molecular polarizability calculated within an interaction model. *The Journal of Physical Chemistry A*, 104(7) :1563–1569, **2000**. *Cité à la page 31*
- [118] K. T. Tang and J. P. Toennies. An improved simple model for the Van der Waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *Journal of Chemical Physics*, 80(8) :3726–3741, **1984**. *Cité à la page 31*
- [119] K. T. Tang and J. P. Toennies. A simple theoretical model for the Van der Waals potential at intermediate distances. I. spherically symmetric potentials. *Journal of Chemical Physics*, 104(7) :1563–1569, **1977**. *Cité à la page 31*
- [120] K. T. Tang and J. P. Toennies. Erratum : A simple theoretical model for the Van der Waals potential at intermediate distances. I. spherically symmetric potentials. *Journal of Chemical Physics*, 67(1) :375–375, **1977**. *Cité à la page 31*
- [121] B. J. Teppen, K. Rasmussen, P. M. Bertsch, D. M. Miller and L. Schafer. Molecular dynamics modeling of clay minerals. 1. gibbsite, kaolinite, pyrophyllite, and beidellite. *The Journal of Physical Chemistry B*, 101(9) :1579–1587, **1997**. *Cité à la page 31*
- [122] D. Bougear, K. S. Smirnov and E. Geldel. Vibrational spectra and structure of kaolinite : A computer simulation study. *Journal of Physical Chemistry B*, 104(39) :9210–9217, **2000**. *Cité à la page 31*
- [123] H. Heinz, H. J. Castelijns and U. W. Suter. Structure and phase transitions of alkyl chains on mica. *Journal of the American Chemical Society*, 125(31) :9500–9510, **2003**. *Cité à la page 31*
- [124] H. Heinz, H. Koerner, K. L. Anderson, R. A. Vaia and B. L. Farmer. Force field for mica-type silicates and dynamics of octadecylammonium chains grafted to montmorillonite. *Chemistry of Materials*, 17(23) :5658–5669, **2005**. *Cité à la page 31*
- [125] H. Heinz, T. J. Lin, R. K. Mishra and F. S. Emami. Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures : the interface force field. *Langmuir*, 29(6) :1754–1765, **2013**. *Cité à la page 31*
- [126] R. T. Cygan, J.-J. Liang and A. G. Kalinichev. Molecular models of hydroxide, oxyhydroxide, and clay phases and the development of a general force field. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(4) :1255–1266, **2004**. URL <http://pubs.acs.org/doi/abs/10.1021/jp0363287>. *Cité aux pages xviii, 31, 32, 33, 34, 35, 36, 37, 39, 48, 92, 114, 128, 143, & 145*
- [127] E. Ferrage, B. A. Sakharov, L. J. Michot, A. Delville, A. Bauer, B. Lanson, S. Grangeon, G. Frapper, M. Jiménez-Ruiz and G. J. Cuello. Hydratation properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer charge. part2. toward a precise coupling between molecular simulations and diffraction data. *The Journal of Physical Chemistry C*, 115 :1867–1881, **2011**. *Cité aux pages xviii, 31, 33, 34, 38, 47, 114, 131, & 168*
- [128] V. Marry, E. Dubois, N. Malikova, J. Breyer and W. Haussler. Anisotropy of water dynamics in clays : insights from molecular simulations for experimental QENS analysis. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(29) :15106–15115, **2013**. *Cité aux pages 31, 42, 47, 87, & 131*
- [129] J. A. Greathouse, D. B. Hart, G. M. Bowers, R. J. Kirkpatrick and R. T. Cygan. Molecular simulation of structure and diffusion at smectite - water interfaces : Using expanded clay interlayers as model nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(30) :17126–17136, **2015**. *Cité à la page 31*

## Bibliographie

---

- [130] J. A. Greathouse, R. T. Cygan, J. T. Fredrich and G. R. Jerauld. Molecular dynamics simulation of diffusion and electrical conductivity in montmorillonite interlayers. *The Journal of Physical Chemistry C*, 120(3) :1640–1649, **2016**. *Cité à la page 31*
- [131] H. Du and J. D. Miller. A molecular dynamics simulation study of water structure and adsorption states at talc surfaces. *International Journal of Mineral Processing*, 84(1) :172–184, **2007**. *Cité à la page 31*
- [132] M. Holmboe and I. C. Bourg. Molecular dynamics simulations of water and sodium diffusion in smectite interlayer nanopores as a function of pore size and temperature. *The Journal of Physical Chemistry C*, 118(2) :1001–1013, **2014**. *Cité à la page 31*
- [133] X. Zhang, H. Yi, Y. Zhao, F. Min and S. Song. Study on the differences of Na- and Ca-montmorillonites in crystalline swelling regime through Molecular Dynamics simulation. *Advanced Powder Technology*, 27(2) :779–785, **2016**. *Cité à la page 31*
- [134] J. A. Greathouse and R. T. Cygan. Molecular dynamics simulation of uranyl(vi) adsorption equilibria onto an external montmorillonite surface. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 7 :3580–3586, **2005**. *Cité aux pages 31, 86, 114, & 116*
- [135] J. A. Greathouse and R. T. Cygan. Water structure and aqueous uranyl(vi) adsorption equilibria onto external surfaces of beidellite, montmorillonite, and pyrophyllite : results from molecular simulations. *Environmental Science & Technology*, 40(12) :3865–3871, **2006**. *Cité à la page 31*
- [136] J. Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick and X. Hou. Molecular modeling of the structure and energetics of hydrotalcite hydration. *Chemistry of Materials*, 13(1) :145–150, **2001**. *Cité à la page 31*
- [137] A. G. Kalinichev and R. J. Kirkpatrick. Molecular dynamics modeling of chloride binding to the surfaces of calcium hydroxide, hydrated calcium aluminate, and calcium silicate phases. *Chemistry of Materials*, 14(8) :3539–3549, **2002**. *Cité à la page 31*
- [138] J. Wang, A. G. Kalinichev and R. J. Kirkpatrick. Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 68(16) :3351–3365, **2004**. *Cité à la page 31*
- [139] J. Wang, A. G. Kalinichev, R. J. Kirkpatrick and R. T. Cygan. Structure, energetics, and dynamics of water adsorbed on the muscovite (001) surface : a Molecular Dynamics simulation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(33) :15893–15905, **2005**. *Cité à la page 31*
- [140] J. Wang, A. G. Kalinichev and R. J. Kirkpatrick. Asymmetric hydrogen bonding and orientational ordering of water at hydrophobic and hydrophilic surfaces : A comparison of water/vapor, water/talc, and water/mica interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 113(25) :11077–11085, **2009**. *Cité à la page 31*
- [141] R. J. Kirkpatrick, A. G. Kalinichev, X. Hou and L. Struble. Experimental and molecular dynamics modeling studies of interlayer swelling : water incorporation in kanemite and asr gel. *Materials and Structures*, 38(4) :449–458, **2005**. *Cité à la page 31*
- [142] S. Kerisit, C. Liu and E. S. Ilton. Molecular dynamics simulations of the orthoclase (001)- and (010)-water interfaces. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 72(6) :1481–1497, **2008**. *Cité à la page 31*
- [143] M. C. F. Wander and A. E. Clark. Structural and dielectric properties of quartz- water interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 112(50) :19986–19994, **2008**. *Cité à la page 31*

## Bibliographie

---

- [144] R. T. Cygan, J. A. Greathouse, H. Heinz and A. G. Kalinichev. Molecular models and simulations of layered materials. *Journal of Materials Chemistry*, 19(17) :2470–2481, **2009**. *Cité à la page 31*
- [145] A. Malani and K. G. Ayappa. Adsorption isotherms of water on mica : redistribution and film growth. *The Journal of Physical Chemistry B*, 113(4) :1058–1067, **2009**. *Cité à la page 31*
- [146] L. J. Michot, E. Ferrage, M. Jiménez-Ruiz, M. Boehm and A. Delville. Anisotropic features of water and ion dynamics in synthetic Na- and Ca-smectites with tetrahedral layer charge. a combined quasi-elastic neutron-scattering and molecular dynamics simulations study. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(31) :16619–16633, **2012**. *Cité aux pages 31 & 46*
- [147] I. C. Bourg, S. S. Lee, P. Fenter and C. Tournassat. Stern layer structure and energetics at mica-water interfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 121(17) :9402–9412, **2017**. *Cité à la page 34*
- [148] URL [http://ww1.lsbu.ac.uk/water/water\\_models.html](http://ww1.lsbu.ac.uk/water/water_models.html). *Cité à la page 34*
- [149] URL [https://fr.wikipedia.org/wiki/Modèle\\_d'eau](https://fr.wikipedia.org/wiki/Modèle_d'eau). *Cité à la page 34*
- [150] H. J. C. Berendsen, J. R. Grigera and T. P. Straatsma. The missing term in effective pair potentials. *Journal of Physical Chemistry*, 91(24) :6269–6271, **1987**. *Cité aux pages xviii, 34, 35, 36, 37, 48, 92, 114, 128, 143, & 145*
- [151] H. J. C. Berendsen, J. P. M. Postma, W. F. van Gunsteren and J. Hermans. Interaction models for water in relation to protein hydration. *The Jerusalem Symposia on Quantum Chemistry and Biochemistry*, 14 :331–342, **1981**. *Cité à la page 35*
- [152] D. E. Smith and L. X. Dang. Computer simulations of NaCl association in polarizable water. *Journal of Chemical Physics*, 100 :3757–3766, **1994**. *Cité aux pages xviii, 36, 37, 93, 128, & 145*
- [153] L. X. Dang. The nonadditive intermolecular potential for water revised. *The Journal of Chemical Physics*, 97 :2659, **1992**. *Cité à la page 37*
- [154] M. Masia, M. Probst and R. Rey. On the performance of molecular polarization methods. i. water and carbon tetrachloride. *Journal of Chemical Physics*, 121(15) :7362–7378, **2004**. *Cité aux pages 38 & 42*
- [155] M. Masia, M. Probst and R. Rey. On the performance of molecular polarization methods. ii. water and carbon tetrachloride close to a cation. *Journal of Chemical Physics*, 123 :164505, **2005**. *Cité aux pages 38 & 42*
- [156] E. Guardia, I. Skarmoutsos and M. Masia. On ion and molecular polarization of halides in water. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 5(6) :1449–1453, **2009**. *Cité à la page 38*
- [157] P. A. Madden and M. Wilson. 'covalent' effects in 'ionic' systems. *Chemical Society Reviews*, 25(5) :339–350, **1996**. *Cité à la page 38*
- [158] A. Aguado, L. Bernasconi, S. Jahn and P. A. Madden. Multipoles and interaction potentials in ionic materials from planewave-dft calculations. *Faraday Discussions*, 124 :171–184, **2003**. *Cité à la page 38*
- [159] S. Jahn and P. Madden. Modeling earth materials from crustal to lower mantle conditions : textscA transferable set of interaction potentials for the CMAS system. *Physics of the Earth and Planetary Interiors*, 162(1-2) :129–139, **2007**. *Cité aux pages xviii, 38, 149, & 151*

## Bibliographie

---

- [160] D. Marrocchelli, M. Salanne, P. A. P. A. M. Simon and P. Turq. The construction of a reliable potential for GeO<sub>2</sub> from first principles. *Molecular Physics*, 107(4-6) :443–452, **2009**. Cité à la page 38
- [161] M. Burbano, D. Marrocchelli, B. Yildiz, H. L. Tuller, S. T. Norberg, S. Hull and P. A. P. A. M. W. Watson. A dipole polarizable potential for reduced and doped CeO<sub>2</sub> obtained from first principles. *Journal of Physics*, 23(25) :255402, **2011**. Cité à la page 38
- [162] C. Tournassat, I. C. Bourg, M. Holmboe, G. Garrison and C. I. Steefel. Molecular dynamics simulations of anion exclusion in clay interlayer nanopores. *Clays and Clay Minerals*, 64(4) :374–388, **2016**. URL <http://dx.doi.org/10.1346/CCMN.2016.0640403>. Cité aux pages 40 & 62
- [163] C. Tournassat, S. Gaboreau, J.-C. Robinet, I. C. Bourg and C. I. Steefel. Impact of microstructure on anion exclusion in compacted clay media. *The Clay Minerals Society Workshop Lectures Series*, 21 :137–149, **2015**. Cité aux pages 40 & 62
- [164] B. Rotenberg, V. Marry, R. Vuilleumier, N. Malikova, C. Simon and P. Turq. Water and ions in clays : Unraveling the interlayer/micropore exchange using Molecular Dynamics. *Geochimica et Cosmochimica Acta*, 71 :5089–5101, **2007**. Cité aux pages 40, 47, 62, & 131
- [165] J. J. Molina, S. Lectez, S. Tazi, M. Salanne, J.-F. Dufrière, J. Roques, E. Simoni, P. A. Madden and P. Turq. Ions in solutions : Determining their polarizabilities from first-principles. *The Journal of Chemical Physics*, 134(1) :014511, **2011**. Cité aux pages 42, 84, & 168
- [166] V. A. Drits, S. Guggenheim, B. B. Zviagina and T. Kogure. Structures of the 2 :1 layers of pyrophyllite and talc. *Clays and Clay Minerals*, 60 :574–587, **2012**. Cité aux pages 46 & 47
- [167] L. J. Michot. and F. Villiéras. Assessment of surface energetic heterogeneity of synthetic Na-saponites. The role of layer charge. *Clay Minerals*, 37 :39–57, **2002**. Cité à la page 46
- [168] M. Pelletier, L. J. Michot, B. Humbert, O. Barrès, J.-B. D. de la Caillerie and J.-L. Robert. Influence of layer charge on the hydroxyl stretching of trioctahedral clay minerals : A vibrational study of synthetic Na- and K-saponites. *American Mineralogist*, 88 :1801–1808, **2003**. Cité à la page 46
- [169] D. Vantelon, M. P. P. J. Michot and O. B. and F. Thomas. Fe, Mg, A distribution in the octahedral sheet of montmorillonites. An infrared study in the OH-bending region. *Clay Minerals*, 36 :369–379, **2001**. Cité à la page 46
- [170] D. Vantelon, E. Montarges-Pelletier, L. J. Michot, V. Briois, M. Pelletier and F. Thomas. Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Physics Chemistry Minerals*, 30 :44–53, **2003**. Cité aux pages 46, 47, & 132
- [171] D. Vantelon, R. Belkhou, I. Bihannic, L. J. Michot, E. Montargès-Pelletier and J.-L. Robert. An XPEEM study of structural cation distribution in swelling clays. i. Synthetic trioctahedral smectites. *Physics and Chemistry of Minerals*, 36 :593–602, **2009**. Cité à la page 46
- [172] S. V. Churakov. Mobility of na and cs on montmorillonite surface under partially saturated conditions. *Environmental science & technology*, 47 :9816–9823, **2013**. Cité aux pages 47, 126, 131, & 134
- [173] G. Jones and S. M. Christian. The viscosity of aqueous solutions of electrolytes as a function of the concentration. V. Sodium chloride. *Journal of the American Chemical Society*, 59(3) :484–486, **1937**. Cité aux pages 47 & 49



## Bibliographie

---

- [174] M. Rantureau, S. Caillere and S. Henin. *Les argiles*. AGS, **1989**. *Cité à la page 47*
- [175] M. F. Brigatti, E. Galan and B. K. G. Theng. Structures and mineralogy of clay minerals. *Handbook of Clay Science*, volume 1, **2006**. *Cité à la page 47*
- [176] W. F. Bradley. The structural scheme of attapulgite. *American Mineralogist*, 25 :405–410, **1940**. *Cité à la page 47*
- [177] J. H. Rayner and G. Brown. The crystal structure of talc. *Clays and Clay Minerals*, 21 :103–114, **1973**. *Cité à la page 47*
- [178] J. H. Lee and S. Guggenheim. Single crystal x-ray refinement of pyrophyllite-1tc. *American Mineralogist*, 66 :350–357, **1981**. *Cité à la page 47*
- [179] J.-P. Ryckaert, G. Ciccoti and H. J. C. Berendsen. Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : Molecular Dynamics of n-alkanes. *Journal of Computational Physics*, 23 :327–341, **1977**. *Cité à la page 48*
- [180] S. Plimpton. Fast parallel algorithms for short-range molecular dynamics. *Journal of Computational Physics*, 117 :1–19, **1995**. URL <http://lammps.sandia.gov>. *Cité aux pages 48, 92, 104, 128, & 145*
- [181] C. developers group. URL <http://cp2k.berlios.de>. *Cité aux pages 48, 145, & 149*
- [182] R. W. Hockney and J. W. Eastwood. *Computer Simulation Using Particles*. Taylor and Francis : New York, NY, USA, **1988**. *Cité aux pages 48, 93, 128, & 145*
- [183] URL [https://fr.wikipedia.org/wiki/Fonction\\_de\\_distribution\\_radiale](https://fr.wikipedia.org/wiki/Fonction_de_distribution_radiale). *Cité aux pages v & 52*
- [184] P. Simonnin, B. Noetinger, C. Nieto-Draghi, V. Marry and B. Rotenberg. Diffusion under confinement : hydrodynamic finite-size effects in simulation. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 12(32) :18484–18492, **2017**. *Cité aux pages 62, 86, 91, & 112*
- [185] M. Jardat, J.-F. Dufrêche, V. Marry, B. Rotenberg and P. Turq. Salt exclusion in charged porous media : a coarse-graining strategy in the case of montmorillonite clays. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 11 :2023–2033, **2009**. *Cité à la page 62*
- [186] E. Hückel and P. Debye. The theory of electrolytes : I. lowering of freezing point and related phenomena. *Physikalische Zeitschrift*, 24 :185–206, **1923**. *Cité à la page 72*
- [187] H. H. Girault. *Électrochimie physique et analytique*. PPUR presses polytechniques, **2007**. *Cité à la page 72*
- [188] C. CRC. *Handbook of Chemistry and Physics*. **1977**. *Cité à la page 76*
- [189] A.-A. Ludl, L. E. Bove, D. Corradini, A. M. Saitta, M. Salanne, C. L. Bull and S. Klotz. Probing ice VII crystallization from amorphous NaCl D<sub>2</sub>O solutions at gigapascal pressures. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 19 :1875, **2017**. *Cité aux pages 84 & 168*
- [190] S. S. Lee, P. Fenter, K. L. Nagy and N. C. Sturchio. Monovalent ion adsorption at the muscovite (001) solution interface : Relationships among ion coverage and speciation, interfacial water structure, and substrate relaxation. *Langmuir*, 28 :8637–8650, **2012**. *Cité aux pages 84 & 168*
- [191] P. Liu, E. Harder, and B. J. Berne. On the calculation of diffusion coefficients in confined fluids and interfaces with an application to the liquid vapor interface of water. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108 :6595–6602, **2004**. *Cité aux pages 86, 88, & 112*

## Bibliographie

---

- [192] J. A. Greathouse, K. Refson and G. Sposito. Molecular dynamics simulation of water mobility in magnesium-smectite hydrates. *Journal of the American Chemical Society*, 122(46) :11459–11464, **2000**. *Cité à la page 86*
- [193] H. Hasimoto. On the periodic fundamental solutions of the Stokes equations and their application to viscous flow past a cubic array of spheres. *Journal of Fluid Mechanics*, 5 :317–328, **1959**. *Cité à la page 91*
- [194] I.-C. Yeh and G. Hummer. System size dependence of diffusion coefficients and viscosities from Molecular Dynamics simulations with periodic boundary conditions. *The Journal of Physical Chemistry B*, 108(40) :15873–15879, **2004**. *Cité à la page 91*
- [195] N. G. Fuller and R. L. Rowley. The effect of model internal flexibility upon NEMD simulations of viscosity. *International Journal of Thermophysics*, 21(1) :45–55, **2000**. *Cité à la page 113*
- [196] K. Krynicki, C. D. Green and D. W. Sawyer. Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water. *Faraday Discussions of the Chemical Society*, 66 :199–208, **1978**. *Cité à la page 114*
- [197] P. Simonnin, V. Marry, B. Noetinger, C. Nieto-Draghi and B. Rotenberg. Mineral and ion specific effects at clay water interfaces : Structure, diffusion, and hydrodynamics. *The Journal of Physical Chemistry C*, 122(32), **2018**. *Cité à la page 116*
- [198] A. Botan, V. Marry, B. Rotenberg, P. Turq and B. Noetinger. How electrostatics influences hydrodynamic boundary conditions : Poiseuille and electro-osmotic flows in clay nanopores. *The Journal of Physical Chemistry C*, 117(2) :978–985, **2013**. *Cité à la page 116*
- [199] S. Savoye, A. Rajyaguru, N. Macé, S. Lefèvre, G. Spir and J.-C. Robinet. How mobile is tritiated water through unsaturated cement based materials? New insights from two complementary approaches. *Applied Radiation and Isotopes*, 139(98–106), **2018**. *Cité à la page 126*
- [200] S. Savoye, S. Lefevre, A. Fayette and J.-C. Robinet. Effect of water saturation on the diffusion/adsorption of  $^{22}\text{Na}$  and Cesium onto the Callovo-Oxfordian claystones. *Geofluids*, page 1683979, **2017**. *Cité aux pages 126, 143, 166, & 169*
- [201] J. A. Nunn, Y. Xiang and T. A. Al. Investigation of partial water saturation effects on diffusion in shale. *Applied Geochemistry*, 97 :93–101, **2018**. *Cité à la page 126*
- [202] W. F. Murphy. Effects of partial water saturation on attenuation in Massillon sandstone and Vycor porous glass. *The Journal of the Acoustical Society of America*, 71(6) :1458, **1982**. *Cité à la page 126*
- [203] M. Bittelli, R. Valentino, F. Salvatorelli and P. R. Pisa. Monitoring soil water and displacement conditions leading to landslide occurrence in partially saturated clays. *Geomorphology*, (173–174) :161–173, **2012**. *Cité à la page 126*
- [204] P. Delage, M. D. Howat and Y. J. Cui. The relationship between suction and swelling properties in a heavily compacted unsaturated clay. *Engineering Geology*, 50(1–2) :21–48, **1998**. *Cité à la page 126*
- [205] J.-M. Matray, S. Savoye and J. Cabrera. Desaturation and structure relationships around drifts excavated in the well compacted Tournemire’s argillite (Aveyron, France). *Engineering Geology*, 90(1–2) :1–16, **2007**. *Cité à la page 126*
- [206] D. J. Adams. Chemical potential of hard-sphere fluids by Monte Carlo methods. *Molecular Physics*, 28(5) :1241–1252, **1974**. *Cité aux pages 143, 166, & 169*



## Bibliographie

---

- [207] D. J. Adams. Grand canonical ensemble Monte-Carlo for a Lennard-Jones fluid. *Molecular Physics*, 29(1) :307–311, **1975**. *Cité aux pages 143, 166, & 169*
- [208] A. Malasics, D. Gillespie and D. Boda. Simulating prescribed particle densities in the grand canonical ensemble using iterative algorithms. *The Journal of Chemical Physics*, 128(12) :124102, **2008**. *Cité aux pages 143, 166, & 169*
- [209] O. T. Cummings and C. D. Wick. Interfacial behavior of simple inorganic salts at the air-water interface investigated with a polarizable model with electrostatic damping. *The Journal of Chemical Physics*, 139 :064708, **2013**. *Cité à la page 143*
- [210] P. Jungwirth and D. J. Tobias. Surface effects on aqueous ionic solvation : A Molecular Dynamics simulation study of NaCl at the air/water interface from infinite dilution to saturation. *The Journal of Physical Chemistry B*, 104(32) :7702–7706, **2000**. *Cité à la page 143*
- [211] E. C. Brown, M. Mucha and P. J. J. J. Tobias. Structure and vibrational spectroscopy of salt water/air interfaces : predictions from classical Molecular Dynamics simulations. *The Journal of Physical Chemistry B*, 109(16) :7934–7940, **2005**. *Cité à la page 143*
- [212] A. Szabo and N. S. Ostlund. *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, **1989**. *Cité à la page 146*
- [213] R. M. Martin. *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge university press, **2004**. *Cité à la page 146*
- [214] J. Kohanoff. *Electronic structure calculations for solids and molecules : theory and computational methods*. Cambridge university press, **2006**. *Cité à la page 146*
- [215] F. Jensen. *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, **2013**. *Cité à la page 146*
- [216] D. R. Hartree. *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*, volume 24. Cambridge university press, **1928**. *Cité à la page 146*
- [217] R. G. Parr and Y. Weitao. *Density-Functional Theory of Atoms and Molecules*. Oxford university press, **1994**. *Cité à la page 147*
- [218] J. P. Perdew and K. Schmidt. Jacob’s ladder of density functional approximations for the exchange-correlation energy. *AIP Conference Proceedings*, 577(1), **2001**. *Cité aux pages xiv & 147*
- [219] URL [https://www.researchgate.net/figure/Jacobs-ladder-approach-for-the-systematic-improvement-of-DFT-functionals-according-to\\_fig1\\_235990497](https://www.researchgate.net/figure/Jacobs-ladder-approach-for-the-systematic-improvement-of-DFT-functionals-according-to_fig1_235990497). *Cité aux pages xiv & 147*
- [220] A. Aguado and P. A. Madden. Ewald summation of electrostatic multipole interactions up to the quadrupolar level. *The Journal of Chemical Physics*, 119(14) :7471–7483, **2003**. *Cité à la page 148*
- [221] P. A. Madden, R. Heaton, A. Aguado and S. Jahn. From first-principles to material properties. *Journal of Molecular Structure*, 771(1) :9–18, **2006**. *Cité à la page 148*
- [222] F. James and M. Roos. Minuit - a system for function minimization and analysis of the parameter errors and correlations. *Computer Physics Communications*, 10(6) :343–367, **1975**. *Cité à la page 148*

## Bibliographie

---

- [223] V. Ramothe. *Modélisation multi-échelle des interfaces dans un milieu poreux argileux partiellement saturé en eau*. Ph.D. thesis, Université Sorbonne Université, **2019**. Cité à la page 148
- [224] M. Krack. Pseudopotentials for H to Kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. *Theoretical Chemistry Accounts*, 114(1–3) :145–152, **2005**. Cité à la page 149
- [225] P. L. Silvestrelli. Maximally localized Wannier functions for simulations with supercells of general symmetry. *Physical Review B*, 59(15) :9703–9706, **1999**. Cité à la page 149
- [226] N. Marzari, I. Souza and D. Vanderbilt. An introduction to maximally-localized Wannier functions. *Psi-K newsletter*, 57 :129, **2003**. Cité à la page 149
- [227] J. P. Perdew, K. Burke and M. Ernzerhof. Generalized gradient approximation made simple. *Physical Review Letters*, 77(18) :3865–3868, **1996**. Cité à la page 149
- [228] S. Goedecker, M. Teter and J. Hutter. Separable dual space gaussian pseudo-potentials. *Physical Review B : condensed matter*, 54(3) :1703–1710, **1995**. Cité à la page 149
- [229] C. Hartwigsen, S. Goedecker and J. Hutter. Relativistic separable dual-space Gaussian pseudo-potentials from H to Rn. *Physical Review B*, 58 :3641, **1998**. Cité à la page 149
- [230] L. Lagardère, L.-H. Jolly, F. Lipparini, F. Aviat, B. Stamm, Z. Jing, M. Harger, H. Torabifard, G. A. Cisneros, M. Schnieders, N. Gresh, Y. Maday, P. Ren, J. Ponder and J.-P. Piquemal. Tinker-HP : a massively parallel molecular dynamics package for multiscale simulations of large complex systems with advanced point dipole polarizable force fields. *Chemical Science*, 9(4) :956–972, **2018**. Cité à la page 170
- [231] M. L. Laury, L.-P. Wang, V. S. Pande, T. L. Head-Gordon and J. W. Ponder. Revised parameters for the AMOEBA polarizable atomic multipole water model. *The Journal of Physical Chemistry C*, 119(29) :9423–9437, **2015**. Cité à la page 170

# Résumé

Les minéraux argileux ont été sélectionnés par l'Andra dans le projet Cigéo de stockage de déchets nucléaires pour leur propriétés d'adsorption et leur très faible perméabilité. Dans ce contexte d'exploitation, du gaz peut s'introduire dans les pores du milieu naturel initialement saturé, créant localement des conditions transitoires partiellement saturées dont il est essentiel de quantifier l'impact pour s'assurer de la pérennité du stockage. Dans les pores argileux, de l'ordre du nanomètre, le transfert de l'eau et des solutés est fortement influencé par les interactions électrostatiques avec les surfaces. Nous avons utilisé la dynamique moléculaire afin d'étudier l'effet de surfaces chargées sur les propriétés des espèces à l'échelle atomique. Nous avons tout d'abord sondé l'effet de la prise en compte de la polarisabilité des espèces dans les interactions (champ de force) sur un système de référence de montmorillonite saturée. La polarisabilité s'est avérée changer de façon notable l'organisation et la dynamique des espèces au sein du pore. Elle augmente notamment le nombre de paires ioniques formées en solution, ce qui amène une structuration en couche des ions polarisables à l'interface avec l'argile. L'effet de l'insaturation en air sur les propriétés des espèces confinées au sein d'un pore argileux s'est révélé être important pour les très grandes insaturations. Dans les pores très insaturés, les cations se placent entre la surface et les anions afin d'écranter la charge négative de l'argile créant localement une surcompensation de la charge. La diffusion des espèces est contrôlée par celle des cations qui varie en fonction du type de champ de force utilisé.

# Summary

The clay minerals were selected by Andra in the deep geological disposal facility for radioactive waste management, named Cigeo, for their adsorption properties and very low permeability. In this context, gas can be inserted into the pores of the initially saturated natural environment, creating partially saturated transient conditions. Whose impact must be quantified in order to ensure the durability of storage. In clay pores, of nanometric size, the water and solutes transfer is strongly influenced by electrostatic interactions with surfaces. Thus, we used Molecular Dynamics to study the impact of charged surfaces on the species properties at the atomic scale. We first probed the effect of the species polarizability in the calcul of interactions (force field) on a saturated montmorillonite reference system. Polarizability has been shown to significantly change the organization and dynamics of water and solutes within the pore. In particular, it increases the number of ionic pairs formed in solution, which leads to a layer structuration of the polarizable ions at the clay interface. The effect of an air unsaturation on the properties of species confined within a clay pore has been shown to be important for very large unsaturations. In very unsaturated pores, the cations are placed between the surface and the anions in order to screen the negative charge of the clay, creating locally an overcompensation of the charge. The diffusion of all the species is controlled by cations which varies according to the type of force field used, polarizable or non polarizable.