



**HAL**  
open science

# Adsorption des cations alcalins et phénomènes électrocinétiques sur les surfaces de silices chargées

Sarah Hocine

► **To cite this version:**

Sarah Hocine. Adsorption des cations alcalins et phénomènes électrocinétiques sur les surfaces de silices chargées. Chimie théorique et/ou physique. Université de Montpellier, 2017. Français. NNT : 2017MONTT193 . tel-03332034

**HAL Id: tel-03332034**

**<https://theses.hal.science/tel-03332034>**

Submitted on 2 Sep 2021

**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.

# THESE POUR OBTENIR LE GRADE DE DOCTEUR DE L'UNIVERSITE DE MONTPELLIER

En Chimie Séparative, Matériaux et Procédés

École doctorale Sciences Chimiques Balard

Unité de recherche Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM/LMCT)

## Adsorption des cations alcalins et phénomènes électrocinétiques sur les surfaces de silices chargées

Présentée par Sarah HOCINE

Le 28 septembre 2017

Sous la direction de Jean-François DUFRECHE

Devant le jury composé de

Hervé COTTET, Pr, Université Montpellier

Jean-Marc DELAYE, Dr, CEA Marcoule

Virginie MARRY, Pr, Université P. M. Curie-Paris 6

Jérôme DUVAL, Dr, CNRS

Laurent JOLY, Pr, Université Lyon 1

Christophe LABBEZ, Dr, CNRS

Jean-François DUFRECHE, Pr, Université Montpellier

Président du jury

Rapporteur

Rapporteur

Examineur

Examineur

Examineur

Directeur de thèse



UNIVERSITÉ  
DE MONTPELLIER

# Remerciements

Ce travail de recherche est l'aboutissement de trois belles années au cours desquelles j'ai pu bénéficier de l'encadrement, des encouragements et du soutien de plusieurs personnes, à qui je tiens à dire profondément et sincèrement merci.

Ce travail de thèse a été réalisé au sein du Laboratoire de Modélisation Mésoscopique et Chimie Théorique à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM). Je tiens donc en premier lieu à remercier Stéphane Pellet-Rostaing de m'avoir accueilli au sein de l'ICSM afin de mener à bien ce projet de recherche.

Je tiens à remercier chaleureusement les membres du jury. Mme. Virginie Marry et Mr. Jean-Marc Delaye pour avoir accepté d'être mes rapporteurs. Je les remercie pour le temps consacré afin de corriger les erreurs, les omissions ou approfondir l'explication de certaines parties. Je tiens aussi à remercier Mr. Hervé Cottet d'avoir accepté d'être président du jury ainsi que Mr. Jérôme Duval, Mr. Laurent Joly et Mr. Christophe Labbez d'avoir accepté d'être examinateurs dans le jury.

Ma reconnaissance revient à Jean François Dufrière, mon directeur de thèse pour son accueil bienveillant, pour sa confiance et pour ses discussions scientifiques.

Je remercie aussi Bertrand Siboulet pour avoir encadré cette thèse. Merci à Simon Gourdin pour son aide à la relecture du manuscrit et pour ses conseils.

Ma gratitude revient à Magali Duvail, ma compagne de bureau, qui m'a soutenue tout au long de ma thèse. Je tiens à te dire, que tu vas beaucoup me manquer et que même si tu es une grande râleuse :), tu restes une personne très sensible, drôle et serviable. Reste comme tu es!

Je n'oublie pas Diane Rebiscoul, "fighter woman", qui m'a gentiment confiée sa 106 alias CHOUPETTE. Merci pour ton mot COURAGE écrit sur le tableau, pour ta joie de vivre, pour tes encouragements en long et en large... Merci à Julien, le petit mécano en herbe qui a retapé comme il a pu CHOUPETTE.

Un merci à Tamir Sukhbaatar, la discrète, toujours un mot gentil. Hélène Arena, madame gâteau, pour ses conseils. Cyrielle Rey, alias maman tortue, pour son oreille attentive, Béatrice Baus-Lagarde et Mathilde Dias pour les mots d'encouragements, Najat Talha ainsi que Justine Canal pour leur amitié.

Cette dernière année, j'ai pu faire partie du groupe de baby foot pour me détendre un peu entre 12h30 et 13h, avec Julien Cambedouzou, Ophélie Fadel, Magali Duvail, Amaury Coste, Alban Jonchere, Luc Girard, Florimont Delobel. Je leur dit un grand MERCI!, car cela m'a permis tout d'abord de mieux les connaître et de passer un moment agréable et drôle.

Je remercie Renaud Podor, Henri Pierre Brau, Xavier le Goff, Michael Odorico pour leur humour déjanté.

Je remercie Cyril Micheau, Théo Cordara, Victor Trillaud, Thomas Dalger, Danwen Qin, Carlos Arrambide Cruz, Tobias Lopian, Markus Baum, Julien Monnier, Régis Mastretta, Marjorie Laszczyk...pour les bons moments passés à la pause-café.

Je tiens aussi à remercier, Hélène Martin, Alice Vidal, Aurélie Menasria et Vainina Russello pour leur aide et leur efficacité dans les démarches administratives.

Ma vie ne serait pas la même sans mes amis, qui sont un soutien précieux dans les bons moments comme dans les mauvais! Quelle joie d'avoir pu rencontrer: Clémentine Mansas, la petite râleuse, qui parle beaucoup mais qui est toujours là pour moi. Susan Sananes, alias Rondoudou, qui aime les câlins et qui comme Clémentine est toujours là pour moi. Galy, une amitié de longue date, oui oui on est déjà de petites vieilles loll, encore beaucoup de moments à passer ensemble. Wilfried, merci pour ses 6 ans d'amitié.

A présent mes plus sincères remerciements reviennent tout naturellement à ma famille, plus particulièrement à mes parents, mon frère et ma sœur ainsi qu'à ma petite famille mon mari et mon fils. JE VOUS AIME

Enfin, je remercie les personnes dont le nom n'apparaît pas dans ces remerciements mais qui pourtant m'ont aidé d'une manière ou d'une autre.

# Table des Matières

---

<b>1</b>	<b>Introduction</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>L'interface verre/solution: Contexte et simulations moléculaires</b>	<b>5</b>
2.1	La silice et ses différentes surfaces . . . . .	5
2.1.1	Principales structures cristallines de la silice . . . . .	5
2.2	Contexte verre et traitement des déchets . . . . .	6
2.2.1	Le verre . . . . .	6
2.2.1.1	Définition . . . . .	6
2.2.1.2	Composition . . . . .	6
2.2.1.3	Exemples de verres . . . . .	6
2.2.1.4	La transition vitreuse . . . . .	8
2.2.2	Les silices poreuses . . . . .	9
2.2.2.1	La porosité . . . . .	9
2.2.2.2	Types de silices poreuses . . . . .	9
2.2.2.3	Exemple d'application des verres poreux . . . . .	10
2.3	Notions de thermodynamique et de physique statistique . . . . .	11
2.3.1	Bref historique de la thermodynamique . . . . .	11
2.3.2	Physique statistique . . . . .	12
2.3.2.1	Espace des phases . . . . .	13
2.3.2.2	L'ensemble microcanonique . . . . .	13
2.3.2.3	L'ensemble canonique . . . . .	13
2.3.2.4	Ensemble $\mu VT$ ou Grand Canonique . . . . .	14
2.3.2.5	Ensemble isobarique . . . . .	15
2.3.2.6	Hypothèse ergodique . . . . .	15
2.3.3	Échantillonnage de l'espace des phases . . . . .	16
2.4	Dynamique moléculaire (DM) . . . . .	16
2.4.1	Algorithmes de Verlet . . . . .	17
2.4.2	Thermostats et barostats . . . . .	18
2.4.3	Conditions périodiques aux limites (CPL) . . . . .	19
2.4.4	Interactions électrostatiques : la somme d'Ewald . . . . .	19

2.4.5	Attraction de London et répulsion de Pauli : les champs de forces . . . . .	21
2.5	Description de l'interaction des ions avec la surface . . . . .	24
2.5.1	Généralités . . . . .	24
2.5.2	Potentiel de force moyenne . . . . .	25
2.5.2.1	Potentiel de McMillan-Mayer . . . . .	26
2.5.3	Umbrella Sampling . . . . .	26
2.5.4	WHAM : Weighted Histogram Analysis Method . . . . .	29
2.5.5	Ajustement du PMF sur le terme de Coulomb . . . . .	29
2.5.6	Contraintes angulaires sur les positions des ions . . . . .	30
2.6	Monte-Carlo . . . . .	31
2.7	Double couche électrique à l'équilibre . . . . .	32
2.8	Intérêt d'étudier les interactions entre les ions et les surfaces de silice . . . . .	33
2.9	Originalité des travaux . . . . .	35
<b>3</b>	<b>Qu'est ce que la couche de Stern ? Simulations moléculaires de l'interface eau-silice chargée</b>	<b>37</b>
3.1	Introduction . . . . .	37
3.2	Méthodes . . . . .	38
3.2.1	Dynamique moléculaire pour l'Umbrella Sampling . . . . .	38
3.2.2	Comparaison avec des PMF de référence . . . . .	39
3.3	Interactions entre les ions et la surface . . . . .	41
3.3.1	Aperçu des résultats . . . . .	41
3.3.2	Comparaison des PMF ion-surface et ion-ion . . . . .	41
3.3.3	Effet de l'angle de contrainte $\theta$ sur le PMF . . . . .	42
3.3.4	Effet de l'hydrophilicité sur la liaison . . . . .	42
3.3.5	Lithium ou césium: lequel se lie le plus fortement ? . . . . .	45
3.4	Profil de concentration auto-cohérent: validité de la loi de Boltzmann . . . . .	46
3.5	Constantes d'association et temps moyen de premier passage . . . . .	47
3.5.1	Constantes d'association . . . . .	47
3.5.1.1	Temps moyen de premier passage . . . . .	49
3.6	Comparaison avec l'expérience . . . . .	51
3.6.1	Comparaison des liaisons du lithium et du césium . . . . .	51
3.6.1.1	La répulsion du césium est-elle confirmée par l'expérience ? . . . . .	51
3.7	Conclusion . . . . .	52
3.8	Résumé . . . . .	53
<b>4</b>	<b>Inversion de la sélectivité</b>	<b>55</b>
4.1	Études expérimentales . . . . .	55
4.2	Méthode . . . . .	56
4.2.1	Dynamique moléculaire . . . . .	56
4.2.2	Potentiel de force moyenne avec l'Umbrella Sampling . . . . .	57

4.2.3	Constantes d'association . . . . .	58
4.2.4	Modèle de site associé (site binding model) . . . . .	58
4.3	Résultats et discussion . . . . .	61
4.3.1	Aperçu des résultats . . . . .	61
4.3.2	Silanolates avec $q = -1$ et $q = -1,5$ . . . . .	61
4.3.3	Surfaces neutres - siloxanes . . . . .	64
4.3.4	Comparaison des $K_D$ : inversion de la sélectivité avec le pH . . . . .	64
4.3.5	Modèle mésoscopique . . . . .	65
4.4	Conclusion . . . . .	67
4.5	Résumé . . . . .	68
<b>5</b>	<b>Electro-osmose et conductivité de surface : vers une description moléculaire des phénomènes électrocinétiques</b> . . . . .	<b>69</b>
5.1	Introduction . . . . .	69
5.2	Dynamique moléculaire . . . . .	72
5.2.1	Théorie analytique des phénomènes électrocinétiques . . . . .	74
5.3	Electro-osmose: à la recherche du potentiel $\zeta$ . . . . .	76
5.3.1	Aperçu des résultats . . . . .	76
5.3.2	Identification des couches . . . . .	76
5.3.3	Ions et densités . . . . .	78
5.3.4	Description classique <i>versus</i> description énergétique de la double couche . . . . .	83
5.4	Description dynamique de la double couche: conductivité de surface . . . . .	85
5.4.1	Conductivité au dessous de la position $\zeta$ . . . . .	85
5.4.2	Mobilité des ions: du volume à la couche de Stern . . . . .	88
5.4.3	Conséquences de la réduction de la mobilité sur la conduction de surface . . . . .	92
5.4.4	Succès du modèle électro-osmotique et échec du modèle de conduction . . . . .	95
5.5	Conclusion . . . . .	95
5.6	Résumé . . . . .	96
<b>6</b>	<b>Conclusion et perspectives</b> . . . . .	<b>97</b>
<b>A</b>	<b>Répartition des ions dans les nanocanaux de <math>\text{SiO}_2</math>: une approche expérimentale et théorique</b> . . . . .	<b>101</b>
A.1	Partie expérimentale . . . . .	102
A.2	Modélisation du système . . . . .	103
A.2.1	Densité électronique . . . . .	104
A.2.2	Transformée de Fourier . . . . .	104



## Liste des figures

---

2.1	Conditions périodiques dans les simulations de dynamique moléculaire . . . . .	19
2.2	Schéma de principe de la somme d'Ewald . . . . .	20
2.3	Les types d'atomes des simulations. . . . .	24
2.4	Le modèle de surface comporte trois types de sites contenant des oxygènes : silanols, silanolates et siloxanes, qui sont constitués avec deux types d'oxygène et deux types de silicium. . . . .	24
2.5	Potentiel harmonique entre un ion et une surface . . . . .	28
2.6	Histogramme représentant les probabilités de présence de l'ion $\text{Li}^+$ autour de $\text{O}_c$ pour toutes les simulations biaisées. . . . .	29
2.7	Orientation de l'ion au dessus de la surface de silice . . . . .	31
3.1	Vue latérale de la boîte de simulation périodique. Les oxygènes sont en rouge, les silicium en jaune, les hydrogènes en blanc. . . . .	39
3.2	L'hydrophilicité de surface est contrôlée par la densité surfacique de silanols. De gauche à droite : 1, 29 et 57 silanols sur $2,852^2 \text{ nm}^2$ . Pour chaque surface, un silanol est déprotoné : un seul $\text{O}_c$ est mauve. La position du cation qui constitue l'autre atome de la paire du PMF, est contrôlée au-dessus de cet oxygène. (Cet atome n'apparaît pas sur la figure.) Oxygènes en rouge, silicium en jaune, hydrogènes en blanc. . . . .	40
3.3	Les types d'atomes des simulations. . . . .	40
3.4	Potentiel $\text{Li-O}_c$ pour une charge $-1e$ sur l'oxygène. Une énergie d'activation apparaît pour l'adsorption. . . . .	42
3.5	Potentiel $\text{Li-O}_c$ pour une charge $-1,5e$ sur l'oxygène. Une plus grande charge réduit l'énergie d'activation de l'adsorption. . . . .	43
3.6	Potentiel $\text{Cs-O}_c$ pour une charge $-1e$ sur l'oxygène. L'hydrophilicité augmente l'énergie d'activation pour l'adsorption et la désorption du césium. . . . .	43
3.7	Potentiel $\text{Cs-O}_c$ pour une charge $-1,5e$ sur l'oxygène. . . . .	44
3.8	Vue latérale du système ion-surface, dans deux cas. L'ion solvaté est maintenu normal à la surface ( $90^\circ$ ), au-dessus du site de surface, pour tous nos calculs de PMF sauf un. Ce dernier est représenté ici, pour tester l'influence de l'angle sur le PMF; l'ion est maintenu avec un angle de $45^\circ$ . . . . .	44

3.9	Quand l'angle Cs-Oxygène-surface passe de 90° à 45°, le PMF est qualitativement inchangé. . . . .	45
3.10	La liaison du lithium est plus forte que celle du césium. (Courbes apparaissant aussi sur les Figures 3.5 et 3.7) . . . . .	46
3.11	Le PMF ion surface est symétrisé pour créer un modèle d'interaction ion-canal. Les murs de silice sont séparés de 2 nm. C'est précisément la distance entre les centres des oxygènes chargés. . . . .	47
3.12	Les profils de densité à 0,5 mol L <sup>-1</sup> dans un canal de 2 nm sont portés en fonction de la position. Les densités peuvent être estimées avec et sans interaction. Les tracés réfèrent à 57 silanols en surface et la charge -1,5 e. . . . .	48
4.1	US entre un oxygène de surface et un cation . . . . .	56
4.2	Boîte de simulation . . . . .	57
4.3	Potentiel de McMillan Mayer entre l'oxygène des silanolates et le cation avec une charge locale nette sur la surface de -1e . . . . .	62
4.4	Potentiel de McMillan Mayer entre l'oxygène des silanolates et le cation avec une charge locale nette sur la surface de -1,5e . . . . .	63
4.5	Potentiel de McMillan Mayer entre l'oxygène d'un siloxane et un cation avec charge nette neutre sur la surface . . . . .	64
4.6	Constantes d'association pour des charges nettes de -1e (a) -1,5e (b) et les siloxanes (c). . . . .	65
4.7	Potentiel de surface calculé par le modèle mésoscopique en fonction du pH pour différents ions. . . . .	67
5.1	Modèle d'interface de Stern-Gouy-Chapman. $\psi^0$ et $\sigma^0$ sont le potentiel et la charge à la surface, $\psi^i$ et $\sigma^i$ au début de l'IHP, $\psi^d$ est le Potentiel au début de l'OHP, $\zeta$ et $\sigma^{ek}$ sont le potentiel au plan de cisaillement et la charge électrocinétique active, d'après Lyklema [73]. . . . .	71
5.2	Electro-osmose d'une solution de CsCl dans un nanocanal de silice plane. . . . .	72
5.3	Types d'atomes de surface. Voir Tableau 5.1. . . . .	73
5.4	PMF de McMillan-Mayer pour Cs <sup>+</sup> et Cl <sup>-</sup> . L'abscisse est la distance par rapport à l'oxygène O <sup>-</sup> de la surface pour les cations, et la distance par rapport à l'hydrogène H du groupe silanol. . . . .	77
5.5	Les profils de vitesse de fluide obtenus à partir de DM, ou en utilisant l'équation de Navier-Stokes avec le potentiel de DM à partir des distributions d'ions de tous les ions et de FI seulement. La densité d'eau relative est présentée ci-dessous à titre de référence. . . . .	79
5.6	Les profils de vitesse prédits par l'équation de Navier-Stokes à l'aide de GC et de la distribution des ions libres. . . . .	80
5.7	Les profils de concentrations symétrisés de Cs <sup>+</sup> et Cl <sup>-</sup> . Les profils de DM sont indiqués pour tous les ions et pour FI. La prévision à partir du modèle GC est présentée au-delà de la région de Stern. . . . .	81

5.8	Profils de concentration de $\text{Cs}^+$ et $\text{Cl}^-$ , produit de concentration de PB et potentiel électrique calculés par différentes voies en fonction de la position. . . . .	82
5.9	Modèle d'interface de l'analyse par DM. La région du SBI est de différentes façons comparable à l'IHL, mais elle est définie par le CIP. Le FI est comparable au DFL classique et à l'OHP. En fait, la transition de SBI vers FI est lisse (voir la Figure 5.7), car elle n'est pas basée sur la distance à une surface moyenne mais sur la distance aux atomes de surface considérés séparément. À l'intérieur de la transition progressive de SBI vers FI, un potentiel $\zeta$ peut-être défini pour la description de l'électro-osmose. . .	84
5.10	Vue synthétique des données relatives à la conductivité. Les flux intégrés comprennent des ions liés (Figures 5.7 et 5.11): il semble que leur contribution au flux soit nulle. Les densités d'ions sont redéfinies pour des raisons de lisibilité. Voir la Figure 5.7 pour les unités appropriées. . . . .	86
5.11	Flux de charge intégrés pour une variété d'ions sélectionnés: tous les ions, à l'exclusion des ions liés, en contact avec la surface, et à l'exclusion des ions liés et séparés par solvant. Les flux intégrés sont tous divisés par la valeur qui normalise le flux de charge $\text{Cs}^+$ intégré. . . . .	87
5.12	Mobilités relatives du césium en fonction de la position dans le canal. Le profil DM est comparé à un modèle hydrodynamique (MH) et à la valeur SPC/E en masse. La densité des ions $\text{Cs}^+$ libres est relative à la concentration en volume, $0,46 \text{ mol.L}^{-1}$ . . .	89
5.13	Mobilité du chlorure en fonction de la position dans le canal, normalisée par la mobilité en volume de l'ion dans l'eau SPC/E. Le profil de DM est comparé à un Modèle Hydrodynamique (MH) et à la valeur SPC/E dans le volume. La densité des ions $\text{Cl}^-$ libres est relative à la concentration en volume, $0,46 \text{ mol.L}^{-1}$ . . . . .	90
5.14	Les flux électriques d'anions et de cations calculés avec les modèles Navier-Stokes et Gouy-Chapman. Les profils tracés incluent la réduction de la mobilité hydrodynamique par Saugey <i>et al.</i> . . . . .	92
5.15	Modèles de conductivité de surface: formule originale de Bikerman <i>versus</i> formule numérique de Bikerman incluant la réduction de la mobilité sur le terme de migration, en fonction de la concentration. . . . .	94
A.1	(a) Cellule permettant le remplissage des nanocanaux, (b) Schématisation l'échantillon et (c) Coupe transversale décrivant un motif visualisant les nanocanaux. . . . .	102
A.2	(a) Courbes de réflectivité obtenues durant de la cinétique de remplissage des nanocanaux avec la solution de $\text{BaCl}_2$ à 1 M et (b) Profils de densité électronique associés. . . . .	103
A.3	Boîte de simulation. . . . .	103
A.4	Profil de densité électronique de $\text{BaCl}_2$ et des oxygènes chargés $\text{O}^-$ . . . . .	104
A.5	Modélisation des courbes de réflectivité des rayons X. . . . .	105



## Liste des abréviations et des sigles

---

CIP	Contact Ion Pair
DFL	Diffuse Layer
DLVO	Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek
DM	Dynamique Moléculaire
DSL	Dynamic Stern Layer
EDL	Electric Double Layer
FI	Free Ion
GC	Gouy-Chapman
IHL	Inner Helmholtz Layer
IHP	Inner Helmholtz Plane
LF	Leap frog
MFPT	Mean First Passage Time
MH	Mobilité hydrodynamique
MM	McMillan Mayer
NS	Navier Stokes
OHL	Outer Helmholtz Layer
OHP	Outer Helmholtz Plane
PMF	Potential of Mean Force
SBI	Surface Bonded Ion
SSIP	Solvent Separated Ion Pair
$V_{MM}$	Potentiel de McMillan-Mayer

VV Velocity Verlet

WHAM Weighted Histogram Analysis Method

---

# Chapitre 1

## Introduction

---

L'interface verre-solution, système d'étude principal de cette thèse réalisée à l'Institut de Chimie Séparative de Marcoule (ICSM), est un milieu physico-chimique très important, tant au niveau expérimental qu'au niveau théorique, en particulier à cause des nombreuses applications. La silice poreuse est ainsi un matériau très prisé dans le domaine de la catalyse, de la chromatographie et du confinement. Ce travail a plus précisément pour but de se focaliser sur les applications dans le domaine de la décontamination. De nos jours, en effet, des silices mésoporeuses adsorbant sélectivement certains ions radioactifs ( $\text{Sr}^{2+}$ ,  $\text{Cs}^+$ ) sont mises en oeuvre dans la purification des effluents.

Dans ce contexte, les matrices à base de silice mésoporeuse utilisées sont regroupées en deux familles: les verres de silice poreuse tels que le Vycor fabriqué à haute température par un phénomène de démixion ou les matériaux formés par arrangements supramoléculaires tels que les matériaux MCM-41 et SBA-15. La première catégorie est amorphe. Elle présente un désordre de nature morphologique (et typographique). L'autre catégorie est organisée. Les MCM-41 présentent ainsi des pores cylindriques formant un réseau hexagonal. Ces nouvelles structures "moléculaire" mésoporeuses présentant des pores ouverts connaissent un essor considérable.

Ses applications dans le cadre de la chimie séparative sont très variées et dépassent le domaine de la décontamination. Elle est généralement utilisée sous forme poreuse dans des méthodes de séparation dynamiques. Des silices fonctionnalisées sont ainsi utilisées pour la décontamination des eaux usées. Dans ce cas, la solution à décontaminer est envoyée à travers les matériaux et elle échange ses composés à séparer par adsorption sur des sites sélectifs greffés à la surface des pores. C'est la présence des groupes silanols  $\text{SiOH}$  de surface qui permet de modifier les surfaces afin d'améliorer son pouvoir complexant par greffage. Quand le pH augmente les groupes OH devien-

ment des oxygènes chargés O qui adsorbent également les cations métalliques.

Ce travail de thèse en modélisation ne se focalise pas directement sur l'application à la séparation, mais s'intéresse aux propriétés d'interface, d'équilibre et de transport qui pilotent l'échange ou l'adsorption ionique. Il convient en effet de bien comprendre ces phénomènes fondamentaux mis en jeu, pour ensuite s'attacher à comprendre des cas plus pratiques mais également plus complexes où par exemple la surface de verre est modifiée par le greffage d'un adsorbant complexant spécifique.

En raison de son importance, de nombreux travaux théoriques et expérimentaux ont été réalisés sur les interfaces silice / solution aqueuse, mais les mécanismes généraux de la séparations doivent toujours être précisés. Au niveau moléculaire, échelle de travail principale de cette thèse, plusieurs travaux ont été menés sur les surfaces non chargées. En revanche, pour les surfaces chargées très peu de données moléculaires sont disponibles en dépit de l'intérêt qu'elles présentent, les surfaces de silices étant en pratique toujours chargées, sauf au point de charge nulle.

Ce travail se propose donc d'utiliser la modélisation moléculaire pour décrire la physico-chimie de l'adsorption d'ions à la surface de silices chargées.

Il s'agit donc, de revisiter les descriptions macroscopiques souvent contradictoires de ce système à partir d'une base moléculaire. Ces milieux, sont en effet couramment étudiés par des méthodes à des échelles très variables que nous allons expliciter.

- Sur le plan le plus fondamental les simulations quantiques (*ab initio*) peuvent caractériser la surface et la dissociation des molécules. Elles ont en revanche du mal pour des raisons de limite de calcul à traiter les phénomènes aux longues distances. Ceux-ci sont pourtant fondamentaux ne serait-ce qu'en raison de la présence de l'interaction électrostatique, interaction à longue portée. Ils sont en revanche incontournables pour traiter des phénomènes de rupture de liaison chimique (par exemple l'acidité) ou pour calculer un potentiel classique entre atomes réaliste.
- Ces potentiels classiques sont implémentés dans des simulations moléculaires basées sur la résolution des équations de Newton qui peuvent traiter des systèmes beaucoup plus grands. Depuis ces deux dernières décennies, on a ainsi pu modéliser des interfaces oxyde-solution très différentes: alluminosilicates (argile), oxyde de métaux de transition, silice cristalline ou mésomorphe, ou plus simplement systèmes modèles ("Toy model"). Ceux-ci ont pu renouveler et révolutionner la compréhension de ces milieux. Notre thèse, se place dans cette perspective dans le cadre où la physique est dominée par l'interaction principalement électrostatique, entre sites chargés de la surface (par exemple silanolate  $\text{Si-O}^-$ ) et les ions de la solution. En effet, de très nombreuses études sur les verres se sont intéressés aux surfaces neutres, mais celles s'intéressant spécifiquement à ces surfaces amorphes avec des sites de surface localisés sont extrêmement rares.

- La modélisation mésoscopique, généralement en solvant continu, reste toujours l'échelle de description la plus utilisée pour ces interfaces solide-solution. Ces méthodes sont à la vérité diverses et variées : globalement pour l'équilibre elles sont toutes reliées au modèle de Poisson Boltzmann (ou de Gouy-Chapman) où les ions sont représentés par des charges se déplaçant dans un milieu diélectrique continu, interagissant avec la surface chargée. On comprend ainsi que ces méthodes phénoménologiques sont particulièrement étudiées, car elles peuvent interpréter tout un ensemble de grandeurs directement reliées à l'expérience (pKa, mesure de pH, mesure d'électrode, potentiel  $\zeta$ , constante de rétention, permittivité hydraulique ou flux électroosmotique...etc). Cependant, elles ne sont réellement prédictives que si on leur adjoint un certain nombre de paramètres ajustables dont le sens physique est souvent mal compris (couche de Stern, couches de Helmholtz interne et externe, plan de cisaillement...etc). Ces dernières années, de nombreux efforts ont été portés pour justifier ou améliorer ces lois à partir de simulations moléculaires. C'est dans cet état d'esprit que se situe notre thèse. D'une façon générale, on a pu montrer que les modèles mésoscopiques étaient valables pour des milieux avec une charge délocalisée comme les argiles ou les colloïdes d'iodure d'argent dont la charge est due à des substitutions ou à des excès d'ions. En revanche, pour les milieux avec des charges localisées, c'est beaucoup plus difficile et l'accord avec les expériences n'est acquis qu'à l'aide de paramètres effectifs. L'un des buts de notre thèse est de comprendre et d'améliorer cet état de fait.
- Enfin, à l'échelle macroscopique, nous avons les lois globales caractérisant l'utilisation des matériaux (constante de rétention,...etc). Le but est de prédire celle-ci pour optimiser ou développer les applications.

Ce travail de thèse et ce manuscrit s'organise comme suit. Dans le prochain chapitre (chapitre 2) nous détaillons les systèmes physico-chimique étudiés. La méthodologie de la simulation utilisée est également présentée, en particulier la méthode d'échantillonnage par parapluie (Umbrella Sampling) qui caractérise les interactions ion-surface. Le chapitre suivant (chapitre 3) utilise ces méthodologies pour caractériser ces interactions entre les ions alcalins et une surface chargée. Le but est ici d'adapter aux milieux confinés une méthodologie originellement proposée pour les solutions libres (thèse de John Jairo Molina soutenue en 2011). La grandeur centrale est le potentiel de Mc Millan-Mayer qui est le potentiel de force moyenne entre solutés moyenné sur les molécules de solvant et calculé à dilution infinie.

Mon travail a consisté dans un premier temps à calculer ce potentiel d'interaction ion-surface moyenné sur le solvant pour les ions lithium et césium au moyen de la méthode "d'umbrella sampling"<sup>a</sup>. Cette grandeur permet en effet d'en déduire les constantes d'adsorption des ions sur la surface. Nous avons pu aussi déduire les temps moyens de résidence des ions dans les sites. La méthode mise en oeuvre pour modéliser nos systèmes est ainsi la dynamique moléculaire classique. Cette étude est présentée dans le chapitre 2.

---

<sup>a</sup>On pourrait traduire cet anglicisme en français par la méthode du recouvrement de parapluies.

Par la suite, nous avons réalisé des calculs de potentiel de force moyenne entre des modèles de surface de silice et la série des alcalins. Une inversion de la sélectivité avec le pH a été observée expérimentalement en simulant les surfaces neutres avec un pH acide et les surfaces chargées avec un pH intermédiaire. Nous avons donc commencé par une analyse des données expérimentales publiées. Cette analyse est centrée sur la publication de Morag et al. [82]. Nous donnons des détails sur nos méthodes et proposons éventuellement une analyse de nos résultats. Le détail de cette étude est présenté dans le chapitre 4.

Enfin, le chapitre 5 s'intéresse aux phénomènes de transport ayant lieu par l'action d'un champ électrique: l'électroosmose (mouvement d'ensemble de la solution) et la conductivité de surface (mouvement individuel des ions). Il s'agit ici de montrer comment le concept de paires d'ions au contact développé aux chapitres précédents peut aider à interpréter ces grandeurs. L'origine des phénomènes est analysé pour améliorer les descriptions macroscopiques. Le manuscrit s'achève par une conclusion générale et par un court annexe, comparant nos simulations moléculaires à des mesures expérimentales de réflectivité des rayons X obtenues dans le cadre de la thèse de Markus Baum encadrée par François Rieutord et Diane Rébiscoul à l'ICSM.

---

# Chapitre 2

## L'interface verre/solution: Contexte et simulations moléculaires

---

Dans ce chapitre, nous présenterons successivement le contexte (les verres, la silice, son interface avec l'eau) et le principe des simulations moléculaires que nous avons mises en œuvre. Il s'achève par un bref rappel de la description classique en solvant continu des interfaces chargées (théories basées sur le modèle de double couche diffuse) ainsi que des simulations numériques associées. Cela nous permettra de souligner l'originalité de notre approche.

### 2.1 La silice et ses différentes surfaces

Les silices amorphes constituent des verres, dits "verres de quartz". Elles ont en effet la même formule chimique que ce minéral,  $\text{SiO}_2$ . Elles ont en outre la même structure locale tétraédrique, les atomes de silicium étant entourés par quatre oxygènes, chaque oxygène étant lié à deux siliciums. Les propriétés des silices amorphes d'une surface spécifique élevée, qui sont celles utilisées en chimie séparative sont diverses. Des plus petites particules colloïdales aux gels macroscopiques, elles dépendent en grande partie de la chimie de la surface de la phase solide (Iler, 1979). Cela implique l'utilisation d'un large panel de méthodes d'analyses expérimentales pour permettre une complémentarité. L'interprétation nécessite une approche théorique pour unifier la description et prédire le comportement d'un point de vue matériau des nouvelles applications. Notons que si nous étudions la silice sous forme amorphe dans cette thèse, elle existe aussi sous plusieurs formes cristallines, dont deux exemples sont le quartz et la tridymite.

#### 2.1.1 Principales structures cristallines de la silice

Nous présentons ici une description des espèces de silice les plus importantes.

**Le quartz** La structure de quartz naturel est hexagonale et dénotée  $\alpha$ . Cette variété est la phase stable jusqu'à 573 °C. La variété  $\beta$ , toujours hexagonale, lui succède jusqu'à 870 °C. Dans le dernier cas, les distances atomiques de Si-O et O-O sont respectivement de 0,162 et 0,260 nm et l'angle de liaison Si-O-Si qui définit un site de Si tétraédrique est de 143,6 degrés . (Bonfield, 1997)

**La tridymite** La tridymite, est une des formes polymorphes de la silice cristalline. Il s'agit de la phase hexagonale de la silice, stable à température intermédiaire. La tridymite est un minéral des roches volcaniques acides.

## 2.2 Contexte verre et traitement des déchets

### 2.2.1 Le verre

#### 2.2.1.1 Définition

Les verres sont des matériaux de composition très diverses. L'utilisation scientifique du terme verre ne désigne pas une composition chimique spécifiée, mais seulement les variétés de cette composition qui se trouvent dans un état non cristallisé. "Le verre est donc un solide non-cristallin présentant le phénomène de transition vitreuse". D'un point de vue physico-chimique, le verre est un liquide surfondu figé.

#### 2.2.1.2 Composition

On appelle traditionnellement verres les compositions sodocalciques, constituées majoritairement de  $\text{SiO}_2$ . Il existe en fait de nombreux types de verre. On distingue les verres inorganiques: verres d'oxydes métalliques et verres métalliques et les verres de polymères organiques, très nombreux ([98]).

Parmi les verres inorganiques, les plus nombreux sont analogues aux verres d'oxydes métalliques, comme par exemple la silice qui est un verre de quartz. Dans ces verres, on trouve au moins de l'oxygène ou un anion analogue, comme un chalcogénure ou un fluorure, et au moins un métal ou un semi-conducteur, en tout cas un cation, comme  $\text{Si}^{4+}$  ou  $\text{Zr}^{2+}$ . Par opposition, les verres métalliques ne contiennent que des atomes métalliques, comme le Gallium ou le Lanthane. Ces alliages métalliques amorphes contiennent entre 3 et 5 métaux. Ils sont de découverte récente (1960).

#### 2.2.1.3 Exemples de verres

L'obsidienne est un verre naturel d'origine éruptive. Elle contient 70% de silice et le reste d'oxyde de Fer  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  ou de  $\text{MgO}$ . C'est donc un verre d'oxyde inorganique. Elle est utilisée par l'homme depuis 100 000 ans pour la fabrication d'objets tranchants.

La fabrication d'objets en verre massif est apparue au 3<sup>ème</sup> millénaire avant notre ère, mais on savait faire en mésopotamie des glaçages de verre dès le 5<sup>ème</sup> millénaire. Le passage des constituants séparés ( $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{O}$ , . . .) au verre est critique car il requiert une très haute température. Dans l'antiquité, seuls quelques ateliers (probablement seulement *deux* sites!) autour de la méditerranée étaient capables de l'atteindre et fournissait en verre une aire allant au moins de l'Ecosse à L'Inde. En effet, si on mélange de la silice et de la chaux, de la soude ou de la potasse, on ne peut faire fondre le mélange que vers  $1500^\circ\text{C}$ . La production de ces ateliers était ainsi vendue comme matière première à des artisans utilisant des fours moins performants. La  $T_V$  (température de transition vitreuse, détaillée ci-après) étant proche de  $700^\circ\text{C}$ , des moyens plus réduits permettaient de l'atteindre et de travailler le matériau. La température de soufflage des verres sodocalciques est entre 700 et  $800^\circ\text{C}$ .

On trouve dans la bibliothèque d'égypte Assurbanipal (règne 669-631 av J.C.) des tablettes d'écriture cunéiforme en verre. La composition est 70% de silice ( $\text{SiO}_2$ ), 10% de chaux ( $\text{CaO}$ ), 20% d'oxyde de sodium ( $\text{Na}_2\text{O}$ ), des traces de magnésie ( $\text{MgO}$ ) et de potasse ( $\text{KOH}$ ) [101]. Les verres que l'on utilise depuis le début du 20<sup>ème</sup> siècle ne sont pas très différents des verres égyptiens [101].

Les verres d'oxyde contiennent en général trois types de constituants : les formateurs de réseau ( $\text{SiO}_2$ ), les modificateurs de réseau fondants (exemple :  $\text{Na}_2\text{O}$ ,  $\text{KOH}$ ) qui abaissent la température de fusion, et les modificateurs de réseau stabilisants ( $\text{CaO}$ ). Les cations de fondants dans la silice se substituent à des siliciums ; du fait de leur valence, ils ne se lient que d'un côté et induisent une fragilité dans le réseau de liaisons, ce qui diminue la température de fusion. Les stabilisants, de valence +2 se substituent au silicium mais peuvent se lier à deux oxygènes, ce qui fragilise moins le réseau.

Parmi les verres d'oxydes métalliques, on trouve les verres borosilicatés, dont le très connu Pyrex<sup>TM</sup> fait partie. Ils sont très utilisés dans le nucléaire. Ils sont peu sensibles à l'hydrolyse et à la radiolyse et ont une température de ramollissement élevée et sont peu dilatables. Les verres de confinement nucléaires sont des matériaux de composition très complexes. Leur fonction est d'inclure les éléments radioactifs dans une matrice. Les verres nucléaires ne sont pas un emballage pour les déchets radioactifs, ils sont des matériaux capables de les solubiliser en grande quantité. Cette solubilisation est facilitée par le fait que le verre est amorphe : c'est une sorte de liquide, il est déformable à l'échelle atomique, ce qui lui permet d'accommoder des éléments très variés, par leur charge et par leur taille. On compte 40 éléments différents dans les déchets nucléaires soit près de la moitié du tableau périodique. On distingue parmi eux les produits de fission, de taille moyenne et les gros atomes qui sont des transuraniens, nommés actinides mineurs en raison de leur faible quantité [4]. Le verre R7T7 contient les mêmes éléments que le verre historique, mais on doit leur ajouter quelques oxydes: l'oxyde de bore ( $\text{B}_2\text{O}_3$ , 14%), de fer ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ). Il incorpore 10% de produits de fission et 0,37% d'actinides mineurs.

Les verres de cristal contiennent de l'oxyde de plomb en grande quantité (30%).

Cette thèse est concernée par la silice amorphe. La silice amorphe est une variété allotropique du quartz, car elle en a la même composition. On l'appelle aussi verre de quartz. La silice amorphe est un verre dont la composition ne peut-être plus simple, puisqu'elle ne comprend qu'un seul constituant fait de deux éléments et qu'il n'existe pas de verre à un seul élément. Il existe par contre d'autres verres à un seul constituant de ce type, comme le verre de  $\text{BeF}_2$ .

#### 2.2.1.4 La transition vitreuse

Selon Philip Anderson, prix Nobel de physique en 1977, la transition vitreuse serait « le problème ouvert le plus profond et intéressant en théorie de la matière condensée » (site du CNRS, Institut de Chimie).

Le comportement visqueux est une caractéristique essentielle des verres. Dans une large plage de température, la consistance du verre varie entre liquide et solide. Cette transition, progressive, est la transition vitreuse. Elle peut-être précisée par une température  $T_V$ , sur un seuil de viscosité égal à  $10^{12}$  Pa.s. (En comparaison, la viscosité de l'eau est  $10^{-3}$  Pa.s à  $20^\circ\text{C}$ , celle du miel  $10^1$  Pa.s.) Elle n'est pas considérée comme un changement de phase. Cette température est toujours plus basse que la température de fusion d'un matériau cristallin de même composition. La capacité thermique et la dilatation thermique varient continûment sur toute la transition vitreuse. La transition vitreuse n'est pas une transition de phase du premier ordre au sens de Erhenfest. Il n'y a pas de discontinuité de la dérivée de l'énergie libre, qui serait associée à une chaleur latente échangée à température fixée.

Comment peut-on interpréter simplement l'étendue en température de la transition vitreuse ? Elle provient de la variété des liaisons dans les verres. Le verre étant amorphe, il inclut des liaisons plus fortes et des liaisons moins fortes entre les atomes. Les liaisons moins fortes cèdent à plus faible température que les liaisons fortes, ce qui suffit à justifier qualitativement l'existence d'une plage de température pour la fusion.

Pour obtenir un verre, la vitesse de refroidissement doit être supérieure à la vitesse de cristallisation. En effet, la  $T_V$  n'est pas une grandeur intrinsèque de la composition. Elle dépend aussi de la vitesse de refroidissement et diminue si cette vitesse augmente. En effet, plus le refroidissement est lent, plus la structure est cristalline, et plus le passage vers le solide intervient à température élevée. La transition vitreuse dépend donc de l'histoire du verre. Pour cette raison, elle doit être définie avec un refroidissement constant, par convention  $20 \text{ K.mn}^{-1}$ . (ISO 11357-2: Plastics – Differential scanning calorimetry (DSC) – Part 2: Determination of glass transition temperature (1999))

A la limite d'un refroidissement extrêmement lent, alors l'état le plus stable thermodynamique-

ment est atteint : une variété allotropique cristalline de la composition en présence apparaît. Dans cette limite, la transition liquide-solide cristallin est une transition du premier ordre avec une température de fusion  $T_F$  et une enthalpie de transition de phase. Si la vitesse de refroidissement est plus rapide, l'enthalpie diminue continûment et la capacité calorifique montre un changement de pente autour de la valeur  $T_V$ .

Les structures amorphes sont toujours moins stables que des structures cristallines de même composition. Il en résulte que la dévitrification est possible pour un verre. Il s'agit d'un phénomène de recristallisation qui apparaît à une température assez élevée pour permettre la mobilité des ions mais assez basse pour permettre la cristallisation lente. Cela est possible car la  $T_V$  est toujours inférieure à la température de fusion  $T_F$  du cristal correspondant. La dévitrification est un risque pour les matrices de verre contenant des déchets nucléaires. En effet, si les structures amorphes solubilisent des atomes étrangers, les structures cristallines ont tendance à les expulser. C'est d'ailleurs le principe de la fusion de zone qui sert à produire des matériaux très purs comme le silicium. Cette méthode purifie le solide en expulsant ses éléments minoritaires. Pour limiter ce risque, la puissance radioactive acceptable dans les matrices de verre de confinement est limitée.

## 2.2.2 Les silices poreuses

### 2.2.2.1 La porosité

La porosité à l'échelle nanométrique est officiellement définie par IUPAC (International Union of Pure and Applied Chemistry) comme suit [31] :

- Taille de pores (diamètre) < 2 nm – microporosité.
- Taille de pores entre 2 nm et 50 nm – mésoporosité.
- Taille de pores > 50 nm – macroporosité.

En chimie séparative, afin d'optimiser le procédé de décontamination, on tend à utiliser les systèmes de taille de pore faible ayant la plus grande surface spécifique possible.

### 2.2.2.2 Types de silices poreuses

**Les gels de silice** Ils résultent de la polymérisation de  $\text{Si}(\text{OH})_4$ , l'acide orthosilicique. Ils ont une surface spécifique de  $500 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Les silices mésoporeuses organisées** Elles sont produites par voie sol-gel ou hydrothermale. La voie sol-gel nécessite la formation de micelles de tensioactifs qui s'auto-organisent dans des réseaux structurés. Après ajout du TEOS, une série de réactions hydrolyse-condensation forment des murs de silice amorphe autour des micelles dont le diamètre varie entre 2 et 15 nm. Les tensioactifs sont

ensuite éliminés par calcination, par extraction chimique... Cette étape est déterminante pour la teneur en silanols de surface et donc pour l'hydrophilicité de la surface. Les silices mésoporeuses organisées les plus connues sont SBA-15 [116] et MCM-41.[61]. Ces SMO ont une surface spécifique de  $1000 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ .

**Les silices mésoporeuses obtenues par démixtion** Un système homogène de deux constituants peut évoluer spontanément en un système inhomogène, contenant des parties distinctes, de composition distinctes. Car, les solutions sont composées de constituants qui ne sont pas nécessairement miscibles. Cela est vrai pour les solutions solides mais aussi pour les liquides, avec des dynamiques d'évolutions plus rapides.

Les démixtions s'analysent en terme d'énergie libre, qui est le potentiel dont l'évolution guide les réactions chimiques à température et pression constante. Il y a démixtion quand l'enthalpie libre du système totale diminue avec les hétérogénéités de composition. Cela peut se faire de deux façons différentes : soit par nucléation et croissance, soit par décomposition spinodale, selon la forme de l'enthalpie libre en fonction de la composition. Les verres en fusion sont des liquides qui peuvent présenter de telles instabilités de composition.

Généralement, la démixtion apparaît en dessous d'une certaine température critique  $T_c$ , le système étant homogène au-delà. On peut ainsi produire des mélanges hétérogènes dont une phase est un verre de silice en refroidissant progressivement un mélange homogène. Par action d'un acide sur le verre obtenu, on peut dissoudre sélectivement l'une des deux phases et ne laisser que la phase vitreuse. Pour obtenir une microporosité importante, et ainsi une surface spécifique importante, la composition et la cinétique de trempe doivent être parfaitement ajustées.

### 2.2.2.3 Exemple d'application des verres poreux

**Catalyse hétérogène** Les matériaux nanoporeux présentent une forte surface spécifique, ce qui les rend particulièrement aptes à la catalyse hétérogène. En effet, celle-ci est d'autant plus efficace qu'une grande surface réactionnelle est disponible [89].

**Purification de l'eau et rétention des ions** Des structures mésoporeuses fonctionnalisées peuvent servir à éliminer des ions toxiques comme le césium [80]. C'est une méthode de choix dans la décontamination d'éléments radioactifs, car les méthodes plus classiques utilisant des membranes poreuses résistent mal à la radiolyse.

**Gallénique** Les silices mésoporeuses sont utilisées pour enrober les principes actifs des médicaments. La silice est en effet parfaitement tolérée par l'organisme et sa dégradation lente permet de ralentir la libération des médicaments [90].

**Séparation des mélanges d'air grâce aux zéolites** Le système PSA (Pressure Swift Adsorption) consiste à faire passer l'air dans un tamis de zéolite. Ce tamis retient l'azote et laisse passer l'oxygène. Périodiquement, le flux de circulation est inversé pour éliminer l'azote. Cela permet de fournir de l'oxygène à un hôpital.

**Capteurs** Les structures nanoporeuses ont une grande surface spécifique. Si la surface d'un tel échantillon est fonctionnalisée pour adsorber certaines molécules, alors la masse de l'échantillon varie avec l'adsorption. Des analyses microgravimétriques permettant alors de détecter la présence de l'adsorbat [113].

**Stockage de l'énergie** Stocker l'hydrogène sous forme adsorbée dans un matériau de grande surface spécifique présente des avantages. En effet, l'hydrogène ne se liquéfie qu'à très haute pression, ce qui demande beaucoup d'énergie, au contraire de l'adsorption. Par ailleurs, l'adsorption est une physisorption: c'est un phénomène physique réversible. Cela évite les échanges de chaleur importants lors de l'adsorption/désorption ainsi que la modification du substrat par l'adsorption [14]. Le point bloquant de ce procédé est évidemment de garantir la stabilité du stockage.

**Usage ménager** Les gels de silice sont utilisés pour garder au sec des médicaments ou tout produit sensible à l'humidité. Matériau hydrophile, la silice est en effet très hygroscopique et l'eau s'y adsorbe spontanément. Cela diminue donc la pression partielle de l'eau dans l'air et le potentiel chimique de l'eau dans le milieu environnant.

## 2.3 Notions de thermodynamique et de physique statistique

### 2.3.1 Bref historique de la thermodynamique

Les connaissances thermodynamiques sont apparues au 19<sup>ème</sup> siècle. Le besoin de ces connaissances résulte de l'importance croissante des machines. Il s'agit de machines thermiques qui viennent remplacer les hommes dans les activités physiques. La question qui se pose est d'utiliser au mieux l'énergie thermique que l'on transforme en mouvement, autrement dit en énergie mécanique. Carnot rédige ainsi son traité fondateur *Réflexions sur la puissance motrice du feu et sur les machines propres à développer cette puissance* en 1824. En 1845, Julius Robert von Mayer énonce le premier principe de la thermodynamique: l'énergie totale d'un système se conserve. Ce principe fondamental ne dit rien sur l'évolution des systèmes: quand on abandonne un système à lui-même, comment doit-il évoluer ?

Si cette question est originellement liée au fonctionnement des machines thermiques, car il s'agit de prévoir comment elles vont fonctionner, elle concerne aussi les systèmes chimiques : comment doit se transformer un ensemble de constituants placés ensemble ? Carnot énonce le second principe de la thermodynamique sous une forme qualitative: il existe une irréversibilité, et chaque système

doit tendre naturellement vers un état final, mais il donne aussi sous une forme quantitative une notion importante : le rendement. Il imagine un cycle thermique, dit cycle de Carnot, dont le rendement est maximal, et qu'il lie aux températures des sources chaudes et froides. La notion d'entropie est introduite par Rudolf Clausius (1865): la variation d'entropie résulte de l'échange de chaleur entre des corps dont les températures sont différentes. La chaleur va spontanément du corps chaud vers le corps froid, ce qui s'énonce de façon équivalente par la croissance de l'entropie globale, c'est-à-dire pour l'ensemble du système.

Dès ce moment, les principes les plus importants de la thermodynamique sont fixés. Le troisième principe, est énoncé par Nernst en 1906: l'entropie d'un cristal parfait à 0 Kelvin est nulle. L'application systématique aux réactions chimiques sera principalement le fruit au XXI<sup>ème</sup> siècle de l'école de Bruxelles fondée par de Donder.

On dispose à partir de 1865 des outils théoriques fondamentaux pour interpréter et prévoir l'évolution des systèmes, comme les moteurs thermiques, les processus chimiques, l'évolution de l'univers. La thermodynamique répond aux questions des ingénieurs et des scientifiques, pour ce qui concerne le "comment". Mais quelle intuition peut-on avoir du sens de ses principes ? Ce sens n'apparaîtra vraiment qu'avec les travaux de Boltzmann sur la physique statistique.

### 2.3.2 Physique statistique

La physique statistique est la rationalisation microscopique des principes de la thermodynamique. Le principe qui pose le plus de difficultés conceptuelles est celui de l'entropie. Boltzmann pose les bases de la physique statistique en donnant une définition statistique de l'entropie de Clausius, avec la formule  $S = -k_B \sum p_i \log(p_i)$ , où  $p_i$  est la probabilité pour le système de réaliser la situation  $i$  et  $k_B$  est la constante de Boltzmann. Cette formule devient pour un système isolé:  $S = k_B \log(W)$ , avec  $W$  le nombre de micro-états. Cette définition de l'entropie suppose une autre façon de considérer un système. Le système n'est pas l'objet considéré à un instant unique, il est l'ensemble de toutes les situations que prend cet objet sur une période de temps suffisante. Si on considère l'objet sur une durée suffisante, alors la probabilité de chacune de ces situations se stabilise, et l'on peut énoncer une loi de probabilité sur l'ensemble des situations, appelés alors micro-états. L'ensemble de ces micro-états, ou plus exactement la loi de probabilité sur cet ensemble de micro-états, est nommé l'état macroscopique, ou macro-état, du système. La notion de durée suffisante dépend du système et des variables à déterminer. Pour obtenir la pression dans un liquide qui est déjà à l'équilibre, et de dimension nanométrique, une picoseconde suffit. Pour connaître la distribution des corps célestes dans une galaxie, il faut des milliards d'années.

Il est possible de réaliser des prédictions car statistiquement, l'état macroscopique vers lequel tend un système a plus de chance d'être de telle sorte que  $W$  soit le plus grand possible, ce qui correspond à l'augmentation de l'entropie. La thermodynamique est donc de nature probabiliste. Le second principe se justifie car on a plus de chance d'être dans des états de plus grande entropie si on relâche des contraintes. En pratique, étant donné la variation extrêmement rapide de  $W$  avec les paramètres thermodynamiques pour les systèmes macroscopiques, cette probabilité d'évolution est

quasiment équivalente à une certitude.

### 2.3.2.1 Espace des phases

Définir une loi de probabilité sur un système suppose de la décrire mathématiquement. Comment définir un système de  $N$  particules ? On le fait, avec l'espace des phases. En mécanique classique, on définit pour un tel système  $3N$  coordonnées d'espace  $r$  et  $3N$  coordonnées d'impulsion  $p$ . Cet espace de dimension  $6N$  définit l'espace des phases. Chaque élément ou point de cet espace peut-être noté

$$\mathbf{r} = (\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N), (\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N), \quad (2.1)$$

constituant à l'échelle microscopique un "micro-état". Un système physique évolue dans l'ensemble de ces micro-états. Le nombre de micro-états d'une mole d'éléments en solution est donc très grand, bien plus grand que le nombre d'éléments lui-même. Cela ne pose pas de difficulté mathématique. Une question théorique délicate est la finitude du nombre de micro-états. La réponse à cette question n'est garantie que dans le cadre de la mécanique quantique pour des systèmes confinés. Dans le cadre classique, on introduit le principe de Heisenberg, qui donne un élément de "volume de base" dans l'espace des phases, de l'ordre de la constante de Planck à la puissance  $3N$ .

### 2.3.2.2 L'ensemble microcanonique

Gibbs a défini plusieurs ensembles statistiques dans son traité "Elementary principles in statistical mechanics" (1902). Les différences entre ces ensembles viennent de leurs relations avec le milieu extérieur. L'ensemble le plus fondamental est l'ensemble microcanonique. Il est totalement isolé. Le volume, l'énergie et le nombre de particules sont fixés. L'évolution macroscopique d'un système isolé est guidée par le fait que tous les états possibles ont la même probabilité. C'est le principe fondamental de la physique statistique.

La formulation statistique de l'entropie est  $S = -k_B \sum p_i \log(p_i)$ , où  $p_i$  est la probabilité de chaque micro-état. Le deuxième énoncé de Clausius du second principe, antérieur à la formulation de Boltzmann, prévoit qu'un système isolé maximise une fonction d'état extensive, l'entropie. Si on maximise l'entropie statistique ainsi définie, sous la contrainte que la somme des probabilités vaut 1, on retrouve bien le principe fondamental de l'égalité des probabilités des micro-états, avec la formule de Boltzmann  $S = k_B \log(W)$ .

Cet ensemble est dit microcanonique car il correspond à une limite de l'ensemble canonique avec une largeur d'énergie infiniment petite, d'où le terme "micro". Cet ensemble est le plus fondamental mais peut poser des problèmes pour son exploitation analytique [39], bien peu de problèmes étant en pratique soluble.

### 2.3.2.3 L'ensemble canonique

La notion de système isolé conduit donc en physique statistique à la définition de l'ensemble microcanonique. Gibbs a aussi défini l'ensemble canonique, qui peut échanger de la chaleur avec un

très grand système. Chaque ensemble thermodynamique est défini par sa loi de probabilité. Dans le cas de l'ensemble canonique, la probabilité d'un micro-état est proportionnelle à l'exponentielle négative de l'énergie du micro-état :

$$p(\mathbf{r}^N) \propto \exp\left(-\frac{E(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right)$$

où  $\mathbf{r}^N$  désigne l'ensemble des  $3N$  coordonnées d'espaces des  $N$  particules du système. Ce paramètre décrit l'espace des phases, les coordonnées d'impulsions pouvant être traitée indépendamment.

Il est appelé ensemble canonique parce qu'il suit la règle du "canon" de la statistique de Maxwell pour les gaz parfaits qui était déjà connu au temps de Boltzmann. Cet ensemble est souvent désigné par "NVT".

La probabilité totale des micro-états d'un ensemble canonique étant égale à 1, cette distribution doit être normalisée par la fonction de partition  $Z$  ainsi définie:

$$Z = \int \exp\left(-\frac{E(\mathbf{r}^N)}{k_B T}\right) d\mathbf{r}^N$$

La fonction de partition est une grandeur fondamentale du système. L'ensemble canonique a une fonction potentielle : l'énergie libre  $F$ . Quand le système est à l'équilibre, l'énergie libre est minimale. Cette énergie libre découle directement de la fonction de partition :

$$F = -k_B T \ln(Z)$$

La connaissance de la fonction de partition ou de l'énergie libre donne accès aux grandeurs physiques macroscopiques. Par exemple, la pression qu'exerce un système canonique sur l'extérieur vérifie, à température constante et en l'absence d'une autre source de travail :

$$P = -\frac{\partial F}{\partial V_T}$$

On peut retirer de la connaissance de  $F$  l'entropie, par l'équation de Maxwell, l'énergie interne par Gibbs-Helmholtz ou le potentiel chimique par dérivation. L'utilisation de la fonction de partition ouvre la voie à des déductions particulières, comme le potentiel de force moyenne, que nous verrons plus tard. La mécanique statistique permet donc de faire le lien entre l'univers microscopique, représentant un ensemble de particules qui interagissent (électrons, atomes et molécules), et l'univers macroscopique, siège des propriétés mesurables dans cet ensemble d'un système physique étudié. Pour cette dernière, on parle également d'observables mesurables. La quantification de cette observable est identifiée par sa valeur moyenne dans un ensemble considéré.

#### 2.3.2.4 Ensemble $\mu VT$ ou Grand Canonique

L'ensemble grand canonique décrit des systèmes ouverts, capables d'échanger des particules avec le milieu extérieur. Le volume  $V$  est fixé et la température  $T$  est maintenue. Le potentiel chimique est lui aussi maintenu par un réservoir R, comme la température par un thermostat. Cet ensemble a été

défini par Gibbs. En modélisation, cet ensemble est utilisé pour les processus de Monte Carlo. Pour la dynamique moléculaire, il est impossible d'ajouter simplement des particules dans le système, si bien que cet ensemble n'est pas utilisé.

### 2.3.2.5 Ensemble isobarique

Dans cet ensemble l'énergie et le volume fluctuent, par contre le nombre de particules est fixé. Un réservoir fait thermostat et barostat et impose température et pression au système. Le potentiel associé est l'enthalpie libre  $G$ . Cet ensemble est simulable en dynamique moléculaire pour imposer température et pression.

### 2.3.2.6 Hypothèse ergodique

Les ensembles thermodynamiques peuvent être imaginés de deux façons différentes. Il est possible de concevoir que l'on considère un système pendant très longtemps, ou que l'on considère un grand nombre de répliques d'un même système.

**Moyenne temporelle** Il est donc possible d'explorer l'espace des phases en suivant le système sur une période de temps suffisante. Prenons comme exemple un gaz qui est à l'équilibre d'un point de vue macroscopique. Considérons une observable physique  $O$  (par exemple: l'énergie potentielle). Au niveau macroscopique, on s'intéresse à la valeur moyenne  $O_0$  autour de laquelle  $O_t$  fluctue. Pour déterminer cette valeur moyenne, il suffit alors d'étudier le système pendant un intervalle de temps  $\tau$  suffisamment long pour qu'il s'y produise un grand nombre de fluctuations. Pour cela, on calcule la moyenne des valeurs prises par la grandeur au cours de cet intervalle de temps  $\tau$ . On parvient ainsi à la définition de la valeur moyenne dans le temps  $O$  de la grandeur:

$$\langle O \rangle_\tau = \frac{1}{\tau} \int_0^\tau O(t) dt \quad (2.2)$$

**Moyenne d'ensemble** Une nouvelle approche a été proposée par Gibbs ([39]). Gibbs a proposé de remplacer en mécanique statistique les moyennes temporelles par des moyennes d'ensembles faisant intervenir un grand nombre de systèmes identiques. Pour cela, le calcul de la densité de probabilité que le système soit dans un état donné est nécessaire et c'est Boltzmann qui a quantifié cette probabilité.

Ainsi, la probabilité  $P_\beta(E)$  de trouver le système en équilibre à une température  $T$  dans une configuration  $\mathbf{r}$  de l'espace des phases, d'énergie  $E(\mathbf{r})$ , notée simplement  $E$ , vérifie :

$$P_\beta(E) \propto \exp(-\beta E) \quad (2.3)$$

avec  $\beta = \frac{1}{k_B T}$ . La valeur de la grandeur macroscopique  $\langle O \rangle_P$  est la valeur moyenne de cette grandeur sur l'ensemble des configurations microscopiques pondéré par la probabilité de Boltzmann :

$$\langle O \rangle_P = \sum_r O(\mathbf{r}) P_\beta(E(\mathbf{r})) \quad (2.4)$$

### 2.3.3 Échantillonnage de l'espace des phases

L'exploration de l'espace des phases par simulation atomique s'opère généralement à partir de deux méthodes, celle de la dynamique moléculaire et celle de Monte Carlo. L'exploration de l'espace des phases restant partielle, elle ne donne pas directement accès à la fonction de partition et à l'énergie libre, mais elle permet de calculer des moyennes d'ensemble. Des techniques peuvent y être associées pour améliorer cet échantillonnage. Dans cette thèse, la plupart des simulations sont de la dynamique moléculaire, à l'exception des fabrications des surfaces de silice qui ont été faites par Monte Carlo. La Dynamique Moléculaire (DM) est combinée à la technique d'échantillonnage par parapluie (communément dénommé par l'anglais "Umbrella Sampling", notée US). Cette méthode est une façon efficace de constituer une statistique du système à étudier.

## 2.4 Dynamique moléculaire (DM)

La dynamique moléculaire est une méthode déterministe permettant de simuler l'évolution temporelle d'un système moléculaire. La simulation de dynamique moléculaire permet alors en moyennant les configurations représentatives du système physique à l'équilibre d'en extraire les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques. La dynamique consiste à résoudre numériquement pour un système donné les équations de Newton. On considère un système de  $N$  corps, à l'équilibre. La trajectoire d'une particule de ce système dépend de l'ensemble des forces ou interactions exercées sur elles. Les forces peuvent être internes ou extérieures au système (comme un champ électrique ou gravitationnel). Les interactions internes entre particules sont décrites dans un autre paragraphe.

Chaque particule  $i$  subit une accélération  $a_i$  au cours du temps, telle que:

$$\mathbf{F}_i = m_i \mathbf{a}_i \quad (2.5)$$

avec

- $\mathbf{F}_i$  : somme des forces s'exerçant sur la particule.
- $m_i$ : masse de la particule  $i$ .
- $\mathbf{a}_i$ : accélération de la particule  $i$ .

La dynamique moléculaire permet ainsi le calcul de la force exercée sur chaque particule et d'en déduire les différentes trajectoires à un instant  $t$ .

La force  $\mathbf{F}_i$  sur une particule  $i$  de coordonnées  $r_i$  au temps  $t$  est obtenue à partir des dérivées de l'énergie potentielle  $V$ .

$$\mathbf{F}_i = \frac{dV}{dr_i}(r_i, \dots, r_n) = -\nabla V(r_i) \quad (2.6)$$

avec

- $V$ : énergie potentielle totale d'interaction.

- $r_i$ : coordonnées spatiales de la particule  $i$ .

La relation fondamentale de la dynamique s'écrit ainsi :

$$\mathbf{F}_i = m_i \frac{d^2 \mathbf{r}_i}{dt^2} \quad (2.7)$$

Numériquement, les positions, les vitesses et les forces sont calculées à partir d'algorithmes. Communément l'algorithme de Verlet est utilisé. Des variantes inspirées de cet algorithme ont également été développées. À titre d'exemple, c'est le cas de l'algorithme de Verlet-Vitesse et de l'algorithme "Saute-mouton" (de l'anglais "Leapfrog").

### 2.4.1 Algorithmes de Verlet

L'intégration numérique des équations de Newton à chaque pas de temps nécessite un algorithme efficace.

**L'algorithme de Verlet** Nous en donnons le principe ici [2, 34]. L'algorithme de Verlet dérive d'un développement de Taylor et produit à chaque pas de temps la position et la vitesse d'un atome. Pour l'obtenir, on écrit les développements suivants :

$$r(t + \Delta t) = r(t) + v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 + \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3 r}{dt^3} + \zeta(\Delta t^4) \quad (2.8)$$

$$r(t - \Delta t) = r(t) - v(t)\Delta t + \frac{f(t)}{2m}\Delta t^2 - \frac{\Delta t^3}{3!} \frac{d^3 r}{dt^3} + \zeta(\Delta t^4) \quad (2.9)$$

En additionnant les deux équations (4) et (5), on obtient l'algorithme de Verlet :

$$r(t + \Delta t) = 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 + \zeta(\Delta t^4) \quad (2.10)$$

Ce qui nous donne:

$$r(t + \Delta t) \approx 2r(t) - r(t - \Delta t) + \frac{f(t)}{m}\Delta t^2 \quad (2.11)$$

On obtient les nouvelles positions, avec une erreur de l'ordre  $\Delta t^4$ . On peut ensuite obtenir la vitesse par dérivation connaissant les trajectoires, avec une erreur en  $\Delta t^3$ :

$$v(t) = \frac{r(t + \Delta t) - r(t - \Delta t)}{2\Delta t} + \zeta(\Delta t^3) \quad (2.12)$$

Quel est le bilan des équations précédentes ? Cet algorithme conserve le volume dans l'espace des phases. Il est réversible, c'est-à-dire qu'il est inchangé par la transformation  $t \rightarrow -t$ . Nous remarquons que les termes de premier et troisième ordre sont éliminés, ce qui donne une meilleure précision et une meilleure stabilité. Cela permet de choisir un pas de temps plus long, ce qui réduit le temps de calcul. Ainsi, le résultat de la simulation dépendra très peu du pas de temps  $\Delta t$ .

**Algorithme de Verlet Leapfrog ou saute-mouton** L'algorithme de Verlet LF est une variante de Verlet et donne la même trajectoire. Les vitesses sont estimées au demi-pas de temps, puis utilisées pour calculer les positions suivantes.

**Algorithme de Verlet-Vitesse ou Velocity-Verlet** L'algorithme de Verlet LF donne les vitesses et les positions à des instants différents. Il n'est donc pas possible de calculer exactement le total de l'énergie potentiel et l'énergie cinétique. Par contre, l'algorithme de Verlet-Vitesse (VV) calcule simultanément positions et vitesses et donc aussi l'énergie cinétique et potentielle.

Les algorithmes de Verlet décrits ci-dessus sont valables pour la simulation de l'ensemble micro-canonique. Quand on introduit un thermostat, les algorithmes doivent être modifiés. Les relations utilisées, plus complexes, sont détaillées dans le manuel du code de DLPOLY[106] dans le paragraphe suivant.

**Le pas de temps** La discrétisation du temps est une nécessité fondamentale de la dynamique moléculaire. Ce pas de temps est la durée qui sépare chaque calcul de position, de vitesse et de force. Le pas de temps ne doit pas être trop court pour réduire la puissance de calcul nécessaire, mais il doit être suffisamment court pour approcher la trajectoire réelle des particules. En effet, si le pas de temps est trop grand, la simulation devient instable et on observe des problèmes numériques dans le processus d'intégration (la simulation n'est plus physique). Le temps de calcul standard pour les solutions est 1 fs soit  $10^{-15}$ s.

#### 2.4.2 Thermostats et barostats

Les thermostats et barostats sont l'implémentation des ensembles vus précédemment. Le thermostat manipule le système de façon à ce que la température courante  $T_c$  approche une température cible. La température est définie par sa relation à l'énergie cinétique:

$$E_{cin} = \frac{3}{2}k_B T_c \quad (2.13)$$

Quelques thermostats utilisés en dynamique moléculaire et présent dans le package de DL/POLY (logiciel de simulation de DM qu'on utilise)

- Thermostat d'Anderson
- Thermostat de Nosé-Hoover
- Thermostat de Berendsen

Je ne présenterai ici que le thermostat utilisé dans le cadre de nos simulations qui est le thermostat de Berendsen.

**Thermostat de Berendsen** Le thermostat de Berendsen est une méthode pour contrôler la température dans une simulation de dynamique moléculaire [6]. Pour cela, le système est couplé à un bain de chaleur externe à température fixe  $T_0$ . Les vitesses sont alors mesurées à chaque étape de sorte que la vitesse de variation de température soit proportionnelle à la différence de température:

$$\frac{dT(t)}{dt} = \frac{1}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (2.14)$$

Où  $\tau$  est le paramètre de couplage qui détermine comment le bain et le système sont couplés ensemble. Cette méthode donne une décroissance exponentielle du système vers la température souhaitée. La variation de température entre des pas de temps successifs est:

$$\Delta T = \frac{\delta t}{\tau}(T_0 - T(t)) \quad (2.15)$$

Ainsi, le facteur d'échelle pour les vitesses est:

$$\lambda^2 = 1 + \frac{\delta t}{\tau} \left\{ \frac{T_0}{T(t - \frac{\delta t}{2})} - 1 \right\} \quad (2.16)$$

Le  $T(t - \frac{\delta t}{2})$  est dû au fait que l'algorithme de saute-mouton appelé est utilisé pour l'intégration de temps. Le thermostat Berendsen n'est rien d'autre que la graduation simple de la vitesse.

### 2.4.3 Conditions périodiques aux limites (CPL)

Il semble naturel de modéliser un système fini. Cependant cela créerait un très grand nombre de molécules de surface dont les propriétés physiques ne sont pas celles du volume. C'est pour cela que, le plus souvent, on utilise des conditions périodiques aux limites (CPL) (Figure 2.1).

Les CPL permettent d'éviter les effets de bord mais elles induisent certaines difficultés calculatoires, en particulier à cause de la longue portée des interactions électrostatiques qui sont résolues par exemple par la somme d'Ewald. Les conditions périodiques aux limites (CPL) conservent la quantité de mouvement totale des systèmes isolés.

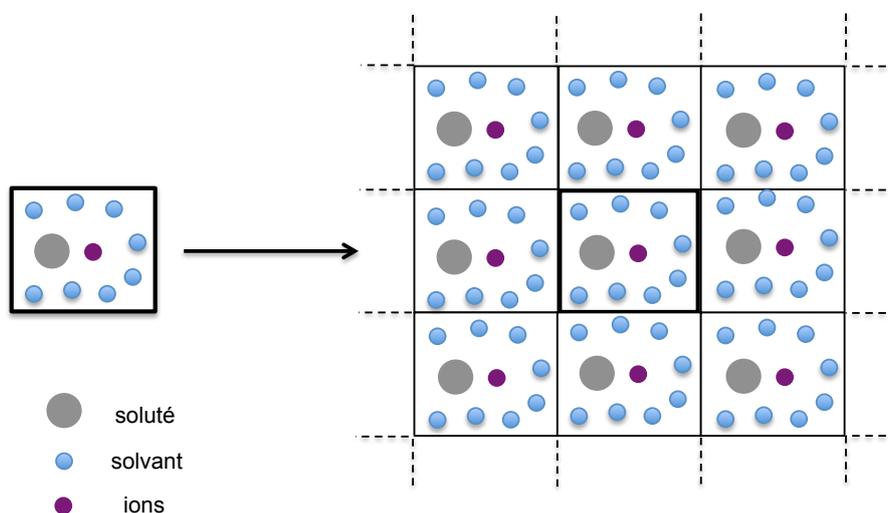


Figure 2.1 – Conditions périodiques dans les simulations de dynamique moléculaire

### 2.4.4 Interactions électrostatiques : la somme d'Ewald

Pour calculer l'interaction d'un atome avec les autres, il faut en pratique limiter les calculs aux atomes les plus proches: c'est la troncation. On rencontre des difficultés lorsque la portée des interactions est plus grande qu'une demi-longueur d'une cellule de simulation. C'est le cas ici du potentiel

coulombien, qui décroît en  $\frac{1}{r}$ . Pour cela, différentes méthodes ont été mises en oeuvre pour calculer ces interactions. Ici, on utilise la somme d'Ewald [21] (Figure 2.2), qui utilise la périodicité du système modélisé [34]. Afin d'éviter les effets de bord, la boîte de simulation est répliquée en translatant les particules suivant les trois directions de l'espace  $x$ ,  $y$  et  $z$  [2, 110]. Cela implique qu'une particule de notre boîte initiale interagisse avec les particules de cette même boîte et avec toutes leurs images se trouvant dans les boîtes répliquées périodiquement. Cette réplication qui ajoute de la complexité va de façon inattendue rendre plus efficace le calcul des interactions électrostatiques. La

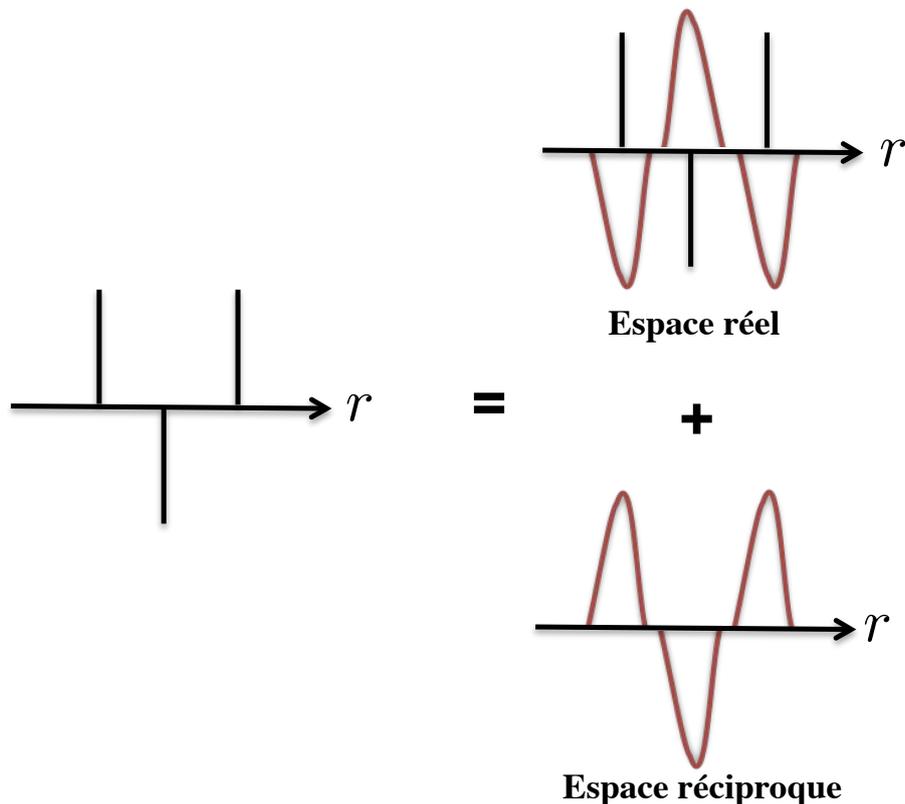


Figure 2.2 – Schéma de principe de la somme d'Ewald

méthode d'Ewald permet de séparer le calcul de l'énergie électrostatique en deux termes qui convergent rapidement, l'un dans l'espace direct, et l'autre dans l'espace réciproque en utilisant une série de Fourier. Le principe de la somme d'Ewald est de transformer les charges ponctuelles en ajoutant et soustrayant des répartitions de charges gaussiennes. Dans l'espace direct, les charges ponctuelles plus les gaussiennes qui les compensent ont une charge totale nulle qui converge rapidement. Dans l'espace réciproque, les fonctions gaussiennes sont calculées efficacement, justement parce qu'elles sont gaussiennes. En effet, la transformée de Fourier d'une gaussienne est aussi une gaussienne. Le terme calculé dans l'espace réciproque est ajouté au terme calculé dans l'espace direct. Il faut aussi corriger pour supprimer le terme d'interaction de la charge avec elle-même, dit terme "self". On trouve finalement pour l'énergie coulombienne calculée avec la méthode d'Ewald :

$$V_{\text{Coul}} = V_{\text{short}} + V_{\text{long}} + V_{\text{self}} \quad (2.17)$$

$$V_{\text{Coul}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) + \frac{1}{2V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) - \sqrt{\frac{\alpha}{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2 \quad (2.18)$$

ou la fonction erreur complémentaire  $\operatorname{erfc}(x) = \left(\frac{2}{\sqrt{\pi}}\right) \int_x^\infty \exp(-t^2) dt$  ; le paramètre  $\alpha$  est choisi pour que le terme dans l'espace direct puisse être tronqué au-delà du rayon de coupure  $r_{\text{cut}}$ , sans que l'évaluation du terme dans l'espace réciproque ne nécessite un trop grand nombre de vecteurs  $\mathbf{k}$ .

### 2.4.5 Attraction de London et répulsion de Pauli : les champs de forces

Pour décrire un système de façon complète, il faut décrire les interactions entre particules. Pour cela, le champ de force vient s'ajouter au terme électrostatique. Mise à part cette interaction électrostatique, l'interaction entre deux atomes est principalement constituée par le terme de London, en  $\frac{1}{r^6}$ , et le terme de Pauli. Le terme de London résulte de l'interaction entre les dipôles fluctuants que constituent les noyaux et leur nuage électronique. Ce terme est toujours attractif, et domine à moyenne portée. A plus courte portée, le terme d'interaction dominant est le terme de Pauli. Ce terme est extrêmement fort et résulte de la répulsion d'échange entre les électrons. Les électrons sont des fermions, si bien qu'il est impossible de les approcher. Ce terme est modélisé souvent par des lois en  $\frac{1}{r^{12}}$ . Cet usage permet de réduire le temps de calcul en utilisant le carré du terme de London. En fait, la répulsion croît tellement vite que la forme du terme de Pauli n'est pas importante. On trouve des formes en exponentielles (potentiel de Buckingham, potentiel de Born-Huggins -Meyer), des formes en  $\frac{1}{r^n}$ ,  $n$  étant ajustable, *etc.*

Une hypothèse plus importante est de choisir un champ de force de paires : dans ce cas, chaque terme résulte de la position de deux particules. Nous n'avons utilisé que des champs de force de ce type. Certains champs de force sont plus complexes. Par exemple, si on introduit des termes d'énergie sur les angles, alors il faut que ces termes dépendent d'au moins trois particules. Il existe aussi des champs de force polarisables. Dans ce cas, l'énergie d'interaction dépend du champ électrique local, qui dépend lui-même de la position de toutes les particules. Le champ de force polarisable nécessite un processus itératif qui augmente le temps de calcul et les besoins en précision.

Pour effectuer nos simulations de dynamique moléculaire, nous avons utilisé les champs de force décrits dans le Tableau 2.1.

Le potentiel d'interaction dans le cas du champ de force que nous utilisons dépend des positions  $\mathbf{r}$  de tous les atomes et est décomposé en une somme d'interaction de paires:

$$V(\mathbf{r}) = \sum_{i < j} V_{ij} = \sum_{i < j} V_{ij}^{el} + V_{ij}^{LJ} \quad (2.19)$$

Où  $V_{ij}^{el}$  représente le terme électrostatique et  $V_{ij}^{LJ}$  qui rend compte de la répulsion à courte portée entre noyaux et des forces de dispersions à longue portée (interactions de van der Waals), modélisé par un potentiel Lennard-Jones (LJ) qui repose sur deux termes, l'un en  $1/r^6$  et l'autre en  $1/r^{12}$  [2, 34] on obtient ainsi:

$$V_{ij}^{el} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.20)$$

		$E_0$	$n$	$m$	$r_0$	Références
$O_w$	Si	0,07290	15,49670	6,58589	4,33870	[10]
$O_w$	$O_s$	0,65819	11,61320	7,28875	3,70378	[10]
$O_w$	$H_s$	0,39202	7,85993	7,85989	2,92660	[10]
$H_w$	Si	0,03507	13,27250	6,71192	3,81270	[10]
$H_w$	$O_s$	0,47530	8,25792	8,25791	3,02920	[10]
$H_w$	$H_s$	0,48864	6,32666	6,32705	2,09800	[10]
		$\epsilon_{jk}$	$\sigma_{jk}$			
$O_w$	$O_c$	0,65000	3,1660			[5]
$O_w$	$O_w$	0,65000	3,1660			[5]
$O_w$	$Cs^+$	0,52160	3,5265			[94]
$Cs^+$	$Cs^+$	0,41800	3,8840			[5, 94]
$Cs^+$	$O_c$	0,52050	3,5190			[65, 94]
$Cs^+$	$O_s$	0,52050	3,5190			[65, 94]
$Cs^+$	Si	0,47230	3,8395			[65, 94]
$O_w$	$Li^+$	0,67000	2,3376			[19, 94]
$Li^+$	$Li^+$	0,69082	1,5060			[5, 94]
$Li^+$	$O_c$	0,66940	2,3300			[19, 65]
$Li^+$	$O_s$	0,66940	2,3300			[19, 65]
$Li^+$	Si	0,60710	2,6505			[19, 65]
$O_w$	$Na^+$	0,52160	2,8540			[20]
$Na^+$	$O_c$	0,52050	2,8685			[20]
$Na^+$	$O_s$	0,52050	2,8685			[20]
$Na^+$	Si	0,47230	3,1895			[20]
$O_w$	$K^+$	0,52160	3,2505			[20]
$K^+$	$O_c$	0,52050	3,2430			[20]
$K^+$	$O_s$	0,52050	3,2430			[20]
$K^+$	Si	0,47227	3,5635			[20]
$Cl^-$	$Cl^-$	0,41790	4,4000			[105]
$Cl^-$	$O_s$	0,52160	3,7850			[5, 105]
$Cl^-$	$O_c$	0,52160	3,7850			[5, 105]
$Cl^-$	Si	0,47222	4,0980			[65, 105]

Tableau 2.1 – Les potentiels d’interaction de paires à courte portée utilisés dans les simulations de dynamique moléculaire. Le potentiel de PN-TrAZ [92] pour l’interaction eau-surface a été adapté à un potentiel “ nm ” [10]. Tous les autres potentiels d’interaction sont des potentiels de Lennard-Jones avec les termes croisés obtenus en utilisant les règles de Lorentz-Berthelot. Les énergies sont en  $\text{kJ mol}^{-1}$  et les distances sont en Å.

ou  $r_{ij}$  est la distance qui sépare le couple d'atome  $i$  et  $j$ ,  $q_i, q_j$  leurs charges associées,  $\epsilon_0$  la permittivité du vide.

$$V_{ij}^{LJ} = 4\epsilon_{ij} \left[ \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left( \frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.21)$$

Les paramètres indiqués sont en général ceux pour les interactions entre atomes ou ions semblables :  $\text{Cl}^- - \text{Cl}^-$ , par exemple. Il est possible d'obtenir les paramètres de Lennard-Jones entre des atomes différents en utilisant les règles de Lorentz-Berthelot [2, 34] : les valeurs de  $\epsilon_{ij}$  et  $\sigma_{ij}$  sont calculées à partir des paramètres individuels  $\epsilon_i$  et  $\sigma_i$

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \quad (2.22)$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \quad (2.23)$$

La règle d'addition des  $\sigma$  se comprend en termes de sphères dures. La racine carrée pour fixer le terme d'énergie se comprend en termes de polarisabilité, elle peut-être retrouvée par exemple en considérant la relation de London.

Le Tableau 2.1 donne les termes d'interactions interatomiques à courte portée pour toutes les paires d'atomes utilisées dans cette thèse. Il faut préciser le sens de certains atomes appartenant à la silice. Ils sont illustrés par la Figure 2.3 et la Figure 2.4. Ces figures montrent en particulier les deux types d'oxygènes ( $\text{O}_C$  et  $\text{O}_S$ ) et les deux types de silicium ( $\text{Si}_C$  et  $\text{Si}$ ). Ces atomes servent à constituer les trois arrangements atomiques importants d'une surface de silice et sont détaillés par la Figure 2.4. Le siloxane correspond à un oxygène lié à deux siliciums. Le siloxane apparaît en surface, mais de par sa coordination 2, son oxygène est équivalent à un oxygène de volume. Dans le silanol, l'oxygène est, au contraire, associé à un seul silicium. Sa coordination est complétée par un proton. En l'absence d'un proton, le silanol devient un silanolate chargé négativement. Le pH fait varier le rapport silanols/silanolates et donc apparaît une charge surfacique négative quand il est basique. Il existe aussi des structures chargées positivement, dans lesquelles deux protons sont liés à un oxygène. Nous ne les avons pas étudiées. Ces structures n'apparaissent que pour des pH très bas et ne sont pas considérés dans les modélisations ni dans les expériences à pH ordinaire.

Les termes qui figurent dans le Tableau 2.1 ont diverses origines. Les termes de Bonnaud *et al.* [10] viennent de simulation quantique de l'interaction entre l'eau et une surface de silice. Ce sont des termes transférables, c'est-à-dire utilisables sur des systèmes différents. Ils incluent à l'origine des termes en  $\frac{1}{r^{10}}$ , et servaient à l'origine à modéliser l'interaction de l'eau avec des modèles de surfaces de silice hydrophile ([92]), Bonnaud les a réduits à la forme d'un potentiel "nm" sans perte de précision.

$$V_{ij} = \frac{E_0}{n-m} \left[ m \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^n - n \left( \frac{r_0}{r_{ij}} \right)^m \right]$$

Nous utilisons pour l'eau le modèle SPC/E de Berendsen ([5]). Ce modèle est un 12-6, rigide, performant pour la densité, la distribution radiale de densité, le coefficient de diffusion et la chaleur de vaporisation.

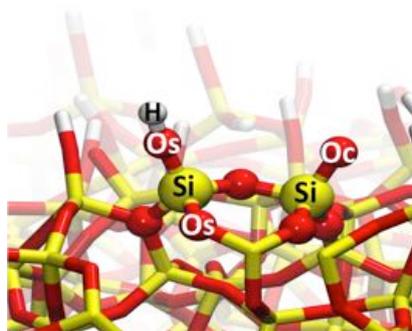


Figure 2.3 – Les types d'atomes des simulations.



Figure 2.4 – Le modèle de surface comporte trois types de sites contenant des oxygènes : silanols, silanolate et siloxanes, qui sont constitués avec deux types d'oxygène et deux types de silicium.

Les potentiels qui décrivent les interactions entre cations semblables ( $K^+$  avec lui-même, par exemple), ont été créés pour faire des simulations d'interaction avec des cryptants. Les paramètres du chlorure ont été créés pour étudier l'association de  $Na^+$  et  $Cl^-$  dans l'eau ([20]). Tous les termes mixtes sont obtenus en utilisant les règles de Lorentz-Berthelot.

## 2.5 Description de l'interaction des ions avec la surface

### 2.5.1 Généralités

Les ions interagissent avec toutes les particules présentes dans leur milieu. Pour avoir une description quantitative de cette interaction, nous utilisons les potentiels de force moyenne. Ces PMF, que nous allons expliquer, peuvent être définis entre des ions solvatés, ou comme dans le cas qui nous intéresse, entre un ion solvaté et la surface. Ces PMF permettent de calculer des constantes d'association et des temps de résidence.

Le processus de détermination de ces PMF nécessite de bien distinguer trois aspects. 1) Le PMF d'interaction entre deux particules dans un solvant est une grandeur physique fondamentale. Il est à la fois une mesure de probabilité, un potentiel dont le gradient est la force moyenne existant entre les particules et un profil d'énergie libre. 2) L'Umbrella Sampling est une méthode statistique destinée à mettre en rapport des ensembles statistiques dont l'un est plus facile à déterminer par le calcul, afin de connaître un autre ensemble plus difficile à connaître. L'Umbrella Sampling n'est donc qu'une méthode de travail, alors que le PMF est une vraie grandeur physique. 3) Enfin, la méthode d'analyse des histogrammes pondérés (WHAM) est un auxiliaire de l'Umbrella Sampling.

Nous utilisons le travail de Roux pour expliciter ces trois points [99].

### 2.5.2 Potentiel de force moyenne

Nous considérons un ensemble canonique. L'espace des phases est désigné par l'ensemble des valeurs de  $\mathbf{R}$ . Dans cet ensemble, il est possible de définir une coordonnée réactionnelle  $z(\mathbf{R})$ . Cette coordonnée peut être une distance, un angle, ou une grandeur quelconque, ou même plusieurs grandeurs à la fois.

Ce qui est fondamental est que la fonction de partition inclut une intégration sur tout l'espace des phases. Il est possible d'intégrer en séparant  $z$  des autres variables : ce n'est qu'un découpage des variables d'intégration. En notant  $U$  l'énergie du système, sa fonction de partition vérifie :

$$Z = \int d\mathbf{R} \exp(-\beta U(\mathbf{R})) \quad (2.24)$$

La probabilité d'un micro-état est le ratio entre  $\exp(-\beta U(\mathbf{R}))$  et la fonction de partition. La probabilité que  $z(\mathbf{R})$  réalise une valeur  $z_0$  est donc la valeur moyenne  $P(z_0)$  :

$$P(z_0) = \frac{\int d\mathbf{R} \delta(z(\mathbf{R}) - z_0) \exp(-\beta U(\mathbf{R}))}{\int d\mathbf{R} \exp(-\beta U(\mathbf{R}))} \quad (2.25)$$

On vérifie que cette valeur  $P(z_0)$ , intégrée sur toutes les valeurs de  $z_0$  donne 1, puisque le découpage des variables d'intégration n'a pas d'impact sur le résultat. Si on considère le numérateur à droite de l'équation 2.25, on observe la forme d'une fonction de partition canonique. On peut considérer qu'il s'agit de la fonction de partition canonique d'un sous-ensemble de l'ensemble initial, caractérisé par  $z(\mathbf{R}) = z_0$ . Ce sous-ensemble est bien canonique, puisque d'après l'écriture même, les micro-états sont bien dans des rapports de probabilité canonique. Il est possible de donner à cet ensemble une fonction de partition  $Z_c(z_0)$ . On note avec l'indice  $c$  pour exprimer la contrainte sur  $z_0$ . Cette fonction de partition vérifie donc :

$$Z_c(z_0) = \int d\mathbf{R} \delta(z(\mathbf{R}) - z_0) \exp(-\beta U) \quad (2.26)$$

Cette fonction de partition est associée à une énergie libre  $F_c$  par la relation universelle :

$$F_c(z_0) = -k_B T \ln(Z_c(z_0)) \quad (2.27)$$

La probabilité  $P(z_0)$  (2.25) s'exprime en fonction de  $Z$  (2.24) et  $F_c$  (2.26) :

$$P(z_0) = \frac{\exp(-\beta F_c(z_0))}{Z} \quad (2.28)$$

et en fonction de  $Z_c$  avec l'équation 2.27

$$P(z_0) = \frac{Z_c(z_0)}{Z} \quad (2.29)$$

Nous faisons un bilan en trois points pour  $F_c(z_0)$ . 1) C'est un profil d'énergie libre, d'après 2.27. 2) Kirkwood [60] a montré que  $F_c(z_0)$  était le potentiel moyen d'interaction : si  $z_0$  est une distance, le

gradient par rapport à  $z_0$  est la valeur moyenne de la force entre les particules. 3)  $F_c$  est une énergie qui donne une probabilité par une loi de Boltzmann (équation 2.28).

On peut réécrire l'équation 2.28 :

$$F_c(z_0) + k_B T \ln(P(z_0)) = -k_B T \ln(Z) \quad (2.30)$$

La fonction de partition  $Z$  est inconnue, mais l'équation 2.30 permet de mettre en relation le terme de gauche pour des valeurs distinctes du paramètre d'ordre,  $z_0$  et  $z_1$  :

$$F_c(z_0) + k_B T \ln(P(z_0)) = F_c(z_1) + k_B T \ln(P(z_1)) \quad (2.31)$$

Cette dernière équation est l'analogue parfait de l'équation qui exprime que le potentiel chimique d'une espèce est constant quand un système est en équilibre.

Les considérations de ce paragraphe sont extrêmement générales. Elles sont valables pour toute simulation moléculaire, même si on y inclut des termes non physiques. Elles sont aussi valables pour un système réel, mais dans ce cas les formules ne sont pas exploitables. Le but de l'Umbrella Sampling est de mettre en relation les PMF provenant de simulations distinctes.

### 2.5.2.1 Potentiel de McMillan-Mayer

Par leur publication de 1945, [79, 109], McMillan et Mayer ont montré que la fonction de partition grand canonique d'une solution pouvait être obtenue par factorisation en deux étapes : sur le solvant puis sur les solutés. Tout d'abord, il y a une intégration sur les coordonnées du solvant. Cette étape permet d'exprimer pour les solutés une description à solvant continu où on ne tient plus compte des configurations du solvant, puisqu'elles sont déjà intégrées. Elles ne se traduisent en pratique que par un potentiel effectif dit de McMillan-Mayer, potentiel de force moyenne entre solutés moyenné sur les configurations du solvant. C'est celui que l'on calcule par umbrella sampling, dans le cas où les solutés peuvent être considérés infiniment dilués. Il faut donc des grandes boîtes de simulation.

Dans une solution libre, le terme à un corps dans ce potentiel de McMillan-Mayer est nul, mais pour une solution confinée, il exprime les interactions entre les solutés et la phase solide. C'est principalement celui-là que nous avons calculé, puisqu'il exprime l'interaction directe entre les solutés et le milieu. Le PMF de McMillan-Mayer à deux corps représente lui la force entre deux solutés dans le milieu.

### 2.5.3 Umbrella Sampling

Le PMF entre un ion et un atome de surface repose sur la loi de probabilité de réaliser une distance entre ces deux particules. Quand on analyse tous les pas de temps d'une dynamique moléculaire, on devrait trouver une telle loi de probabilité. En pratique, cela n'est pas vrai car les simulations sont trop courtes. L'ion solvaté peut soit rester très longtemps dans un endroit très attractif, soit se déplacer dans la boîte de simulation sans échantillonner efficacement les distances et les positions d'intérêt. Il faut donc biaiser les simulations pour augmenter la statistique utilisable. Pour

explorer efficacement l'espace des phases, on peut utiliser une méthode que ses auteurs ont nommée "Umbrella Sampling" ([108]). C'est en fait une opération en trois temps. 1) Trouver un ensemble thermodynamique proche de l'ensemble d'intérêt et qui explore bien l'espace des phases. 2) Mettre en relation les profils d'énergie libre des deux ensembles. 3) Reproduire cette opération en divers endroits de l'espace des phases.

Les relations énoncées au paragraphe précédent 2.5.2 sont absolument universelles. Elles restent valables pour un système auquel on ajoute un potentiel quelconque  $V^i(\mathbf{R})$ . Ce potentiel peut être choisi pour ne dépendre que du paramètre réactionnel  $z$ . On l'écrit alors  $V^i(z)$ . Par analogie avec les formules 2.24 et 2.26, on écrit sans justifications supplémentaires :

$$Z^i(z) = \int d\mathbf{R} \exp(-\beta(U(\mathbf{R}) + V^i(z))) \quad (2.32)$$

et

$$Z_c^i(z_0) = \int \delta(z(R) - z_0) \exp(-\beta(U(R) + V^i(z))) dR \quad (2.33)$$

La fonction de partition  $Z^i(z)$  se calcule :

$$Z^i(z) = \langle \exp(-\beta V^i) \rangle_0 Z \quad (2.34)$$

sans qu'il soit besoin de placer une variable d'intégration  $z_0$  ou  $\mathbf{R}$  dans l'expression, la valeur moyenne n'en dépendant pas. L'indice 0 signifie que la moyenne est faite dans l'ensemble de référence, non biaisé. Cette grandeur est inconnue.

La fonction de partition contrainte dans l'ensemble biaisé se calcule en sortant le terme constant,  $\exp(-\beta V^i(z_0))$ , de l'intégrale, si bien que :

$$Z_c^i(z_0) = \exp(-\beta V^i(z_0)) Z_c(z_0) \quad (2.35)$$

La probabilité dans l'ensemble biaisé s'écrit ainsi, en ajoutant un exposant  $i$  dans l'équation 2.29

$$P^i(z_0) = \frac{Z_c^i(z_0)}{Z^i(z)} \quad (2.36)$$

si bien qu'on a la relation :

$$P(z_0) = P^i(z_0) \langle \exp(-\beta V^i) \rangle_0 \exp(\beta V^i(z_0)) \quad (2.37)$$

Le potentiel de force moyenne que l'on cherche est  $F_c(z_0)$ . Il vérifie 2.27, si bien que :

$$F_c(z_0) = -k_B T (\ln(P^i(z_0))) + \ln(\langle \exp(-\beta V^i) \rangle_0) - V^i(z_0) \quad (2.38)$$

Cette relation lie les deux ensembles thermodynamiques, biaisé et non biaisé. D'un point de vue mathématique, le potentiel  $F_c(z_0)$  est lié avec la même formule à tous les ensembles biaisés que l'on peut construire. Il n'y a donc pas lieu de placer un indice  $i$  sur  $F_c(z_0)$  dans l'équation 2.38. Pour des raisons pratiques, et non fondamentales, il faut construire de nombreux ensembles thermodynamiques, qui ne couvrent chacun qu'une partie des valeurs de  $z_0$ , et ajuster ces parties ensemble pour avoir un profil complet. C'est le rôle de l'utilitaire WHAM. Il est intéressant de constater que si

on introduisait un biais exactement égal au PMF, soit encore si  $V^i(z_0) = F_c(z_0)$ , alors par l'équation 2.38, la probabilité  $P^i(z_0)$  serait constante et l'ensemble biaisé serait microcanonique.

Avant d'exposer WHAM, il faut expliquer comment on exploite une unique relation 2.38 avec la dynamique moléculaire. Une dynamique moléculaire biaisée donne un profil  $P^i(z_0)$ . Le potentiel  $V^i(z_0)$  est connu, car il est le biais introduit dans le calcul. Par contre, sa valeur moyenne  $\langle \exp(-\beta V^i) \rangle_0$  doit être réalisée dans l'ensemble de référence, qui justement n'est pas connu. Le potentiel de force moyenne issu d'une unique simulation biaisée n'est connu qu'à une constante près. C'est pour cela que les simulations biaisées ne donnent, une par une, que les variations du potentiel local. Pour avoir un potentiel global, il faut ajuster les potentiels locaux les uns sur les autres. Cela suppose un recouvrement entre les simulations.

En pratique l'Umbrella sampling (US) que nous avons mis en œuvre consiste à imposer un potentiel harmonique (2.39) entre un ion et une surface (Figure 2.5):

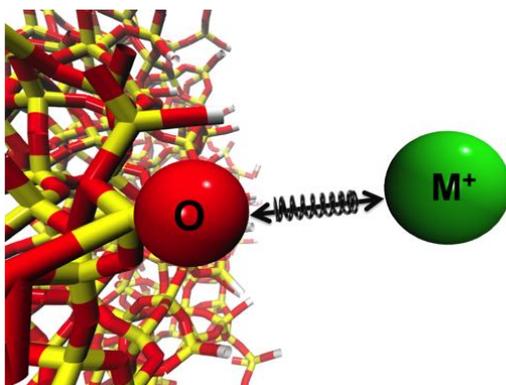


Figure 2.5 – Potentiel harmonique entre un ion et une surface

$$V = \frac{1}{2}K(r - r_0)^2 \quad (2.39)$$

où  $V$  est le potentiel harmonique,  $K$  est la constante de raideur imposée ( $\text{kJ mol}^{-1} \text{ \AA}^2$ ),  $r_0$  est la distance d'équilibre imposée et  $r$  la distance entre l'ion solvaté et le site attractif de surface. La forme harmonique n'est pas obligatoire mais elle est simple et implémentée dans WHAM. Les choix de position des fenêtres d'échantillonnage et des constantes de raideur ont donc été optimisés afin d'obtenir un bon recouvrement entre les simulations (Figure 2.6). Ceci implique parfois l'utilisation de fortes constantes de raideur ou d'un pas plus petit afin d'atteindre des états instables difficiles d'accès. La distance entre les fenêtres de calcul varie entre 10 et 100 pm, les constantes de raideur entre 20 et 1000  $\text{kJ mol}^{-1} \cdot \text{A}^{-2}$ .

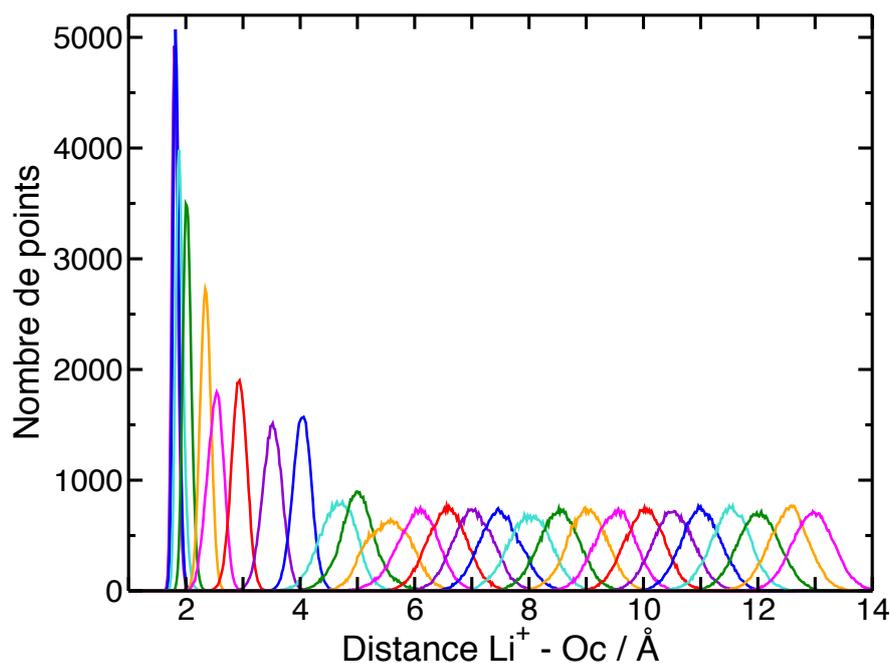


Figure 2.6 – Histogramme représentant les probabilités de présence de l'ion  $\text{Li}^+$  autour de Oc pour toutes les simulations biaisées.

#### 2.5.4 WHAM : Weighted Histogram Analysis Method

La méthode WHAM est une extension de l'Umbrella Sampling à des systèmes plus complexes qui réclament d'explorer plusieurs paramètres, par exemples des angles, des distances, en même temps. La question de la méthode pour recombinaison tous les histogrammes de probabilités et en faire un potentiel complet est complexe. La méthode WHAM, et le logiciel qui est disponible avec cette méthode, servent à cela. Nous utilisons le logiciel WHAM, mais nous ne l'utilisons que pour un seul paramètre, la distance entre les ions. La méthode WHAM "Weighted Histogram Analysis Method", introduite par Kumar *et al.* [42, 63, 99], permet de reconstruire le potentiel de force moyenne (PMF) en fonction d'une coordonnée de réaction dépendant des coordonnées des atomes du système, à partir d'une série de simulations biaisées par Umbrella Sampling (Section 2.5). La méthode WHAM procède donc à deux opérations. 1) Il faut débiaiser les simulations une par une. 2) Il faut rassembler toutes les simulations pour obtenir un unique profil d'énergie libre.

#### 2.5.5 Ajustement du PMF sur le terme de Coulomb

L'Umbrella sampling donne l'énergie libre relative en fonction de la distance entre les ions. Les valeurs à longue distance servent de niveau de référence de l'énergie. En effet, à longue distance les effets d'interface sont négligeables. Comme l'US demande une grande puissance informatique, seules les courtes distances sont calculées explicitement. Cela implique qu'un état de référence doit être choisi indépendamment pour reconstruire la totalité du PMF. Cela peut être fait en supposant que l'interaction au-delà d'une certaine distance est dominée par l'interaction coulombienne entre

l'ion et l'oxygène déprotoné. Ainsi, le PMF tend vers zéro avec le terme coulombien. Nous égalisons le PMF au terme coulombien à la distance de 1,1 nm.

Si l'on considère l'interaction électrostatique à longue distance entre deux ions, on peut les considérer simplement comme des charges ponctuelles. Cette méthode simple ne tient plus pour une interaction ion-surface, puisque tous les atomes contribuent à la charge nette locale. Quand l'ion solvaté est suffisamment loin de la surface, l'interaction coulombienne effective se ramène à une interaction effective avec une charge ponctuelle placée sur l'oxygène. C'est pour cela que, au-delà de 1,1 nm, le PMF est égalisé à l'énergie d'interaction électrostatique entre l'ion solvaté et l'oxygène déprotoné portant la charge  $-e$ . Nous utilisons pour le calcul de l'énergie coulombienne la constante diélectrique SPC/E de volume, soit 72,4 [38]. Cette valeur est constante: elle ne dépend ni de la distance, ni de la concentration des ions. La charge de l'oxygène déprotoné,  $O_c$ , utilisée pour l'interaction électrostatique à longue distance, est toujours  $-e$ , quelque soit la charge nette effective utilisée dans la dynamique moléculaire. Ce choix résulte du fait que la vraie charge nette locale après déprotonation est  $-e$ . Un résultat est que les PMF sont tous les mêmes à longue distance, comme il apparaît sur les Figures 3.4 et 3.6.

### 2.5.6 Contraintes angulaires sur les positions des ions

Si les PMF sont calculés en fonction de la distance entre deux ions solvatés, l'orientation de l'axe entre les deux ions est sans impact, car le système est isotrope. Ce n'est plus le cas entre un ion et une surface. Pour faire un PMF ion surface, il faut choisir un site de surface qui est en pratique un atome de surface. Pour un PMF ion surface, il faut contraindre l'ion à rester solvaté, c'est-à-dire que l'ion doit approcher le site choisi sur la surface en restant proche de la normale à ce site de surface. Sinon, l'ion irait se fixer ailleurs sur la surface, et le PMF perdrait son sens, car la distance à la surface ne serait plus la distance avec le site de surface dont l'ion s'approche.

On prend un type d'atome de surface dont on observe par les simulations qu'il va attirer fortement l'ion. Lors de nos simulations, l'ion peut être situé au-dessus d'un site d'oxygène déprotoné, un siloxane ou un proton de surface. L'ion se déplace dans la direction normale à la surface. Le mouvement dans les directions perpendiculaires est limité par un potentiel harmonique imposé à l'angle entre le vecteur normal à la surface de la silice et le vecteur entre l'ion et l'atome de surface (Figure 2.7).

Nous vérifions ici que la contrainte angulaire a peu d'impact sur le profil PMF. En effet, lorsque l'US est effectuée entre deux ions dans une solution, le potentiel  $V^{\text{US}}(r)$  résultant par rapport à la distance  $r$  doit être corrigé pour donner le potentiel McMillan-Mayer  $V^{\text{MM}}(r)$

$$V^{\text{MM}}(r) = V^{\text{US}}(r) + 2k_{\text{B}}T \ln(r) \quad (2.40)$$

où  $k_{\text{B}}$  est la constante de Boltzmann et  $T$  la température. Cette correction est nécessaire car  $V^{\text{US}}(r)$  est lié à la probabilité en fonction de  $r$  (variable scalaire) alors que  $V^{\text{MM}}(r)$  est lié à la probabilité en fonction de  $\mathbf{r}$  (variable vectorielle). Il faut donc tenir compte d'un volume élémentaire  $2\pi r^2$

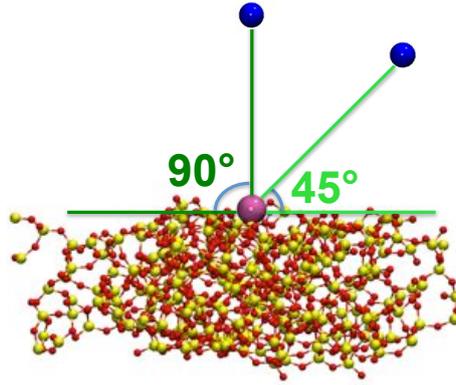


Figure 2.7 – Orientation de l'ion au dessus de la surface de silice

lorsqu'on rapporte la densité d'état  $\mathcal{P}(r)$  (reconstituée à partir de l'US) au potentiel de force moyenne de McMillan-Mayer:

$$\mathcal{P}(r)dr \propto \exp(-\beta V^{\text{US}}(r)) dr \propto \exp(-\beta V^{\text{MM}}(r)) 4\pi r^2 dr \quad (2.41)$$

Dans notre cas, nous ne considérons pas les paires d'ions contraintes sur la distance uniquement, mais aussi sur un angle. L'angle est restreint et non fixé, ce qui signifie qu'il oscille autour de la valeur d'équilibre imposée ( $0^\circ$  avec la normale à la surface, de manière équivalente, et par souci de clarté, nous montrons un angle de  $90^\circ$  par rapport à la surface elle-même, voir la Figure 3.1. Avec une telle géométrie, le volume élémentaire est maintenant  $r^2 \sin(\theta)d\theta d\phi dr$  de sorte que la distribution de probabilité est donnée par :

$$\mathcal{P}(r)dr \propto \int \exp\left(-\frac{V^{\text{MM}}(r, \theta, \phi) + V(\theta)}{k_B T}\right) r^2 \sin(\theta) d\theta d\phi dr \quad (2.42)$$

où  $V(\theta)$  est l'énergie potentielle de la contrainte angulaire. Les fluctuations de  $\theta$  sont supposées être petites pour que la dépendance en  $\theta$  du potentiel McMillan-Mayer  $V^{\text{MM}}(r, \theta, \phi)$  puisse être négligée dans l'équation (2.42). On peut écrire  $V^{\text{MM}}(r, \theta, \phi) = V^{\text{MM}}(r, \theta_0, \phi)$  où  $\theta_0$  est la valeur centrale de la contrainte harmonique angulaire. L'intégration angulaire peut donc être réalisée indépendamment de  $r$  et la correction entropique (2.40) est la même que dans le cas de solutions en volume.

Nous vérifions ici que la contrainte angulaire change peu le PMF dans cette direction. C'est une autre vérification que de prouver que le PMF dépend peu de cette direction, c'est-à-dire de la valeur moyenne de la contrainte. Elle sera faite dans un autre chapitre.

## 2.6 Monte-Carlo

La méthode Monte Carlo (MC) a été introduite en physique de la matière condensée par Metropolis et al.. Son nom fait allusion aux jeux de hasard pratiqués à Monaco. La simulation Monte Carlo permet l'exploration de l'espace des configurations au sein d'un ensemble statistique non

pas de manière déterministe mais stochastique, ce qui signifie de manière aléatoire. Les travaux de Metropolis *et al.* concernaient un ensemble qui suit la loi de Boltzmann, c'est-à-dire un ensemble canonique. On suppose donc que l'on est en présence d'un ensemble suivant cette loi de probabilité. L'algorithme de Metropolis passe par le calcul de l'énergie totale du système. A partir d'un micro-état donné, on fait de petites variations de position de certains atomes choisis au hasard. La nouvelle configuration est conservée si l'énergie diminue. Elle est aussi conservée, avec une certaine probabilité, donc après un tirage au sort effectué numériquement, même si l'énergie augmente. Le résultat de l'algorithme est de produire un ensemble de micro-états suivant entre eux des rapports de probabilités qui sont les mêmes que ceux que l'on aurait sur le vrai ensemble thermodynamique. Cet ensemble de micro-état est un sous-ensemble de l'ensemble thermodynamique, et il est aussi canonique. Il permet donc de calculer les observables du système avec les lois de la thermodynamique statistique.

Cette méthode a été utilisée pour fabriquer la surface de verre en réalisant une trempe lente de la surface, ce qui a permis d'éliminer les défauts.

## 2.7 Double couche électrique à l'équilibre

Les interfaces solides-liquides chargées sont omniprésentes, par exemple dans les minéraux, les molécules biologiques, les batteries, les systèmes colloïdaux et les dispositifs nanotechnologiques. Avec le nombre croissant d'applications scientifiques et technologiques nano-fluidiques, il devient de plus en plus important d'acquérir une profonde compréhension des propriétés des fluides aux interfaces, qui ne sont pas celles des fluides en volume. Cela s'applique en particulier aux systèmes chargés, dans lesquels la distribution spatiale des ions forme une double couche électrique (EDL) à proximité de l'interface solide-fluide. On parle de double couche électrique parce que la surface est chargée, négativement par exemple, et que le fluide est alors globalement chargé positivement. C'est l'origine du mot "double" dans cette expression. On parle aussi de double couche de Helmholtz, qui l'a définie en 1879. Cette double couche est un condensateur.

Les manières dont les spécificités de la surface solide et du fluide affectent la structure et la dynamique de l'EDL sont loin d'être entièrement comprises. La simulation de dynamique moléculaire (DM) est un outil puissant qui complète les expériences dans la quête pour étudier les propriétés de l'EDL, puisque ces expériences de *in silico* donnent l'accès à une résolution temporelle et spatiale importante et à un contrôle précis des conditions expérimentales [30, 35, 48, 51, 58, 62, 67, 78, 91, 93, 115]. L'aperçu obtenu à partir de la simulation et de l'expérience a contribué au développement de différents modèles de champ moyen pour prédire les propriétés électrostatiques et électrocinétiques. Le modèle de Gouy-Chapman (GC), datant de 1910 est le modèle de référence ; il s'agit d'une solution analytique de l'équation de Poisson-Boltzmann. Nous avons ainsi l'équation de Poisson:

$$\Delta\Phi = \frac{-\rho}{\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.43)$$

et l'équation de Boltzmann:

$$N_i(x) = N_i^\infty e^{-\frac{z_i e(\Phi(x) - \Phi^\infty)}{kT}} \quad (2.44)$$

Avec les deux équations précédentes, pour une surface plane et un électrolyte symétrique monovalent, nous obtenons l'équation de Poisson-Boltzmann suivante

$$\frac{\partial^2 \Phi(x)}{\partial x^2} = \frac{2eN^\infty}{\epsilon_0 \epsilon_r} \sinh \left[ \frac{e(\Phi(x) - \Phi^\infty)}{kT} \right] \quad (2.45)$$

dont la solution est

$$\tanh \left[ \frac{e}{4kT} (\Phi(x) - \Phi^\infty) \right] = e^{-\kappa x} \tanh \left[ \frac{e}{4kT} \Phi(0) - \Phi^\infty \right] \quad (2.46)$$

Ce modèle de champ moyen prédit le potentiel électrique et les profils de répartition ionique à proximité d'une surface de charge homogène, compte tenu d'un solvant implicite et d'ions infinitésimalement petits. Ces simplifications rendent le modèle adéquat pour la prédiction de la région diffuse de l'EDL, mais il est incapable de prédire avec précision la répartition ionique très proche d'une surface réaliste où, par exemple, la solvatation ionique et la structure superficielle influent sur la formation d'une "couche de Stern". Des modèles plus sophistiqués ont été proposés pour comprendre plus précisément la distribution des ions dans la couche de Stern [15, 37, 53]. Cependant, une attention beaucoup plus faible a été consacrée à décrire les propriétés de transport du fluide à des charges réalistes solide-fluide.

## 2.8 Intérêt d'étudier les interactions entre les ions et les surfaces de silice

Depuis l'approche pionnière de Gouy et Chapman, sur la base de l'équation de Poisson-Boltzmann, de nombreuses améliorations ont été proposées. Il est maintenant largement admis que loin des interfaces les charges sont réparties le long d'une couche diffuse, qui peut être modélisée par des modèles de continuum (tels que l'approche originale de Gouy-Chapman) [70]. Cependant, au contact avec l'interface, la nature moléculaire des constituants (solvants et des ions) devient prédominante et un traitement spécifique est nécessaire, l'approche de Gouy-Chapman est limitée. De nombreux travaux ont été consacrés à l'étude de la première couche d'ions condensés, qui peuvent être adsorbés sur la surface [3, 64]. Ces ions adsorbés sont typiquement décrits avec le concept de la couche de Stern. Lorsqu'on regarde la charge des surfaces solides, une distribution peut être faite entre les deux situations suivantes. D'une part, pour certains systèmes, la charge peut-être modélisée comme une charge de volume qui vient d'un excès de cations ou d'anions. Pour ces systèmes, tels que les argiles, les théories du continuum [27, 28] telles que l'équation de Gouy-Chapman sont adaptées par rapport aux simulations moléculaires ou aux expériences. D'autre part, pour de nombreuses autres matières solides, notamment les oxydes métalliques tels que la silice, la charge résulte de l'hydrolyse de l'atome de métal M-OH, et la dissolution ou la liaison consécutive d'ions  $H^+$ . Dans ce cas, la charge est très localisée sur les sites de surface [3, 64] et la couche de Stern correspondante nécessite un traitement spécifique ce qui rend les théories du continuum non valables. Les systèmes sont alors

couramment modélisés en utilisant des paramètres efficaces (potentiel  $\zeta$ , charges effectives...etc) qui représentent les interactions ions/surface complexes. Une telle tâche est encore plus difficile à atteindre car les distributions d'ions peuvent être très différentes dans le cas d'une surface homogène chargée et dans le cas d'une surface chargée localement [15, 25].

Parmi les matériaux qui tombent dans la seconde catégorie ci-dessus, la silice est probablement la plus étudiée en raison de son omniprésence dans la nature [8, 48, 51, 95–97, 117]. L'interface eau-silice peut-être neutre ou chargée, en fonction de la composition de l'eau, en particulier du pH, qui commande l'ionisation des groupes silanol. La charge moyenne de surface, ainsi que la distribution de charge, sont des paramètres importants à la description de tels systèmes. Cette interface attire une attention croissante parmi la communauté de modélisation. Les publications dans le domaine peuvent être classifiées avec les critères suivants : le modèle incluant seulement l'eau [11, 66, 103] ou aussi les ions [97]; la silice amorphe [11, 66, 103] ou cristalline [97]; la surface de silice neutre [66, 95–97, 103] (silanols ou siloxane) ou chargée; la charge homogène [1], les silanols déprotonés [15, 17, 18, 45, 46, 48, 62, 67, 68, 115]). Les différences peuvent aussi se trouver dans les potentiels d'interaction. Par exemple, il a été montré qu'un modèle polarisable pour des ions a un impact mineur sur les résultats [95]. En principe, toute combinaison est possible: aucun ion, surface cristalline avec une charge ponctuelle [62]. Au final ce qui importe c'est de donner une interprétation des résultats expérimentaux [85].

Pour commencer, nous nous demanderons, parmi les critères mentionnés ci-dessus, quels sont ceux qui ont un fort impact sur le réalisme des résultats. N'inclure aucun ion réduit l'intérêt d'une étude, parce que dans des dispositifs nanoporeux aussi bien que dans des milieux géologiques, les ions sont présents. N'inclure aucune charge sur la silice (ce qui correspond à la majorité des simulations moléculaires) est aussi une restriction sévère, puisque la silice est chargée négativement à la plupart des pH [85]. La plupart des nombreux travaux sur la modélisation moléculaire de la silice ont ainsi été consacrés à la silice neutre qui n'existe que pour un pH très restreint. Pour ces systèmes, la densité de groupes silanol contrôle l'hydrophilie de la surface à étudier [103, 104]. La distribution et la dynamique des molécules d'eau environnantes dépendent de la rugosité de surface. Néanmoins, le domaine dans lequel les molécules de solvant sont directement perturbées par la surface est relativement faible ; la densité à proximité d'une interface montre typiquement deux couches non homogènes au-delà desquelles les propriétés d'équilibre et de transport en volume sont rétablis [77]. Malgré son importance pour les applications mentionnées ci-dessus, le cas de la silice chargée a reçu beaucoup moins d'attention à partir du point de vue de la simulation moléculaire. Il faut donc modéliser avec soin les groupes de surface chargés car cela peut grandement influencer sur la double couche électrique. Lors de la déprotonation d'un silanol, la charge locale nette de l'oxygène est  $-1e$  ( $e$  étant la charge élémentaire), mais cette valeur ne donne pas directement la charge utilisée dans les simulations moléculaires. Cette charge locale nette peut être répartie entre les atomes environnants, comme cela a été fait dans certaines études [45, 67]. En revanche, certains auteurs ont validé un modèle dans lequel les groupes de silanols déprotonés ne portent pas une charge locale  $-1e$  [17]. Si l'on prend des atomes avec des charges ponctuelles, les ions interagissent fortement avec

les surfaces. Cela rend les modèles difficiles à manipuler, parce que les temps de séjour pour les ions liés à la surface sont longs. À notre connaissance, très peu de publications théoriques comprennent des ions et des charges ponctuelles sur des surfaces de silice réalistes. Seuls Lorenz *et al.* dans un travail de pionnier [45, 46, 67, 68], avec Cruz-Chu *et al.* [17, 18], Zhang *et al.* [115] et quelques auteurs dans de plus récentes publications [15, 48] ont développés ces études. En effet, il a été démontré que les modèles de surface homogène chargés ne produisent pas de profils ioniques et d'équilibres d'adsorptions pertinents par rapport aux surfaces chargées ponctuellement [15]. L'utilisation d'un modèle cristallin est également une restriction lorsque la silice amorphe doit être modélisée, car la silice amorphe dans les modèles présente une hydrophilie inférieure à celle de la surface cristalline [103].

Nous concluons de cette vue d'ensemble des publications que, dans le domaine limité de modélisation de surface de silice, de nombreuses approches existent qui ne produisent pas nécessairement des résultats cohérents, et qui ne représentent pas nécessairement les résultats expérimentaux.

## 2.9 Originalité des travaux

Comme mentionné précédemment, modéliser seulement la région de la double couche diffuse est insuffisant pour décrire les phénomènes riches près des surfaces. En fait, les modèles sophistiqués sont basés sur des descriptions élaborées de l'EDL contenant des couches internes et externes de Helmholtz (IHL et OHL), qui constituent ensemble la couche de Stern. Les limites de ces sous-couches sont définies par les Plans Internes et Externes de Helmholtz correspondants (IHP et OHP). Les ions dans le IHP sont physisorbés sur la surface chargée, tandis que les ions dans le OHL sont totalement hydratés et leur adsorption n'est pas spécifique. Enfin, la couche diffuse se trouve au-delà du OHL.

La silice est modélisée sous forme d'une silice amorphe, du fait de la trop grande hydrophilicité de la silice cristalline. Si cette modélisation n'est pas nouvelle, elle n'est pas courante pour autant. Pour décrire la fixation des ions sur la surface, des PMF sont utilisés entre les sites de surface et les ions. A notre connaissance, c'est le premier emploi du PMF pour décrire l'association des ions sur une surface, et non seulement entre eux en solution. A partir de ces PMF, nous pourrions déterminer les constantes d'association des ions à la surface, qui pourront ensuite être converties en charges liées via un SBM (Site Binding Model, Modèle d'Association sur Site). Ainsi, les charges dans les IHP et OHP pourront être déterminées, et comparées aux données expérimentales. Un point particulièrement intéressant est la fixation des ions selon le pH. En effet, il a été observé expérimentalement qu'à haut pH (surface fortement négative), le lithium se fixait fortement, tandis que le césium se fixait principalement à bas pH (surface neutre). Si ce résultat semble pouvoir être expliqué qualitativement avec une théorie HSAB (Acide et Bases Durs et Mous), il n'a jamais été expliqué quantitativement. La détermination des constantes d'association en fonction du pH pour différents alcalins nous permettra d'en rendre compte quantitativement. En plus des informations sur la répartition statique des ions, leur dynamique, notamment le temps de résidence, peut-être estimé avec les mod-

èles utilisés. Le détail se trouve dans les chapitres 2 et 3.

La description de l'EDL devient plus complexe lorsque des phénomènes électrocinétiques sont impliqués. Cette description comprend un plan de cisaillement séparant le fluide mobile et le fluide stagnant, sur la base de la position où le profil de vitesse du solvant est nul (nous utilisons le plan de cisaillement, mais le plan de glissement est équivalent [22]). La position de ce plan de cisaillement est typiquement très proche de l'OHL [23]. Ces descriptions sont à nouveau basées sur des parois plates et homogènes, et peuvent être imprécises à proximité de surfaces non planaires ou rugueuses. Par exemple, la rugosité de la silice amorphe est typiquement de 0,5 nm, ce qui est similaire aux épaisseurs classiques du IHL et du OHL.

Tout l'intérêt de cette thèse est de tester la pertinence de ces concepts macroscopiques complexes.

Dans le chapitre 4, nous étudierons l'électroosmose, en comparant les descriptions classiques aux résultats de dynamique moléculaire. Classiquement, l'électroosmose est calculée en considérant que le plan de glissement se situe immédiatement après l'OHP, et donc que seuls les ions libres participent. L'électroosmose sera ici calculée de deux manières. Directement, en ajoutant un champ électrique sur le système, et en observant l'écoulement induit, ce qui donnera l'électroosmose directe sous les conditions de la simulation. Indirectement, en la calculant à partir des distributions d'ions obtenues par simulation et des équations de l'hydrodynamique macroscopique, ce qui donnera l'électroosmose vue classiquement sous les conditions de la simulation. Cette expérience numérique permettra de discuter la validité des approximations des modèles d'électroosmose tout en connaissant la répartition fine des ions. Par rapport à une expérience classique, si l'on perd les conditions réelles, on gagne en comparant deux résultats obtenus avec la même répartition des ions. Cela peut permettre de valider les modèles sous des conditions bien définies, ou de donner des axes d'améliorations précis (et non seulement "améliorer la description de l'IHP"). Les modèles classiques considèrent aussi une conductivité de surface, due à l'excès d'ions près de la surface.

Nos simulations vont également permettre de discuter la validité des approximations pour la conductivité près de la surface, également analysée au chapitre 4.

Rappelons pour conclure que le but de tout ce travail est de tester les modèles mésoscopiques utiles à la chimie séparative par la simulation moléculaire dans le cas d'un matériau à la fois modèle et en même temps très utilisé : la silice amorphe chargée.

Ce travail est fait principalement sur les alcalins en raison à la fois de leur relative simplicité pour ces premières études et aussi à cause de l'intérêt particulier pour le césium, élément prépondérant en cas d'accident nucléaire majeur puisqu'il représente l'immense majorité de la radioactivité relâchée aux temps longs.

---

# Chapitre 3

## Qu'est ce que la couche de Stern ? Simulations moléculaires de l'interface eau-silice chargée

---

### 3.1 Introduction

Dans ce chapitre, nous étudions la couche de Stern en calculant le potentiel de force moyenne (PMF) entre un oxygène chargé  $O^-$  de la surface de silice et un contre-ion solvaté ( $Li^+$  ou  $Cs^+$ ). Le potentiel de force moyenne est une description fondamentale de la nature moléculaire de la couche de Stern. Il caractérise en effet les interactions individuelles entre les ions et les sites de surface. De nombreuses quantités d'équilibre (charge effective, échange ionique, loi d'action de masse ( $K_d$ ), etc.) peuvent s'en déduire en utilisant le formalisme de McMillan-Mayer [36, 79].

Cette approche généralise de récents travaux sur l'appariement et les coefficients d'activité de solutions d'électrolytes en solution [74, 82, 83, 87] en les étendant aux interfaces.

Le concept de paire de Bjerrum représente une paire cation-anion qui forme une association électrostatique stable. Celle-ci peut être de différents types. Il y a d'abord la paire d'ions au contact (Contact Ion Pair - CIP). Une telle paire peut en fait aussi être séparée par une molécule de solvant (Solvent Separated Ion Pair -SSIP). Les deux sont des paires de Bjerrum, qui se comportent comme une espèce neutre en solution. Quand les ions sont petits ou très chargés, les paires cation-anion peuvent être stables sûr de longue durée, en fonction de la nature des ions [47]. La formation de paires en forte interaction aux surfaces, entre les oxygènes et les contre-ions, pourrait ainsi empêcher d'atteindre l'équilibre par simulation atomistique. La détermination du potentiel de McMillan-Mayer, comme cela est fait dans ce chapitre, fournit un point de vue quantitatif sur cette question.

La suite de ce chapitre est organisée ainsi: nous donnons les détails de la simulation atomistique et décrivons la méthode pour calculer les potentiels de force moyenne entre un ion et une surface chargée. Puis nous présentons nos résultats en fonction du nombre de sites chargés en surface et

de la nature des contre-ions. Le potentiel de McMillan-Mayer est utilisé dans une simple fonctionnelle de la densité (DFT) pour déterminer la distribution des ions à l'équilibre. Enfin, les constantes d'association et les temps moyens d'association et de libération sont estimés par une approche basée sur l'équation de Fokker-Planck.

## 3.2 Méthodes

### 3.2.1 Dynamique moléculaire pour l'Umbrella Sampling

Nous réalisons des calculs de PMF sur la base de dynamique moléculaire (DM) combinée à la technique d'umbrella sampling (US) comme expliqué dans le chapitre 2. Nous considérons les interactions entre un cation solvaté et un silanol déprotoné. Les simulations de DM sont faites dans une boîte périodique dont les dimensions sont 2,852 nm pour  $x$  et  $y$  et 5,0 nm pour  $z$  ( $z$  est la direction normale à la surface). La largeur du canal est proche de 4,0 nm (Figure 3.1).

Les paramètres utilisés pour les interactions à courte portée sont donnés dans le Tableau 2.1. Nous avons utilisé trois surfaces d'hydrophilicité variables. Ce sont des versions modifiées obtenues par une méthode de trempe simulée par une méthode de Monte-Carlo et précédemment publiée [103]. La surface la plus hydrophobe est complètement déprotonée, alors que les deux autres sont générées en ajoutant des silanols. Dans ce cas, les surfaces sont relaxées par une dynamique moléculaire. Un point important pour ces surfaces est que dans les ponts siloxanes, c'est-à-dire Si-O-Si, les distances sont proches de 0,16 nm. Cette distance est la valeur observée dans le volume de la silice, mais nous l'obtenons aussi pour tous les siloxanes de surface. Si les siloxanes étaient plus longs, cela impacterait l'hydrophilicité.

Les molécules d'eau, qui sont modélisées par le modèle rigide à trois points SPC/E [5], sont ensuite ajoutées. La température est contrôlée avec un thermostat de Berendsen [6] autour de la valeur 300 K avec une constante de temps égale à 0,5 ps. La pression est contrôlée implicitement en ajustant précisément la densité d'eau, de telle façon qu'elle soit égale loin de la surface à la valeur en volume de  $33,428 \text{ nm}^{-3}$ . Cette valeur est celle de SPC/E en volume à 1 atm augmentée de 0,5%. [38] La surface est figée pendant les simulations. Les trois surfaces portent 1, 29, ou 57 silanols pour changer l'hydrophilicité (Figure 3.2). Un site déprotoné porte la charge  $-e$  où  $e$  est la charge élémentaire. Vu les dimensions de la surface ( $2,852^2 \text{ nm}^2$ ), cette charge produit une densité surfacique de charge égale à  $-0,02 \text{ C m}^{-2}$  (ou  $0,12 \text{ e nm}^{-2}$ ). C'est moins que la charge typique pour des silices en présence d'ions monovalents [59]

Nous comparons l'interaction avec la surface pour deux cations : lithium ( $\text{Li}^+$ ) et césium ( $\text{Cs}^+$ ). Ces ions correspondent au premier et au dernier de la série des alcalins. Les calculs de PMF décrits plus loin sont entre l'un de ces deux ions et un oxygène de surface chargé, qui représente un silanol déprotoné. Cette interaction dépend entre autres de la charge sur le silanol déprotoné. Déterminer quelle devrait être cette charge est une question ouverte et dépend du champ de force choisi. Certains auteurs utilisent une charge nette locale qui n'est pas égale à  $-e$  [17] Ce point délicat a des

Potentiels	H <sub>s</sub>	O <sub>s</sub>	Si	O <sub>c</sub>
C1	0,5	-1	2	-1,5
C2	0,5	-1	2	-1

Tableau 3.1 – Jeux de charges utilisées dans ce chapitre, en unité de charge élémentaire,  $e$ . H<sub>s</sub> : hydrogène de silanol, O<sub>s</sub> : oxygène de volume, Si : silicium de volume, O<sub>c</sub> : oxygène non pontant. Voir la Figure 3.3.

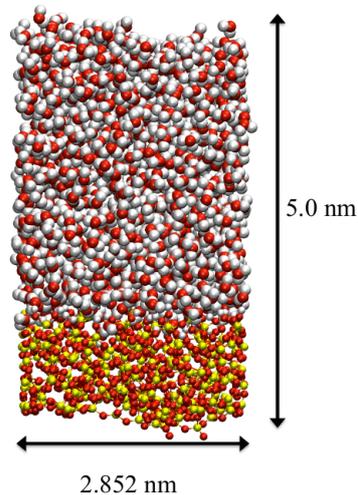


Figure 3.1 – Vue latérale de la boîte de simulation périodique. Les oxygènes sont en rouge, les silicium en jaune, les hydrogènes en blanc.

conséquences importantes sur les valeurs physiques comme les constantes d'associations, la distribution des ions et finalement l'électrocinétique. C'est pour cette raison que nous avons réalisé une étude paramétrique sur la charge nette des oxygènes non pontants (-1,5 ou -1  $e$ ), afin de déterminer les limites hautes et basses des constantes d'association et des comportements dynamiques. Les deux jeux de charges (C1 et C2) sur les atomes de silice sont portés au Tableau 3.1.

Toutes les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées au moyen du code DL\_POLY [107] avec l'algorithme de Verlet et un pas de simulation de 1 fs. Les simulations sont équilibrées pendant 1 ns avant de simuler les PMF par Umbrella Sampling. L'analyse de l'Umbrella Sampling est faite par WHAM (Weighted Histogram Analysis Method) Version 2.0.9 [42] et l'utilisation de Mathematica<sup>®</sup> [112].

### 3.2.2 Comparaison avec des PMF de référence

En plus des PMF ion-surface, nous montrons les PMF ion-ion dans une solution libre correspondants, à titre de comparaison. Pour ces systèmes, l'anion est un O<sub>c</sub>, dont les paramètres figurent au Tableau 2.1. Cet ion O<sub>c</sub> est un ion virtuel, qui ne sert qu'à notre comparaison. En effet, O<sup>-</sup> n'est pas stable dans l'eau. Nous remarquons cependant que cet ion virtuel est très proche de l'ion fluor, qui a des paramètres de Lennard-Jones très proches :  $\sigma = 3,168 \text{ \AA}$  et  $\epsilon = 0,836 \text{ kJ/mol}$  [19] On constate que les PMF comprenant O<sub>c</sub> ressemblent beaucoup à des résultats publiés avec la paire lithium-fluor [32].

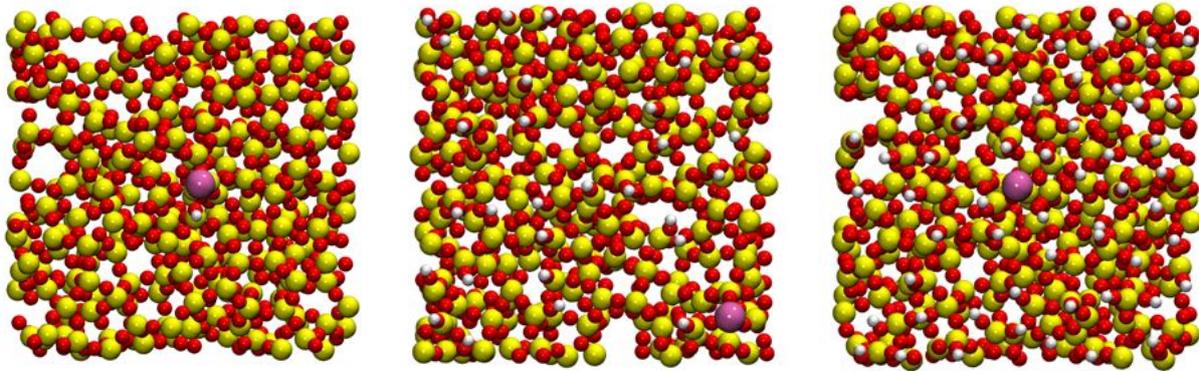


Figure 3.2 – L'hydrophilicité de surface est contrôlée par la densité surfacique de silanols. De gauche à droite : 1, 29 et 57 silanols sur  $2,852^2 \text{ nm}^2$ . Pour chaque surface, un silanol est déprotoné : un seul  $O_c$  est mauve. La position du cation qui constitue l'autre atome de la paire du PMF, est contrôlée au-dessus de cet oxygène. (Cet atome n'apparaît pas sur la figure.) Oxygènes en rouge, silicium en jaune, hydrogènes en blanc.

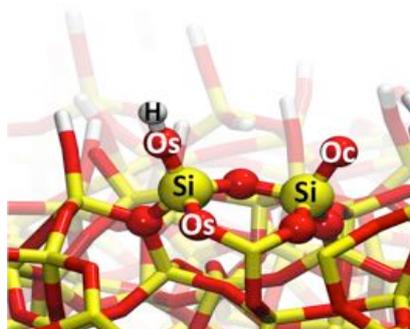


Figure 3.3 – Les types d'atomes des simulations.

### 3.3 Interactions entre les ions et la surface

#### 3.3.1 Aperçu des résultats

Les résultats pour les deux cations, lithium et césium, et les deux jeux de paramètres, sont portés sur les Figures 3.4, 3.5, 3.6 et 3.7. Chaque figure contient 4 PMF, correspondant aux trois densités surfaciques de silanols et au PMF de référence, entre ions solvatés. Comme attendu, augmenter la densité de silanols augmente l'hydrophilicité de la surface. Chaque figure comprend le terme de Coulomb sur lequel les PMF sont ajustés à longue distance. Il est calculé par sommation d'Ewald sur un système composé uniquement des ions (solvant continu) en utilisant le code de dynamique moléculaire. A courte distance, le terme de Coulomb est limité  $-7 k_B T$ . Comme nous l'avons écrit, nous utilisons pour le terme de Coulomb la constante diélectrique SPC/E. Cependant, l'hypothèse d'une valeur constante ne tient pas à très courte distance. La constante diélectrique résulte des effets conjugués d'un grand nombre de molécules. Elle est surestimée à très courte distance, si bien que l'énergie coulombienne est sous-estimée, comme cela apparaît sur les figures.

Nous observons une forte attraction dans le cas de l'interaction lithium-oxygène (Figures 3.4 et 3.5). Une telle paire au contact correspond à un minimum d'énergie de  $-15$  kJ/mol et  $-20$  kJ/mol pour une charge sur  $O_c$  égale à  $-1$  ou  $-1,5e$ . Comme déjà remarqué, nos résultats sont en accord avec des PMF lithium-fluor publiés par Fennell, [32]. Cela vient des paramètres de Lennard-Jones qui sont proches. Les auteurs ont montré que les plus petits anions interagissaient plus fortement avec des petits cations. Cela a une conséquence importante : des surfaces qui portent des oxygènes chargés interagissent plus fortement avec des cations petits ou multivalents. Sur d'autres systèmes, comme les monocouches auto-assemblées (SAM, Self Assembled Monolayer), qui ne montrent pas de charges nettes, les profils de PMF sont plus lisses [102].

En raison de sa plus grande taille, une attraction plus faible est trouvée pour le césium (Figures 3.6 et 3.7). Au contraire de l'interaction oxygène-lithium, l'augmentation de la charge de  $O_c$  tend à repousser le césium. Cela provient d'une augmentation de l'interaction entre  $O_c$  et les protons de l'eau.

La CIP observée pour le césium en volume réduit son interaction de  $10$  kJ/mol pour toutes les surfaces avec la charge  $-1e$  et disparaît avec la charge  $-1,5$ .

A distance intermédiaire ( $0,5$  nm), le PMF oscille autour du terme de Coulomb pour la charge  $-1,5e$ . On trouve des résultats similaires pour des paires solvatées [84]. Cela représente les états d'hydratation successifs (CIP, SSIP, etc). Par contre, les profils avec la charge  $-1e$  sur l'oxygène semblent moins attractifs que le potentiel Coulomb à distance intermédiaire.

#### 3.3.2 Comparaison des PMF ion-surface et ion-ion

Nous comparons ici pour chaque surface les PMF ion-ion et ion-surface. Comme déjà indiqué, le profil de volume obtenu pour un pseudo oxygène de charge ( $-1e$ ) ressemble au profil avec un ion fluorure. Nous considérons d'abord le cas du lithium. Pour les deux charges sur l'oxygène, nous

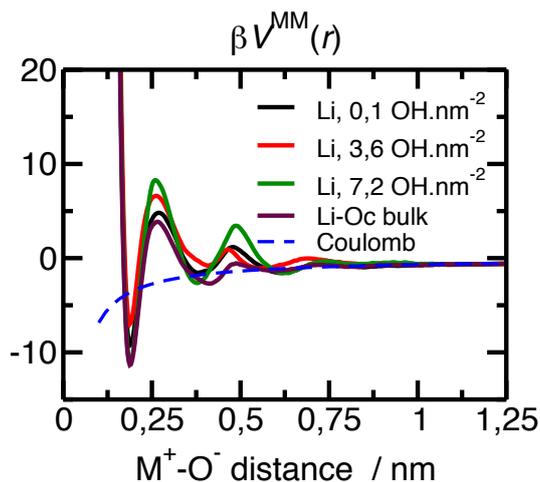


Figure 3.4 – Potentiel Li-O<sub>c</sub> pour une charge  $-1e$  sur l'oxygène. Une énergie d'activation apparaît pour l'adsorption.

trouvons deux minima dans le profil de volume, alors qu'il y en a trois pour les profils ion-surface. La structuration formée sur les profils augmente avec l'hydrophilicité (Figures 3.4 et 3.5). Elle est plus forte près de la surface que dans le volume.

Pour le césium; nous observons aussi une différence entre les profils correspondant au volume et ceux correspondant à l'interface. Nous trouvons que la surface est répulsive pour le césium; la CIP [76] apparaît clairement avec le premier minimum dans le cas du volume, alors que ce minimum tend à disparaître avec les PMF ion-surface. Comme nous l'avons déjà écrit, cet effet est plus prononcé quand la charge de l'oxygène augmente, en raison de la plus forte interaction entre le proton de l'eau et l'oxygène de surface (Figures 3.6 et 3.7). La même tendance est observée quand on change l'hydrophilicité. Comme les ions césium sont plus gros que les ions lithium, la structure d'hydratation autour des ions plus gros est moins définie qu'autour des ions plus petits [47].

### 3.3.3 Effet de l'angle de contrainte $\theta$ sur le PMF

Nous déterminons l'interaction ion-surface avec l'ion contraint au-dessus du site de surface. Nous comparons les cas dans lesquels l'ion est contraint avec un angle de  $90^\circ$  et de  $45^\circ$  (Figure 3.8). Une différence apparaît sur l'énergie de liaison (voir Figure 3.9), mais les profils sont qualitativement les mêmes. En toute rigueur, le potentiel entre l'ion et la surface dépend non seulement de sa distance mais aussi de l'angle. La différence peut atteindre quelques  $kT$  pour l'énergie de la CIP. Globalement l'interaction à  $45^\circ$  est un peu plus favorable.

### 3.3.4 Effet de l'hydrophilicité sur la liaison

Comme décrit précédemment, nous utilisons trois surfaces avec des densités de silanols différentes. Cela permet d'apprécier l'effet de l'hydrophilicité sur la liaison. Il est intéressant de constater que cet effet dépend du cation étudié. Pour le lithium (Figures 3.4 et 3.5), augmenter l'hydrophilicité

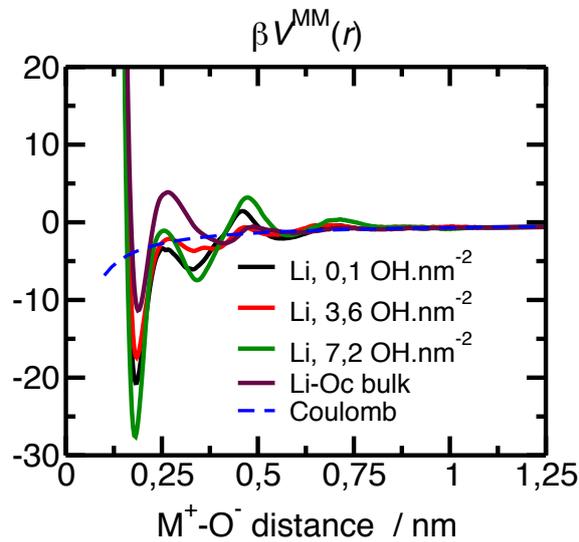


Figure 3.5 – Potentiel  $\text{Li-O}_c$  pour une charge  $-1,5e$  sur l'oxygène. Une plus grande charge réduit l'énergie d'activation de l'adsorption.

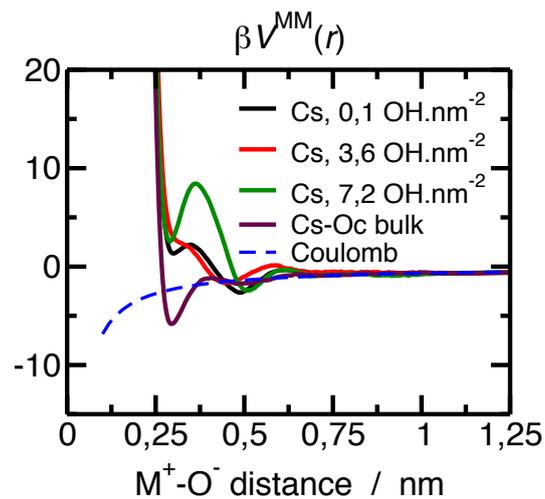


Figure 3.6 – Potentiel  $\text{Cs-O}_c$  pour une charge  $-1e$  sur l'oxygène. L'hydrophilicité augmente l'énergie d'activation pour l'adsorption et la désorption du césium.

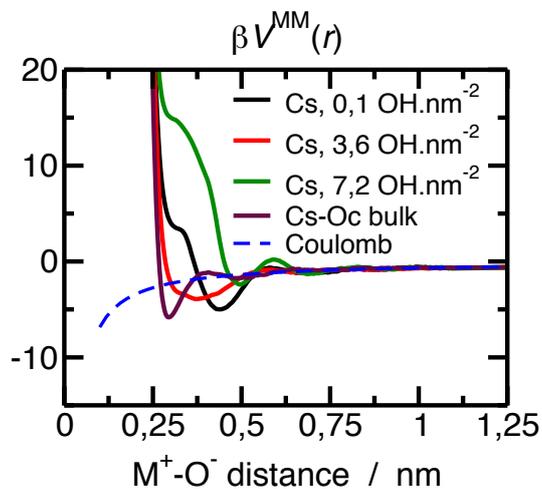


Figure 3.7 – Potentiel  $\text{Cs-O}_c$  pour une charge  $-1,5e$  sur l'oxygène.

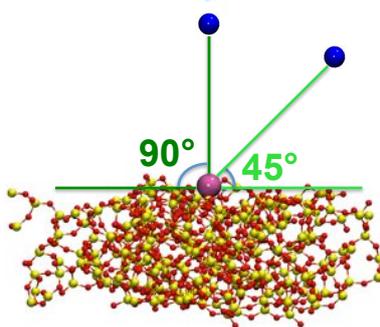


Figure 3.8 – Vue latérale du système ion-surface, dans deux cas. L'ion solvaté est maintenu normal à la surface ( $90^\circ$ ), au-dessus du site de surface, pour tous nos calculs de PMF sauf un. Ce dernier est représenté ici, pour tester l'influence de l'angle sur le PMF; l'ion est maintenu avec un angle de  $45^\circ$ .

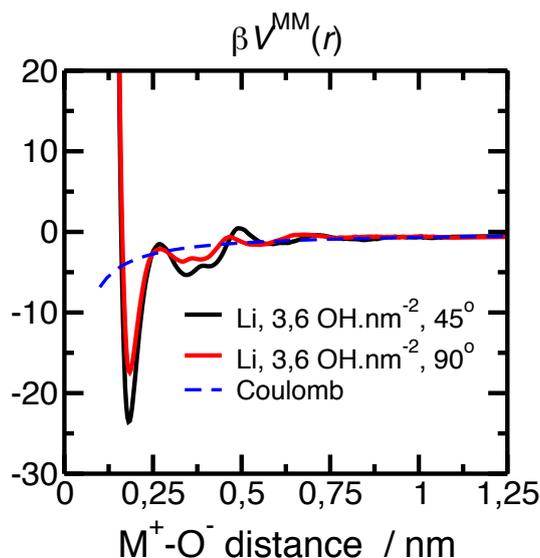


Figure 3.9 – Quand l'angle Cs-Oxygène-surface passe de  $90^\circ$  à  $45^\circ$ , le PMF est qualitativement inchangé.

creuse significativement le minimum de la CIP, alors que pour le césium c'est le contraire (Figures 3.6 et 3.7). cependant, il faut noter que les PMF ne changent pas régulièrement avec la densité de silanols dans le cas de la charge  $-1,5e$ . Cela indique que cette tendance dans les données pourrait être la conséquence des ions ou d'un effet de spécificité du site. Les sites de surface ne mènent pas tous au même PMF. Une haute densité de silanols réduit l'effet de la désolvation qui accompagne l'adsorption, ce qui favorise l'adsorption du lithium par rapport à celle du césium. En supposant que l'énergie libre d'hydratation du lithium est proche de  $125 k_B T$ , [76], de petites différences dans cette désolvation partielle peuvent suffire à expliquer les grandes variations d'énergie observées pour le lithium.

### 3.3.5 Lithium ou césium: lequel se lie le plus fortement ?

L'énergie de liaison d'un ion solvaté résulte de la compensation entre la désolvation partielle et l'énergie d'adsorption. La Figure 3.10 montre les PMF pour le lithium et le césium (sur la surface d'hydrophilicité moyenne). Il est établi que l'énergie libre de Gibbs de solvation est bien plus grande pour le lithium que pour le césium, l'écart venant de l'enthalpie [76]. A première vue, les ions lithium se lient plus fortement que les ions césium, en dépit de leur plus grande énergie de solvation. Le rayon du lithium est plus petit que celui du césium, ce qui a un effet fort sur l'énergie au contact. Quand nous utilisons une charge réduite sur les sites de surface ( $-1e$ ), l'interaction ion surface est réduite, mais l'impact est plus fort pour un ion petit. Pourtant, le lithium est le plus fortement lié. Ces résultats sont en accord avec des publications; par exemple, il est établi que les ions  $\text{Na}^+$  se lient plus fortement que les ions  $\text{Cs}^+$  [25]. La liaison peut être caractérisée quantitativement par une constante d'association, comme cela est détaillé dans 3.5.1.

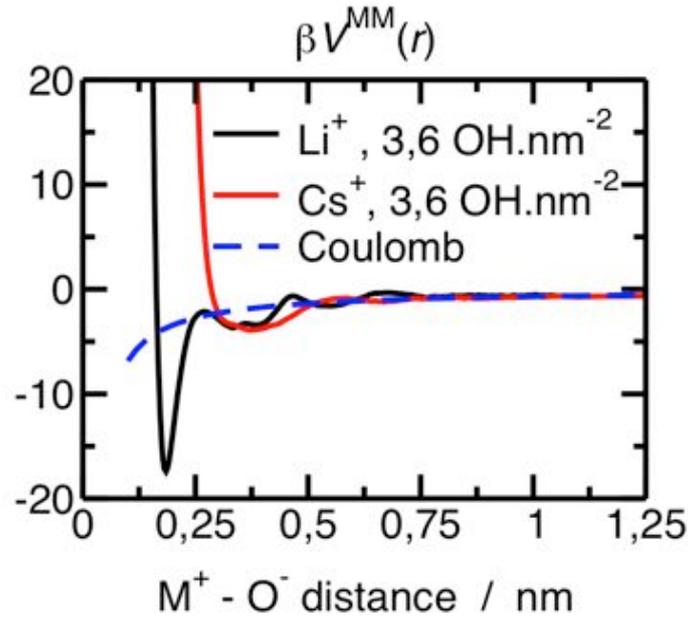


Figure 3.10 – La liaison du lithium est plus forte que celle du césium. (Courbes apparaissant aussi sur les Figures 3.5 et 3.7)

### 3.4 Profil de concentration auto-cohérent: validité de la loi de Boltzmann

Le PMF représente l'interaction d'un unique ion solvaté avec la surface. Dans le cas de fortes concentrations, les interactions entre les ions peuvent avoir un effet important sur les propriétés d'adsorption et la double couche électrique qui en résulte. Pour étudier cet effet, nous considérons le cas d'une concentration de  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$ , le fluide étant confiné dans un canal de 2 nm (Figure 3.11). Cela correspond à 5 cations dans le canal. L'interaction ion-ion est supposée purement électrostatique. Considérant le cas d'une simple DFT (Théorie de la fonctionnelle de la densité) et l'approximation LDA (Approximation de densité locale) pour les ions, [50], le profil de concentration ionique peut être calculé en résolvant de façon auto-cohérente le système suivant : l'équation de Poisson

$$\Delta\psi(z) = -\frac{1}{\epsilon_0\epsilon_r} \rho(z) \quad (3.1)$$

et la loi de Boltzmann

$$\rho(z) = \rho_0 \exp\left(-\frac{V^{MM}(z) + e\psi(z)}{k_B T}\right) \quad (3.2)$$

où  $V^{MM}$  est le PMF,  $\psi$  le potentiel électrique,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  la constante diélectrique et la constante diélectrique relative,  $k_B$  la constante de Boltzmann,  $T$  la température et  $\rho(z)$  la densité ionique. Ce jeu d'équation correspond à une approche de Poisson-Boltzmann à laquelle on aurait rajouté le potentiel de McMillan-Mayer  $V^{MM}$  pour tenir compte de l'aspect moléculaire du solvant. Ce potentiel et sa dérivée sont nuls au centre du canal. Dans un modèle plus réaliste, une équation de Poisson tridimensionnelle serait couplée à une distribution 3D, alors que les équations 3.1 et 3.2, sont unidimensionnelles. Nous devons donc rester prudents quant à nos conclusions. Cependant, con-

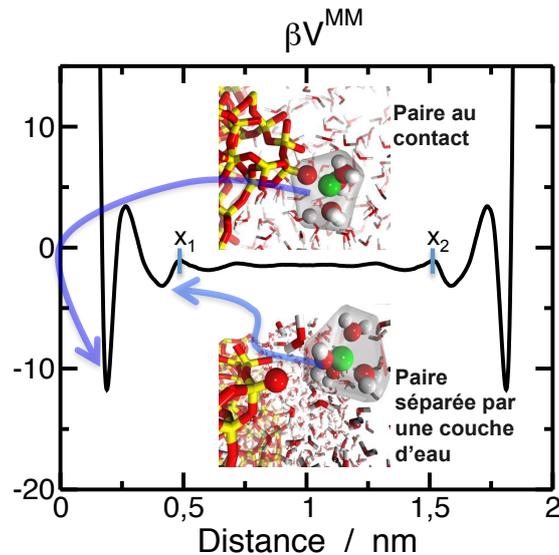


Figure 3.11 – Le PMF ion surface est symétrisé pour créer un modèle d'interaction ion-canal. Les murs de silice sont séparés de 2 nm. C'est précisément la distance entre les centres des oxygènes chargés.

sidérant la forte interaction entre les ions et les sites chargés, cette approximation boltzmanienne est probablement valable tant que le site n'est pas écranté.

La Figure 3.12 montre les profils de concentration des solutions ioniques comparés aux PMF, calculés avec un seul ion. Inclure l'interaction mutuelle des cations solvatés dans le canal tend à repousser les ions du centre. Cependant, compte tenu de la taille de notre système, cet effet apparaît très faible. Les distributions ioniques sont principalement dictées par l'interaction directe avec la surface et on peut négliger ici l'interaction électrostatique entre les ions. Quand le potentiel ion-surface est très attractif, comme pour le lithium et l'oxygène de charge  $-1,5e$ , les deux profils de densité sont indistinguables. Dans le cas du césium, la surface est répulsive et la densité augmente au voisinage de murs.

Pour conclure, si l'on considère la géométrie, les interactions dominant nettement. La formation de paire ion-surface apparaît être le mécanisme prédominant dans la formation de la couche de Stern. Cet effet est très spécifique de l'ion et dépend aussi des détails de l'interface.

## 3.5 Constantes d'association et temps moyen de premier passage

### 3.5.1 Constantes d'association

Nous considérons la réaction d'association dans le cas du lithium :



$-q$  étant la charge de l'oxygène (Tableau 3.1). Une constante d'association peut être définie pour cette réaction. Nous utilisons une constante d'association de type Bjerrum pour caractériser le degré

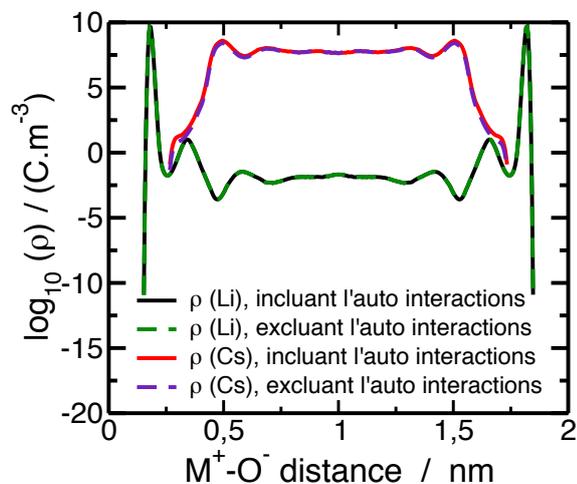


Figure 3.12 – Les profils de densité à  $0,5 \text{ mol L}^{-1}$  dans un canal de  $2 \text{ nm}$  sont portés en fonction de la position. Les densités peuvent être estimées avec et sans interaction. Les tracés réfèrent à 57 silanols en surface et la charge  $-1,5 e$ .

d'association ion-surface. Un calcul rigoureux de thermodynamique statistique [82] montre que la constante s'écrit ainsi:

$$K_D(d) = \int_0^d dr 2\pi r^2 e^{-\beta V^{MM}(r)} \quad (3.4)$$

La constante d'association dépend de  $d$ , la limite que l'on choisit pour distinguer les paires associées des paires dissociées. Nous prenons la position du second maximum des PMF soit  $0,5$  et  $0,6 \text{ nm}$  pour le lithium et le césium (Voir  $x_1$  et  $x_2$  sur la Figure 3.11). Ces positions correspondent au premier maximum après le SSIP. Nous utilisons  $2\pi$  au lieu de  $4\pi$  dans les formules de constantes d'association (équation (4.3)) car seule la moitié de l'espace est disponible au solvant. Quand les interactions ion-ion sont estimées, les potentiels sont de symétrie sphérique. Ce n'est pas le cas avec une surface. Nos résultats exposés plus haut montrent que la sensibilité du PMF à l'angle ion-surface est relativement faible, si bien que les constantes d'association peuvent être déterminées avec seulement le PMF normal à la surface.

Le Tableau 3.2 montre les constantes d'association calculées. Pour les plus petites charges sur l'oxygène déprotoné, la constante d'adsorption est une limite basse de la valeur réelle. Si l'on compare les résultats pour différentes charges effectives, on peut conclure que la constante d'association est très sensible à la charge. Les constantes d'association du Tableau 3.2 confirment l'intuition donnée par les PMF : le lithium s'adsorbe plus fortement que le césium et l'hydrophilicité augmente l'adsorption du lithium et réduit celle du césium.

### 3.5.1.1 Temps moyen de premier passage

Quand un champ extérieur est appliqué au système, le mouvement des ions est le résultat du transport sous l'effet du champ extérieur, et de la diffusion, causé par l'agitation thermique. La constante d'association exposée plus haut est un paramètre statique, insuffisant pour prédire les temps de résidence. Il s'agit d'un temps moyen au sens statistique, et nous le nommons temps de résidence (Mean First Passage Time, MFPT). C'est une quantité dynamique définie comme le temps moyen qu'une particule soumise à un champ extérieur met pour quitter une région déterminée [104, 119]. Nous calculons le MFPT pour un ion qui s'absorbe dans un canal de 2 nm. Près de l'interface, la surface exerce une force sur l'ion, qui est le gradient du PMF symétrisé tel qu'il apparaît sur la Figure 3.11. Nous considérons un cation de coefficient de diffusion  $D$  soumis à un potentiel extérieur  $U$ . [12]. Si nous considérons un ion, placé initialement à la position  $x$ , le temps moyen nécessaire pour aller au-delà des limites d'absorption  $x_1$  ou  $x_2$ , c'est-à-dire pour s'adsorber sur les surfaces,  $\tau_{ads}$  vérifie [104, 119]:

$$\tau_{ads}(x) = \int_x^{x_2} dq e^{\frac{U(q)}{k_B T}} \left[ \left( \frac{1}{D} \int_{x_1}^q u e^{-\frac{U(s)}{k_B T}} ds \right) - \left( \frac{1}{I} \int_{x_1}^{x_2} dr e^{\frac{U(r)}{k_B T}} \left( \frac{1}{D} \int_{x_1}^r e^{-\frac{U(s)}{k_B T}} ds \right) \right) \right] \quad (3.5)$$

avec

$$I = \int_{x_1}^{x_2} dq e^{\frac{U(q)}{k_B T}} \quad (3.6)$$

Le temps moyen de résidence d'un ion à l'intérieur des limites, c'est-à-dire le temps qu'il prend pour atteindre les limites est le temps moyen de premier passage (MFPT). Dans la suite, nous présentons des ailleurs de MFPT pour  $x = 1$  nm, avec  $x_1$  et  $x_2$  tels que montrés sur la Figure 3.11. Nous considérons aussi le cas d'une limite réfléchissante, l'autre étant absorbante : le mur de silice est réfléchissant et  $x_1$  est absorbant. Cela conduit au MFPT de désorption  $\tau_{des}$  donné par [104, 119]

$$\tau_{des}(x) = \frac{1}{D} \int_x^{x_1} dq e^{\frac{U(q)}{k_B T}} \int_{wall}^q ds e^{-\frac{U(s)}{k_B T}} \quad (3.7)$$

Nous présentons dans la suite les valeurs de MFPT pour  $x$  égal à la distance CIP, et pour  $x_1$  tel que présenté sur la Figure 3.11. Deux séries de résultats sont présentés: l'un considère un ion au centre du canal, les limites absorbantes étant le deuxième maximum, comme précisé pour les constantes d'association. Le MFPT est dans ce cas la moyenne nécessaire à un ion libre pour qu'il s'absorbe sur la surface. Nous présentons aussi le cas d'un ion lié, c'est-à-dire placé au minimum du PMF. Dans ce cas, une limite est réfléchissante et l'autre absorbante. Le MFPT est la moyenne du temps nécessaire à un ion lié pour qu'il désorbe de la surface. Toutes les valeurs de MFPT sont portées au Tableau 3.2.

Pour accumuler un échantillon représentatif de l'espace des phases, une dynamique moléculaire devrait durer 10 fois plus que le phénomène le plus lent modélisé, ce qui est la désorption dans notre cas. Si nous considérons qu'une simulation possible dure au maximum 100 ns, nous concluons qu'un état d'équilibre pour l'adsorption du lithium n'est plus faisable si  $\tau_{des}$  est supérieur à  $10^{-9}$  s. Quand on considère le temps nécessaire pour qu'un ion aille du centre du canal au-delà de  $x_1$  ou  $x_2$  (Figure 3.11), l'approximation d'un coefficient de diffusion constant, proche de sa valeur de volume, est correct. Par contre, si nous considérons le temps pour quitter la position de CIP, alors l'utilisation du

ion	charge	silanols	$\ln(K_D)$	$\tau_{\text{ads}}$	$\tau_{\text{des}}$
Li <sup>+</sup>	-1,0	1	3,0	$1,8 \cdot 10^{-10}$	$7,7 \cdot 10^{-7}$
		29	0,6	$1,4 \cdot 10^{-10}$	$4,1 \cdot 10^{-7}$
		57	4,7	$5,4 \cdot 10^{-10}$	$9,4 \cdot 10^{-5}$
Cs <sup>+</sup>	-1,0	1	0,11	$4,9 \cdot 10^{-11}$	$1,9 \cdot 10^{-11}$
		29	-0,74	$5,1 \cdot 10^{-11}$	$2,5 \cdot 10^{-11}$
		57	-0,21	$5,3 \cdot 10^{-11}$	$1,0 \cdot 10^{-11}$
Li <sup>+</sup>	-1,5	1	14	$1,2 \cdot 10^{-10}$	$1,9 \cdot 10^{-3}$
		29	11	$1,1 \cdot 10^{-10}$	$1,5 \cdot 10^{-5}$
		57	21	$2,5 \cdot 10^{-10}$	7,7
Cs <sup>+</sup>	-1,5	1	2,0	$3,9 \cdot 10^{-11}$	$1,7 \cdot 10^{-10}$
		29	1,2	$4,0 \cdot 10^{-11}$	$1,2 \cdot 10^{-10}$
		57	-0,45	$4,6 \cdot 10^{-11}$	$2,0 \cdot 10^{-11}$
Li <sup>+</sup>	-1,0	vol.	5,0	$1,3 \cdot 10^{-10}$	$2,1 \cdot 10^{-6}$
Cs <sup>+</sup>	-1,0	vol.	1,4	$4,1 \cdot 10^{-11}$	$3,5 \cdot 10^{-10}$

Tableau 3.2 – Constantes d'association ( $K_D$  en  $\text{L mol}^{-1}$ , avec le logarithme naturel,  $\ln$ ) et temps moyens de premier passage (MFPT, en s) pour le lithium et le césium, deux charges effectives pour les oxygènes déprotonés et trois nombres de silanols par surface de  $2,852^2 \text{ nm}^2$ . Les limites pour les MFPT sont illustrées sur la Figure 3.11.  $\tau_{\text{ads}}$  est le temps moyen pour qu'un ion au centre du canal à l'instant initial aille au-delà de  $x_1$  où  $x_2$ .  $\tau_{\text{des}}$  est le temps moyen pour qu'un ion placé sur le minimum à droite aille au-delà de  $x_1$ . Les valeurs calculées avec le PMF de volume sont notées "vol"

coefficient de diffusion de volume est une surestimation, car sa valeur locale est réduite au voisinage de l'interface. La dynamique moléculaire indique que les coefficients de diffusion de l'eau peuvent être réduits d'un facteur 2 au voisinage de la surface [104]. Cela signifie que les MFPT calculés sont des limites basses, et que les valeurs réelles pourraient être supérieures.

L'existence d'une énergie d'activation non seulement pour les ions qui désorbent mais aussi pour l'adsorption doit être soulignée. Les barrières d'activation, selon leur hauteur, indiquent que les simulations de DM peuvent produire des populations ioniques hors d'équilibre. Cela doit être précisé plus quantitativement. Nous considérons le cas de 57 OH et une charge sur  $O_c$  de -1,5. Dans ce cas, le temps moyen nécessaire à un ion au centre du canal pour qu'il se lie à la surface est 0,24 ns. Cela signifie que les simulations aux surfaces de silice peuvent être hors d'équilibre si le temps de simulation est inférieur à 2,4 ns. La situation est bien pire pour la désorption pour laquelle les temps caractéristiques peuvent être supérieurs à 1 s. Dans ce cas, l'équilibre désorption/adsorption ne peut jamais être atteint en DM, car les ions adsorbés ne peuvent pas quitter leur site pendant le temps de la simulation et l'équilibre thermodynamique ne peut donc être atteint. Dans ce cas, l'équilibre désorption/adsorption ne peut jamais être simulé avec la DM, puisque les ions adsorbés ne peuvent pas quitter leur site.

Les temps de résidence affectent surtout la couche de Stern : les ions ont une plus grande mobilité quand ils sont en SSIP ou plus loin de la surface. Une situation hors d'équilibre impacterait fortement les prédictions qui seraient déduites des profils de concentration.

## 3.6 Comparaison avec l'expérience

### 3.6.1 Comparaison des liaisons du lithium et du césium

Des études théoriques peuvent être mentionnées, qui indiquent que, le long de la série des alcalins, la liaison à un oxygène de silice chargé est plus forte pour les ions plus petits. C'est le cas de Dewan [25] qui compare le césium et le sodium, de Hartkamp *et al.* [48] qui compare sodium et césium, et de Kroutil *et al.* [62] qui compare césium et rubidium. Selon notre modèle, le lithium se lie plus fortement que le césium. Ces résultats sont-ils confirmés par les expériences? Chapel *et al.* [16] ont réalisé des expériences de mesure de force entre des feuilles de silice pyrogéniques. Quand une surface chargée négativement lie des cations, cela crée un dipôle de surface, fait de la charge de surface et de la couche diffuse. Quand deux surfaces similaires sont placées en face, leurs dipôles interagissent répulsivement. C'est la partie à longue distance du modèle DLVO [24, 111] (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek). Quand la charge de surface est réduite, par exemple avec un ion qui se lie plus fortement, les dipôles diminuent, avec le potentiel  $\zeta$ , ce qui réduit les forces à longue portée. En comparant la Figure 2 de Chapel *et al.* [16], la force à longue portée est plus petite pour le LiCl que pour le CsCl, ce qui peut être interprété comme une liaison plus forte du lithium. Cependant, cette conclusion n'est pas universelle.

Franks *et al.* [33] écrit que "Most investigations find the absorption sequence...(Cs<sup>+</sup>>K<sup>+</sup>>Na<sup>+</sup>>Li<sup>+</sup>).". Cette publication est citée récemment par Morag *et al.* [85] Morag analyse l'inversion avec le pH de l'effet Hofmeister sur la série des alcalins sur la silice. Il écrit que, à faible pH, l'adsorption préférentielle du césium n'est pas conduite par l'électrostatique, mais la faible hydratation de ce gros cation. A croisement apparaît autour de pH=6. Pour des pH supérieurs, plus de silanols sont déprotonés, ce qui favorise l'adsorption du Lithium. En effet, notre modèle concerne la limite des hauts pH, puisque nous considérons les silanols déprotonés. Sur ce sujet très débattu, notre modèle confirme les conclusions de Morag.

#### 3.6.1.1 La répulsion du césium est-elle confirmée par l'expérience ?

Si l'on considère les Figures 3.6 et 3.7, on voit que l'interaction du césium avec la surface peut être répulsive sur un large domaine. C'est particulièrement vrai pour le premier minimum à 0,3 nm. Une conséquence de cette répulsion est que les constantes portées au Tableau 3.2 pour le césium sont très faibles, alors qu'elles incluent l'association non seulement pour le CIP à 0,3 nm mais aussi pour le SSIP à 0,45 nm. Cette répulsion est typique d'un effet de surface, car elle n'apparaît pas pour les PMF de référence en volume, portés sur la même figure. Un point étrange est que l'augmentation de la charge a un effet fort sur le lithium mais bien plus faible sur le césium. Morag *et al.* [85] mentionne l'hypothèse courante que l'adsorption est invariablement conduite par l'électrostatique. Si c'était le cas pour le césium, l'oxygène chargé à -1,5 *e* serait plus attractif. Morag écrit que les liaisons hydrogène de l'eau sur le silanol suppriment l'adsorption du césium. En d'autres termes, la compétition de l'eau et du césium pour la liaison à l'oxygène de surface est en faveur de l'eau.

Nos résultats confirment ce point de vue. A bas pH, la surface de silice montre moins de silanol déprotonés, et l'adsorption peut se faire sur les sites neutres plutôt que sur les sites chargés qui, paradoxalement, tendent à repousser ces cations [85]. Comme nous modélisons un silanol déprotoné et donc chargé, notre modèle est dans la limite de haut pH, pour lesquels le césium tend à être repoussé par la surface.

### 3.7 Conclusion

Nous avons réalisé des simulations de dynamique moléculaire de silice amorphe chargée au contact de l'eau et de cations, pour plusieurs niveaux d'hydrophilicité. Le PMF de McMillan-Mayer montre une forte spécificité ionique, avec des tendances qualitativement différentes pour le lithium et le césium. Le lithium se lie plus fortement que le césium en raison de sa plus petite taille, et son adsorption est favorisée par l'hydrophilicité de la surface. Il se déshydrate en s'adsorbant pour finalement être solvaté par les oxygènes de surface, au contraire du césium qui reste hydraté. La liaison du lithium est ainsi forte, alors que le césium est repoussé par la surface puisqu'il ne veut pas se déshydrater. Ces résultats sont confirmés par des expériences récentes, dans la limite des bas pH. Nos résultats montrent que la couche diffuse est plus grande pour le césium que pour le lithium. Il faut noter cependant que seulement un seul site d'adsorption a été étudié. La quantité et la densité de sites de surface sont aussi importantes pour les propriétés d'adsorption. Il est probable qu'un seul PMF soit insuffisant pour caractériser l'interaction ion-surface : une distribution de PMF, qui pourrait représenter la polydispersité des sites serait souhaitable. Cependant, les PMF ion-surface ne sont pas très différents des PMF en volume, et le concept de paire de Bjerrum, CIP ou SSIP, peut être appliqué.

Notre analyse fournit une nouvelle image de la couche de Stern. D'une façon générale, la couche de Stern n'est pas une couche continue mais un ensemble de points attractifs qui produisent des CIP. Ces points ne sont pas équivalents du point de vue de l'adsorption. Dans ce contexte, la condensation est spécifique et des ions et de la surface, puisque les variations locales de la densité de protons ont un effet.

Le plus grand intérêt des PMF ion-surface de McMillan-Mayer est dans le fait qu'il peut être utilisé dans des modèles macroscopiques, généralisant le modèle original de Gouy-Chapman, qui est basé sur l'équation de Poisson-Boltzmann. En fait, il faut être prudent avec les modèles mésoscopiques. La plupart de ces modèles utilisent des calculs 1D, comme par exemple la DFT proposée dans ce chapitre. Cependant, la couche de Stern apparaît comme un ensemble de charges localisées distribuées de façon homogène près des sites de la surface de silice. Le potentiel de force moyenne global est la somme de toutes ces contributions. Pour produire un modèle macroscopique et continu, il serait nécessaire d'inclure les 3 dimensions; car la CIP nécessite une modélisation anisotrope. Tous les modèles 1D d'interfaces chargées, même basés sur des résultats moléculaires, ne sont que des modèles *effectifs* et ne peuvent rendre proprement compte de la couche de Stern.

Les temps de résidence calculés dans ce chapitre illustrent que la relaxation d'un système com-

prenant des ions près des surfaces chargées peuvent être longs en comparaison de la durée de simulation de dynamique moléculaire. C'est très probablement le cas des ions multivalents. Le mécanisme d'adsorption est globalement similaire au mécanisme de liaison ionique dans le volume de l'eau. Il y a une tendance générale à l'augmentation de la barrière d'énergie dans le cas de l'adsorption de surface. Une conséquence importante de ce travail est le fait que tous les modèles moléculaires qui contiennent des ions fortement liés aux surface chargées, doivent être considérés avec prudence. L'énergie d'activation peut être assez haute, et cela peut prendre beaucoup de temps, jusqu'à plusieurs secondes pour des ions même monovalents, pour équilibrer le système. En raison de la durée limitée des simulations, il est probable que la dynamique moléculaire produise des profils de densité hors d'équilibre, qui affecteraient l'analyse électrodynamique.

### 3.8 Résumé

**Nous avons étudié la couche de Stern d'une interface eau silice chargée en calculant le potentiel de force moyenne à partir de la simulation par dynamique moléculaire. Les PMF de McMillan-Mayer entre un oxygène chargé et un ion lithium ou césium ont été calculés. Les paires d'ions au contact (CIP) sont très importantes pour l'adsorption des ions, particulièrement pour le lithium. Une énergie d'activation apparaît, et peut créer un temps de relaxation très long. Dans le cas du lithium, les échelles de temps nécessaires pour lier ou libérer un ion vers ou à partir de la surface sont très longues, jusqu'à l'ordre de la seconde pour certaines surfaces. Cela implique que la dynamique moléculaire ne peut pas être à l'équilibre dans certains cas. Ce travail donne une nouvelle image de la couche de Stern. Ce n'est pas une couche continue, mais un ensemble de paires de Bjerrum. En fait, le traitement quantitatif au niveau macroscopique de tels systèmes, qui contiennent des charges de surface ponctuelles, requiert un modèle tridimensionnel, alors que les modèles théoriques les plus courants sont mono ou bidimensionnels.**



---

# Chapitre 4

## Inversion de la sélectivité

---

Dans ce chapitre, nous donnons une idée théorique de l'inversion de la sélectivité par adsorption (alcalins) avec le pH. Nous commençons par une analyse des données expérimentales publiées. Cette analyse est centrée sur la publication de Morag *et al.* [85]. Nous donnons des détails sur nos méthodes et proposons une analyse de nos résultats.

### 4.1 Études expérimentales

Morag *et al.* trouvent une inversion de la série des alcalins sur la silice à pH 7 [85]. Ils donnent une interprétation que nous résumons dans les quelques lignes suivantes. Nos commentaires peuvent être retracés avec la Figure 2 de la référence mentionnée. L'expérience est une mesure par le microscope à force atomique (AFM) des forces qui agissent entre les surfaces de silice. L'échantillon est dans une solution de chlorure d'alcalins. Les valeurs de pH vont de 4 à 10. Les charges de surface sont négatives tout au long de cette plage de pH, car le point de charge zéro (PZC) se situe entre 2 et 3. La charge et le potentiel de la surface sont corrélés à la force dans le cadre de la théorie DLVO [111].

L'adsorption cationique tend à réduire la charge résultant de la protonation: lorsque l'adsorption est plus forte, la charge est plus petite et la force est réduite. Les charges de surface augmentent avec l'augmentation du pH, quel que soit le cation et le plan externe de Helmholtz (OHP), les potentiels augmentent en magnitude, *c'est-à-dire* deviennent plus négatifs. L'OHP est l'apparition de la couche diffuse. La charge apparente loin de la surface, qui apparaît dans le modèle DLVO, est la charge intégrée jusqu'à l'OHP et ne représente pas la charge totale des silanols déprotonés, mais elle est réduite par la quantité de cations adsorbés.

Ce phénomène est décrit avec le modèle de la couche de Stern. À un pH élevé, la charge de surface est élevée, et l'adsorption du lithium est plus forte que l'adsorption du césium, car le lithium est plus efficace dans la réduction du potentiel à l'OHP. Pour un faible pH, la déprotonation est réduite et la charge est plus petite, mais la charge de la surface reste négative. C'est parce que le PZC est inférieur à 4. L'adsorption du césium est alors la plus forte. Il y a une inversion de la sélectivité. La densité de surface des groupements hydroxyles diminue tend vers zéro à un pH élevé. A un tel pH élevé, le silanol est déprotoné. La surface disponible pour l'adsorption préférentielle du césium diminue et l'inverse pour le lithium. Nous montrons dans la suite comment cette tendance peut expliquer l'inversion de la sélectivité. Morag *et al.* donnent un aperçu des interprétations existantes sur l'inversion de la sélectivité [85].

## 4.2 Méthode

### 4.2.1 Dynamique moléculaire

Les méthodes sont détaillées dans le chapitre précédent (chapitre 3) [52]. Nous effectuons des calculs de PMF avec la dynamique moléculaire (DM) combinée à la technique d'échantillonnage de parapluie (US). Les profils PMF résultent de l'interaction entre un cation solvaté et un silanol déprotoné chargé ou un siloxane neutre (Figure 4.1). La charge sur l'oxyde de silanol déprotoné est de  $-1,5$  ou  $-1,0e$ , mais la charge locale nette, *c'est-à-dire* en comptant les atomes environnants, est de  $-1,0$  ou  $-0,5e$ . Pour l'oxygène du siloxane, sa charge est de  $-1,0 e$ , mais la charge locale nette est nulle.

La boîte de simulation fait  $2,852$  nm pour  $x$  et  $y$  et  $5$  nm pour  $z$  (Figure 4.2) et la largeur du canal est

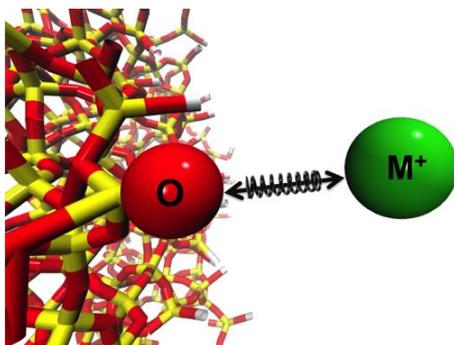


Figure 4.1 – US entre un oxygène de surface et un cation

proche de  $4$  nm.

Nous utilisons six surfaces pour la silice. Trois d'entre elles portent une seule charge nette sur un silanol déprotoné et sont des versions modifiées de surfaces précédemment publiées [103]. Trois d'entre elles sont neutres, *c'est-à-dire* ne comprennent pas de silanol déprotoné. L'hydrophilie est contrôlée avec la densité de silanols.

Les molécules d'eau sont modélisées via le modèle rigide à trois points SPC/E [5]. La température du fluide est contrôlée à l'aide d'un thermostat Berendsen [6] avec une température cible de

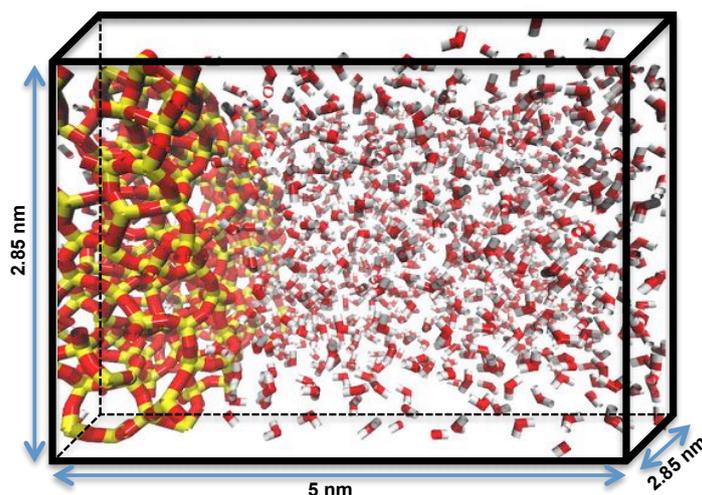


Figure 4.2 – Boîte de simulation

300 K et un temps de couplage de 0,5 ps. La pression n'est pas contrôlée explicitement, mais avec un réglage précis du nombre de molécules d'eau de sorte que la densité d'eau au centre de la boîte soit très proche de la densité apparente de l'eau SPC/E.

La silice reste figée au cours des simulations. Les surfaces chargées présentent 0,1 OH par  $\text{nm}^2$ , 3,6 OH par  $\text{nm}^2$ , ou 7,2 OH par  $\text{nm}^2$  pour varier l'hydrophilie. Les surfaces neutres présentent 0,2 OH par  $\text{nm}^2$ , 3,8 OH par  $\text{nm}^2$ , ou 7,3 OH par  $\text{nm}^2$ , elles diffèrent des précédentes par un proton supplémentaire sur l'oxygène chargé.

Toutes les simulations de dynamique moléculaire sont effectuées avec DLPOLY [107] à l'aide de l'algorithme de Verlet avec un temps de simulation de 1 fs. Les simulations sont équilibrées pour 1 ns suivies d'une production de 2 ns. L'analyse a été traitée en utilisant WHAM (Méthode d'analyse d'histogramme pondérée) Version 2.0.9 [42], Mathematica 8<sup>®</sup> [112] et VMD [55].

#### 4.2.2 Potentiel de force moyenne avec l'Umbrella Sampling

Les PMF sont effectués au-dessus du silanol déprotoné pour les surfaces chargées, ou au-dessus d'un oxygène siloxane pour les surfaces neutres. En raison des statistiques de Boltzmann, les cations proches de la surface ont tendance à éviter les atomes de silice, car ils sont chargés positivement. C'est pourquoi les profils PMF sont effectués sur des oxygènes. Ces oxygènes sont choisis le plus loin possible des silanols. Dans le cas de 0,2 OH par  $\text{nm}^2$ , cela signifie qu'une surface entièrement déprotonée ne ferait aucune différence. D'autre part, 7,3 OH par  $\text{nm}^2$  font qu'il est impossible pour la sphère d'hydratation du cation de ne pas venir en contact avec les silanols lorsque le cation est proche de la surface. Les 3,6 et 3,8 OH par  $\text{nm}^2$ , sont une densité typique pour la silice [118]. Les PMF sur la surface chargée sont effectués avec deux charges différentes sur le silanol déprotoné, comme dans une publication précédente, [103] à savoir  $-1,0e$  et  $-1,5e$ .

Il convient de préciser que la charge locale a été estimée à moins de  $-1,0e$  dans de nombreuses publications:  $-0,8$  par Lorenz *et al.* [67] basé sur une distribution de charge locale de  $-1e$ ,  $-0,5e$  par

Cruz-Chu *et al.* [17] basé sur une analyse des angles de mouillage,  $0,659e$  par Hassanali *et al.* [49] basé sur l'analyse de la mécanique quantique. Pour cette raison, notre charge de  $-1,0e$  devrait être considérée comme la plus réaliste.

Le type d'analyse que nous effectuons est classiquement consacré à l'interaction ion-ion, c'est-à-dire interaction entre les ions solvatés [87]. Notre méthode est une extension à l'interaction solvatée ion-surface [52]. Il convient de mentionner qu'une extension parallèle de l'interprétation des interactions ion-ion de Gurney [43] a été proposée par Gierst [40]. Selon Gurney, les ions solvatés qui sont des formateurs de structures, tels que  $F^- - Li^+$ , ont tendance à ressentir une attraction supérieure aux paires d'atomes différents, tels que  $Cs^+ - F^-$ . Gierst fait une extension de ce concept à l'interaction ion-surface solvatée. Nous avons mentionné dans le chapitre précédent [52] que l'oxygène de surface chargé, que nous appelons  $O_C^-$ , est similaire à un ion solvaté  $F^-$ , car il a presque les mêmes paramètres de Lennard-Jones que  $O_C^-$ . Conformément aux idées de Gurney et Gierst *et al.*, nous avons constaté que l'interaction ion-surface solvatée est plus forte pour les paires d'ions structurants, tels que  $Li^+ - O_C^-$ , que pour les couples différents, comme  $Cs^+ - O_C^-$ . Dans ce chapitre, nous considérons le cas, où la surface de silice a moins de charges ponctuelles.

### 4.2.3 Constantes d'association

Comme indiqué dans une publication précédente [52], nous considérons la réaction d'association qui se lie dans le cas du lithium avec un oxygène de charge  $-1e$ :



Une réaction similaire peut être écrite pour l'association avec un oxygène siloxane.



Les constantes d'association peuvent être définies pour cette réaction. Comme précédemment, nous utilisons la relation généralisant celle de Bjerrum [82] pour caractériser le degré d'association de surface ionique:

$$K_D(d) = \int_0^d dr 2\pi r^2 e^{-\beta V^{MM}(r)} \quad (4.3)$$

### 4.2.4 Modèle de site associé (site binding model)

Nous donnons une estimation du potentiel  $\zeta$  en fonction du pH. Le principe de cette estimation est le suivant:

Le potentiel  $\zeta$  est le potentiel électrique à une distance de la surface où le plan de cisaillement apparaît dans les phénomènes électrocinétiques [56]. Le plan de cisaillement a été introduit comme une condition aux limites pratiques, mais son existence, ainsi que l'existence d'une couche de solvant immobile, est controversée [115]. Le potentiel OHP est le potentiel électrique à la distance de surface où commence la couche diffuse. En d'autres termes, c'est la limite entre la couche de Stern et la

couche diffuse. Nous donnons ici une estimation du potentiel de l'OHP, qui sera considérée proche du potentiel  $\zeta$ , par une méthode de sites d'association (Site Binding Model SBM).

Deux valeurs physiques sont couplées: l'une est la charge de surface  $\sigma$  tenant compte des ions de la couche de Stern et l'autre est le potentiel OHP  $\psi_S$ . Deux équations sont nécessaires pour résoudre le système. La première peut être obtenue par l'équation de Poisson-Boltzmann résolue pour les ions libres. Dans le cas d'un électrolyte symétrique, on obtient ainsi la relation de Grahame:

$$\sigma = \sqrt{8C_0\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \sinh\left(\frac{\nu e \psi_S}{2k_B T}\right) \quad (4.4)$$

Où  $C_0$  est la concentration de l'électrolyte loin de l'interface.  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont la permittivité du vide et la permittivité relative de l'eau,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  est la température,  $\nu$  la valence de l'électrolyte,  $e$  est la charge élémentaire et  $\psi_S$  le potentiel électrique OHP. La charge de surface  $\sigma$  n'est pas seulement la charge due à la déprotonation, car cette charge est réduite par adsorption dans la couche de Stern.

Les constantes d'association que nous obtenons des profils PMF nous fournissent une deuxième équation. Nous devons tenir compte de toutes les réactions d'adsorption qui se déroulent à la surface: celles avec le proton d'eau  $H^+$  et celles avec le cation solvaté  $C^+$ , qui peuvent tous deux s'adsorber sur un silanol déprotoné chargé  $-O^-$  ou sur un oxygène siloxane neutre  $-O$ :



Les constantes d'association des cations sont calculées par les simulations et sont estimées comme indiqué précédemment. La constante d'association de  $H^+$  sur silanol déprotoné [85] est prise égale à  $10^{-7} \text{ mol.L}^{-1}$ . La réaction d'équilibre concernant l'addition d'un proton sur un siloxane peut en fait être rejetée, car  $pK_A^2$  est inférieur à -1 [85]. Lorsque les lois d'action de masse sont écrites, les concentrations à l'OHP doivent être incluses, et non pas les concentrations loin de l'interface. Si l'on considère un cation "+", de valence  $\nu$ , sa concentration à l'OHP,  $C_+^S$ , est liée à sa concentration en volume (bulk),  $C_+^0$ , par les statistiques de Boltzmann:

$$C_+^S = C_+^0 \exp\left(-\frac{\nu e \psi_S}{k_B T}\right) \quad (4.9)$$

Nous considérons le nombre de silanol par surface,  $n_1^0$ . Ils peuvent être déprotonés,  $n_{O^-}$ , protonés,  $n_1^H$ , non liés à un cation,  $n_1^C$ . Nous écrivons  $n_{O^-} = n_1^0 - n_1^H - n_1^C$ . C'est la charge négative de la surface. Avec des notations similaires, le nombre de siloxanes qui ne sont pas liés à un cation ou à

un proton est  $n_X = n_2^0 - n_2^H - n_2^C$ . Les équilibres sont les suivants:

$$K_A^1 = \frac{n_1^H}{(n_1^0 - n_1^H - n_1^C)C_{H+}^S} \quad (4.10)$$

$$K_C^1 = \frac{n_1^C}{(n_1^0 - n_1^H - n_1^C)C_+^S} \quad (4.11)$$

$$K_A^2 = \frac{n_2^H}{(n_2^0 - n_2^H - n_2^C)C_{H+}^S} \quad (4.12)$$

$$K_C^2 = \frac{n_2^C}{(n_2^0 - n_2^H - n_2^C)C_+^S} \quad (4.13)$$

Ce système peut être inversé en exprimant les densités de sites. En remarquant que  $K_A^1 C_{H+}^S (n_1^0 - n_1^H - n_1^C) = n_1^H$  et  $K_C^1 C_+^S (n_1^0 - n_1^H - n_1^C) = n_1^C$  et qu'il y a des équations similaires pour l'adsorption sur le siloxane, nous trouvons finalement:

$$n_1^C + n_1^H = \frac{K_1 n_1^0}{1 + K_1} \quad (4.14)$$

$$K_1 = K_A^1 C_{H+}^S + K_C^1 C_+^S \quad (4.15)$$

$$n_2^C + n_2^H = \frac{K_2 n_2^0}{1 + K_2} \quad (4.16)$$

$$K_2 = K_A^2 C_{H+}^S + K_C^2 C_+^S \quad (4.17)$$

Nous voyons que chaque site  $i$  (silanolate ou siloxane) subit une équation de Langmuir globale. La constante d'association  $K_i$  effective dépend des concentrations de surface. Puisque les protons et les cations suivent les mêmes statistiques de Boltzmann, nous écrivons:

$$C_{H+}^S = C_{H+}^0 \exp\left(-\frac{e\psi}{k_B T}\right) \quad (4.18)$$

$$C_+^S = C_+^0 \exp\left(-\frac{e\psi}{k_B T}\right) \quad (4.19)$$

Cela permet de définir  $\bar{K}_i$  avec le potentiel électrique  $\psi_S$  à la position de l'OHP:

$$K_1 = \bar{K}_1 \exp\left(-\frac{e\psi_S}{k_B T}\right) = (K_A^1 C_{H+}^0 + K_C^1 C_+^0) \exp\left(-\frac{e\psi_S}{k_B T}\right) \quad (4.20)$$

$$K_2 = \bar{K}_2 \exp\left(-\frac{e\psi_S}{k_B T}\right) = (K_A^2 C_{H+}^0 + K_C^2 C_+^0) \exp\left(-\frac{e\psi_S}{k_B T}\right) \quad (4.21)$$

La charge de surface est ainsi la somme des charges positives et négatives:

$$\sigma = e \times (-n_1^0 - n_1^H - n_1^C) + (n_2^H + n_2^C) \quad (4.22)$$

$$= \frac{e K_2 n_2^0}{1 + K_2} - \frac{e n_1^0}{1 + K_1} \quad (4.23)$$

En insérant les équations 4.20 et 4.21 dans 4.23, nous obtenons finalement pour la charge de surface:

$$\sigma = \frac{e \bar{K}_2 n_2^0 \exp\left(-\frac{e\psi_S}{k_B T}\right)}{1 + \bar{K}_2 \exp\left(-\frac{e\psi_S}{k_B T}\right)} - \frac{e n_1^0}{1 + \bar{K}_1 \exp\left(-\frac{e\psi_S}{k_B T}\right)} \quad (4.24)$$

Les équations 4.4 et 4.24 résolues numériquement donnent ainsi  $\sigma$  et  $\psi_S$ , cette dernière valeur étant comme indiqué plus haut une estimation du potentiel  $\zeta$ . En pratique on doit résoudre une équation

implicite en  $\psi_S$  dont la valeur insérée dans l'équation (4.4) permet le calcul de la charge de surface. La résolution de ces équations nécessite une série de valeurs numériques.

Le nombre total de silanols  $n_1^0$  est pris égal à  $4 \text{ nm}^{-2}$ , qui est une valeur typique [118]. Le nombre de siloxane est choisi pour être égal à  $8 \text{ nm}^{-2}$ . En effet, la densité d'oxygène de la silice est  $44,1 \text{ nm}^{-3}$ , qui aboutit à  $12,47 \text{ nm}^{-2}$ , à partir duquel il faut soustraire le nombre de silanols. En raison de la structure tétraédrique de la silice, des atomes d'oxygène sont disponibles à la surface. Cela peut être vérifié visuellement.

Par souci de simplicité, les constantes d'association et les concentrations sont écrites dans le système international (particules. $\text{m}^{-3}$ ), ce qui implique une conversion de L à  $\text{m}^{-3}$ . Compte tenu de la définition du pH, nous écrivons:

$$C_{H^+}^0 = 10^{3-pH} \cdot N_A \quad (4.25)$$

où  $N_A$  est le nombre d'Avogadro.

## 4.3 Résultats et discussion

### 4.3.1 Aperçu des résultats

Les résultats pour les quatre ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$ ,  $\text{K}^+$  et  $\text{Cs}^+$ ) avec les différentes charges de surfaces sont représentés sur les Figures 4.3, 4.4 et 4.5. Chaque figure contient trois PMF (potentiel de force moyenne), correspondant à des surfaces de différentes hydrophilicité. L'augmentation de la densité de silanol augmente par la même occasion le caractère hydrophile de la surface.

Les Figures 4.3 et 4.4 comprennent le terme coulombien qui a été utilisé pour ajuster les PFM sur les longues distances. Le terme coulombien est limité à  $7k_B T$  aux courtes distances. Dans nos calculs on utilise la constante diélectrique du modèle SPC/E pour calculer le potentiel coulombien.

### 4.3.2 Silanolates avec $q = -1$ et $q = -1,5$

Sur les Figures 4.3 et 4.4 on peut voir que la liaison diminue dans le sens  $\text{Li}^+ \dots \text{Cs}^+$ . On retrouve ainsi une série d'adsorption de Hofmeister de type  $\text{Li} > \text{Na} > \text{K} > \text{Cs}$ . Plus l'ion est petit, plus il préfère être hydraté par la surface à la place de l'eau et donc plus il s'adsorbe à la surface sous forme de CIP.

Cette liaison peut être répulsive s'il n'y a pas de CIP qui sont formées. C'est le cas du césium. Cela est vrai pour les charges  $-1e$  et  $-1,5e$  car l'évolution de la liaison est très forte (attractive pour le  $\text{Li}^+$  et répulsive pour le  $\text{Cs}^+$ ). Trois minimum sont lisibles pour les ions ( $\text{Li}^+$ ,  $\text{Na}^+$  et  $\text{K}^+$ ) par contre pour l'ion  $\text{Cs}^+$  les minima sont peu lisibles et pour chaque ion les minima sont décalés de  $0,25 \text{ nm}$  (taille d'une molécule d'eau). Ces trois minima et la distance qui les séparent se retrouvent sur des structures  $\text{LiF-CsF}$  [32] sachant que la charge de l'oxygène de surface  $\text{O}_c^-$  est similaire à l'ion solvaté  $\text{F}^-$  (en référence aux paramètres LJ).

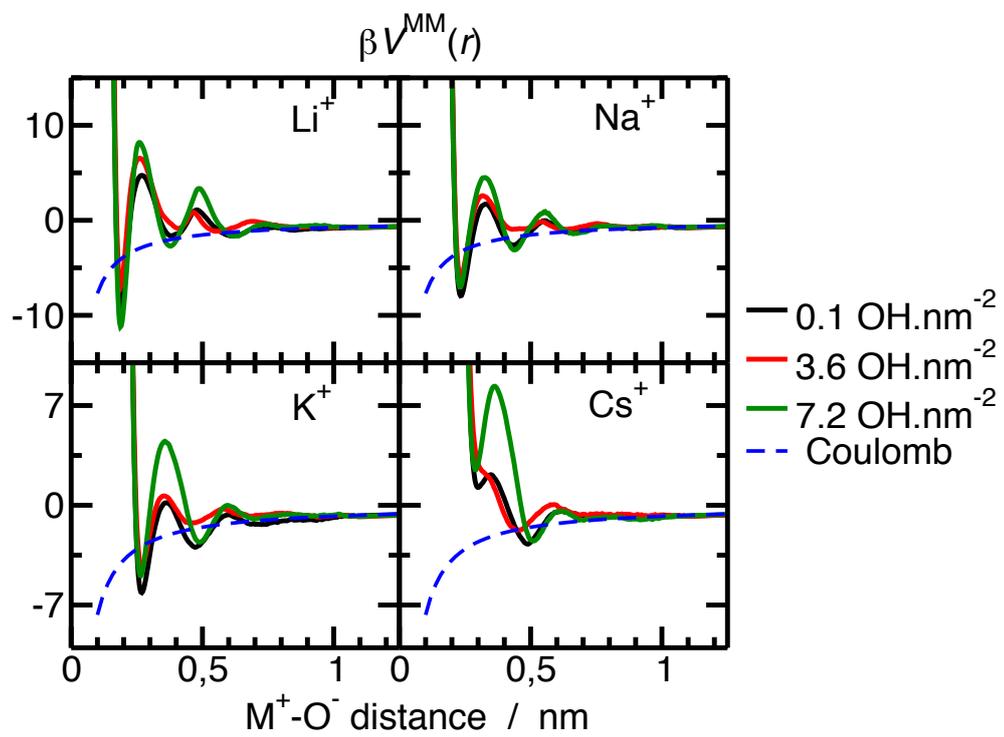


Figure 4.3 – Potentiel de McMillan Mayer entre l'oxygène des silanolates et le cation avec une charge locale nette sur la surface de  $-1e$

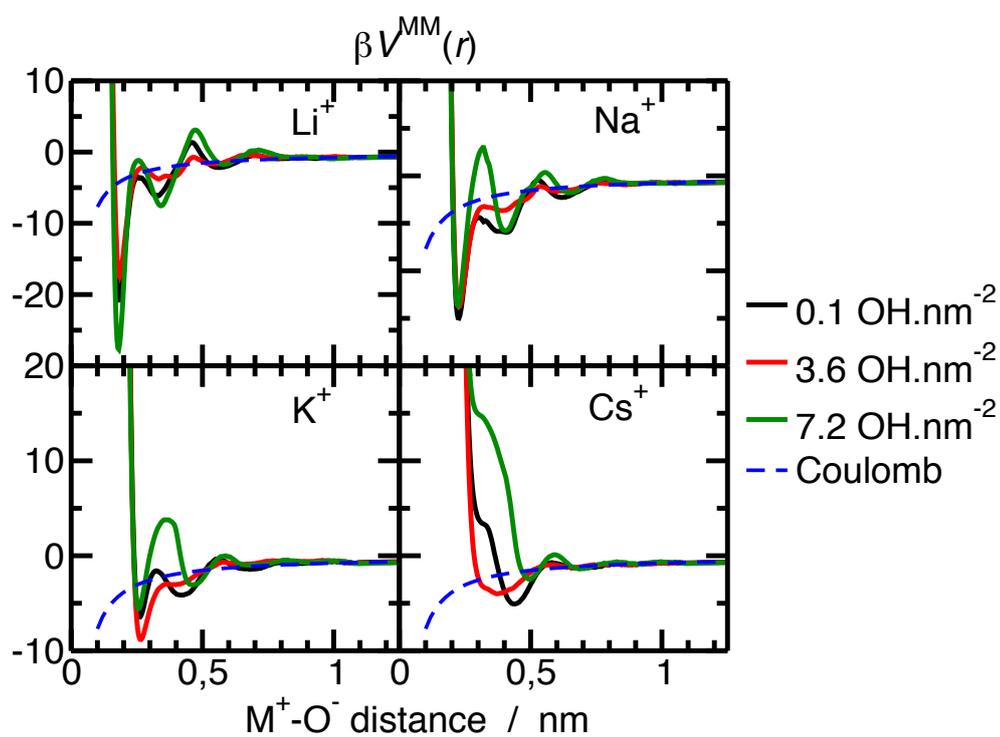


Figure 4.4 – Potentiel de McMillan Mayer entre l'oxygène des silanolates et le cation avec une charge locale nette sur la surface de  $-1,5e$

### 4.3.3 Surfaces neutres - siloxanes

Les surfaces neutres sont bien moins contrastées. Les minima sont beaucoup plus faibles, sauf pour la surface hydratée où l'on peut distinguer trois minima (Figure 4.5). La structuration du solvant apparaît ainsi liée aux charges. Sans charges, elle est beaucoup moins forte.

La surface très hydratée diffère des autres. Elle a un caractère répulsif dans tous les cas, car les ions restent hydratés sur cette surface. Aucune CIP n'est alors formée. La présence de nombreux silanols gêne donc la solvataion des ions par la surface et réduit ainsi l'adsorption.

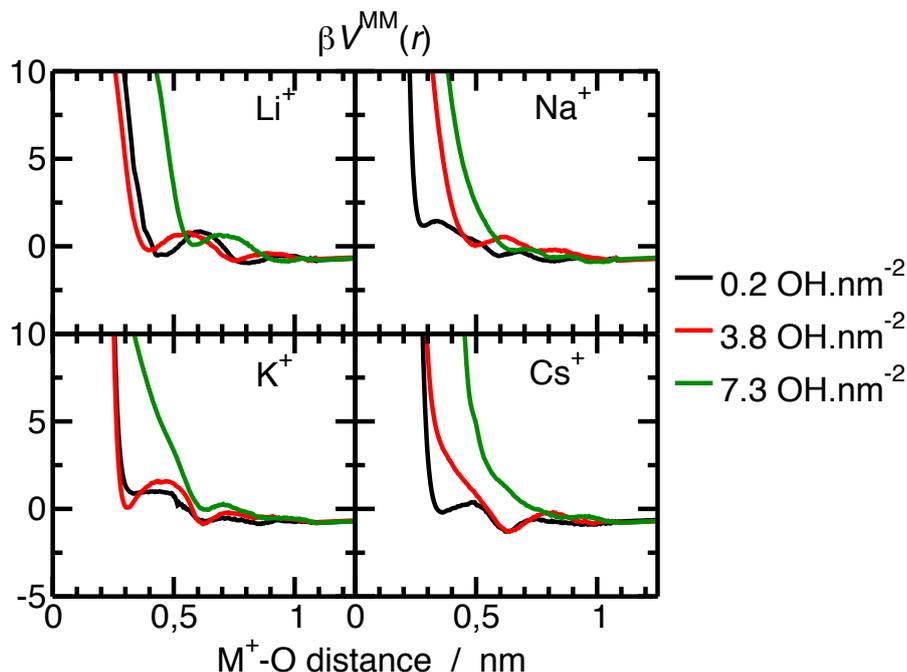


Figure 4.5 – Potentiel de McMillan Mayer entre l'oxygène d'un siloxane et un cation avec charge nette neutre sur la surface

### 4.3.4 Comparaison des $K_D$ : inversion de la sélectivité avec le pH

La Figure 4.6 représente les constantes d'adsorption en fonction du rayon de chaque ion ( $Li^+$ ,  $Na^+$ ,  $K^+$ ,  $Cs^+$ ).

Pour les sites chargés de silanolates, on observe systématiquement une décroissance de la constante d'adsorption avec la taille du cation. Elle est assez importante car elle vaut 5 pour la charge  $-1e$  et 20 pour la charge  $-1,5e$ . Seul le césium n'est en pratique jamais associé. C'est un phénomène complexe car il n'y a pas de comportement monotone suivant la densité de sites (hydrophilicité de la surface). Une augmentation faible de sites semble défavorable à l'association, probablement en raison d'effets stériques. En revanche tout change pour la densité la plus élevée qui augmente l'adsorption, peut être en raison d'un effet coopératif. La charge du site favorise l'adsorption et diminue les effets d'environnement, les valeurs dépendant moins de l'hydratation. L'ordre de grandeur des  $K_D$ ,

de quelques unités (en  $\text{L}\cdot\text{mol}^{-1}$ ) (voir le Tableau 4.1) reste celui d'ions monovalents dans les solutions libres. Cela signifie a priori que l'association est importante pour des concentrations au moins proches des concentrations molaires. Néanmoins il faut faire attention ici car il s'agit de concentrations locales qui peuvent être, en raison de l'attraction électrostatique bien plus grandes loin de l'interface. L'effet peut donc apparaître pour des concentrations plus faibles.

Pour la surface neutre (siloxane), on observe une très légère augmentation de la constante pour la plus grande hydrophilicité ou pour le césium. L'accroissement est néanmoins faible et vaut 3 pour la surface hydrophile et 2 pour les autres surfaces. Il s'agit ici d'unités d'augmentation en  $\ln K_D$ , donc des augmentations d'enthalpies libres d'adsorption en unité de  $kT$ . En  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  cela correspond environ à une augmentation respectivement de 8 et de 5  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . L'ordre de grandeur est aussi bien plus faible : au plus  $\ln K = -1,2$ . Il faudrait alors des concentrations plusieurs fois molaires pour que le phénomène ait lieu. Là encore c'est peu courant dans les solutions libres, mais plus probables près de l'interface où l'interaction électrostatique augmente fortement la concentration locale.

A pH acide on peut considérer que la surface représentée est la neutre et à pH moins acide on peut considérer que la surface représentée est la surface chargée.

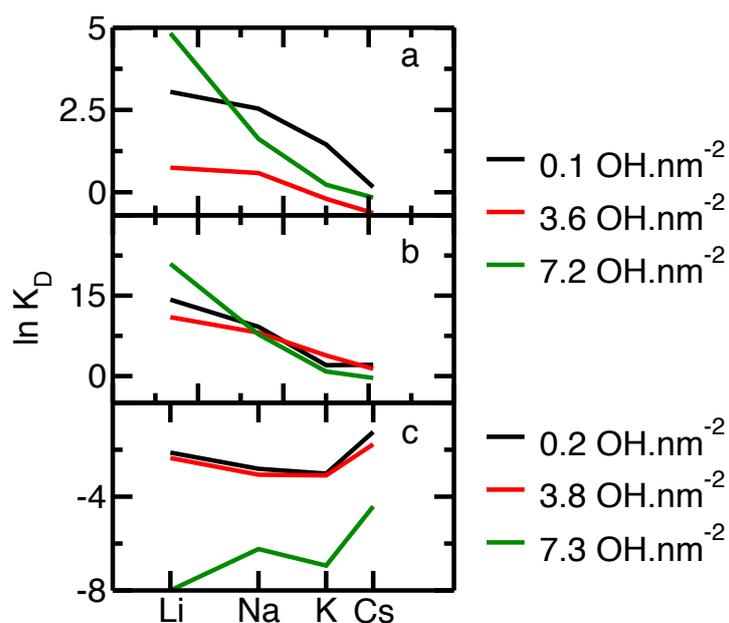


Figure 4.6 – Constantes d'association pour des charges nettes de  $-1e$  (a)  $-1,5e$  (b) et les siloxanes (c).

#### 4.3.5 Modèle mésoscopique

La Figure 4.7 représente les résultats du modèle mésoscopique calculés pour les constantes d'association obtenues par dynamique moléculaire. Nous avons considéré les constantes obtenues avec le modèle où la charge de l'oxygène est  $-1$ . Les valeurs de constante sont plus petites et donc plus réalistes que pour l'autre modèle. La courbe peut se comprendre en rajoutant les effets les uns à la suite des autres. Dans l'eau pure, même si le calcul est ici approximatif car on n'a pas pris en compte l'autoprotolyse

ion	$q_{site}$	Si-OH ( $\text{nm}^{-2}$ )	$\ln K_D$	$\tau_{des}$ (s)	$q_{site}$	Si-OH ( $\text{nm}^{-2}$ )	$\ln K_D$	$\tau_{des}$ (s)	$q_{site}$	Si-O-Si ( $\text{nm}^{-2}$ )	$\ln K_D$	$\tau_{des}$ (s)
Li <sup>+</sup>		0,1	3,0	$7,7 \cdot 10^{-7}$		0,1	14	$1,9 \cdot 10^{-3}$		0,2	-2,1	$9,8 \cdot 10^{-11}$
	-1	3,6	0,6	$4,1 \cdot 10^{-7}$	-1,5	3,6	11	$1,5 \cdot 10^{-5}$	0	3,8	-2,4	$6,7 \cdot 10^{-11}$
		7,2	4,7	$9,4 \cdot 10^{-5}$		7,2	21	7,7		7,3	-8,0	$7,1 \cdot 10^{-11}$
Na <sup>+</sup>		0,1	2,5	$8,6 \cdot 10^{-9}$		0,1	9,2	$1,5 \cdot 10^{-7}$		0,2	-2,8	$3,1 \cdot 10^{-11}$
	-1	3,6	0,6	$3,0 \cdot 10^{-9}$	-1,5	3,6	8,1	$7,8 \cdot 10^{-8}$	0	3,8	-3,1	$8,0 \cdot 10^{-11}$
		7,2	1,6	$4,3 \cdot 10^{-8}$		7,2	7,8	$3,6 \cdot 10^{-6}$		7,3	-6,2	$4,1 \cdot 10^{-11}$
K <sup>+</sup>		0,1	1,5	$4,9 \cdot 10^{-10}$		0,1	2,0	$1,2 \cdot 10^{-10}$		0,2	-3,0	$3,4 \cdot 10^{-11}$
	-1	3,6	-0,2	$1,7 \cdot 10^{-10}$	-1,5	3,7	3,8	$1,1 \cdot 10^{-9}$	0	3,8	-3,1	$1,2 \cdot 10^{-11}$
		7,2	0,2	$6,9 \cdot 10^{-9}$		7,2	0,8	$7,2 \cdot 10^{-9}$		7,3	-6,9	$5,6 \cdot 10^{-11}$
Cs <sup>+</sup>		0,1	0,1	$1,9 \cdot 10^{-11}$		0,1	2,1	$1,7 \cdot 10^{-10}$		0,2	-1,2	$1,3 \cdot 10^{-12}$
	-1	3,6	-0,7	$2,5 \cdot 10^{-11}$	-1,5	3,6	1,2	$1,2 \cdot 10^{-10}$	0	3,8	-1,8	$9,4 \cdot 10^{-13}$
		7,2	-0,2	$1,0 \cdot 10^{-11}$		7,2	-0,4	$2,0 \cdot 10^{-11}$		7,3	-4,4	$4,7 \cdot 10^{-11}$

Tableau 4.1 – Constantes d'association ( $K_D$  en  $\text{L mol}^{-1}$ , avec le logarithme naturel  $\ln$ ) et les temps moyen de passage (TMP, en s) pour le lithium, sodium, potassium et césium. Valeurs obtenues avec les potentiels ion-ion.

de l'eau, on comprend que le potentiel diminue avec le pH car les ions  $\text{H}^+$  s'adsorbent et se condensent près de la surface.

Si on rajoute un ion, le calcul devient en pratique exact, car dans les concentrations considérées l'autoprotolyse est négligeable. La courbe du lithium tracée en négligeant l'adsorption sur les siloxanes permet de comprendre le rôle des sites silanolates. Comme pour l'eau pure le potentiel diminue avec le pH car il y a de moins en moins d'adsorption de  $\text{H}^+$ . Mais on tend vers un palier à fort pH car la concentration de l'électrolyte est constante. La longueur de Debye l'est donc aussi et par la suite l'adsorption également, que ce soit pour les ions adsorbés en CIP ou dans la double couche. Le potentiel est toujours négatif car les ions positifs ne font que diminuer en s'adsorbant sur la quantité de sites négatifs.

Si on rajoute l'effet des siloxanes, on voit que pour les pH faibles le potentiel devient positif. En effet, dans ce cas, il y a beaucoup moins de sites silanolates négatifs. La plupart sont neutralisés. Les ions peuvent alors s'adsorber sur les siloxanes ce qui donne ces valeurs positives. Le potentiel atteint un plateau mais il redescend même à faible pH après être passé par un maximum. Cela peut traduire un effet coopératif.

Si la concentration en ion lithium diminue, le plateau à haut pH est plus bas, ce qui traduit une moins grande adsorption sur les silanolates. L'écrantage est en effet plus faible (car la longueur de Debye est plus longue) et il y a moins d'ions pour s'adsorber et donc le potentiel est plus grand en valeur absolue. En revanche, à bas pH le potentiel diminue. Ceci est dû au fait que dans ce cas, la charge positive est due à l'adsorption sur les siloxanes : comme il y a moins d'ions l'isotherme d'adsorption de Langmuir prédit un phénomène moins important et donc un effet plus faible.

Si on compare avec le césium, on constate une inversion de sélectivité autour de  $\text{pH} = 7$ . Ceci est qualitativement en accord avec les expériences. A grand pH les silanolates prédominent mais les sites siloxanes interviennent à plus bas pH. Comme on a une inversion de sélectivité dans les

constantes d'association, il y a ce croisement de courbes. A bas pH,  $\text{Cs}^+$  s'adsorbe plus que le lithium donc le potentiel est plus grand. A haut pH, il s'adsorbe moins, donc c'est le lithium qui s'adsorbe plus, il neutralise mieux la charge et a le potentiel le plus faible (en valeur absolue).

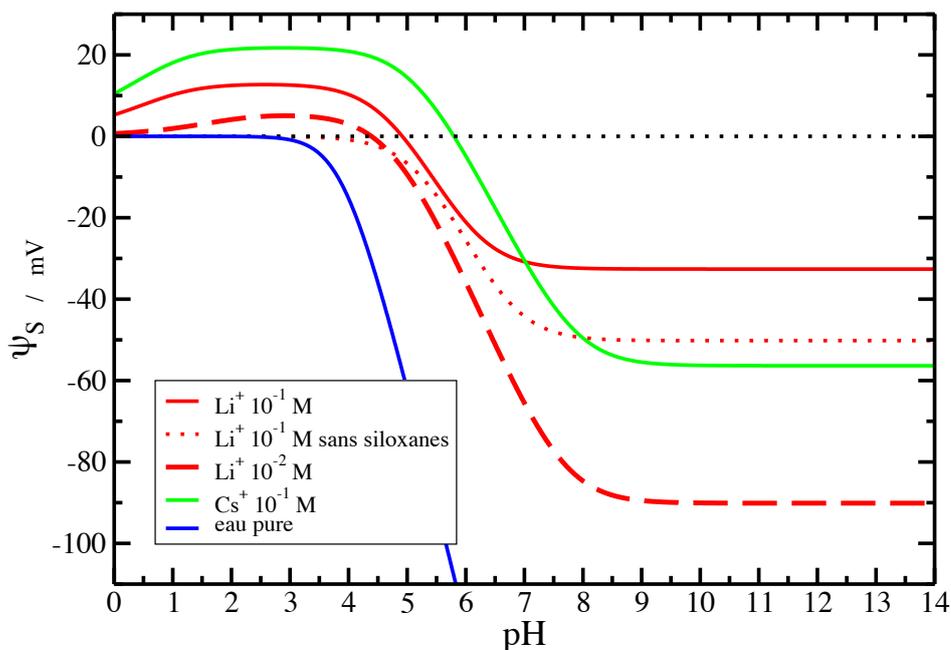


Figure 4.7 – Potentiel de surface calculé par le modèle mésoscopique en fonction du pH pour différents ions.

## 4.4 Conclusion

Nous avons réalisé des calculs de pH ion-silice pour la série des alcalins et pour des surfaces chargées et neutres avec hydrophilicité variable. Les surfaces chargées négativement simulent la silice à pH neutre, puisque dans cette zone la silice est chargée négativement. Les surfaces neutres simulent la silice à pH acide. Morag et al. ont montré l'existence de cette inversion de sélectivité, nos calculs et les  $K_D$  confirment cette inversion.

## 4.5 Résumé

Nous avons réalisé des calculs de PMF entre des modèles de surface de silice et la série des alcalins. Une inversion de la sélectivité avec le pH a été observée expérimentalement en simulant les surfaces neutres avec un pH acide et les surfaces chargées avec un pH intermédiaire. Nos calculs confirment ces résultats expérimentaux, la nature des charges ponctuelles sur la silice chargée est à l'origine de l'inversion de la série.

---

# Chapitre 5

## Electro-osmose et conductivité de surface : vers une description moléculaire des phénomènes électrocinétiques

---

### 5.1 Introduction

Les interfaces solides-liquides chargées sont omniprésentes, par exemple dans les minéraux, les molécules biologiques, les batteries, les systèmes colloïdaux et les dispositifs nanotechnologiques. Avec le nombre croissant d'applications nano-fluidiques, scientifiques ou technologiques, il devient de plus en plus important d'acquérir une compréhension approfondie des propriétés des fluides aux interfaces, qui s'écartent à plusieurs égards des fluides classiques en volume.

Cela vaut particulièrement pour les interfaces chargées, dans lesquelles la répartition spatiale des ions forme une double couche électrique (Electrical Double Layer EDL) à proximité de l'interface solide-fluide. La façon dont les spécificités de la surface solide et du fluide affectent la structure et la dynamique de l'EDL sont loin d'être parfaitement comprises. Les propriétés de transport, comme les phénomènes électrocinétiques sont particulièrement importants en raison des nombreuses applications et nous les analysons dans ce chapitre à partir de l'image à l'équilibre obtenue dans les chapitres précédents.

La simulation de la dynamique moléculaire (DM) est un outil puissant pour étudier ces phénomènes électrocinétiques. Elle complète les expériences dans la recherche des propriétés dynamiques de la EDL. En effet, ces expériences *in silico* réalisées pour les phénomènes électrocinétiques [29, 30, 35, 48, 51, 58, 62, 67, 78, 91, 93, 115] donnent accès à une grande résolution spatiale et temporelle et à un contrôle précis des conditions expérimentales. L'électro-osmose a été particulièrement étudiée depuis bientôt une vingtaine d'années. D'une façon générale, le rôle de la couche de Stern semble principalement coïncider à une renormalisation de la charge. Il est également apparu que pour certaines surfaces, si l'équation de Navier-Stokes était toujours valable, il fallait prendre en compte un

phénomène de glissement et changer la condition aux limites. Des longueurs de glissement sub-nanométriques peuvent en effet modifier d'un facteur important l'électro-osmose, car la force mettant en mouvement le fluide est la partie non neutre de l'EDL. Les connaissances obtenues à partir de la simulation et de l'expérience ont également contribué au développement de divers modèles de champs moyens pour prédire les propriétés électrostatiques et électrochimiques d'équilibre.

Mais il existe des modèles bien plus anciens que la simulation numérique. Le modèle Gouy-Chapman (GC) présenté en introduction est peut-être le modèle le plus connu. Il s'agit d'une solution analytique à l'équation de Poisson-Boltzmann dans le cas d'un électrolyte symétrique. Ce modèle de champ moyen prédit le potentiel électrique et les profils de distribution d'ions à proximité d'une surface plane et homogène, avec un solvant implicite (continuum diélectrique) et des ions ponctuels. Ces simplifications rendent le modèle adéquat pour la prédiction de la région diffuse de l'EDL, mais il ne prédit pas correctement la distribution d'ions très proches d'une surface réaliste, où, par exemple, la solvatation ionique et la structure de surface influencent la formation d'une couche de Stern. Des modèles plus sophistiqués ont été proposés pour mieux décrire la distribution des ions dans la couche de Stern [15, 37, 53] comme celui décrit dans le chapitre précédent.

Cependant, beaucoup moins d'attention a été consacrée à décrire les propriétés du transport de fluide dans des interfaces chargées solide-fluide réelles. Comme mentionné précédemment, la modélisation de la région diffuse seule est insuffisante pour décrire les phénomènes à proximité des surfaces réalistes. En fait, les modèles mésoscopiques sophistiqués sont basés sur des descriptions élaborées de l'interface contenant des couches successives (les couches internes et externes de Helmholtz, IHL et OHL), qui constituent ensemble la couche de Stern. Les limites de ces sous-couches sont définies par les plans intérieurs et extérieurs de Helmholtz correspondants aux (IHP et OHP). Les ions dans l'IHL sont physisorbés sur la surface chargée, tandis que les ions dans l'OHL sont entièrement hydratés et leur adsorption n'est pas spécifique. Enfin, la couche diffuse se situe au-delà de l'OHL. Cette description classique de référence des interfaces chargées est représentée dans la Figure 5.1. La description de l'EDL devient plus compliquée lorsque des phénomènes électrochimiques sont impliqués. Cette description comprend un plan de cisaillement (ou équivalent à un plan de glissement [22]) séparant le fluide mobile et stagnant. Du solide jusqu'à la position de ce plan, la vitesse du solvant est nulle. La position de ce plan de cisaillement est généralement très proche de l'OHL [23]. Ces descriptions sont à nouveau basées sur des murs plats et homogènes et peuvent être inexactes près de surfaces non planes ou rugueuses. Par exemple, la rugosité de la silice amorphe est typiquement de 0,5 nm, ce qui est similaire aux épaisseurs classiques de l'IHL et de l'OHL.

Des limites claires entre les régions d'ions liés et non liés sont également trouvées avec un potentiel unidimensionnel de force moyenne (PMF). Ce PMF est calculé entre les ions solvatés et les atomes de surface chargés, et ne se limite pas aux modèles de surfaces idéalisés [52]. Le PMF semble donc plus approprié pour faire la distinction entre les ions liés et non liés dans l'EDL [67], comme indiqué dans les chapitres précédents. Un ion est fixe si une barrière d'énergie libre supérieure à  $kT$  l'empêche de sortir de son site. Sinon, il peut être considéré comme libre. Nous examinons si

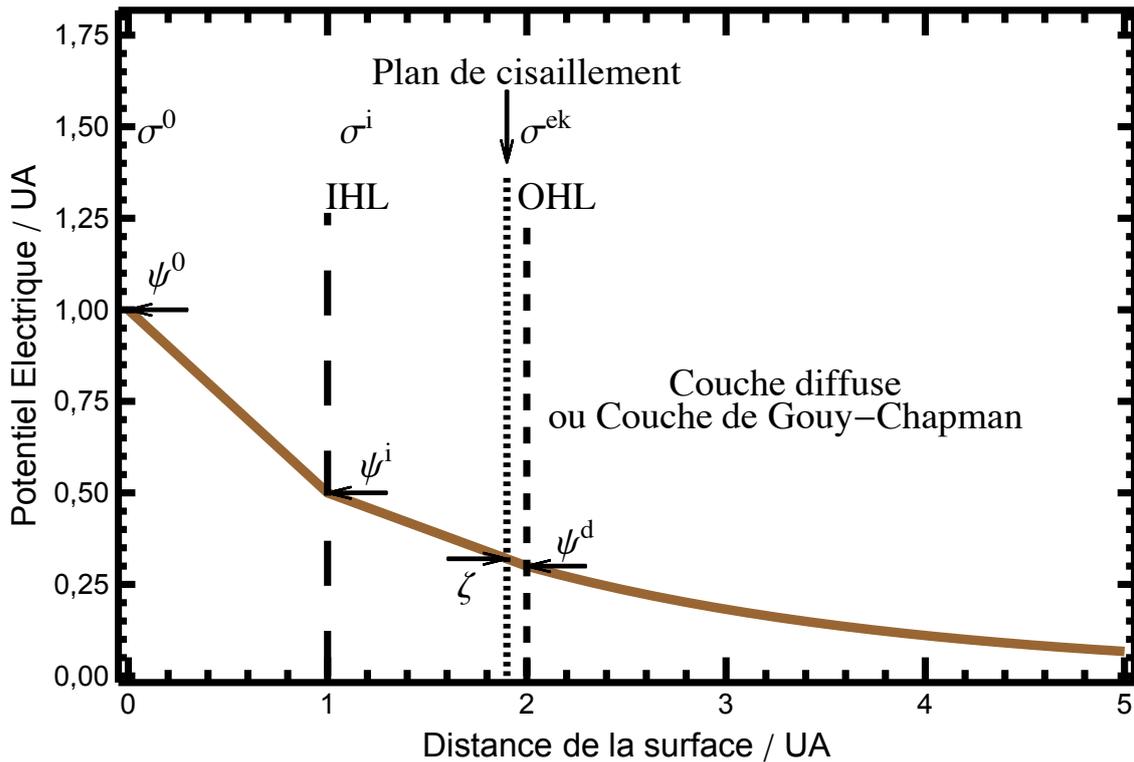


Figure 5.1 – Modèle d’interface de Stern-Gouy-Chapman.  $\psi^0$  et  $\sigma^0$  sont le potentiel et la charge à la surface,  $\psi^i$  et  $\sigma^i$  au début de l’IHP,  $\psi^d$  est le Potentiel au début de l’OHP,  $\zeta$  et  $\sigma^{ek}$  sont le potentiel au plan de cisaillement et la charge électrocinétique active, d’après Lyklema [73].

cette description avec deux types d’ions est propre à permettre l’analyse de l’électro-osmose et la conductivité de surface.

Les expériences ont suggéré une conductivité substantielle dans la couche de Stern [73]. Pour justifier cette forte conductivité, il faut supposer que la mobilité ionique dans cette couche stagnante est «aussi élevée que celle en volume». Ces résultats sont d’autant plus intrigants qu’ils ont été obtenus pour différentes surfaces (c.-à-d., oxydes, réseaux, vésicules), par différents chercheurs utilisant des méthodes expérimentales variées.

La conduction de surface (superficielle) est le résultat de deux contributions. Tout d’abord, la conduction dite de la couche de Stern dynamique (DSL), qui est souvent associée à une mobilité ionique élevée [72]. La conduction DSL a été initialement appelée «conductivité anormale», mais plus tard renommée DSL en raison de l’occurrence universelle de ce terme de conductivité [72, 73]. Le deuxième facteur contribuant à la conductivité de surface est la conduction de la couche diffuse (DFL), qui est analysée dans le cadre de la formule de Bikerman.

Dans ces travaux, nous avons étudié la mobilité ionique à proximité d’une surface d’oxyde chargée. Notre expérience numérique permet un test rigoureux des concepts macroscopiques impliqués dans la description des phénomènes électrocinétiques.

Tout d’abord, les détails de la simulation et la théorie macroscopique sont décrits puis les profils ioniques sont analysés en termes d’ions adsorbés et libres, ce qui étend la validité de la description classique de Gouy-Chapman (Poisson-Boltzmann). L’électro-osmose et la conductivité de surface

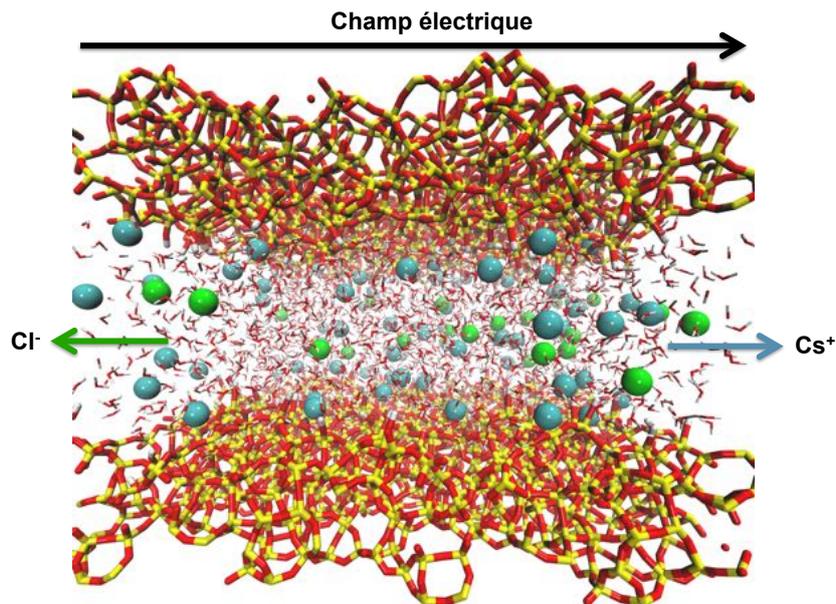


Figure 5.2 – Electro-osmose d’une solution de CsCl dans un nanocanal de silice plane.

sont ensuite analysées. Enfin, nous étudierons la mobilité ionique locale, qui semble être le concept clé pour la description microscopique des propriétés électrocinétiques.

## 5.2 Dynamique moléculaire

Des simulations de dynamique moléculaire ont été effectuées pour une solution aqueuse de chlorure de césium (CsCl) confinée entre deux parois de silice amorphe chargées (Figure 5.2).

Une surface de silice chargée a été créée suite à l’approche détaillée dans une publication précédente [52]. La surface contient 24 sites chargés et 96 groupes de silanol, avec des sites chargés résultant de la déprotonation d’un groupe silanol. Compte tenu de la surface de  $5,704^2 \text{ nm}^2$ , la charge et la densité de silanols sont de 0,74 charges et 2,95 groupes de silanol par  $\text{nm}^2$ , ce qui est représentatif de la silice amorphe [118]. Un canal a été créé par réflexion et rotation de la surface de  $90^\circ$  autour de l’axe normal. Les surfaces ont été séparées d’environ 4,7 nm, ce qui est suffisant pour éviter le chevauchement de l’EDL au centre du canal pour la concentration d’ions  $C_0 = 0,46 \text{ mol.L}^{-1}$  simulée ici.

Les charges partielles sur les atomes de surface ont été réparties de sorte qu’un groupe de silanol déprotoné a une charge nette de  $-1,0e$ , où  $e$  est la charge élémentaire. La répartition des charges sur les groupes silanol (voir Tableau 5.1 et Figure 5.3) est une version simplifiée des valeurs publiées [67].

Les atomes d’hydrogène portent une charge effective de  $0,5e$ . En effet, les charges utilisées en dynamique moléculaire sur les atomes appartenant à des ensembles (solides ou molécules) ne sont pas des charges entières mais des charges effectives. Elles résultent d’optimisation. Cela implique dans ce cas que  $0,5e$  supplémentaire doit être enlevé lorsqu’un groupe silanol est déprotoné, afin que le groupe de silanol déprotoné ait une charge nette de  $-1,0e$ . Cette charge supplémentaire est

Atome	H <sub>s</sub>	O <sub>s</sub>	Si	O <sub>c</sub>	Si <sub>c</sub>
Charge	0,5	-1,0	2,0	-1,0	1,5

Tableau 5.1 – Charges pour les atomes de surface utilisées dans le présent travail. Les valeurs sont en unités de charges élémentaires  $e$ . H<sub>s</sub> hydrogène du silanol, O<sub>s</sub> oxygène en volume, Si silicium en volume, O<sub>c</sub> oxygène pentant et Si<sub>c</sub> silicium lié à un silanol. Voir la Figure 5.3.

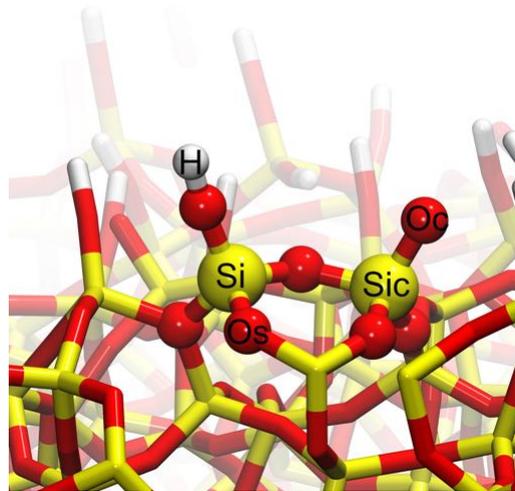


Figure 5.3 – Types d'atomes de surface. Voir Tableau 5.1.

retirée sur un silicium voisin. On distingue donc la charge sur un atome de silicium correspondant à un groupe protoné (Si) et un groupe chargé (Si<sub>c</sub>). Aucune distinction n'est faite ici entre les atomes géminés, les atomes vicinaux et les atomes isolés, car les différences entre ces types de groupes sont minimales ([67]) et ne sont pas directement pertinentes pour cette étude méthodologique. Les protons de surface sont géminés et les oxygènes qui les portent sont liés au même silicium de surface. Les protons sont vicinaux s'ils peuvent créer une liaison hydrogène avec l'oxygène de l'autre proton. Les protons sont isolés dans les autres cas.

Chaque site chargé a été compensé par un contre-ion excédentaire monovalent pour produire un système global de simulation de charge neutre. Il y a donc un total de 108 contre-ions (Cs<sup>+</sup>) et 60 co-ions (Cl<sup>-</sup>), qui compensent les 48 silanols déprotonés. Les anomalies de l'énergie électrostatique causées par un système de simulation non neutre peuvent, en théorie, être corrigées. En effet, l'énergie électrostatique d'un système non neutre et périodique, donc infini, est divergente. Dans le cas de systèmes homogènes, on impose une charge de fond continue [9] qui neutralise exactement la charge totale. Cependant, des effets parasites surviennent lorsque cette méthode est appliquée à des systèmes non homogènes [54]. Outre les effets parasites, un système de simulation de charge neutre est nécessaire pour s'assurer que les densités de charges cationiques et anioniques sont égales au centre du canal, comme cela doit absolument être. Il apparaît que les densités diffèrent exactement de la densité du fond continu ajouté, ce qui est inacceptable.

La silice a été maintenue figée au cours des simulations. Les molécules d'eau ont été modélisées *via* le modèle rigide à trois points SPC/E [5]. Le nombre de molécules d'eau dans le système a été choisi de sorte que la densité d'eau au centre de la boîte soit très proche de la densité de l'eau

SPC/E dans les mêmes conditions de pression et de température. Le flux électro-osmotique est généré en appliquant un champ électrique de  $E = 25 \cdot 10^6 \text{ V m}^{-1}$ , parallèle au mur. Un tel champ électrique important est nécessaire puisque les durées accessibles en simulation sont insuffisantes pour augmenter le rapport signal sur bruit [68, 115]. Nous avons vérifié la linéarité de la réponse autour de cette valeur de champ électrique.

La simulation a été effectuée avec DL\_POLY, [107] à l'aide de l'algorithme de Verlet avec un temps de simulation de 1 fs. Le potentiel PN-TrAZ [92] pour l'interaction eau-surface a été ajusté sur un potentiel "nm" [10]. Tous les autres potentiels d'interaction sont les potentiels de Lennard-Jones avec les termes croisés obtenus en utilisant les règles de mélange de Lorentz-Berthelot. Les paramètres sont répertoriés dans la Réf [52]. Les interactions sont tronquées à 1,4 nm, sauf les interactions électrostatiques à longue distance qui sont traitées avec la somme d'Ewald. La température du fluide est contrôlée à l'aide d'un thermostat Berendsen [6] avec une température cible de 300 K et un temps de couplage de 0,5 ps.

La simulation a été équilibrée pendant 1 ns, suivie d'une production de 10 ns. Les potentiels d'interaction entre les atomes, à l'exception de ceux incluant  $\text{Cl}^-$ , ont été utilisés dans une publication précédente [52] et sont résumés dans le Tableau 2.1.

### 5.2.1 Théorie analytique des phénomènes électrocinétiques

Divers modèles classiques peuvent être utilisés pour modéliser, avec une précision raisonnable, les propriétés électrocinétiques des solutions d'électrolyte diluées [23]. Par exemple, l'équation de Grahame relie la densité de charge  $\sigma(z)$  au potentiel électrique de Gouy-Chapman en fonction de la position  $\psi_{GC}(z)$  [44]:

$$\sigma(z) = \sqrt{8C_0\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \sinh\left(\frac{\nu e \psi_{GC}(z)}{2k_B T}\right) \quad (5.1)$$

où  $C_0$  est la concentration de l'électrolyte loin de l'interface,  $\epsilon_0$  et  $\epsilon_r$  sont respectivement la permittivité diélectrique du vide et la permittivité relative du solvant,  $k_B$  est la constante de Boltzmann,  $T$  la température, et  $\nu$  est la valence ionique. La permittivité diélectrique SPC/E  $\epsilon_r = 72,4$  est utilisée dans cette étude [38]. Cette équation est généralement appliquée pour calculer la charge surfacique électrodynamique à la position du potentiel  $\zeta$ , en considérant que l'équation de Poisson-Boltzmann est valable au-delà du plan de cisaillement.

La vitesse électro-osmotique  $v_{eo}$  est la vitesse du solvant électro-osmotique au-delà de l'EDL, loin de la surface. Cette quantité, mesurée expérimentalement, dépend entièrement des propriétés de l'EDL. L'équation de Smoluchowski relie la vitesse électro-osmotique (ie la vitesse hydrodynamique du fluide loin de l'interface) au potentiel  $\zeta$ , qui est le potentiel électrique au plan de cisaillement [23].

$$v_{eo} = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r \zeta}{\eta} E \quad (5.2)$$

où  $\eta$  est la viscosité dynamique de cisaillement du fluide, qui est 0,729 mP.s pour l'eau SPC/E [41]. Cette équation est une conséquence directe de l'équation hydrodynamique de Navier-Stokes, avec

vitesse nulle au plan de cisaillement, et avec l'équation de Poisson. Le profil de vitesse hydrodynamique local est lié au potentiel local:

$$v_{fluid}(z) = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\eta} (\zeta - \psi(z)) E. \quad (5.3)$$

où  $\psi$  est le potentiel électrique, qui peut être calculé à partir de l'équation de Poisson.

Ces équations très générales, qui définissent le potentiel  $\zeta$ , sont résolues en considérant le profil du potentiel de Gouy-Chapman, avec  $z = 0$  défini comme l'emplacement du plan de cisaillement: [23]

$$\psi_{GC}(z) = \frac{4k_B T}{\nu e} \tanh^{-1} \left( \tanh \left( \frac{\nu e \zeta}{4k_B T} \right) \exp(-\kappa z) \right) \quad (5.4)$$

où  $\kappa = \frac{1}{\lambda_D}$  est la longueur inverse de Debye. La longueur de Debye  $\lambda_D$  est la longueur de d'écrantage typique des charges: [23]

$$\lambda_D = \sqrt{\frac{\epsilon_0 \epsilon_r k_B T}{2 C_0 e^2}} \quad (5.5)$$

L'Eq. (5.4) correspond aux solutions de l'équation de Poisson-Boltzmann pour une interface chargée plane. Dans ce cadre, la concentration des cations (ou anions) est reliée par une équation de Boltzmann au potentiel électrique:

$$C_{GC+}(z) = C_0 \exp \left( -\frac{\nu e \psi_{GC}(z)}{k_B T} \right) \quad (5.6)$$

Cette équation n'est strictement valable que si les concentrations d'ions sont faibles (pour négliger les coefficients d'activité). Cela suppose également que les variations spatiales de concentration sont lentes. En outre, l'interaction ion/surface doit être uniquement électrostatique. Ensuite, nous pouvons définir un profil de vitesse Gouy-Chapman, où le potentiel électrique suit l'équation (5.4): [68]

$$v_{GC-fluid}(z) = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\eta} (\zeta - \psi_{GC}(z)) E \quad (5.7)$$

Le flux de charge peut être calculé analytiquement à partir de la vitesse électro-osmotique Eq. (5.2) obtenue par Navier-Stokes, à partir des densités d'ions obtenues par la relation de Gouy-Chapman et à partir des mobilités ioniques  $D_i/kT$  généralement supposées constantes. En pratique, on s'intéresse à la conductivité de l'interface qui peut être ainsi déterminée à partir du profil de vitesse Eq. (5.7), combiné avec les profils de concentration ionique Eq. (5.6) et les mobilités ioniques. Bikerman a réalisé ce calcul et il a ainsi obtenu l'expression analytique suivante pour l'excès de conductivité [7] (différence avec la valeur pour une solution libre) :

$$K_\sigma = \frac{2 C_0}{\kappa} \left( \frac{q^2}{kT} (D_+ (\exp(\frac{-\nu e \zeta}{2k_B T}) - 1) + D_- (\exp(\frac{\nu e \zeta}{2k_B T}) - 1)) + \frac{2 \epsilon \epsilon_0 kT}{\eta} ((\exp(\frac{-\nu e \zeta}{2k_B T}) - 1) + (\exp(\frac{\nu e \zeta}{2k_B T}) - 1)) \right) \quad (5.8)$$

où  $D_+$  et  $D_-$  sont les coefficients de diffusion cationique et anionique. La formule de Bikerman comprend 4 termes: pour les anions et les cations, pour la conduction et la convection. Les expressions ci-dessus ne peuvent pas seulement être utilisées pour relier les quantités calculées avec le modèle

Largeur du canal nm	$N_W$	$C_0$ mol.L <sup>-1</sup>	$\lambda_D$ nm	$v_{eo}$ m.s <sup>-1</sup>	$\zeta$ mV	$\sigma$ C m <sup>-2</sup>	$z_\zeta$ nm	$2K^\sigma$ nS
4,7	5008	0,46	0,42	0,66	-30	-0,046	1,95	-3,0

Tableau 5.2 – Vue d’ensemble des propriétés électrostatiques et électrocinétiques du système considéré.

de Gouy-Chapman, mais elles peuvent également être appliquées pour analyser les propriétés de l’EDL à partir des simulations. Par exemple, l’équation de Poisson peut-être utilisée pour calculer le profil de potentiel  $\psi_{MD}(z)$  à partir du profil de densité de charge simulée. Ce potentiel peut à son tour être lié à la concentration ionique et aux profils de vitesse du fluide. Les équations Eq. (5.6) et (5.7) deviennent alors:

$$C_{DM+}(z) = C_0 \exp\left(-\frac{\nu e \psi_{MD}(z)}{k_B T}\right) \quad (5.9)$$

$$v_{DM-fluid}(z) = -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\eta} (\zeta - \psi_{MD}(z)) E \quad (5.10)$$

Puisque le profil de potentiel peut être calculé à partir de la densité de charge avec l’Eq. (5.9), l’équation (5.10) peut être utilisée pour déterminer la position  $\zeta$ , qui est discutée dans la section 5.3.3.

## 5.3 Electro-osmose: à la recherche du potentiel $\zeta$

### 5.3.1 Aperçu des résultats

Le Tableau 5.2 donne un aperçu des propriétés calculées et mesurées. La largeur du canal est définie ici comme la distance entre la position moyenne des groupes silanols déprotonés sur l’une ou l’autre surface. Le nombre requis de molécules d’eau  $N_W$  dans la simulation est estimé en fonction de la densité au centre du canal. La simulation contient 108 contre-ions ( $\text{Cs}^+$ ) et 60 co-ions ( $\text{Cl}^-$ ). La concentration d’ions  $C_0$  est déterminée au milieu du canal (voir la Figure 5.7). Cette concentration est utilisée pour calculer la longueur de Debye ( $\lambda_D$ ) grâce à l’Eq. (5.5); la longueur de Debye est petite comparé à la largeur du canal. La vitesse électro-osmotique  $v_{eo}$  est utilisée pour calculer le potentiel  $\zeta$  via l’équation de Smoluchowski (Eq. (5.2)). La densité de charge de surface  $\sigma$  au plan de cisaillement est calculée à l’aide de la formule de Grahame (Eq. (5.1)). La distance entre le milieu du canal et le plan de cisaillement est  $z_\zeta$ . La dernière colonne dans le Tableau 5.2,  $2K^\sigma$ , est la conductivité de surface calculée à partir de la simulation, comme détaillé plus loin.

### 5.3.2 Identification des couches

Le PMF de McMillan-Mayer est un profil d’énergie libre calculé pour chaque distance entre le cation solvaté et l’anion de surface, par une moyenne sur les configurations des molécules d’eau. Il permet de distinguer les ions adsorbés et non adsorbés, en fonction des différents minima dans le profil.

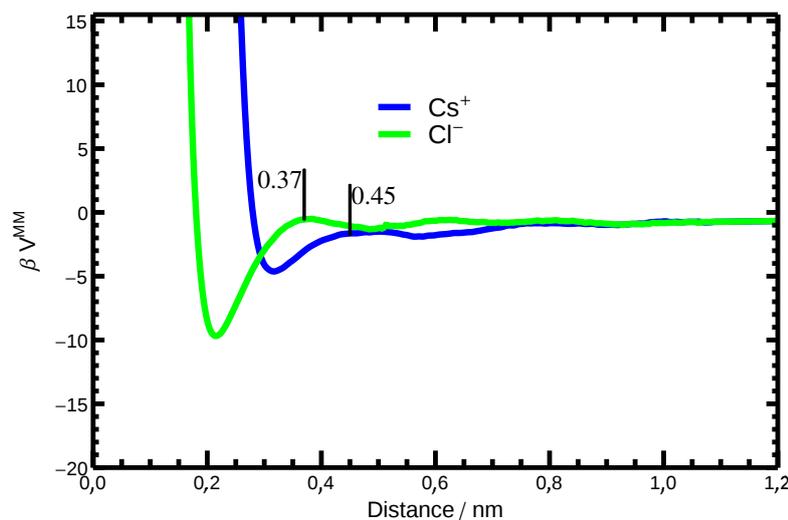


Figure 5.4 – PMF de McMillan-Mayer pour  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . L'abscisse est la distance par rapport à l'oxygène  $\text{O}^-$  de la surface pour les cations, et la distance par rapport à l'hydrogène H du groupe silanol.

Les distances de séparation près du premier minimum d'énergie correspondent aux Ions de surface liés (SBI). Ces ions forment des Paires d'Ions au Contact (CIP) avec les atomes de surface. Le concept de CIP est largement utilisé dans l'analyse des ions solvatés [83] et a sa contrepartie dans l'interaction ion-surface [52]. Le CIP représente les paires d'ions de Bjerrum qui sont en contact direct, par opposition aux Paires d'Ions Séparés (SSIP), qui sont des paires d'ions séparées par une molécule de solvant. Ces paires correspondent au minimum suivant dans les PMF. Alors que les SSIP sont généralement beaucoup plus faibles que les CIP, ils sont tous deux considérés comme des «paires» compte tenu de leur énergie libre non nulle.

Puisque les atomes de césium se lient principalement aux atomes d'oxygène de surface chargés, on calcule le PMF entre le césium et l'oxygène de surface, en suivant l'approche d'échantillonnage par parapluie détaillée dans les chapitres précédents [52]. Le PMF dans la Figure 5.4, indique que les atomes de césium sont adsorbés s'ils sont à moins de 0,45 nm d'un atome d'oxygène de surface, en fonction de l'emplacement du maximum local entre le premier et le deuxième minimum. Pour les ions chlorure, on analyse la liaison avec les atomes d'hydrogène de surface. Nous avons remarqué que les protons étaient les sites de liaison préférés des chlorures. Le PMF montre que la barrière énergétique entre une paire ion-hydrogène liée et non liée est située à 0,37 nm. Cette distance est plus petite que pour une paire césium-oxygène, parce qu'il n'y a pas de terme répulsif sur le proton. La petite séparation d'un CIP chlorure-hydrogène conduit à une attraction coulombienne beaucoup plus importante que pour une paire césium-oxygène, et entraîne ainsi une énergie de liaison plus forte (c'est-à-dire un puits plus profond dans le PMF). Même si la surface est chargée négativement, ce sont les anions chlorures qui sont les plus attirés par les sites de surface à *petite distance*. Cela ne signifie pas que plus de chlorures seront adsorbés car l'adsorption des césiums est amplifiée par l'interaction électrostatique à longue portée.

L'énergie libre d'un SSIP est comparable à l'énergie thermique, la barrière énergétique est peu

marquée, ce qui signifie que les ions n'interagissent que faiblement avec les atomes de surface à cette distance et la description explicite du SSIP peut être omise pour l'analyse de l'électro-osmose ou de la conduction. Ainsi, nous distinguons deux types d'ions: ceux impliqués dans le CIP, nommés Ions de Surface Liés (SBI) et Ions Libres (FI), qui ne sont pas en contact avec les atomes de surface.

La distinction entre le SBI (le premier minimum du PMF) et FI est la clé de la compréhension des phénomènes électrocinétiques. En effet, la force du champ électrique sur les FI est complètement transmise au fluide environnant, alors que la force électrique sur les SBI est entièrement transmise à la surface solide puisque l'ion y est en moyenne immobile.

### 5.3.3 Ions et densités

Dans ce paragraphe, nous associons le potentiel  $\zeta$  aux distributions de charge et aux profils de vitesse. Les modèles classiques reposent sur la description d'un modèle semi-infini : face à l'interface s'étend une solution électrolytique d'épaisseur infinie. Cependant, nous pouvons utiliser ces modèles pour notre canal, qui n'est pas semi-infini, car il est assez large pour découpler les interfaces opposées. Cela résulte de la petite longueur de Debye, qui empêche le chevauchement des couches électriques diffuses. L'emplacement du plan de cisaillement est déterminé à partir des profils de vitesse hydrodynamique, comme le montre la Figure 5.5. Un bon accord est trouvé entre le profil de vitesse électrocinétique simulé et les prédictions du modèle combinant l'équation de Smoluchowski (Eq. (5.2)) et (Eq. (5.10)), où le profil du potentiel électrique est basé sur la distribution (Eq. (5.9)) de tous les ions ou des ions libres.

Le profil de vitesse prédit utilisant les FI de la simulation de DM est en accord avec la prédiction du modèle calculé à partir de la distribution de charge prédite par l'équation de Gouy-Chapman, comme le montre la Figure 5.6. L'accord entre le profil de vitesse calculé à partir de la distribution d'ions FI et de l'approche de Gouy-Chapman suggère que ce dernier peut être une solution alternative appropriée pour calculer le profil de vitesse électro-osmotique obtenu par simulation ou par expérience, sans intégrer explicitement les propriétés anormales de la couche de Stern, tels que l'augmentation de la viscosité ou la réduction de la permittivité diélectrique. En revanche, l'inclusion du SBI dans l'analyse de Navier-Stokes induit des viscosités apparentes élevées proches des surfaces [35, 91].

La construction des profils de vitesse comprend deux contraintes implicites: les vitesses sont nulles au plan de cisaillement et la vitesse est constante loin du plan de cisaillement, car le fluide, neutre au-delà de l'EDL, ne contribue plus au flux électro-osmotique. En même temps, les ions liés ne peuvent pas contribuer au flux électro-osmotique, car ces ions immobiles ne peuvent pas recevoir ou transmettre de l'énergie du champ électrique appliqué au fluide environnant, comme on le verra plus en détail ci-dessous.

La position du potentiel  $\zeta$  est traditionnellement appelée plan de cisaillement, où une vitesse nulle du solvant est attendue. La Figure 5.5 illustre la différence entre le profil de vitesse hydrodynamique et le profil de vitesse réelle. Le profil de vitesse hydrodynamique basé sur les ions libres est utilisé pour déterminer le potentiel  $\zeta$ , ce qui permet l'estimation précise du profil de vitesse

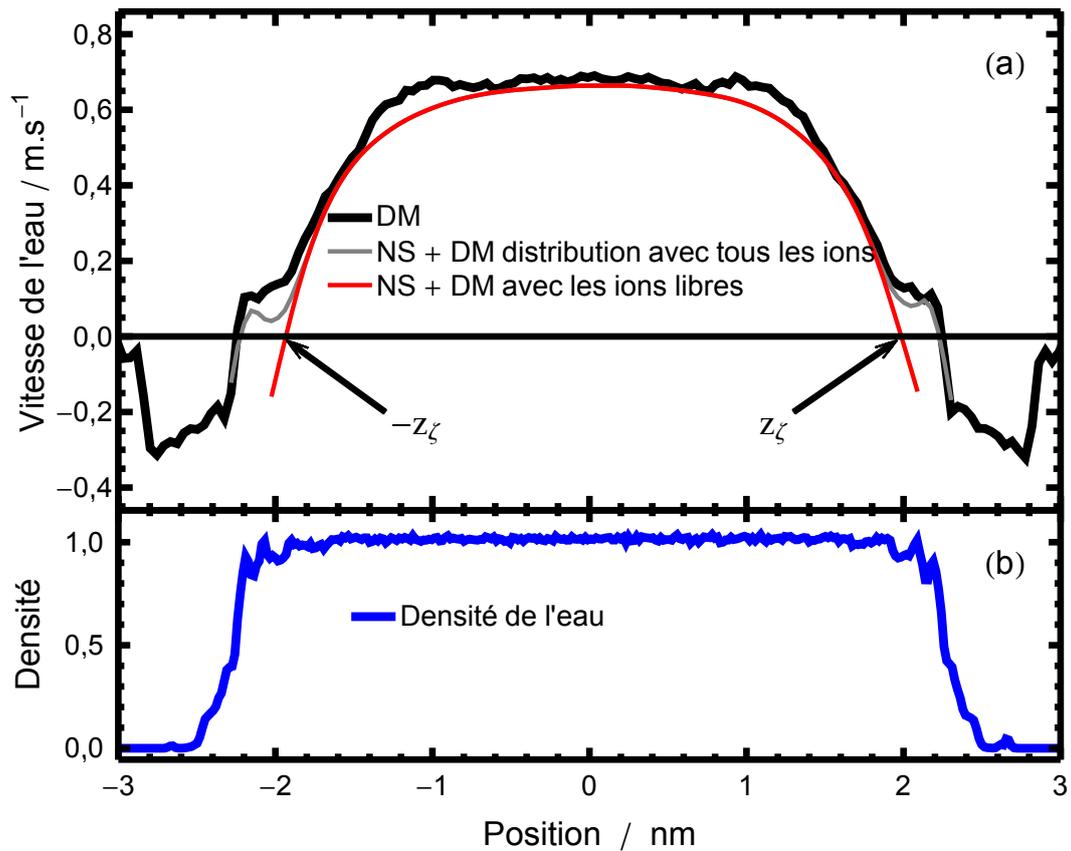


Figure 5.5 – Les profils de vitesse de fluide obtenus à partir de DM, ou en utilisant l'équation de Navier-Stokes avec le potentiel de DM à partir des distributions d'ions de tous les ions et de FI seulement. La densité d'eau relative est présentée ci-dessous à titre de référence.

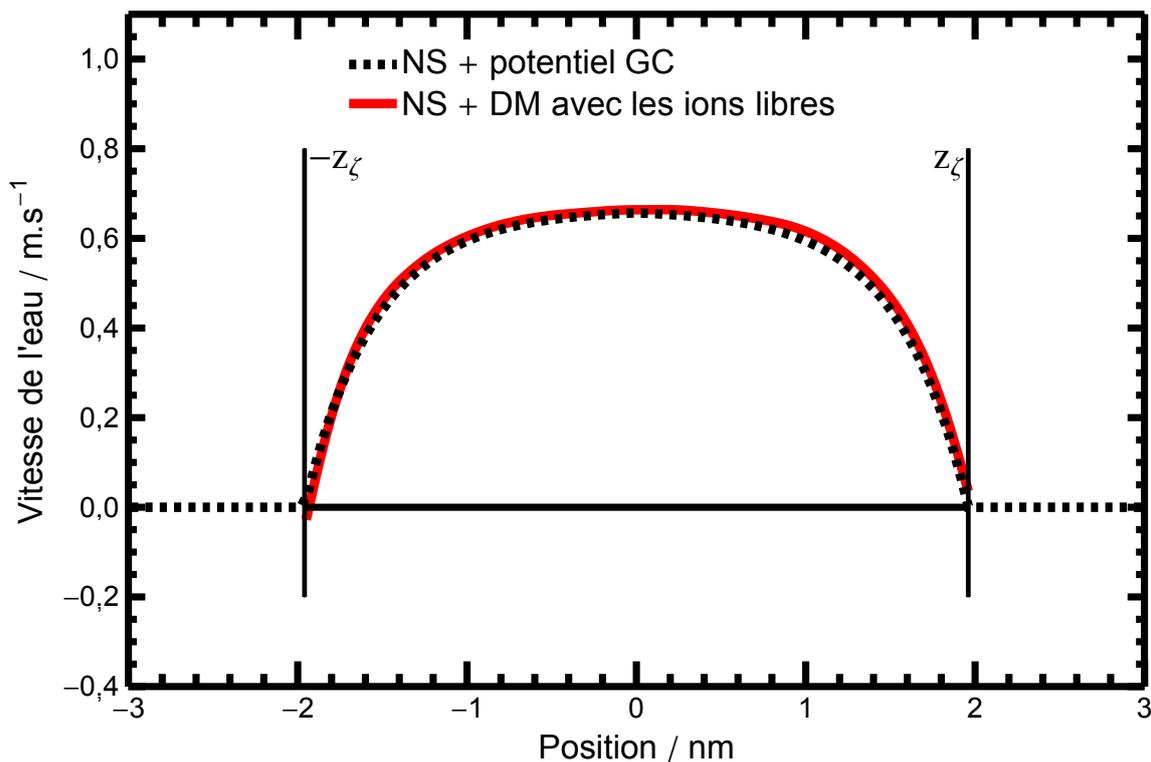


Figure 5.6 – Les profils de vitesse prédits par l'équation de Navier-Stokes à l'aide de GC et de la distribution des ions libres.

électro-osmotique. Cependant, la position du potentiel  $\zeta$  ne correspond pas au plan de cisaillement, au-dessous duquel le flux de solvant réel devrait stagner. On distingue ainsi le plan de cisaillement, lequel n'est pas observé dans notre simulation, où la vitesse d'écoulement devrait être nulle, et la position  $\zeta$ , qui indique la position calculée  $z_\zeta$  correspondant au potentiel  $\zeta$ . Les distributions d'ions sont représentées dans la Figure 5.7. Les densités d'ions libres excluent les ions trop proches des sites liants de la surface, c'est-à-dire des atomes d'oxygène chargés pour des ions de césium et des protons pour des ions chlorures.

La Figure 5.7 montre que les densités de cations et d'anions sont égales au milieu du canal (entre -0,4 et 0,4 nm), indiquant une région en volume dans laquelle le fluide n'est pas influencé par les surfaces. La présence d'une telle région est importante pour l'applicabilité des modèles comme dans l'équation (5.6), dans laquelle  $C_0$  est la concentration d'électrolyte en volume.

La Figure 5.7 montre également deux densités de Gouy-Chapman résultant de l'équation (5.6), qui à son tour résulte de l'équation (5.4), à savoir le potentiel de Gouy-Chapman. Ces densités forment la couche diffuse dans le cadre du modèle de Gouy-Chapman (et par conséquent l'équation de Poisson-Boltzmann). Les FI, plutôt que de former une couche, peuvent être considérés comme des collections d'ions qui ne sont pas impliqués dans des paires au contact ion-surface. Une fois que les CIP de Bjerrum sont traités séparément, *eg.* grâce à une équation de loi d'action de masse qui peut être obtenue à partir de DM, [52] les FI peuvent être modélisés par des théories de continuum. Ensuite, la charge de surface de Grahame est comparée à la valeur correspondante calculée à partir

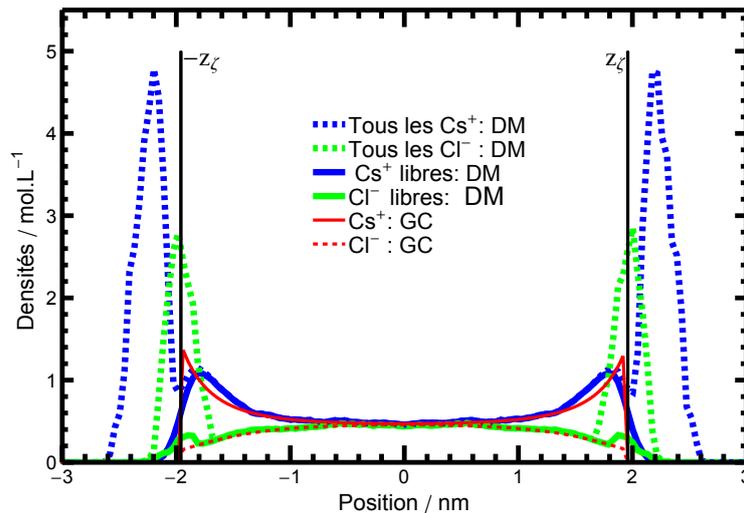


Figure 5.7 – Les profils de concentrations symétrisés de  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Les profils de DM sont indiqués pour tous les ions et pour FI. La prévision à partir du modèle GC est présentée au-delà de la région de Stern.

de la simulation DM. L'intégration de la charge des FI totale à partir du milieu du canal jusqu'à la position  $z_\zeta$  donne  $-0,013 \text{ Cm}^{-2}$ , qui s'écarte fortement de  $-0,0463 \text{ C.m}^{-2}$  (Tableau 5.2) calculé à partir de l'équation de Grahame (Eq. (5.1)). La valeur de Grahame est retrouvée en augmentant la limite d'intégration de 0,25 nm, ce qui indique que la charge effective de la surface est trop sensible à la position pour effectuer des calculs et des comparaisons précises. Pour conclure cette analyse, nos résultats concordent avec les affirmations suivantes [69] par Lyklema: "L'expérience a montré que la partie électrochimiquement active coïncide de manière satisfaisante avec la partie diffuse de la double couche" [69] et " La partie électrocinétiquement active de la double couche est la partie diffuse." [69]. En effet, nous avons observé que l'exclusion des ions liés entraîne une sorte de couche diffuse (DFL), à savoir la FI, qui est la source des phénomènes électro-osmotiques. La raison pour laquelle les ions liés ne contribuent pas à l'écoulement électro-osmotique est purement mécanique: à partir de la conservation du moment linéaire, les ions immobiles ne peuvent pas conduire le flux de fluide. Néanmoins, il convient de noter que la partie non diffuse, généralement appelée couche de Stern, n'est pas une couche, mais plutôt un ensemble de CIP.

La validité des trois équations fondamentales (Poisson, Navier-Stokes et Boltzmann), peut être comprise à la Figure 5.8. Dans la partie supérieure, les profils d'ions libres ont été tracés. Nous avons ajouté (lignes noires) la valeur obtenue à partir de la loi de Boltzmann Eq.(5.9) lorsque le potentiel électrique  $\psi_{MD}(z)$  est calculé par l'équation de Poisson sur FI uniquement. L'accord est globalement excellent entre les trois approches. L'approximation GC et la loi de Boltzmann sont très similaires, dans les limites  $z_\zeta$ . Par rapport au profil FI obtenu par la dynamique moléculaire, pour les cations, le maximum est décalé. Cet effet est une conséquence directe de la rugosité de surface estimée à près de 0,6 nm. En effet, le produit de convolution du profil de GC avec une fenêtre large de 0,6 nm à la surface, permet de retrouver exactement le résultat DM (non représenté).

Pour les anions, un petit pic apparaît dans le résultat de la DM. Il provient du CIP non directement

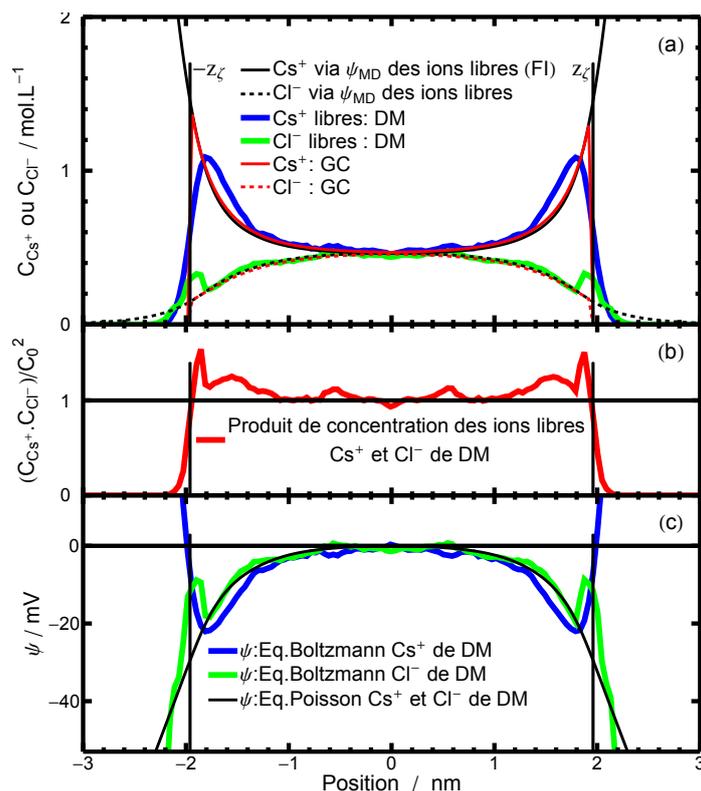


Figure 5.8 – Profils de concentration de Cs<sup>+</sup> et Cl<sup>-</sup>, produit de concentration de PB et potentiel électrique calculés par différentes voies en fonction de la position.

pris en compte par le critère de la distance. Si la loi de Boltzmann Eq.(5.9) est valable pour les distributions FI du cation et de l'anion, le produit de concentration  $C_{Cs^+}C_{Cl^-}/C_0^2$  est égal à 1. Ceci est globalement vrai pour FI, même s'il existe des fluctuations statistiques au milieu. De plus, près de l'interface, la valeur est légèrement supérieure à 1 en raison de la rugosité de surface, comme déjà mentionné. Le potentiel électrique calculé à partir de DM par l'équation de Poisson-Boltzmann peut également être comparé à celui obtenu par la loi de Boltzmann Eq.(5.9) pour les cations et les anions. L'accord est globalement très bon. Pour les cations, près de l'interface, la différence vient de la rugosité de la surface, comme déjà indiqué, alors que pour l'anion, la différence est due à un nombre excessif de CIP. Pour conclure, le formalisme de Poisson-Boltzmann semble être valable pour les ions libres. Les différences relativement faibles proviennent des CIP qui n'ont pas été prises en compte et de la rugosité de l'interface.

Pour conclure, la distribution des ions et le transport des solvants peuvent être décrits avec succès par des modèles classiques, en excluant les ions liés du traitement théorique. La couche de Stern semble être une collection de CIP. Au-delà de cette couche, les équations générales (Navier-Stokes dans la limite de non-glissement, l'équation de Poisson, la loi de Boltzmann pour les ions) semblent valables dans une très bonne approximation, les principales différences résultant de la rugosité de la surface. Cependant, la modélisation du transport d'ions s'est révélée plus difficile. Ce problème est abordé dans la section suivante.

### 5.3.4 Description classique *versus* description énergétique de la double couche

Dans l'électrodynamique classique, la couche de Stern est décrite en termes d'IHL et d'OHL [22]. L'IHL comprend des ions partiellement déshydratés en contact direct avec la surface, tandis que l'OHL est constitué d'ions hydratés près de la surface. L'OHL est limité par l'OHP qui est la limite nette entre la couche diffuse (DFL), également appelée couche Gouy-Chapman, [22] et la partie non diffuse de la double couche [23]. En plus de ces définitions de couche statique, qui existent en l'absence de toute perturbation externe, des définitions classiques existent également pour décrire les quantités non équilibrées liées à l'EDL. Par exemple, le plan de cisaillement est une limite plane en dessous de laquelle le solvant est immobile dans le cas de l'électro-osmose. Alors que les molécules de solvants sont considérées comme immobiles au-dessous du plan de cisaillement, les ions pourraient avoir une mobilité comparable à celle du fluide en volume selon certains auteurs [22]. Un plan de cisaillement apparaît également sous une contrainte mécanique externe, comme la gravité ou la pression. Le plan de cisaillement, selon les mêmes auteurs, tend à être très proche de l'OHP. Chacune de ces couches dans la définition classique est limitée par des plans, et les régions ne sont pas considérées comme se chevauchant. Nous proposons ici d'utiliser différentes définitions pour décrire l'EDL à proximité d'une interface chargée: le SBI et FI, qui décrivent des collections d'ions sélectionnées en fonction de leur distance par rapport aux atomes de surface. Les critères de distance résultent d'une analyse énergétique, à savoir le potentiel de force moyenne. Bien que la définition basée sur la distance des atomes de surface soit identique à la définition traditionnelle basée sur des plans dans le cas d'une surface parfaitement plane, la définition proposée ici s'étend également aux surfaces non idéales, qui peuvent avoir une rugosité supérieure à l'épaisseur de certaines des couches classiques. En outre, le chevauchement des régions SBI et FI est admis et plus réaliste (Figure 5.9), car la mobilité des ions ne dépend pas seulement de leur position  $z$ , mais plutôt de leur environnement local (voir Figure 5.7). Nous définissons une position  $\zeta$ , également appelée  $z_\zeta$ , qui indique la position où une vitesse nulle apparaît, et sur laquelle nous ajustons le profil de vitesse électro-osmotique de la DM qui résulte des équations de Navier-Stokes et Maxwell-Gauss. Cette position fixe la condition aux limites de ces équations. C'est l'équivalent du potentiel  $\zeta$  qui décrit le potentiel électrique au plan de cisaillement dans la théorie électrochimique classique.

Maintenant, nous comparons les définitions classiques avec nos définitions, en commençant par le plan de cisaillement. La Figure 5.7 montre que la position  $\zeta$  ( $z_\zeta$ ) est une position approximative pour distinguer le solvant mobile du solvant presque immobile. La vitesse de la DM n'est pas strictement nulle à cette position, mais il n'est pas possible à partir de la simulation de localiser une position avec une vitesse nulle et une concentration de solvants non négligeable. En effet, repérer une vitesse nulle n'a de sens que si la quantité de solvant correspondante est non négligeable. En conséquence, le plan de cisaillement de la définition classique ne peut-être qu'un concept approximatif dans ce cas.

La Figure 5.10 montre une grande quantité d'eau en dessous de  $z_\zeta$ , ce qui donne une couche large de 0,3 nm. Ceci est similaire à l'épaisseur d'une seule couche d'eau. D'après la définition classique, cette couche correspond à la couche de Stern et devrait inclure l'IHL et l'OHL. La largeur de la couche

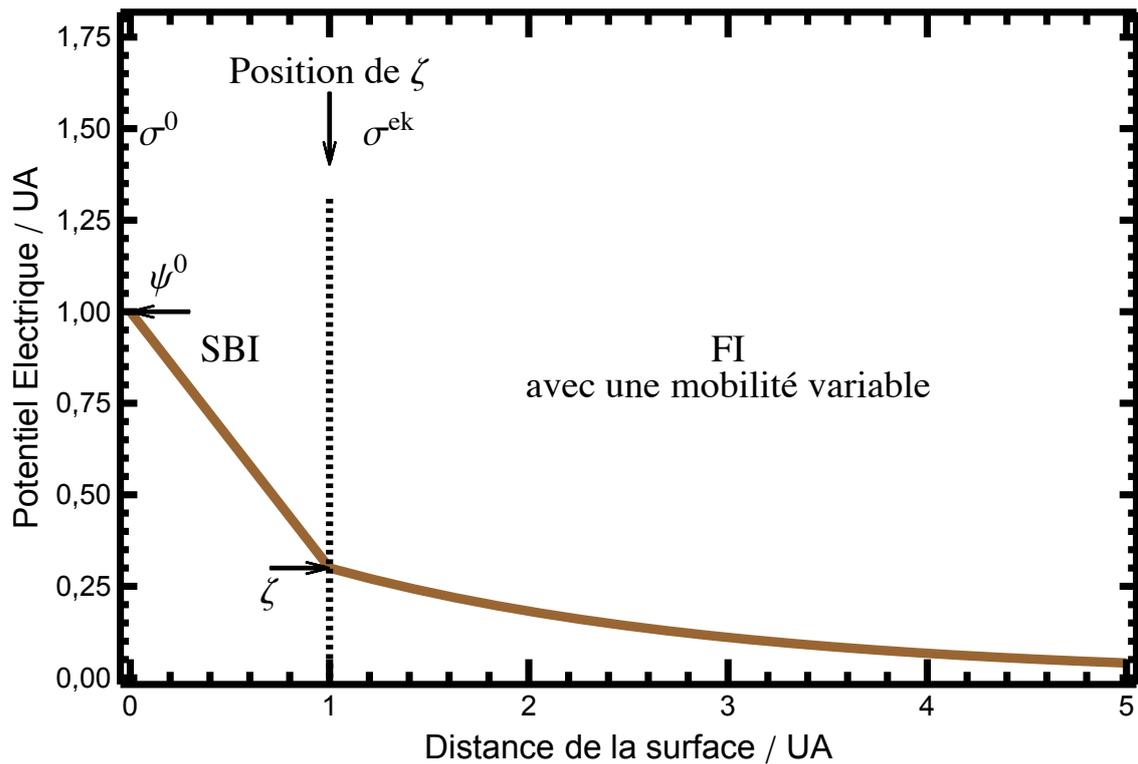


Figure 5.9 – Modèle d’interface de l’analyse par DM. La région du SBI est de différentes façons comparable à l’IHL, mais elle est définie par le CIP. Le FI est comparable au DFL classique et à l’OHP. En fait, la transition de SBI vers FI est lisse (voir la Figure 5.7), car elle n’est pas basée sur la distance à une surface moyenne mais sur la distance aux atomes de surface considérés séparément. À l’intérieur de la transition progressive de SBI vers FI, un potentiel  $\zeta$  peut-être défini pour la description de l’électro-osmose.

en dessous du plan de cisaillement en fonction des données de la Figure 5.10 est suffisante pour contenir un IHL, mais pas pour contenir également l'OHL, car le chevauchement de ces couches n'est pas autorisé dans la définition classique. L'OHL n'apparaît donc pas dans notre simulation. La collection de FI, qui se compose des ions qui ne sont pas en contact avec la surface, comprend naturellement le DFL, ainsi que des ions entièrement hydratés très proches de la surface. Cette dernière catégorie d'ions tomberait dans l'OHL (donc la couche de Stern) dans les critères classiques basés sur la distance.

Nous considérons maintenant la notion de couche stagnante. Dans les définitions classiques, la couche stagnante près d'une surface chargée se compose de molécules de solvant qui restent immobiles dans les processus électrochimiques. L'apparition de cette couche stagnante est définie pour coïncider avec  $z_\zeta$ , qui est très proche du début de l'OHL [22]. Pourtant, aucune couche stagnante n'est observée dans la Figure 5.5. Cette constatation est en accord avec le résultat de, Zhang *et al.*, qui n'ont pas observé une couche stagnante dans leurs simulations d'interfaces eau-silice chargées [115]. D'autre part, Yoshida *et al.* a observé une couche stagnante à une charge de surface de  $0,514 \text{ C m}^{-2}$  pour un mur en treillis rigide [114]. Cette valeur est un ordre de grandeur plus grand que la densité de charge de surface que nous modélisons. À une concentration de charge aussi importante, les molécules de solvant proches de la surface appartiennent toutes à une sphère d'hydratation ionique. En d'autres termes, ce qui pourrait apparaître comme une couche stagnante, spécifique aux surfaces, peut être décrit comme la juxtaposition des sphères d'hydratation, un phénomène standard pour les ions solvatés. En effet, aucune couche stagnante n'a été trouvée par ces auteurs à une densité de charge de surface égale ou inférieure à  $0,128 \text{ C.m}^{-2}$ . Lyklema *et al.* a utilisé les interactions Lennard-Jones pour la surface et le solvant. [71] Aucune preuve d'une couche stagnante ne provient de leurs données. Freund n'a pas observé de couche stagnante pour  $\text{Cl}^-$  dans une chaîne modèle. [35] Lorenz *et al.* et Hartkamp *et al.* n'ont observé aucune couche stagnante sur des surfaces de silice chargées [48, 67]. Qiao *et al.* n'ont également trouvé aucune couche stagnante pour NaCl dans une chaîne modèle. En revanche, Joly *et al.* ont trouvé une couche stagnante d'une épaisseur de diamètre moléculaire unique en utilisant un système modèle idéalisé [58]. Il est possible de voir, sur le graphique de Predota *et al.* une couche large d'eau stagnante de 0,3 nm pour NaCl et  $\text{SrCl}_2$ , pour les charges de surface de -0,1 et - 0,2  $\text{C.m}^{-2}$ . En résumé, les études de simulation de DM ne permettent pas d'observer une couche stagnante près d'une surface réaliste d'oxyde, conformément à notre résultat, mais certaines études ont trouvé une couche stagnante près d'une surface modèle.

## 5.4 Description dynamique de la double couche: conductivité de surface

### 5.4.1 Conductivité au dessous de la position $\zeta$

Dans ce qui suit, la conductivité de la DM est analysée, en profitant du fait que la connaissance exacte du système est disponible dans les simulations de DM. Avec cette analyse, la présence d'une couche de Stern dynamique est testée. Ce modèle propose que les ions dans une couche de solvant stag-

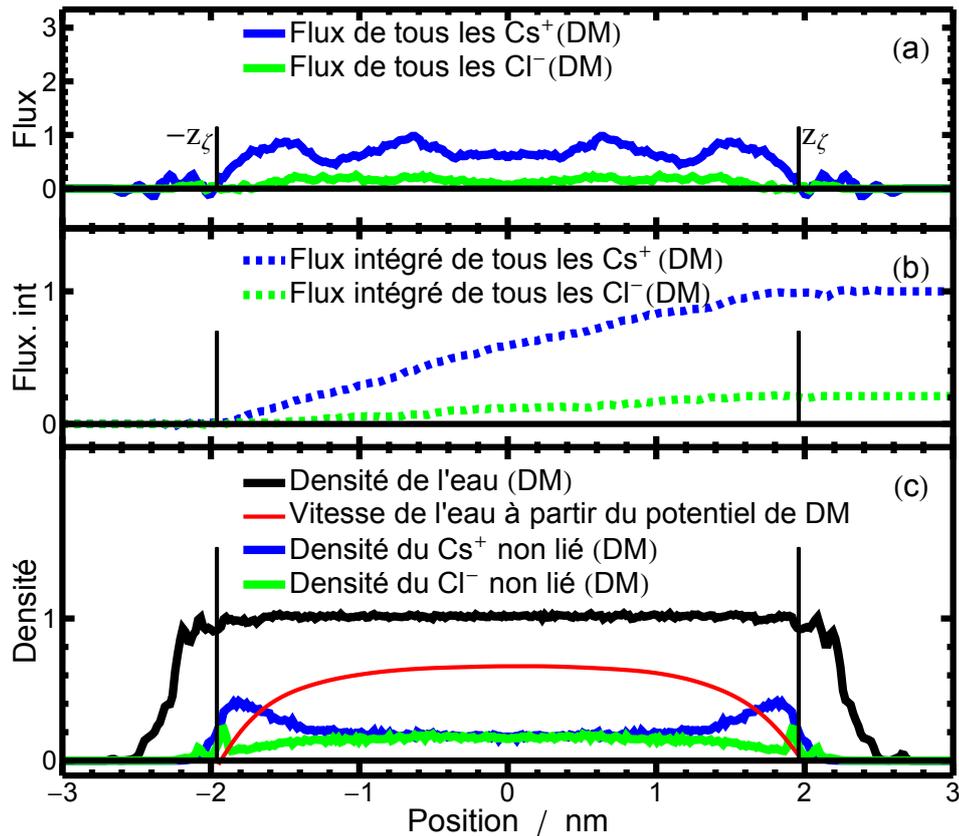


Figure 5.10 – Vue synthétique des données relatives à la conductivité. Les flux intégrés comprennent des ions liés (Figures 5.7 et 5.11): il semble que leur contribution au flux soit nulle. Les densités d'ions sont redéfinies pour des raisons de lisibilité. Voir la Figure 5.7 pour les unités appropriées.

nante contribuent à la conductivité de surface, ayant des mobilités ioniques similaires aux valeurs en volume [22, 71]. Les flux de charge intégrés sont normalisés à des fins de simplicité, le flux de césium intégré étant la valeur de normalisation. Les flux ioniques intégrés dans la Figure 5.10 comprennent à la fois les ions libres et les ions liés à la surface. Pourtant, l'intégrale sur le flux d'ions ne montre qu'une contribution non nulle au-delà de la position  $\zeta$ . Cela implique que la couche de Stern dans le système considéré ici ne contribue pas à la conductivité. En fait, même les ions libres au voisinage de la position  $\zeta$  ont peu de contribution à la conductivité, malgré leur abondance et le fait qu'ils ne sont pas liés au mur.

En regardant séparément les cations et les anions, les cations montrent un flux de charge plus important, et donc aussi une conduction plus importante, que pour les anions. La conduction des cations libres est augmentée par le flux d'écoulement électro-osmotique et le champ électrique, tandis que le flux d'écoulement osmotique et le champ électrique ont des contributions opposées pour le flux d'anions : le champ électrique les entraîne dans la direction opposée à celle des cations et du flux net de solvant. La conductivité de l'anion devrait donc être inférieure à celle du cation, et le signe de la conductivité anionique résultante dépend de l'équilibre entre les contributions opposées. Pour le système considéré ici, l'effet du champ électrique domine la contribution électro-osmotique

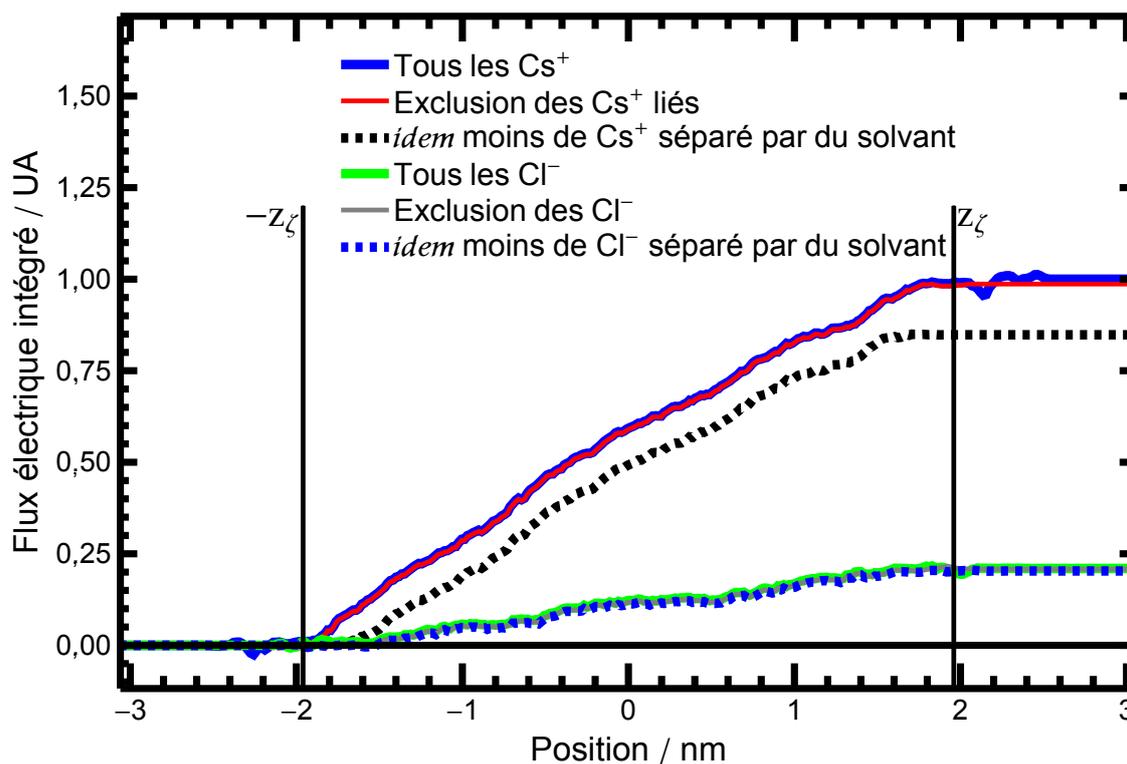


Figure 5.11 – Flux de charge intégrés pour une variété d’ions sélectionnés: tous les ions, à l’exclusion des ions liés, en contact avec la surface, et à l’exclusion des ions liés et séparés par solvant. Les flux intégrés sont tous divisés par la valeur qui normalise le flux de charge  $\text{Cs}^+$  intégré.

dans la conductivité des anions, en raison d’une mobilité anionique élevée. Cependant, dans la limite de la petite mobilité, les anions pourraient être conduits «à l’envers» par le flux de diffusion. Les différentes contributions à la conductivité sont étudiées plus en détail dans la Figure 5.11 en comparant les flux ioniques intégrés. Chaque flux intégré est proportionnel à sa contribution à la conductivité et la conductivité totale est proportionnelle à la somme des flux  $\text{Cs}^+$  et  $\text{Cl}^-$ . Nous considérons 3 cas: i) tous les ions sont inclus, ii) les SBI sont exclus, iii) les SBI et tous les ions dans le deuxième minimum du PMF sont exclus (voir Figure 5.4). Le cas “i” a été montré dans la Figure 5.10. Aucune différence n’est trouvée lorsque les SBI sont exclus de l’intégrale, ce qui signifie que les ions situés dans les premiers minima des profils PMF de la Figure 5.4 ne contribuent pas à la conductivité. En excluant également les ions dans le second minimum (*c’est-à-dire* SSIP), on voit une intégrale de flux différente dans le cas de  $\text{Cs}^+$ , ce qui indique que ces cations exclus contribuent à la conductivité. D’autre part, l’exclusion à la fois du SBI et du SSIP, n’a aucune influence sur l’intégrale de flux pour  $\text{Cl}^-$ . Cette différence entre les cations et les anions résulte des concentrations d’ions proches de la surface, avec plus de cations que d’anions proches de la surface (voir Figure 5.7).

Compte tenu du flux intégré du  $\text{Cs}^+$  dans la Figure 5.10-b et à la densité du  $\text{Cs}^+$  dans la Figure 5.10-c, nous voyons que le flux n’est pas proportionnel à l’intégrale de la densité. Ceci est une conséquence de la réduction de la mobilité près de la surface. Ceci est contraire à la description de la couche dynamique de Stern, dans laquelle les ions y auraient une mobilité identique à celle du volume. Cela impliquerait que les profils de flux seraient proportionnels aux profils de densité [69].

Une analyse de la mobilité d'ion *versus* la position est donnée dans la section 5.4.2.

La conductivité totale est la somme des contributions cations et anions, comme expliqué ci-dessus. La conductivité de surface est un terme d'excès: c'est la différence entre la conductivité observée dans le canal et la conductivité d'un échantillon en volume de même largeur, où la largeur du canal est la distance entre les positions  $\zeta$ . Les anions ont une contribution négative à la conductivité de surface, car la contribution des anions dans le canal est *nécessairement* plus petite que la conductivité en volume correspondante. Ceci est dû au fait que la concentration d'anions libres dans le canal est inférieure ou égale à la concentration en volume, et parce que l'écoulement électro-osmotique ne peut que réduire la conduction des anions. L'un de ces deux effets est suffisant pour justifier la contribution négative de l'anion à la conduction de surface. D'autre part, dans notre modèle, les cations ont une contribution positive à la conductivité de surface. Cette contribution aurait pu être négative si la mobilité des cations à proximité de la surface avait été fortement réduite. L'impact de la mobilité lors de la conduction est détaillé dans la section 5.4.2. Les contributions d'anions et de cations aux conductivités de surface sont -7,4 et 4,4 nS, de sorte que la conductivité de surface totale est -3,0 nS. Cette valeur est négative en dépit du fait que le fluide contienne plus de cations que d'anions, pour compenser la densité de charge de surface négative. La conductivité négative de la surface est assez surprenante, puisque la formule bien connue de Bikerman prédit une conduction de surface positive, [7] à laquelle certains auteurs ajoutent une conduction de surface supplémentaire dans la couche de Stern [22].

L'absence de conduction dans la couche de Stern est énoncée par divers auteurs. Zhang *et al.* [115] n'a trouvé aucune conductivité dans la couche de Stern. Lorenz *et al.* a trouvé une contribution résiduelle à la conductivité dans l'IHL (voir le Tableau 6 pour  $\text{Na}^+$  dans la Ref [68]), mais cette contribution est trop faible et ne rend pas compte des valeurs expérimentales élevées de mobilité que supposent certaines publications [69, 81]. Lorenz *et al.* ont trouvé une conductivité importante dans l'OHL pour  $\text{Na}^+$  [68]. En effet, nous avons observé qu'il n'était pas pertinent de distinguer les ions dans l'OHL des ions libres dans le DFL, ni dans l'analyse de l'électro-osmose, ni avec la conduction de surface. Netz a constaté qu'une grande fraction d'ions dans la couche de Stern est immobilisée [86]. En fait, les simulations de DM les plus réalistes n'ont pas observé la conduction dans la couche de Stern, contrairement à certaines études de systèmes modèles.

#### 5.4.2 Mobilité des ions: du volume à la couche de Stern

Les théories de la conductivité, y compris la formule de Bikerman, sont basées sur deux contributions à la conductivité de l'interface chargée : la convection électro-osmotique et les termes de migration. Puisqu'il a déjà été confirmé que l'électro-osmose était correctement décrite par le modèle macroscopique, l'écart dans la prédiction de la conductivité devrait provenir du terme de migration. La répartition libre des ions semble être assez bien représentée par la formule de Gouy-Chapman utilisée dans l'analyse de Bikerman (voir Figure 5.7), ce qui suggère que le traitement théorique de la mobilité ionique pourrait être inexact. Dans la formule de Bikerman, la mobilité des cations et des anions est supposée homogène et égale à la mobilité en volume, tandis que les simulations montrent

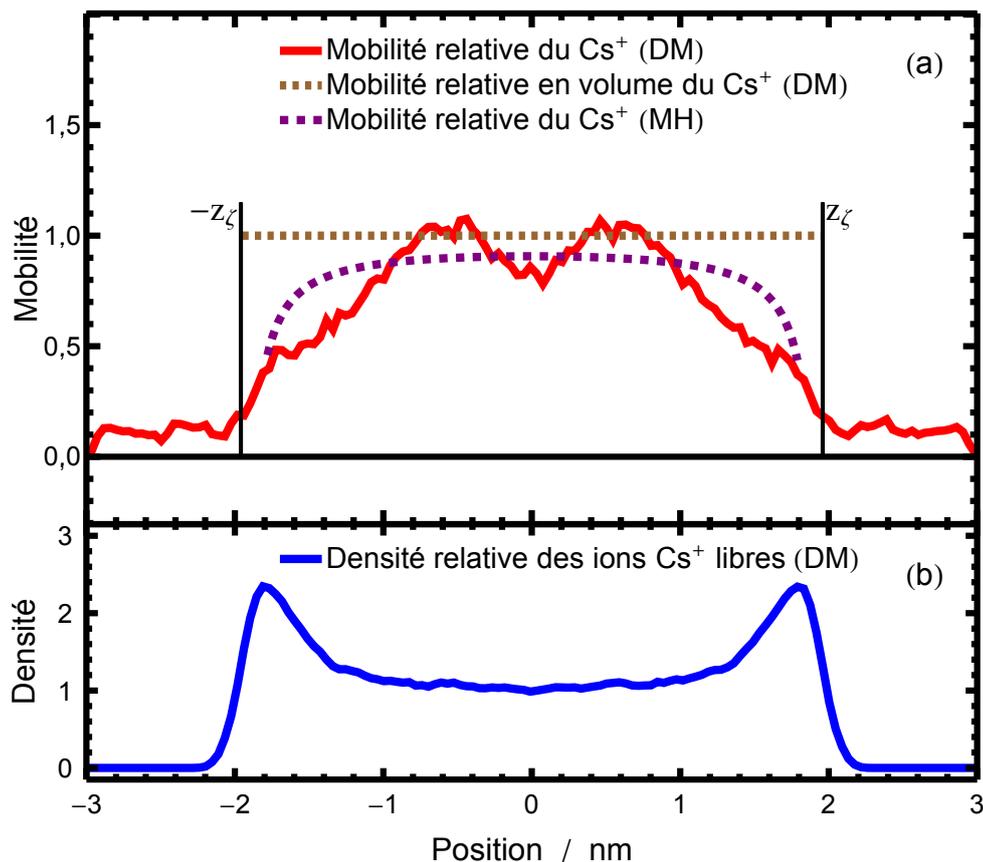


Figure 5.12 – Mobilités relatives du césium en fonction de la position dans le canal. Le profil DM est comparé à un modèle hydrodynamique (MH) et à la valeur SPC/E en masse. La densité des ions  $\text{Cs}^+$  libres est relative à la concentration en volume,  $0,46 \text{ mol.L}^{-1}$ .

que l'interface diminue la mobilité des ions par rapport à leur valeur en volume. Cette diminution de la mobilité conduit à une conductivité de surface négative, que nous allons décrire maintenant plus en détail. Le mécanisme peut être compris à partir du profil de mobilité ionique simulé, montré dans la Figure 5.12 pour le césium et dans la Figure 5.13 pour le chlorure. La mobilité de chaque ion est calculée comme suit:

$$\mu(z) = \frac{v_{ion}(z) - v_{el-osm}(z)}{eE} \quad (5.11)$$

où  $v_{ion}$  est la vitesse moyenne ionique,  $v_{el-osm}(z)$  la vitesse électro-osmotique ( $v_{el-osm}(z)$  tend à  $v_{eo}$  à longue distance),  $e$  la charge élémentaire et  $E$  le champ électrique parallèle à la surface. La Figure 5.12 montre la mobilité relative, définie comme la mobilité locale normalisée par sa valeur en volume. Une ligne horizontale en pointillés à une hauteur égale à 1 est présentée comme un guide pour l'oeil. Les mobilités en volume résultent des coefficients de diffusion dans la formule de Stokes-Einstein,  $D = \mu k_B T$ , les coefficients de diffusion correspondant à une dilution infinie. Ces coefficients de diffusion sont  $D_{Cs} = 1,77 \cdot 10^{-9}$ ,  $D_{Cl} = 1,60 \cdot 10^{-9}$ . Ce ne sont pas ici exactement les mobilités expérimentales, mais les mobilités du modèle, obtenues dans l'eau SPC/E [26]. La concentration des cations est également illustrée dans la Figure 5.12, car la réduction de la mobilité affecte fortement la conductivité lorsqu'elle est associée à une forte concentration.

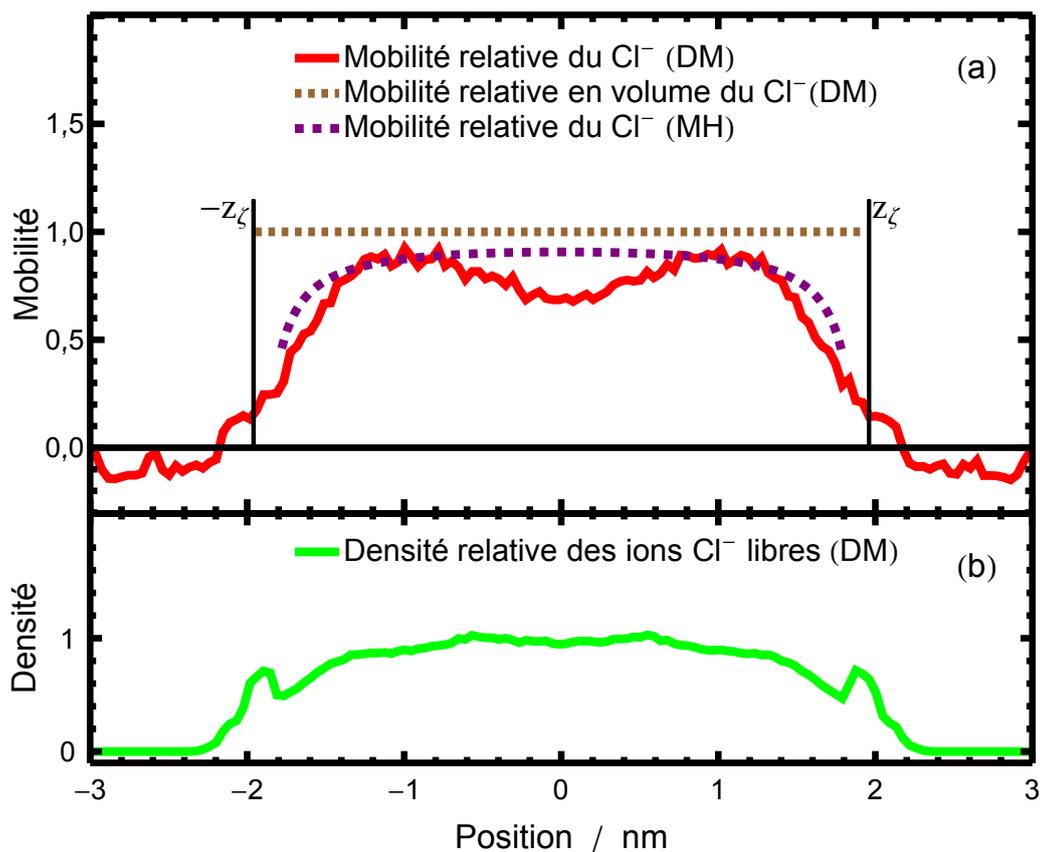


Figure 5.13 – Mobilité du chlorure en fonction de la position dans le canal, normalisée par la mobilité en volume de l'ion dans l'eau SPC/E. Le profil de DM est comparé à un Modèle Hydrodynamique (MH) et à la valeur SPC/E dans le volume. La densité des ions  $\text{Cl}^-$  libres est relative à la concentration en volume,  $0,46 \text{ mol.L}^{-1}$ .

On peut lire que la mobilité dans la couche de Stern est aussi élevée qu'en volume, du moins pour les systèmes colloïdaux [69]. Une mobilité élevée dans la couche stagnante est généralement interprétée comme un "court-circuit du mouvement tangentiel" [69]. En d'autres termes, les ions liés dans la couche stagnante sortent de l'IHL où ils peuvent avoir une mobilité élevée. Cette interprétation entraînerait une conductivité de la couche stagnante. La mobilité interfaciale ainsi suggérée et la conductivité qui en résulterait sont en désaccord avec notre simulation, qui montre une mobilité nulle pour les ions liés à la surface, et une disparition de mobilité pour les ions libres près de la surface. Enfin et surtout, il est contestable d'attribuer la conduction qui se déroule dans la couche diffuse à la couche de Stern. "To be or not to be... in the Stern-Layer" !

Un modèle hydrodynamique (MH) a été utilisé pour étudier l'origine de la faible mobilité des FI près de l'interface [100].

Saugey *et al.* a calculé à partir de l'équation de Navier-Stokes cette mobilité en fonction de la distance à la surface, de la largeur du canal et du rayon atomique afin de modéliser l'effet hydrodynamique du confinement sur la mobilité. Dans la limite d'une longueur de glissement nulle, en prenant  $z = 0$  au centre du canal, la mobilité relative des ions est ainsi (équation (24) de la Ref. [100]):

$$\mu_{MH}(z) = \frac{1}{\frac{1}{1 - \frac{R_h}{-z+z_\zeta} \frac{9}{16}} + \frac{1}{1 - \frac{R_h}{z+z_\zeta} \frac{9}{16}} - 1} \quad (5.12)$$

avec  $z$  la position dans le canal,  $z_\zeta$  la position de vitesse nulle et  $R_h$  le rayon hydrodynamique, déduit de la loi Stokes-Einstein.

La présence des deux murs modifie donc les conditions aux limites hydrodynamiques (par rapport aux solutions en volume). En effet, dans le modèle proposé [100], la présence des deux murs implique que la vitesse du solvant est nulle sur les deux interfaces dans la limite de non-glissement. Lorsqu'un ion dans un solvant est soumis à un champ externe, sa vitesse par rapport au solvant est limitée par l'efficacité du reflux, autrement dit l'écoulement du solvant autour de l'ion. Dans notre cas, les deux murs diminuent le reflux du solvant. Mathématiquement, lorsqu'un ion est proche d'un mur, l'effet peut être pris en considération en considérant un solvant non confiné et une image hydrodynamique du soluté miroir par rapport à la paroi, mais avec une vitesse opposée. En raison de la linéarité de l'équation de Stokes, le flux hydrodynamique résultant créé par le soluté et l'image suit l'équation hydrodynamique. La condition limite est correcte car l'image neutralise la vitesse du solvant créée par le soluté au niveau du mur. Quand il y a deux parois parallèles, le problème hydrodynamique est plus compliqué car il existe un nombre infini d'images hydrodynamiques, mais le résultat final exact est bien représenté par l'équation (5.12). Lorsque la distance à la surface est grande par rapport au rayon hydrodynamique, cet effet peut être négligé:  $\mu_{MH} = 1$  et on retrouve la relation Stokes-Einstein.

Pouvons-nous appliquer cette relation de Saugey *et al.* pour interpréter la mobilité calculée par DM ? La DM permet une estimation de la mobilité sur l'ensemble du canal, alors que le MH est limité par les deux plans, ce qui n'est pas exact pour notre surface de silice. En outre, les atomes ont une taille finie dans la simulation, alors que la taille des atomes n'est pas prise en compte dans la théorie MH. Quoi qu'il en soit, la dynamique théoriquement prédite dans le canal s'accorde bien avec le

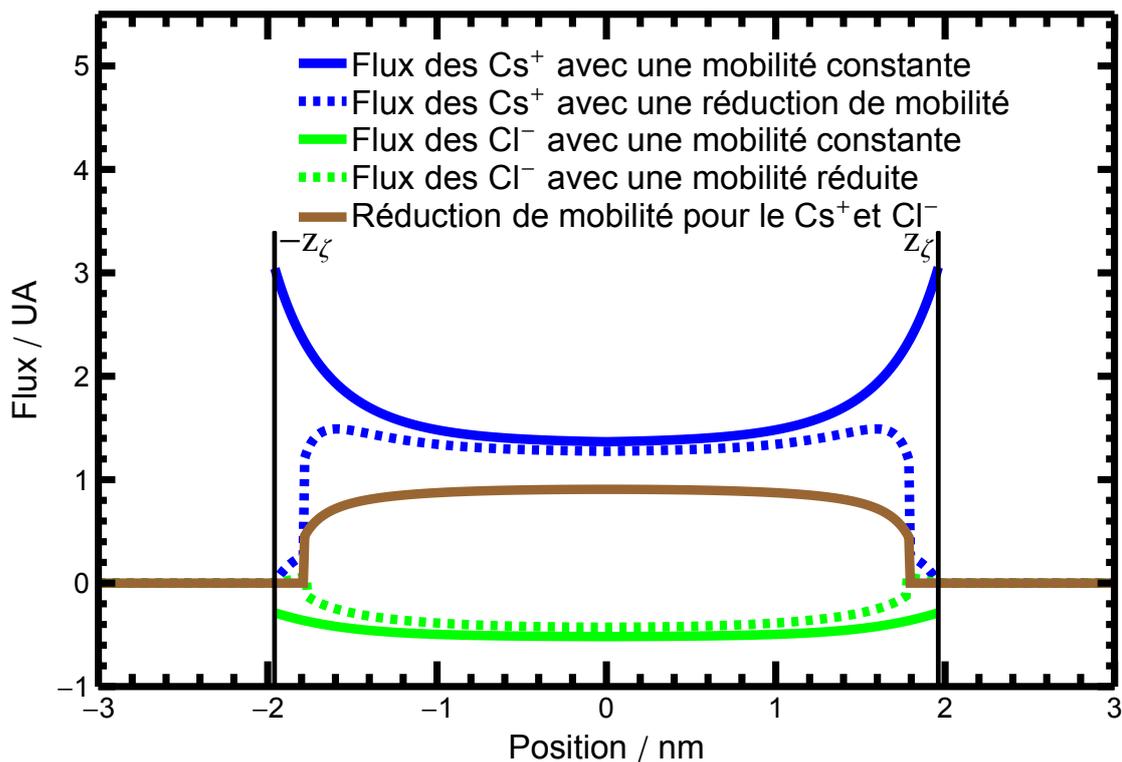


Figure 5.14 – Les flux électriques d’anions et de cations calculés avec les modèles Navier-Stokes et Gouy-Chapman. Les profils tracés incluent la réduction de la mobilité hydrodynamique par Saugey *et al.*

résultat de DM (bien que l’incertitude des valeurs  $DM \pm 15\%$  soit assez importante). La simulation et la théorie hydrodynamique montrent que la mobilité au centre du canal est inférieure à la mobilité en volume et les deux méthodes montrent également une forte diminution de la mobilité à proximité de l’interface. Les mobilités de la DM disparaissent à  $z_\zeta$ , alors que la mobilité MH n’est pas définie à cette position.

On peut donc conclure que cette diminution de mobilité ionique est principalement due à un effet hydrodynamique qui gêne l’écoulement du solvant autour de l’ion.

### 5.4.3 Conséquences de la réduction de la mobilité sur la conduction de surface

Les Figures 5.12 et 5.13 ont montré que la mobilité ionique est réduite à proximité de la surface de la silice. Comme on va le montrer ici, cela peut conduire à une conduction de surface négative.

À faibles concentrations, peu d’ions sont influencés par la réduction de la mobilité, de sorte que l’hypothèse d’une mobilité constante est appropriée. Cependant, la longueur de Debye est faible à grande concentration d’ions, ce qui comprime les DFL sur la surface et augmente la réduction de la mobilité dans cette région. Afin d’estimer la concentration critique, il faudrait utiliser DM dans la limite diluée. Cependant, il n’est pas possible d’obtenir des données de simulation statistiquement significatives à des concentrations d’ions très inférieures à  $0,1 \text{ mol.L}^{-1}$ . Nous utilisons donc un processus numérique, calqué sur l’analyse de Bikerman. L’analyse de Bikerman pour la conduc-

tivité de surface est une solution analytique pour la couche diffuse en situation d'électro-osmose. Nous pouvons reproduire ce résultat numériquement étape par étape. Les distributions d'ions utilisées par Bikerman proviennent de l'équation (5.6), et la vitesse du fluide de l'équation (5.7). Ainsi, lorsque nous multiplions l'Eq.(5.6) par l'Eq.(5.7), nous trouvons les contributions électro-osmotiques à la conductivité. A ces contributions, il faut ajouter les termes de migration, qui sont le produit de la concentration et de la mobilité réduite  $\mu_{red}$  et retrancher le terme de conductivité libre correspondante.

En pratique, ce calcul de la conductivité de surface tenant compte de la réduction de mobilité à proximité du verre s'écrit :

$$K_{red} = \sum_i \int_{-z_\zeta}^{z_\zeta} dz \nu_i e C_{GCi}(z) \left( \frac{v_{GC-fluid}(z)}{E} + \nu_i e \mu_i^{red}(z) \right) - 2 z_\zeta K_{libre} \quad (5.13)$$

avec  $i$  un indice désignant le type d'ion, cation + ou anion -. Leur charge est  $\nu_i e$ .  $K_{libre}$  est la conductivité de la solution libre. Pour un électrolyte symétrique de concentration  $C_0$  et de charge  $\nu$  :

$$K_{libre} = \sum_i \nu^2 e^2 C_0 \mu_i \quad (5.14)$$

La concentration locale des ions libres dans le canal,  $C_{GCi}(z)$ , vérifie l'équation de Boltzmann (5.6). La vitesse électro-osmotique  $v_{GC-fluid}(z)$  est donnée par l'équation (5.7). La conductivité de surface avec mobilité réduite s'écrit ainsi :

$$K_{red} = \sum_i \int_{-z_\zeta}^{z_\zeta} dz \nu_i e C_0 \exp \left( -\frac{\nu_i e \psi_{GC}(z)}{k_B T} \right) \left( -\frac{\epsilon_0 \epsilon_r}{\eta} (\zeta - \psi_{GC}(z)) + \nu_i e \mu_{red}(z) \right) - 2 z_\zeta K_{libre} \quad (5.15)$$

Pour tenir compte de la réduction de mobilité, nous avons choisi l'expression de  $\mu_{red}(z)$  représentée sur les Figures 5.12 et 5.13. Si en revanche on introduit dans l'équation 5.15 une mobilité constante,  $\mu_{red}(z) = \frac{D_i}{k_B T}$ , on retrouve exactement la formule de Bikerman (5.8).

Les flux ioniques totaux sont représentés dans la Figure 5.14 en fonction de la position. En intégrant ces flux sur toute la largeur du canal, puis en soustrayant les conductivités en volume pour la même largeur et la même concentration, nous trouvons, comme prévu, les valeurs de Bikerman. (Le résultat est en fait le double des valeurs de Bikerman, car le canal simulé comprend 2 surfaces). Maintenant, nous pouvons reproduire ce processus en appliquant une réduction numérique aux mobilités. Cette réduction est la formule de Saugey. Ceci a un impact sur le terme de migration, mais pas sur la contribution électro-osmotique. Les flux réduits sont présentés dans la Figure 5.14. La Figure 5.15 montre la valeur de Bikerman et la conduction de surface modifiée, les deux en fonction de la concentration. Les intégrations doivent être effectuées à une largeur du canal beaucoup plus grande que la longueur de Debye. Pour chaque concentration, une largeur de 20 longueurs de Debye a été utilisée ici. L'augmentation de cette valeur ne modifie pas la conductivité de surface.

La conductivité de surface de DM est incluse dans la Figure 5.15. Cette valeur est bien négative et proche de la conductivité de surface calculée en tenant compte de l'effet hydrodynamique.

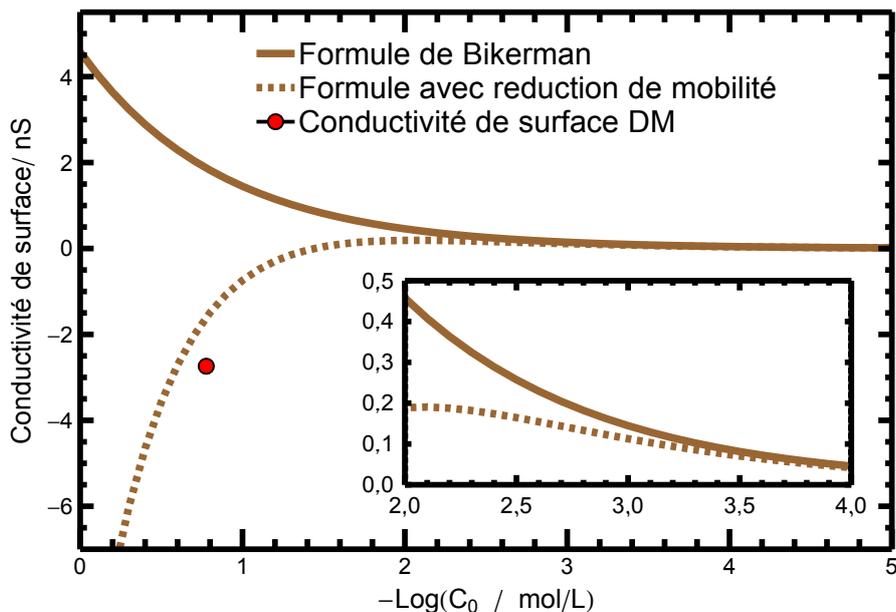


Figure 5.15 – Modèles de conductivité de surface: formule originale de Bikerman *versus* formule numérique de Bikerman incluant la réduction de la mobilité sur le terme de migration, en fonction de la concentration.

On peut ainsi considérer le modèle hydrodynamique comme validé. La différence entre ce modèle hydrodynamique avec mobilité dépendant de la position et la simulation moléculaire n'est en effet pas significative. En effet, comme représenté sur la Figure 5.12, une réduction drastique de la mobilité se produit précisément lorsque la concentration en cations est élevée. Toute variation, toute incertitude, sur la mobilité ou la concentration aura un impact important sur la valeur de la conductivité. Une autre difficulté provient de la définition de la conductivité de surface comme un terme excédentaire, à savoir la différence entre la conductivité observée et la conductivité produite dans un canal de même largeur. La valeur en DM est la soustraction des conductivités de cation et d'anion en volume, qui s'élèvent à 22,7 nS, de la conductivité en DM totale. La conductivité de la surface en DM est de l'ordre de quelques nS. Cela signifie que la conductivité de la surface en DM résulte de la différence entre deux termes qui se compensent le plus souvent. L'incertitude dans l'un ou l'autre de ces termes peut affecter l'excès de conductivité calculé. L'un de ces termes, la conductivité en volume équivalente, est proportionnel à la largeur du canal, qui ne peut pas être estimée avec précision. Cela vient de la rugosité et de la nature même de la rugosité. Si la surface présente des trous trop petits pour que l'eau puisse y entrer, alors ces trous ne peuvent pas être comptés dans le volume disponible pour l'eau. Malheureusement, déterminer la position de la surface et déterminer le volume disponible au solvant, revient au même. Si nous faisons une erreur de 0,1 nm sur la largeur du canal, alors nous avons une erreur de 0,4 nS sur la conductivité de surface. Nous utilisons la position  $z_c$  pour estimer la largeur du canal. En conclusion, l'accord entre le point de conductivité de la surface en DM et la courbe avec réduction de mobilité sur la Figure 5.15 doit être considéré comme très satisfaisant.

#### 5.4.4 Succès du modèle électro-osmotique et échec du modèle de conduction

Le flux électro-osmotique est modélisé avec précision par l'équation de Stokes et le formalisme Gouy-Chapman lorsque le CIP n'est pas pris en compte (Figure 5.6). Nous avons mentionné que le profil de vitesse électro-osmotique est limité par sa valeur à la position  $\zeta$ , sa valeur loin de la surface et par sa dérivée dans le centre du canal. Ces contraintes permettent la production d'un profil de vitesse correct. Une deuxième raison est que les phénomènes électro-osmotiques sont indépendants des mobilités ioniques. La force exercée sur les ions est le produit du champ électrique et de la charge, et le travail effectué par cette force est transmis au solvant, indépendamment de la mobilité ionique, du moment que l'ion bouge. En effet, la mobilité n'apparaît pas dans la formule de Smoluchowski (voir Eq. 5.2). Pour toutes ces raisons, la modélisation d'un profil électro-osmotique n'est pas un test sélectif pour les modèles. En revanche, l'analyse de Bikerman ne parvient pas à modéliser la conduction DFL à forte concentration. Cet échec résulte de l'impact de la mobilité ionique. Contrairement au flux électro-osmotique, la conductivité de surface dépend de la mobilité ionique, et l'hypothèse d'une mobilité constante n'est pas tenable.

### 5.5 Conclusion

Cette étude a abordé des questions anciennes concernant la conductivité de surface à proximité d'une surface réaliste chargée: existe-t-il une couche stagnante et cette couche contribue-t-elle à la conductivité de surface? Cette question a été abordée via une simulation électro-osmotique de DM d'une solution aqueuse de CsCl confinée entre des murs de silice amorphe chargés. Les résultats de la simulation ont été comparés à la théorie électrocinétique traditionnelle. L'analyse de l'électro-osmose et de la conduction de surface par DM ouvre la voie à une nouvelle description des interfaces liquides solides chargées. Nous avons défini une collection d'ions de surface liés (SBI) constituée de CIP en contrepartie de la couche de Stern classique. Le SBI est défini par le potentiel de force moyenne entre les ions et les atomes de surface. C'est un concept plus souple que la définition classique basée sur des plans qui ne tiennent pas compte de la forme ou de la rugosité de la surface. La collection SBI correspond en grande partie à l'IHL de la couche de Stern, alors qu'aucun OHL n'est trouvé dans la simulation. Tous les ions qui ne sont pas dans le SBI sont des ions libres (FI), qui sont responsables de l'électro-osmose et de la conductivité de surface. Alors qu'une certaine théorie, telle que le modèle dynamique de la couche de Stern, prédit la conductivité dans la couche de Stern, aucune conductivité n'apparaît dans le SBI. En appliquant le formalisme de Gouy-Chapman à nos données de simulation d'électro-osmose, nous avons pu prédire la vitesse d'écoulement électro-osmotique simulée. Il est possible de définir une position effective  $z_\zeta$ , basée sur l'annulation du profil de vitesse de Gouy-Chapman. Cependant, le profil de vitesse réel se trouve non nul aussi en dessous de  $z_\zeta$ , indiquant l'inexactitude de cette position du plan de cisaillement près d'une surface rugueuse et réaliste. Ce résultat est entièrement conforme à la publication de Zhang *et al.* [115].

Les modèles classiques se sont avérés inexacts pour l'analyse de la conductivité. L'analyse clas-

sique de Bikerman suppose une mobilité constante, tandis que la mobilité réelle des ions est fortement réduite près de la surface, en particulier à haute concentration ionique. En conséquence: (i) la formule de Bikerman, en raison de son hypothèse de mobilité constante, n'est valable qu'en dessous de  $10^{-3} \text{ mol.L}^{-1}$  et (ii) la conduction de surface est négative à forte concentration. L'absence de conductivité chez les SBI est également obtenue dans d'autres études de DM, alors que des études expérimentales ont révélé que les ions de la couche de Stern ont une mobilité comparable aux ions en volume solvatés. Ces données expérimentales sont d'autant plus étonnantes car, à côté de la mobilité nulle dans le SBI, nous trouvons une mobilité fortement réduite pour les ions près de la surface: cette incohérence entre les expériences, la simulation et le modèle nécessite une analyse plus approfondie. Un point clé de la conductivité de la surface observée pourrait résider dans le glissement à l'interface, [8, 30, 78] plutôt que dans une couche de Stern dynamique.

## 5.6 Résumé

**Nous présentons une étude de simulation et de modélisation de l'écoulement électro-osmotique d'une solution aqueuse de chlorure de césium confinée entre deux plans de silice amorphe chargée. Les modèles traditionnels contrastés de la double couche électrique, les simulations de dynamique moléculaire indiquent qu'il n'y a pas de couche stagnante, pas de conduction de la couche de Stern et aucune couche externe de Helmholtz. La description de l'interface nécessite deux considérations. Tout d'abord, une distinction doit être faite entre les ions libres et les ions liés à la surface. Ces derniers ne forment pas une couche physique, mais plutôt un ensemble de paires de contacts ion-surface. Deuxièmement, la mobilité des ions libres est réduite par rapport à leur valeur globale. Cet effet hydrodynamique doit être inclus. Ces deux concepts, couplés à des équations macroscopiques simples, sont suffisants pour décrire la conductivité de surface et le flux électro-osmotique dans le cadre du traitement classique de champ moyen. Nous montrons que la conduction superficielle est négative à forte concentration, et que la formule de Bikerman n'est valable qu'à faible concentration.**

---

# Chapitre 6

## Conclusion et perspectives

---

Notre travail de simulation moléculaire a pu mieux caractériser l'interface verre chargé-solution utilisée pour la chimie séparative. Plusieurs résultats importants ont été publiés ou soumis dans des revues internationales de physico-chimie<sup>a</sup>

Nous avons pu montrer que la théorie de Mc Millan Mayer fondamentale pour les solutions libres était aussi une méthode de choix pour les milieux confinés. Le potentiel de force moyenne à dilution infinie entre solutés (potentiel de Mc Milan Mayer) peut se calculer au niveau moléculaire par une méthode d'Umbrella Sampling. Nos résultats montrent que globalement l'interaction entre un ion et un site chargé est bien coulombienne mais ce potentiel oscille avec de nombreux minima et maxima traduisant la séparation en couche de solvant. Les minima correspondent aux solutions où la distance ion-site correspond à un nombre entier de molécule d'eau (0, 1 ou 2). Celles ci peuvent dépasser  $kT$  et elles ne sont pas négligeables. Les maxima correspondent à des situations intermédiaires instables pour des raisons entropiques: le solvant ne peut s'empiler de façon dense entre l'ion et le site, son volume accessible est donc diminué (lorsqu'il y a la place pour une demi-molécule d'eau, une molécule ne peut pas y aller, les molécules d'eau perdent donc du volume et l'entropie est plus faible). Le premier minima correspondant à une situation où l'ion et le site sont en contact sans molécule d'eau qui les sépare (Contact Ion Paire CIP) est particulièrement important puisque son intensité peut dans certains cas être supérieure d'un ordre de grandeur à l'agitation thermique.

---

<sup>a</sup>Publications parues: Bertrand Siboulet, Sarah Hocine, Remco Hartkamp and Jean-François Dufrêche, "Scrutinizing Electro-Osmosis and Surface Conductivity with Molecular Dynamics", *J. Phys. Chem. C*, 2017, 121, pp 6756-6769 et Sarah Hocine, Remco Hartkamp, Bertrand Siboulet, Magali Duvail, Benoit Coasne, Pierre Turq, and Jean-François Dufrêche, "How Ion Condensation Occurs at a Charged Surface: A Molecular Dynamics Investigation of the Stern Layer for Water-Silica Interfaces", *J. Phys. Chem. C*, 2016, 120 (2), pp 963-973. Publication soumise: Sarah Hocine, Remco Hartkamp, Bertrand Siboulet, Magali Duvail and Jean-François Dufrêche: "Adsorption on silica: selectivity reversal with pH along the alkali series", *J. Phys. Chem. C*.

Nous sommes donc amenés à définir un ensemble d'ions liés à la surface (SBI) par des CIP. Cette interaction dépend de la densité en site de l'angle par rapport à la surface et de la nature de l'ion. Le lithium ( $\text{Li}^+$ ) étant beaucoup plus lié que le césium ( $\text{Cs}^+$ ). Pour la modélisation mésoscopique, cela peut se traduire par des constantes d'association calculables. Compte tenu de l'intensité de l'interaction dans certains cas, le temps de résidence s'établit sur une très large gamme de valeur, quelques pico-secondes pour les ions peu liés ( $\text{Cs}^+$ ) mais quelques nano-secondes, micro-secondes ou même des temps macroscopiques (s) pour les ions fortement adsorbés. Ceci est assez proche de la situation des solutions libres où les temps d'hydratation décrivent également une large gamme de valeurs.

Au niveau modélisation, cela ne rend pas possible la simulation moléculaire directe de certains systèmes moléculaires qui ne peuvent pas être équilibrés pendant le temps réduit (quelques nano-secondes) des simulations. Cela limite donc la portée de travaux précédents qui n'ont pas pu être équilibrés et rend pertinent la méthode d'Umbrella Sampling dont le biaisage s'affranchit de cette limitation.

Nous nous sommes également intéressé à la sélectivité en terme de série d'alcalins (approche à la Hofmeister). Il apparaît qu'entre les sites silanolates et siloxanes une inversion a lieu. L'adsorption est en effet différente pour un ion Kosmotrope ( $\text{Li}^+$ ) qui doit se déshydrater pour s'adsorber et un ion chaotrope ( $\text{Cs}^+$  peu lié au solvant et dont l'interaction spécifique dépend simplement de la taille. Une telle inversion de sélectivité a d'abord lieu en solution libre lorsqu'on compare les coefficients d'activité entre halogénure et acétate d'alcalins. Ces idées peuvent se représenter par un modèle de site (site binding model) dont les paramètres sont calculables par la simulation moléculaire. Nos travaux, généralisent en quelque sorte les approches phénoménologiques de type MUSIC. Dans ce dernier cas, les constantes d'association sont estimées par des lois macroscopiques généralisant la loi de Born (loi de Coulomb en solvant continu). Dans notre cas, elles sont calculées par un modèle exact de thermodynamique statistique et des simulations moléculaires.

Le chapitre sur le transport a confirmé l'importance de ces ions au contact. Nous avons pu en effet montrer que les modèles mésoscopiques de Schmoluchowski (utilisant les modèles de Navier Stokes) ne peuvent être directement appliqués. Ce désaccord ne vient pas comme cela a été parfois proposé parce que la viscosité ou la constante diélectrique dépendent de la position et sont modifiées par le confinement. Elles viennent du fait que les Paires d'Ions au Contact (CIP) formant un ensemble d'ions liés à la surface (SBI) ne transmettent pas la force électrique qu'ils subissent au fluide mais au solide. Ils sont en effet liés à la surface et immobile dans leur site. Lorsqu'on établit une force électrique sur eux, celle-ci est compensée par la force avec la surface qui les emprisonne. Par le principe de l'action réaction, les ions appliquent une force opposée à la surface. In fine, la force électrostatique dû au champ électrostatique appliqué n'est pas attribuée au fluide mais au solide. Si on applique cette idée dans les modèles macroscopique, en ne considérant pas dans le terme d'électrostatique transmis au fluide les ions de la SBI, on retrouve alors presque exactement les résultats de la simulation moléculaire. La notion de plan de cisaillement ne pose alors plus de problème puisqu'il peut être grosso modo identifié à la surface. Les distributions ioniques si on ne considère pas les ions liés

dans la SBI suivent presque parfaitement l'équation de Poisson Boltzmann (simplement convoluée par la rugosité de la surface). Pour le transport des ions, les modèles classiques de Bikerman doivent également être révisés. La conductivité de surface est en fait négative, nous avons montré que cet effet est assez simplement interprétable par un phénomène de mobilité hydrodynamique. La présence des parois freine les particules de soluté en empêchant le mouvement (Back flow) du solvant. Cet effet peut se calculer par un modèle basé sur l'équation de Stokes. On retrouve alors la valeur négative de la conductivité de surface. La valeur classique de Bikerman ne peut être appliquée que pour les solutions diluées (typiquement inférieure à  $10^{-3}$  mol.L<sup>-1</sup>).

En conclusion, notre approche est pertinente pas seulement parce qu'elle permet de confirmer ou d'invalider les modèles macroscopiques, elle permet en outre de comprendre précisément l'origine des désaccords. Nous pouvons in fine proposer un autre modèle macroscopique en accord avec les simulations moléculaire dont les paramètres ne sont pas ajustés mais calculés par ces simulations atomiques.

Une originalité de notre travail vient du fait que nous avons utilisé un modèle de silice amorphe créée par B. Siboulet et al. Les structures cristallines originellement utilisées étaient trop hydrophiles, dans notre cas elles le sont moins car une étape de trempe a été réalisée. Néanmoins, la présence de charge ne les rends pas hydrophobes. L'eau au contact de la surface est globalement immobile et la modélisation macroscopique ne rend pas nécessaire dans ce cas l'introduction de longueurs de glissement.

Cette thèse propose de remplacer l'image traditionnelle en plusieurs couches des interfaces (avec les couches de Helmholtz internes et externes, les couches de Stern et de Gouy Chapman, les plans de cisaillement) par une image beaucoup plus simple mais plus efficace, car sans paramètres ajustables. La solution et en particulier les ions ne sont divisés qu'en deux couches, d'une part une couche d'ions immobiles qu'on pourra qualifier de couche de Stern mais qui en réalité n'en est pas une, puisqu'elle est formée d'un ensemble de Paires d'Ions-site au Contact. Ces ions ne transmettent pas leur force électrostatique à la solution car ils sont immobiles et ils peuvent être décrits simplement par un modèle de loi d'action des masses couplé à l'équation de Poisson Boltzmann (équation de Grahame). D'autre part, une couche d'ions libres qui suit l'équation de Poisson Boltzmann. Pour la dynamique, il faut lui rajouter une mobilité dépendant de l'espace. La comparaison effective avec les expériences pourra être abordée dans un second temps. Nous avons commencé en collaboration avec Diane Rébiscoul à comparer les profils mesurés par Réfléctométrie des rayons X dans le cas de BaCl<sub>2</sub>. Cette approche est prometteuse même si la sélectivité devra être améliorée, Des constantes d'échange macroscopique (potentiel  $\zeta$  en fonction du pH, courbes de dosage...etc). Notre travail est rendu difficile car il propose de connaître la géométrie du matériau et la densité de site. Ceci n'est pas toujours facile d'autant plus que les silices sont souvent cinétiquement instables et se dissolvent dans l'eau. D'autres perspectives pourront être mises en oeuvre pour confirmer ou étendre notre travail à des situations plus délicates. Le cas des ions divalents ou trivalents devra être abordé, l'interaction avec des sites négatifs pourra être traité par une méthodologie similaire. La description d'ions moléculaire est également souhaitable d'autant plus qu'en chimie séparative certains ions

d'intérêt comme les ions uranyle le sont. D'autres oxydes pourront également être approchés par la méthodologie décrite dans ce manuscrit. En particulier, les surfaces d'oxyde de titane ( $\text{TiO}_2$ ) sont particulièrement importantes puisqu'elles sont utilisées pour la décontamination de certains ions directement, sans greffage de complexant, comme pour le strontium ( $\text{Sr}^{+2}$ ). Enfin, l'utilisation de simulation *Ab initio* est incontournable si on veut prédire les effets de pH, il est à noter que notre méthodologie pourra également être appliquée dans ce cas là, puisqu'elle est valide quel que soit le champ de force classique ou quantique. Enfin, pour la comparaison avec un système réel, on pourra calculer l'interaction d'un ion, non pas avec un site chargé défaut de la surface, mais avec un vrai complexant greffé sur celle-ci.

---

# Annexe A

## Répartition des ions dans les nanocanaux de SiO<sub>2</sub>: une approche expérimentale et théorique

---

Dans un milieu confiné de quelques nanomètres, les propriétés de l'eau sont modifiées. A ces dimensions de confinement, les molécules d'eau interagissent fortement avec la surface du matériau confinant, conduisant à une structuration de l'eau et à un ralentissement de sa dynamique de l'échelle nanométrique à l'échelle macrométrique. Ces interactions dépendent de la composition et de la topologie (taille, rugosité et microporosité des murs de confinement) de la surface des pores [57].

En outre, il est également attendu que les molécules d'eau nanoconfinées sont fortement influencées par la présence d'ions via les processus de sorption avec la surface. La capacité des ions à être solvatés modifie également les interactions électrostatiques entre les différents éléments du système. La connaissance de la distribution des ions sur une surface est très importante puisque cela impacte la vitesse d'hydrolyse du matériau [88]. L'étape la plus importante pour ajuster ces modèles est de décrire la double couche électrique (EDL), qui représente la distribution de charge dans le voisinage d'une surface chargée dans l'eau. Depuis l'approche pionnière de Gouy Chapman, sur la base de l'équation de Poisson Boltzmann, de nombreuses améliorations ont été proposées. Il est maintenant largement admis que loin des interfaces, les charges sont réparties le long d'une couche de diffusion, qui peut-être modélisée [70]. Mais rien d'équivalent n'existe pour les couches proches.

Pour répondre aux différentes problématiques de ma thèse, nous sommes en collaboration avec le Laboratoire des Nanomatériaux pour l'Energie et le Recyclage : Thèse de M. Baum: "Etude de la chimie de l'eau en présence d'ions dans des silices nanoporeuses" (2015 – 2018) encadrée par D. Rebiscoul, F. Rieutord et S. Tardif, qui caractérise les isothermes d'adsorption et les profils des ions dans des milieux confinés à base de silice de quelques nanomètres. Nos interactions sur ce sujet sont de comparer explicitement la simulation moléculaire et les résultats issus de leurs mesures expérimentales.

tales et cela dans le but d'améliorer la compréhension de l'organisation de l'eau en présence d'ions dans les milieux confinés via des expériences et de la modélisation atomistique.

## A.1 Partie expérimentale

Les systèmes modèles utilisés dans cette étude ont été élaborés à l'Institut de Nanotechnologie, Twente (Pays-Bas), et sont décrits à la Figure A.1 (b) et (c). Ces nanocanaux ont été placés dans une cellule expérimentale dédiée à la mesure de la réflectivité des rayons X en solution comme décrit dans la Figure A.1. Des mesures de réflectivité des rayons X à 27 keV ( $= 0,4592 \text{ \AA}$ ) ont été effectuées sur la ligne BM32 à l'European Synchrotron Radiation Facility.

La cinétique de remplissage des nanocanaux séchés à  $250^\circ \text{ C}$  sous vide pendant 2 heures avec une solution de  $\text{BaCl}_2$  à 1 M a été étudiée afin de déterminer le temps requis pour atteindre l'équilibre [75]. Le pH à  $20^\circ \text{ C}$  des solutions d'électrolyte était compris entre 5,2 et 5,7. Les profils de densité électronique des courbes de réflectivité des rayons X ont été extraits directement par une transformée de Fourier inverse en supposant la symétrie du profil.

Les courbes de réflectivité ont été tracées comme suit:  $Iq^4$  vs  $q$  ( $q = 4\pi \sin(\theta)/\lambda$  avec  $\theta$  l'angle d'incidence) et  $q$  le vecteur d'onde. Ces profils ont été décrits en utilisant un modèle de boîte rectangulaire classique, c'est-à-dire la région de liaison interfaciale ayant une densité constante. La transition entre les différentes couches est décrite par un modèle d'interface standard avec une statistique gaussienne, c'est-à-dire en utilisant un profil de fonction d'erreur.

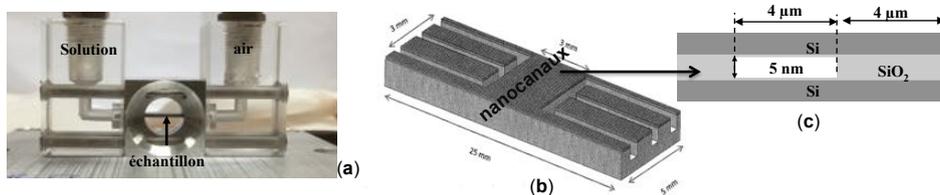


Figure A.1 – (a) Cellule permettant le remplissage des nanocanaux, (b) Schématisation l'échantillon et (c) Coupe transversale décrivant un motif visualisant les nanocanaux.

L'évolution des courbes de Réflectivité des rayons X en fonction du temps pendant le remplissage des nanocanaux avec une solution de  $\text{BaCl}_2$  1 M est présentée à la Figure A.2 (a). Les résultats montrent quelques modifications de l'intensité de la largeur des franges par rapport au temps jusqu'à  $t=18\text{h}50$ , mettant en évidence une évolution des densités à l'intérieur des nanocanaux et à l'interface  $\text{SiO}_2$  / solution. Ils attestent qu'à  $t= 18\text{h}50$  il n'y a plus d'évolution du signal de réflectivité montrant que l'équilibre est atteint. Les profils de densité électronique associés présentés sur la Figure A.2 (b) présentent une augmentation de la densité à l'intérieur des nanocanaux avec le temps de remplissage. Après 9h34, la densité au centre des nanocanaux est égale à celle de l'eau en volume et la densité sur la surface de  $\text{SiO}_2$  présente une densité plus élevée que dans le centre des nanocanaux. Ceci s'explique par un processus d'adsorption des ions  $\text{Ba}^{2+}$  et  $\text{Cl}^-$ . Après 18h50, la densité au cen-

tre augmente jusqu'à une densité proche de la densité théorique d'une solution en volume de BaCl<sub>2</sub> 1M.

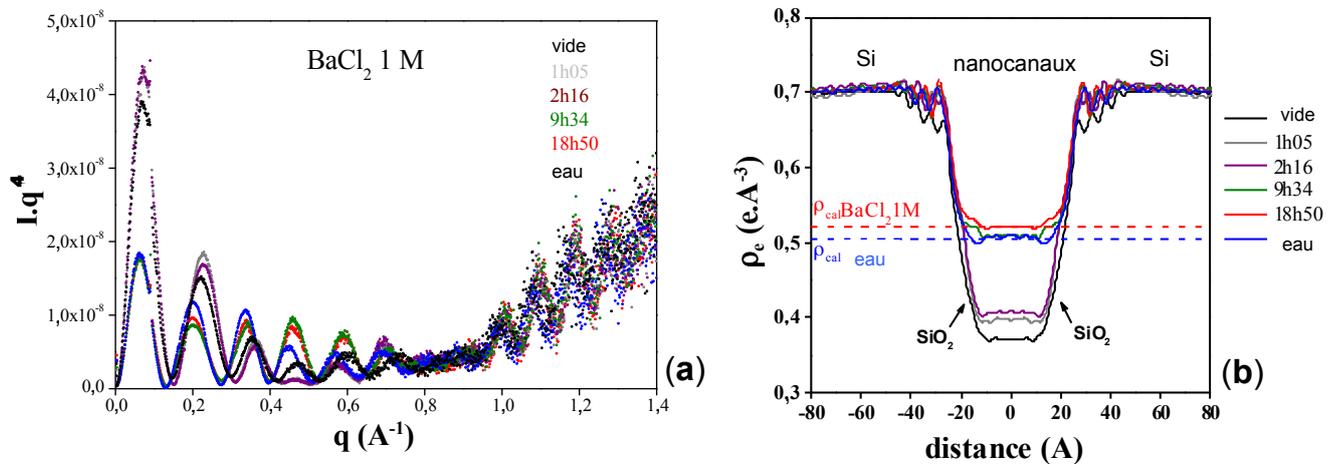


Figure A.2 – (a) Courbes de réflectivité obtenues durant de la cinétique de remplissage des nanocanaux avec la solution de BaCl<sub>2</sub> à 1 M et (b) Profils de densité électronique associés.

## A.2 Modélisation du système

Ici, il s'agit de reproduire par modélisation atomistique les courbes de réflectivité des rayons X obtenues expérimentalement dans le but d'obtenir des données inaccessibles directement par l'expérience, telles que la densité des ions et les charges de surface.

Une boîte de simulation constituée de deux plans de silice, espacés de 5 nm au sein de laquelle 104 Ba<sup>2+</sup>, 160 Cl<sup>-</sup>, 5706 molécules d'eau, 48 Oc<sup>-</sup> et 192 Hs Figure A.3 ont été introduits afin de correspondre à un total des charges de 0 [13]. La simulation de dynamique moléculaire a été effectuée avec DL/POLY d'après la méthode exposée dans les chapitres 2 et 3 de cette thèse.

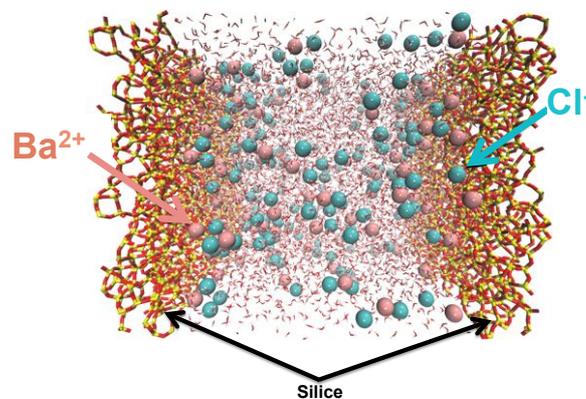


Figure A.3 – Boîte de simulation.

### A.2.1 Densité électronique

A partir de la dynamique moléculaire (boîte de simulation), la densité électronique totale a été calculée. Elle correspond au profil de la figure A.4. La densité électronique de  $\text{SiO}_2$  est de l'ordre de  $0,9 \text{ e.}\text{\AA}^{-3}$ . On peut voir que l'effondrement vers 4 nm correspond au bord de la silice simulée qui est de taille finie. La densité pour le calcul du spectre a donc été prolongée. Entre 2,5 et 3 nanomètres, on peut observer la double couche et donc principalement la condensation de  $\text{Ba}^{2+}$ . Au milieu, on peut voir que notre densité est constante.

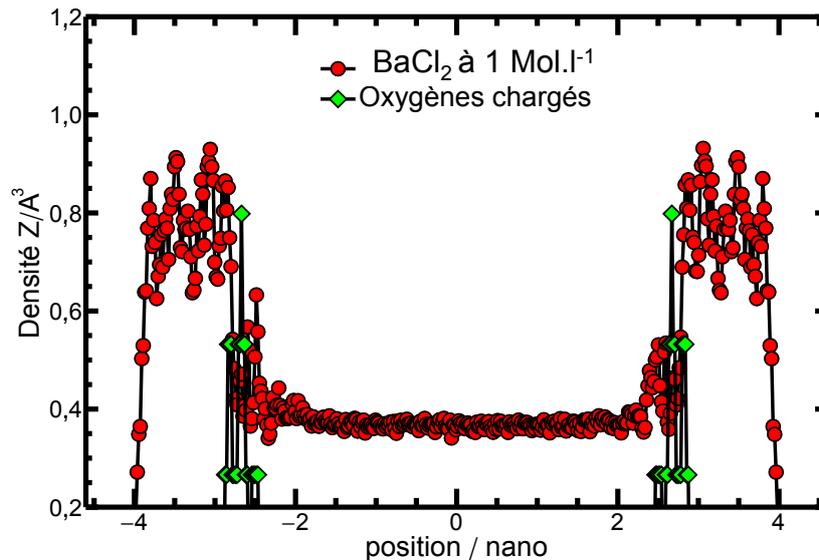


Figure A.4 – Profil de densité électronique de  $\text{BaCl}_2$  et des oxygènes chargés  $\text{O}^-$ .

### A.2.2 Transformée de Fourier

Afin d'obtenir la courbe de réflectivité du système, une transformée de Fourier a été appliquée au profil de densité électronique de la boîte de simulation. Plus précisément, le signal de réflectivité  $I(q)$  est relié à la densité électronique locale  $\rho$  par la relation suivante:

$$I(q) \times q^4 = \left| \int_{-\infty}^{+\infty} \frac{\partial \rho}{\partial z} e^{iqz} dz \right|^2 \quad (\text{A.1})$$

La difficulté expérimentale pour obtenir les profils de densité à partir du signal  $i(q) = I(q)q^4$  vient du fait du carré qui oblige à donner à la main un signe aux différentes parties du signal après une opération racine carrée. En réalisant une intégration par partie et en négligeant le terme aux grandes distances, la relation précédente devient:

$$i(q) = q^2 \left( \int_{-\infty}^{+\infty} \rho(z) e^{iqz} dz \right)^2 \quad (\text{A.2})$$

Le signal dépend donc directement de la densité électronique locale. Dans notre exemple où l'électrolyte est  $\text{BaCl}_2$ , la contribution du baryum sera donc prédominante là où il est présent.

Dans le dispositif expérimental, les parties pleines et creuses alternent. Cela se traduit donc dans le profil par la valeur moyenne donnée ci-dessous:

$$i(q) = q^2 \left[ \int_{z_{min}}^{z_{max}} [(0.408\rho_{tot}(z) + 0.592\rho_{silice}) - \rho_{silice}] e^{iqz} dz \right]^2 \quad (\text{A.3})$$

avec  $\rho_{silice}$  la densité électronique de la silice. Cette relation a été utilisée pour calculer le signal expérimental.

La forme du signal  $i(q) = I(q)q^4$  peut se comprendre par quelques petits calculs analytiques. Si on considère un canal de densité électronique  $b$  confiné entre les altitudes  $-a$  et  $a$  (canal de taille  $2a$ ), le signal est  $i(q) = 4b^2 \sin^2 qa$ . L'oscillation principale du signal traduit donc la taille du canal ainsi que sa densité électronique. La partie pertinente du signal, qui est la modulation de densité dans le canal à cause de la distribution ionique est donc représentée par les variations par rapport à l'oscillation sinusoidale principale : modulation d'amplitude et de fréquence. Pour résumer l'interprétation du signal, les oscillations représentent la taille du pore, et leur décroissance le domaine et l'épaisseur de la couche d'ions adsorbés.

L'analyse des courbes données sur la figure finale montre un accord tout à fait acceptable entre simulation et expérience, les oscillations et leur décroissance sont assez bien reproduites. Néanmoins le domaine avec Ba paraît plus large. Cela pourrait être dû à la rugosité de la surface qui élargit physiquement le domaine d'adsorption de Ba en le faisant passer de la longueur de Debye à celle caractéristique de la rugosité. Des mesures à différentes concentrations en sels (pour faire varier la longueur de Debye) pourraient confirmer cette idée.

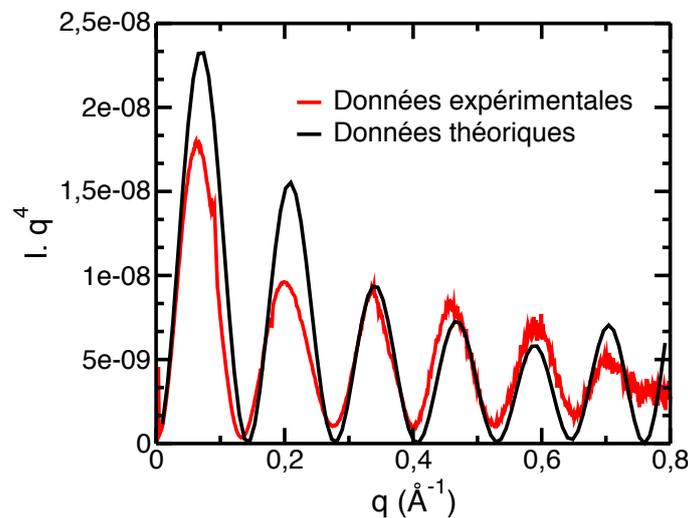


Figure A.5 – Modélisation des courbes de réflectivité des rayons X.

Globalement, la Figure A.5, montre ainsi un bon accord entre les résultats expérimentaux et nos résultats de modélisation. Aux petites valeurs de  $q$ , on peut observer une différence d'intensité entre les deux premiers pics, peut être due à la rugosité ou au manque de statistique : nos simulations sont courtes et on n'a peut être pas pu explorer un domaine de l'espace des phases de taille suffisante.



## BIBLIOGRAPHIE

---

- [1] Mithila V Agnihotri, Si-Han Chen, Corey Beck, and Sherwin J Singer. Displacements, Mean-Squared Displacements, and Codisplacements for the Calculation of Nonequilibrium Properties. *J. Phys. Chem. B*, 118(28):8170–8178, July 2014.
- [2] M Allen and D Tildesley. *Computer Simulation of Liquids*. Clarendon Press, Oxford, 1987.
- [3] Phil Attard, D Antelmi, and I Larson. Comparison of the Zeta Potential with the Diffuse Layer Potential from Charge Titration. *Langmuir*, 16(4):1542–1552, February 2000.
- [4] Isabelle Bardez. *Etude des caractéristiques structurales et des propriétés de verres riches en terres rares destinés au confinement des produits de fission et éléments à vie longue*. PhD thesis, Chimie ParisTech, 2005.
- [5] HJC Berendsen, J Grigera, and T Straatsma. The Missing Term in Effective Pair Potentials. *J. Phys. Chem.*, 91(24):6269–6271, November 1987.
- [6] HJC Berendsen, J Postma, Wilfred F Van Gunsteren, A Dinola, and J Haak. Molecular-Dynamics with Coupling to an External Bath. *The journal of chemical physics*, 81(8):3684–3690, 1984.
- [7] J J Bikerman. Die Oberflächenleitfähigkeit und ihre Bedeutung. *Colloid Zeitschrift*, 72:100–108, 1935.
- [8] L Bocquet and E Charlaix. Nanofluidics, from Bulk to Interfaces. *Chem. Soc. Rev.*, 39(3):1073–1095, 2009.
- [9] Stephen Bogusz, Thomas E Cheatham, and Bernard R Brooks. Removal of Pressure and Free Energy Artifacts in Charged Periodic Systems Via Net Charge Corrections to the Ewald Potential. *The journal of chemical physics*, 108(17):7070, 1998.
- [10] P Bonnaud, Benoit Coasne, and R Pellenq. Molecular Simulation of Water Confined in Nanoporous Silica. *J. Phys.: Condens. Matter*, 22(28):284110–284124, 2010.
- [11] Ian C Bourg and Carl I Steefel. Molecular Dynamics Simulations of Water Structure and Diffusion in Silica Nanopores. *J. Phys. Chem. C*, 116(21):11556–11564, May 2012.

- [12] Bernd M Braun and Hermann Weingaertner. Accurate Self-Diffusion Coefficients of Lithium(1+), Sodium(1+), and Cesium(1+) Ions in Aqueous Alkali Metal Halide Solutions from NMR Spin-Echo Experiments. *J. Phys. Chem.*, 92(5):1342–1346, March 1988.
- [13] C. Jeffrey Brinker. *Sol-gel science: the physics and chemistry of sol-gel processing*. Academic Press, 1990.
- [14] D P Broom, C J Webb, K E Hurst, P A Parilla, T Gennett, C M Brown, R Zacharia, E Tylianakis, E Klontzas, G E Froudakis, Th A Steriotis, P N Trikalitis, D L Anton, B Hardy, D Tamburello, C Corgnale, B A van Hassel, D Cossement, R Chahine, and M Hirscher. Outlook and challenges for hydrogen storage in nanoporous materials. *Appl. Phys. A*, 122(3):538, February 2016.
- [15] Pierre-André Cazade, Remco Hartkamp, and Benoit Coasne. Structure and Dynamics of an Electrolyte Confined in Charged Nanopores. *J. Phys. Chem. C*, 118(10):5061–5072, March 2014.
- [16] J Chapel. Electrolyte Species-Dependent Hydration Forces between Silica Surfaces. *Langmuir*, 10(11):4237–4243, November 1994.
- [17] E Cruz-Chu, A Aksimentiev, and K Schulten. Water-Silica Force Field for Simulating Nanodevices. *J. Phys. Chem. B*, 110(43):21497–21508, November 2006.
- [18] Eduardo R Cruz-Chu, Aleksei Aksimentiev, and Klaus Schulten. Ionic Current Rectification through Silica Nanopores. *J. Phys. Chem. C*, 113(5):1850–1862, 2009.
- [19] Liem X Dang. Development of Nonadditive Intermolecular Potentials Using Molecular-Dynamics - Solvation of Li+ and F- Ions in Polarizable Water. *The journal of chemical physics*, 96(9):6970–6977, 1992.
- [20] Liem X Dang. Mechanism and thermodynamics of ion selectivity in aqueous-solutions of 18-crown-6 ether - A molecular dynamics study. *J. Am. Chem. Soc.*, 117(26):6954–6960, 1995.
- [21] Tom Darden, Darrin York, and Lee Pedersen. Particle Mesh Ewald: An N log(N) Method for Ewald Sums in Large Systems. *The journal of chemical physics*, 98(12):10089–10092, June 1993.
- [22] A V Delgado, F González-Caballero, R J Hunter, L K Koopal, and J Lyklema. Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena (IUPAC Technical Report). *Pure Appl. Chem.*, 77(10), 2005.
- [23] A V Delgado, F González-Caballero, R J Hunter, L K Koopal, and J Lyklema. Measurement and Interpretation of Electrokinetic Phenomena. *Journal of colloids and Interface Science*, 309(2):194–224, May 2007.
- [24] B Derjaguin and L Landau. Theory of the Stability of Strongly Charged Lyophobic Sols and of the Adhesion of Strongly Charged Particles in Solutions of Electrolytes. *Acta Physico Chemica*, 14:633–662, 1941.

- [25] Shalaka Dewan, Vincenzo Carnevale, Arindam Bankura, Ali Eftekhari-Bafrooei, Giacomo Fiorin, Michael L Klein, and Eric Borguet. Structure of Water at Charged Interfaces: A Molecular Dynamics Study. *Langmuir*, 30(27):8056–8065, July 2014.
- [26] Hao Du, Jayendran C Rasaiah, and Jan D Miller. Structural and Dynamic Properties of Concentrated Alkali Halide Solutions: A Molecular Dynamics Simulation Study. *J. Phys. Chem. B*, 111(1):209–217, January 2007.
- [27] Jean-Francois Dufreche. *Dynamique des Ions en Solution et aux Interfaces : Modèles et Applications*. PhD thesis, Université de Paris VI, 2001.
- [28] Jean-Francois Dufreche, Olivier Bernard, S Durand-Vidal, and Pierre Turq. Analytical Theories of Transport in Concentrated Electrolyte Solutions from the MSA. *J. Phys. Chem. B*, 109(20):9873–9884, May 2005.
- [29] Jean-Francois Dufreche, V Marry, Olivier Bernard, and Pierre Turq. Models for Electrokinetic Phenomena in Montmorillonite. *Colloids Surf., A.*, 195(1-3):171–180, 2001.
- [30] Jean-Francois Dufreche, Virginie Marry, N Malikova, and Pierre Turq. Molecular Hydrodynamics for Electro-Osmosis in Clays: from Kubo to Smoluchowski. *J. Mol. Liq.*, 118(1-3):145–153, April 2005.
- [31] Douglas Hugh Everett. Manual of Symbols and Terminology for Physicochemical Quantities and Units, Appendix II: Definitions, Terminology and Symbols in Colloid and Surface Chemistry. *Pure Appl. Chem.*, 31(4):577, 1972.
- [32] Christopher J Fennell, Alan Bizjak, Vojko Vlachy, and Ken A Dill. Ion Pairing in Molecular Simulations of Aqueous Alkali Halide Solutions. *J. Phys. Chem. B*, 113(19):6782–6791, May 2009.
- [33] GV Franks. Zeta Potentials and Yield Stresses of Silica Suspensions in Concentrated Monovalent Electrolytes: Isoelectric Point Shift and Additional Attraction. *Journal of colloids and Interface Science*, 249(1):44–51, 2002.
- [34] Daan Frenkel and Berend Smit. *Understanding Molecular Simulations, From Algorithms to Applications*. Academic Press, 2002.
- [35] Jonathan B Freund. Electro-Osmosis in a Nanometer-Scale Channel Studied by Atomistic Simulation. *The journal of chemical physics*, 116(5):2194, 2002.
- [36] H L Friedman. *A Course in Statistical Mechanics*. Prentice-Hall, Englewood Cliffs, New Jersey, 07632, 1985.
- [37] Derek Frydel and Yan Levin. A Close Look into the Excluded Volume Effects Within a Double Layer. *The journal of chemical physics*, 137(16):164703, 2012.

- [38] Orsolya Gereben and Laszlo Pusztai. On the Accurate Calculation of the Dielectric Constant from Molecular Dynamics Simulations: The Case of SPC/E and SWM4-DP Water. *Chem. Phys. Lett.*, 507(1-3):80–83, April 2011.
- [39] Gibbs. *Elementary Principles in Statistical Mechanics*. Scribner's sons, New York, 1902.
- [40] L Gierst, L Vandenberghen, E Nicolas, and A Fraboni. Ion Pairing Mechanisms in Electrode Processes. *J. Electrochem. Soc.*, 113(10):1025, 1966.
- [41] M Gonzalez and J L F Abascal. The Shear Viscosity of Rigid Water Models. *The journal of chemical physics*, 132(9):096101–096102, March 2010.
- [42] Alan Grossfield. WHAM: An Implementation of the Weighted Histogram Analysis Method. pages <http://membrane.urmc.rochester.edu/content/wham>, Version 2.0.9, accessed on 2015/03/01, 2015.
- [43] Ronald Wilfrid Gurney. *Ionic processes in solution*. Dover, New-York, 1953.
- [44] Butt Hans-Jurgen, Graf Karlheinz, and Michael Kappl. *Physics and Chemistry of Interfaces*. Wiley-VCH, 2006.
- [45] Neil R Haria and Christian D Lorenz. Ion Exclusion and Electrokinetic Effects Resulting from Electro-Osmotic Flow of Salt Solutions in Charged Silica Nanopores. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 14(17):5935–5944, 2012.
- [46] Neil R Haria and Christian D Lorenz. Atomistic Description of Pressure-Driven Flow of Aqueous Salt Solutions through Charged Silica Nanopores. *The journal of chemical physics*, 119(22):12298–12311, June 2015.
- [47] Remco Hartkamp and Benoit Coasne. Structure and Transport of Aqueous Electrolytes: From Simple Halides to Radionuclide Ions. *The journal of chemical physics*, 141(12):124508, September 2014.
- [48] Remco Hartkamp, Bertrand Siboulet, Jean-Francois Dufreche, and Benoit Coasne. Ion-Specific Adsorption and Electroosmosis in Charged Amorphous Porous Silica. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 17(38):24683–24695, 2015.
- [49] Ali A Hassanali, Hui Zhang, Chris Knight, Yun Kyung Shin, and Sherwin J Singer. The Dissociated Amorphous Silica Surface: Model Development and Evaluation. *J. Chem. Theory Comput.*, 6(11):3456–3471, 2010.
- [50] Douglas Henderson, editor. *Fundamentals of Inhomogeneous Fluids*. Marcel Dekker, Inc, New York, 1992.
- [51] Tuan A Ho, D Argyris, D R Cole, and A Striolo. Aqueous NaCl and CsCl Solutions Confined in Crystalline Slit-Shaped Silica Nanopores of Varying Degree of Protonation. *Langmuir*, 28(2):1256–1266, 2011.

- [52] Sarah Hocine, Remco Hartkamp, Bertrand Siboulet, Magali Duvail, Benoit Coasne, Pierre Turq, and Jean-Francois Dufreche. How Ion Condensation Occurs at a Charged Surface: A Molecular Dynamics Investigation of the Stern Layer for Water–Silica Interfaces. *J. Phys. Chem. C*, 120(2):963–973, January 2016.
- [53] D Huang, C Cottin-Bizonne, C Ybert, and L Bocquet. Aqueous electrolytes near hydrophobic surfaces: Dynamic effects of ion specificity and hydrodynamic slip. *Langmuir*, 24(4):1442–1450, February 2008.
- [54] Jochen S Hub, Bert L de Groot, Helmut Grubmüller, and Gerrit Groenhof. Quantifying Artifacts in Ewald Simulations of Inhomogeneous Systems with a Net Charge. *J. Chem. Theory Comput.*, 10(1):381–390, January 2014.
- [55] William Humphrey, Andrew Dalke, and Klaus Schulten. VMD: Visual Molecular Dynamics. *J. Mol. Graphics*, 14(1):33–38, February 1996.
- [56] Robert J Hunter. *Zeta potential in colloid science*. Colloid Science. Academic Press, 1981.
- [57] O. Diat J-M. Zanotti P. Jollivet P. Barboux et S. Gin I. M. Briman, D Rébiscoul. Impact of pore size and pore surface composition on the dynamics of confined water in highly ordered porous silica. *J. Phys. Chem. C*, 116:7021, 2012.
- [58] Laurent Joly, Christophe Ybert, Emmanuel Trizac, and Lydéric Bocquet. Hydrodynamics within the Electric Double Layer on Slipping Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 93(25):257805–257808, December 2004.
- [59] Magnus Karlsson, Colin Craven, Patricia M Dove, and William H Casey. Surface Charge Concentrations on Silica in Different 1.0 m Metal-Chloride Background Electrolytes and Implications for Dissolution Rates. *Aquat. Geochem.*, 7(1):13–32, 2001.
- [60] John Gamble Kirkwood. Statistical Mechanics of Fluid Mixtures. *The journal of chemical physics*, 3, 1935.
- [61] C T Kresge, M E Leonowicz, W J Roth, J C Vartuli, and J S Beck. Ordered mesoporous molecular sieves synthesized by a liquid-crystal template mechanism. *Nature*, 359(6397):710–712, October 1992.
- [62] O Kroutil, Z Chval, A A Skelton, and M Predota. Computer Simulations of Quartz (101)–Water Interface over a Range of pH Values. *J. Phys. Chem. C*, 119(17):9274–9286, April 2015.
- [63] Shankar Kumar, John M Rosenberg, Djamel Bouzida, Robert H Swendsen, and Peter A Kollman. The Weighted Histogram Analysis Method for Free-Energy Calculations on Biomolecules. I. The Method. *J. Comput. Chem.*, 13(8):1011–1021, October 1992.
- [64] Ian Larson and Phil Attard. Surface Charge of Silver Iodide and Several Metal Oxides. Are All Surfaces Nernstian? *Journal of colloids and Interface Science*, 227(1):152–163, July 2000.

- [65] S Lee and P Rossky. A Comparison of the Structure and Dynamics of Liquid Water at Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces - a Molecular-Dynamics Simulation Study. *The journal of chemical physics*, 100(4):3334–3345, February 1994.
- [66] Sabine Leroch and Martin Wendland. Simulation of Forces between Humid Amorphous Silica Surfaces: A Comparison of Empirical Atomistic Force Fields. *J. Phys. Chem. C*, 116(50):26247–26261, December 2012.
- [67] Christian D Lorenz, Paul S Crozier, Joshua A Anderson, and Alex Travesset. Molecular Dynamics of Ionic Transport and Electrokinetic Effects in Realistic Silica Channels. *J. Phys. Chem. C*, 112(27):10222–10232, 2008.
- [68] Christian D Lorenz and Alex Travesset. Charge Inversion of Divalent Ionic Solutions in Silica Channels. *Phys. Rev. E*, 75(6):061202, June 2007.
- [69] J Lyklema. Surface Conduction. *J. Phys.: Condens. Matter*, 13(21):5027–5034, May 2001.
- [70] J Lyklema. *Solid-Liquid Interfaces*, volume Volume 2 of *Fundamentals of interface and Colloid Science*. Academic Press, Amsterdam, 2005.
- [71] J Lyklema, S Rovillard, and J De Coninck. Electrokinetics: The Properties of the Stagnant Layer Unraveled. *Langmuir*, 14(20):5659–5663, September 1998.
- [72] Johannes Lyklema. Molecular interpretation of electrokinetic potentials. *Current Opinion in Colloid & Interface Science*, 15(21):5027–5034, June 2010.
- [73] Johannes Lyklema. Surface Charges and Electrokinetic Charges: Distinctions and Juxtapositionings. *Colloids Surf., A.*, 376(1-3):2–8, February 2011.
- [74] Alexander P Lyubartsev and Stjepan Marcelja. Evaluation of Effective Ion-Ion Potentials in Aqueous Electrolytes. *Phys. Rev. E*, 65(4):041202, March 2002.
- [75] S Tardif N Tas-Lionel Mercury F Rieutord M Baum, D Rébiscoul. X-ray reflectivity analysis of  $\text{SiO}_2$  nanochannels filled with water and ions: A new method for the determination of the spatial distribution of ions inside confined media. *Procedia Earth and Planetary Science*, 17:682 – 685, 2017. 15th Water-Rock Interaction International Symposium, WRI-15.
- [76] Yizhak Marcus. *Ion solvation*. John Wiley and Sons Ltd., Chichester, a wiley interscience publication edition, 1985.
- [77] A P Markesteijn, Remco Hartkamp, S Luding, and J Westerweel. A Comparison of the Value of Viscosity for Several Water Models Using Poiseuille Flow in a Nano-channel. *The journal of chemical physics*, 136(13):134104, 2012.
- [78] Virginie Marry, Jean-Francois Dufreche, M Jardat, and Pierre Turq. Equilibrium and Electrokinetic Phenomena in Charged Porous Media from Microscopic and Mesoscopic Models: Electro-Osmosis in Montmorillonite. *Mol. Phys.*, 101(20):3111–3119, October 2003.

- [79] William G McMillan and Joseph E Mayer. The Statistical Thermodynamics of Multicomponent Systems. *The journal of chemical physics*, 13(7):276–305, 1945.
- [80] Caroline Michel, Yves Barré, Caroline de Dieuleveult, Agnès Grandjean, and Laurent De Windt. Cs ion exchange by a potassium nickel hexacyanoferrate loaded on a granular support. *Chem. Eng. Sci.*, 137:904–913, December 2015.
- [81] Marcel Minor, Ab J van der Linde, and Johannes Lyklema. Streaming Potentials and Conductivities of Latex Plugs in Indifferent Electrolytes. *Journal of colloids and Interface Science*, 203(1):177–188, July 1998.
- [82] John J Molina, Jean-Francois Dufreche, Mathieu Salanne, Olivier Bernard, and Pierre Turq. Primitive Models of Ions in Solution from Molecular Descriptions: A Perturbation Approach. *The journal of chemical physics*, 135(23):234509, 2011.
- [83] John Jairo Molina, Jean-Francois Dufreche, Mathieu Salanne, Olivier Bernard, Marie Jardat, and Pierre Turq. Models of Electrolyte Solutions from Molecular Descriptions: The Example of NaCl Solutions. *Phys. Rev. E*, 80(6):065103, December 2009.
- [84] John Jairo Molina, Magali Duvail, Jean-Francois Dufreche, and Philippe Guilbaud. Atomistic Description of Binary Lanthanoid Salt Solutions: A Coarse-Graining Approach. *J. Phys. Chem. B*, 115(15):4329–4340, April 2011.
- [85] Jonathan Morag, Matan Dishon, and Uri Sivan. The Governing Role of Surface Hydration in Ion Specific Adsorption to Silica: An AFM-Based Account of the Hofmeister Universality and Its Reversal. *Langmuir*, 29(21):6317–6322, May 2013.
- [86] R R Netz. Electrofriction and Dynamic Stern Layers at Planar Charged Surfaces. *Phys. Rev. Lett.*, 91(13):138101, September 2003.
- [87] Thanh-Nghi Nguyen, Magali Duvail, Arnaud Villard, John Jairo Molina, Philippe Guilbaud, and Jean-Francois Dufreche. Multi-Scale Modelling of Uranyl Chloride Solutions. *J Chem Eng Data*, 142(2):024501, January 2015.
- [88] S. Schumacher P. Jollivet, S. Gin. Forward dissolution rate of silicate glasses of nuclear interest in clay-equilibrated groundwater. *Chem. Geol.*, 330-331:207–217, 2012.
- [89] Carlo Perego and Roberto Millini. Porous materials in catalysis: challenges for mesoporous materials. *Chem. Soc. Rev.*, 42(9):3956–3976, 2013.
- [90] M Perrone Donnorso, E Miele, F De Angelis, R La Rocca, T Limongi, F Cella Zanicchi, S Marras, R Brescia, and E Di Fabrizio. Nanoporous silicon nanoparticles for drug delivery applications. *Microelectronic Engineering*, 98:626–629, October 2012.
- [91] M Predota, Michael L Machesky, and David J Vesolowski. Molecular Origins of the Zeta Potential. *Langmuir*, 2016.

- [92] J Puibasset and R Pellenq. Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study of Water Structure on Hydrophilic Mesoporous and Plane Silica Substrates. *The journal of chemical physics*, 119(17):9226–9232, November 2003.
- [93] R Qiao and N R Aluru. Ion Concentrations and Velocity Profiles in Nanochannel Electroosmotic Flows. *The journal of chemical physics*, 118(10):4692, 2003.
- [94] JC Rasaiah and RM Lynden-Bell. Computer Simulation Studies of the Structure and Dynamics of Ions and Non-Polar Solutes in Water. *Philos. T. Roy. Soc. A*, 359(1785):1545–1574, 2001.
- [95] R Renou, A Ghoufi, A Szymczyk, Haochen Zhu, J C Neyt, and P Malfreyt. Nanoconfined Electrolyte Solutions in Porous Hydrophilic Silica Membranes. *J. Phys. Chem. C*, 117(21):11017–11027, May 2013.
- [96] Richard Renou, Anthony Szymczyk, and Aziz Ghoufi. Ultraconfinement of aqueous electrolytic solutions within hydrophilic nanotubes. *RSC Advances*, 4(62):32755–32761, July 2014.
- [97] F Rizzi, R E Jones, B J Debusschere, and O M Knio. Uncertainty Quantification in MD Simulations of Concentration Driven Ionic Flow through a Silica Nanopore. I. Sensitivity to Physical Parameters of the Pore. *The journal of chemical physics*, 138(19):194104, 2013.
- [98] Connie B Roth. *Polymer Glasses*. CRC Press, Taylor & Francis Group, 2016.
- [99] Benoit Roux. The calculation of the potential of mean force using computer simulations. *Comput. Phys. Commun.*, 91(1-3):275–282, September 1995.
- [100] A Saugey, L Joly, C Ybert, J L Barrat, and L Bocquet. Diffusion in Pores and its Dependence on Boundary Conditions. *J. Phys.: Condens. Matter*, 17(49):S4075–S4090, December 2005.
- [101] Horst Scholze. *Le Verre. Nature, structure et propriétés*. Institut du verre, Paris, 1980.
- [102] Nadine Schwierz, Dominik Horinek, and Roland R Netz. Anionic and Cationic Hofmeister Effects on Hydrophobic and Hydrophilic Surfaces. *Langmuir*, 29(8):2602–2614, February 2013.
- [103] Bertrand Siboulet, Benoit Coasne, Jean-Francois Dufreche, and Pierre Turq. Hydrophobic Transition in Porous Amorphous Silica. *J. Phys. Chem. B*, 115(24):7881–7886, June 2011.
- [104] Bertrand Siboulet, John Molina, Pierre Turq, and Jean-Francois Dufreche. Water Self-Diffusion at the Surface of Silica Glasses: Effect of Hydrophobic to Hydrophilic Transition. *Mol. Phys.*, 111(22-23):3410–3417, 2013.
- [105] David E Smith and Liem X Dang. Computer Simulations of NaCl Association in Polarizable Water. *J. Phys. Chem. C*, 100(5):3757–3766, 1994.
- [106] W Smith, T Forester, and I Tidorov. *DL-POLY Classic User Manual Daresbury, United Kingdom*, 2009.

- [107] Ilian T Todorov, William Smith, Kostya Trachenko, and Martin T Dove. DL\_POLY\_3: New Dimensions in Molecular Dynamics Simulations via Massive Parallelism. *J. Mat. Chem.*, 16(20):1911–1918, 2006.
- [108] G M Torrie and J P Valleau. Nonphysical sampling distributions in Monte Carlo free-energy estimation: Umbrella sampling. *J. Phys. Chem. C*, 23(2):187–199, February 1977.
- [109] Shaghayegh Vafaei, Bruno Tomberli, and C G Gray. McMillan-Mayer theory of solutions revisited: Simplifications and extensions. *J. Phys. Chem. C*, 141(15):154501, October 2014.
- [110] Wilfred F Van Gunsteren and HJC Berendsen. Computer Simulation of Molecular Dynamics : Methodology, Applications, and Perspectives in Chemistry. *Angewandte Chemie-International Edition*, 29:992–1023, 1990.
- [111] E J W Verwey and J Th G Overbeek, editors. *Theory of the stability of lyophobic colloids*. Elsevier, Amsterdam, 1948.
- [112] Wolfram Research Inc. Mathematica. page Mathematica Version 9.0, 2010.
- [113] Pengcheng Xu, Xinxin Li, Haitao Yu, and Tiegang Xu. Advanced Nanoporous Materials for Micro-Gravimetric Sensing to Trace-Level Bio/Chemical Molecules. *Sensors*, 14(10):19023–19056, October 2014.
- [114] Hiroaki Yoshida, Hideyuki Mizuno, Tomoyuki Kinjo, Hitoshi Washizu, and Jean-Louis Barrat. Molecular Dynamics Simulation of Electrokinetic Flow of an Aqueous Electrolyte Solution in Nanochannels. *The journal of chemical physics*, 140(21):214701, June 2014.
- [115] Hui Zhang, Ali A Hassanali, Yun Kyung Shin, Chris Knight, and Sherwin J Singer. The Water-Amorphous Silica Interface: Analysis of the Stern Layer and Surface Conduction. *The journal of chemical physics*, 134(2):024705, 2011.
- [116] D Zhao, J L Feng, Q S Huo, N Melosh, G H Frederickson, B F Chmelka, and G D Stucky. Triblock Copolymer Syntheses of Mesoporous Silica with Periodic 50 to 300 Angstrom Pores. *Science*, 279(5350):548–552, January 1998.
- [117] Haochen Zhu, Aziz Ghoufi, Anthony Szymczyk, Béatrice Balannec, and Denis Morineau. Computation of the Hindrance Factor for the Diffusion for Nanoconfined Ions: Molecular Dynamics Simulations versus Continuum-Based Models. *Mol. Phys.*, 110(11-12):1107–1114, June 2012.
- [118] L Zhuravlev. Concentration of Hydroxyl-Groups on the Surface of Amorphous Silicas. *Langmuir*, 3(3):316–318, May 1987.
- [119] Robert Zwanzig. *Nonequilibrium Statistical Mechanics*. Oxford University Press USA, New York, 2001.