



HAL
open science

Modélisation à gros grains de suspensions de feuillets d'argile flexibles

Félicien Pauly

► **To cite this version:**

Félicien Pauly. Modélisation à gros grains de suspensions de feuillets d'argile flexibles. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Sorbonne Université, 2025. Français. ⟨NNT : 2025SORUS550⟩. ⟨tel-05537926⟩

HAL Id: tel-05537926

<https://theses.hal.science/tel-05537926v1>

Submitted on 5 Mar 2026

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.



HAL Authorization

Thèse de doctorat présentée pour l'obtention du grade de
Docteur de Sorbonne Université

Spécialité
Chimie Physique

École doctorale
Chimie Physique et Chimie Analytique de Paris Centre (ED388)

Modélisation à gros grains de suspensions
de feuillets d'argile flexibles

par
Félicien Pauly

Soutenue le 08 octobre 2025, devant un jury composé de :

Roland J.M PELLENQ, Directeur de recherche, IEM Montpellier *Rapporteur*
Tulio HONORIO, Chargé de recherche, CEA Saclay *Rapporteur*
Alba MARCELLAN, Professeure, Sorbonne Université *Présidente*
Edo BOEK, Professeur, University of London *Examineur*
Virginie MARRY, Professeure, Sorbonne Université *Directrice de thèse*
Marie JARDAT, Professeure, Sorbonne Université *Invitée, co-directrice de thèse*
Vincent DAHIREL, Maître de conférence, Sorbonne Université .. *Invité, co-encadrant*

Remerciements

Ce document contient le fruit des trois années que j'ai passées en thèse au laboratoire PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux (PHENIX).

Je tiens tout d'abord à remercier Roland Pellenq et Tulio Honorio d'avoir accepté d'évaluer mon travail en tant que rapporteurs, ainsi qu'Edo Boek et Alba Marcellan de m'avoir fait l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Je remercie également infiniment mon équipe d'encadrement, Virginie Marry, Marie Jardat et Vincent Dahirel, sans qui rien n'aurait été possible, et qui ont su me diriger dans les bons moments comme dans les difficultés.

Pour leur soutien, leur gentillesse et leur amitié, je remercie également mes collègues de bureau Jacques Fries, Ousmane Karé et Megh Dutta.

Je souhaite également exprimer ma gratitude envers les non-permanents du laboratoire PHENIX, notamment Minh-Thé, Roxanne, Loïc (pour m'avoir tout appris), Maxime, Héloïse, Flavie, Swetha, et d'autres encore, avec qui j'ai pu manger (ou non), discuter, et rigoler.

Mes remerciements s'étendent également à tous les permanents du laboratoire qui m'ont aidé et accueilli depuis le premier jour : Benjamin, Pierre, Guillaume, Rocio, Natalie, Nicolas, Serge, Lingsam, Emmanuelle, Laurent (pour son aide plus que précieuse), et j'en passe.

Je remercie aussi les deux stagiaires dont j'ai eu l'opportunité d'encadrer une partie du travail, Massimo D'Alessandro Schmidt et Théophane Bernhard. Je leur souhaite à tous les deux une excellente continuation dans leur voie.

En parallèle de ce travail de thèse, j'ai également été amené à faire des missions d'enseignement, et je remercie tous les membres de la plate-forme de TP de thermodynamique (en particulier Laëtitia, Patrick et Floricia) pour leur bonne humeur, leur aide et leurs conseils.

Pour m'avoir aidé à tenir durant de longues soirées d'écriture (ou de jeux), je remercie chaleureusement mes amis, par ordre alphabétique d'importance : Alan, Alexis, Briec, Clément, Ianis, Laëtitia, Lucas, Samy et Valentin.

Enfin, après m'avoir soutenu pendant non seulement ces trois années, mais également depuis toujours, je veux par-dessus tout remercier Emmanuelle et Christophe, mes parents, Léonard, mon frère, et Rachida et Jean, mes grands-parents. Si j'ai réussi à finir cette thèse, c'est d'abord et surtout grâce à vous. De plus, j'aimerais dédier ma soutenance de thèse à mon labrador Pluton, pour son rôle central dans sa préparation.

Résumé en Français

Cette thèse porte sur l'étude du comportement de phase de suspensions aqueuses de feuillets d'argile de type smectites par la simulation, plus précisément sur l'influence de la flexibilité de ces feuillets sur l'apparition d'une transition de phase isotrope–nématique dans la suspension.

Les smectites sont des phyllosilicates en feuillets de structure TOT (tétraédrique–octaédrique–tétraédrique), dont la charge négative est due à des substitutions isomorphiques et est compensée par des cations interfoliaires. En présence d'eau, ces argiles peuvent gonfler, ce qui crée des suspensions de feuillets. Dans les suspensions d'objets anisotropes, une transition de phase entre un état de phase isotrope et un état de phase nématique est théoriquement possible, comme l'a montré notamment Onsager pour des particules anisotropes rigides. Expérimentalement, cette transition a été observée expérimentalement pour certaines argiles (notamment la nontronite), mais n'apparaît pas pour d'autres (montmorillonite, laponite). Ce phénomène pourrait être expliqué par l'influence de paramètres supplémentaires sur le comportement des suspensions, tels que la localisation de la charge ou la flexibilité des feuillets.

L'objectif de ce travail est d'évaluer l'impact spécifique de la flexibilité des feuillets sur l'organisation de suspensions d'argile. Expérimentalement, une étude aussi précise du comportement microscopique de ces suspensions est impossible, c'est pourquoi une approche théorique par la simulation a été développée.

Un modèle à gros grains de feuillet d'argile flexible a été construit afin de permettre la simulation de suspensions contenant plusieurs centaines de particules de taille réaliste. Les interactions inter-feuillets sont modélisées par un potentiel effectif intégrant une répulsion électrostatique de type Yukawa. La flexibilité des feuillets est introduite via des interactions intra-feuillet de liaisons entre grains permettant de contrôler le module de flexion de chaque feuillet. Les simulations de dynamique moléculaire ont été réalisées à l'aide du code LAMMPS, avec des conditions aux limites périodiques.

Les suspensions ont été analysées en mesurant des grandeurs telles que la pression osmotique, les fonctions de distribution radiale, le déplacement quadratique moyen, le paramètre d'ordre nématique et l'analyse de clusters de feuillets orientés. L'influence de la concentration des suspensions et de la flexibilité des feuillets a été étudiée séparément.

Les résultats des simulations mettent en évidence la présence de deux phases distinctes en fonction de la fraction volumique et de la flexibilité des feuillets. L'apparition d'un ordre orientationnel, montrant une organisation de type nématique, dépend sensiblement de la rigidité des feuillets. Un changement de flexibilité des feuillets peut favoriser ou retarder l'émergence d'un ordre à longue portée lors de la concentration. Ces résultats apportent de nouvelles informations sur le rôle des propriétés mécaniques des feuillets dans le com-

portement des suspensions d'argiles.

Ce travail propose également un modèle générique permettant d'étudier l'impact de la flexibilité sur les transitions de phase dans des systèmes de particules anisotropes, au-delà du seul cas des argiles, et ouvre des perspectives pour l'étude multi-échelle de suspensions d'autres matériaux.

English abstract and Title

Coarse-grained modeling of flexible clay sheets suspensions

This thesis focuses on the study, through simulation, of the phase behavior of aqueous suspensions of smectite clay sheets, more specifically on the influence of the flexibility of these sheets on the emergence of an isotropic–nematic phase transition in the suspension. Smectites are phyllosilicates composed of TOT (tetrahedral–octahedral–tetrahedral) layered structures, whose negative charge comes from isomorphic substitutions and is compensated by interlayer cations. In the presence of water, these clays can swell, leading to the formation of suspensions. In suspensions of anisotropic objects, a phase transition between an isotropic phase state and a nematic phase state is theoretically possible, as demonstrated by Onsager for rigid anisotropic particles. Experimentally, this transition has been observed for certain clays (nontronite), but does not appear for others (montmorillonite, laponite). This phenomenon could be explained by the influence of additional parameters on the behavior of the suspensions, such as charge localization or sheet flexibility.

The objective of this work is to assess the specific impact of flexibility on the organization of clay suspensions. Experimentally, such a precise study of the microscopic behavior of these suspensions is impossible, which is why a theoretical approach based on simulation was developed.

A coarse-grained model of a flexible clay sheet was constructed in order to simulate suspensions containing several hundred particles of realistic size. Inter-sheet interactions are modeled by an effective potential incorporating a Yukawa-type electrostatic repulsion. Sheet flexibility is introduced through intra-sheet bonded interactions between grains, allowing control of the bending modulus of each sheet. Molecular dynamics simulations were carried out using the LAMMPS code, with periodic boundary conditions.

The suspensions were analyzed by measuring quantities such as osmotic pressure, radial distribution functions, mean square displacement, the nematic order parameter, and analysis of clusters of oriented sheets. The influence of suspension concentration and sheet flexibility on the phase state of the suspension was studied separately.

The simulation results reveal the presence of two distinct phases depending on the volume fraction and sheet flexibility. The emergence of orientational order, exhibiting a nematic-type organization, is strongly impacted by flexibility. A change in sheet flexibility can accelerate or delay the emergence of long-range order when concentrating suspensions. These results provide new insights into the role of the mechanical properties of clay sheets in the behavior of suspensions.

This work also offers a generic model enabling the study of the impact of flexibility on phase transitions in any system of anisotropic particles, beyond the sole study of clays, and opens perspectives for the multiscale study of suspensions of other materials.

Table des matières

1	Contexte et Objectifs	9
2	Construction du modèle d'argile à gros grains et méthodes	13
2.1	Structure de l'argile	14
2.2	Simulations de dynamique moléculaire	16
2.2.1	Principe général	16
2.2.2	Mise en œuvre pratique	18
2.3	Description du modèle de feuillets à gros grains	19
2.3.1	Intérêt et pertinence des simulations à gros grains	19
2.3.2	Structure du feuillet à gros grains	21
2.3.3	Interactions intra-feuillets	24
2.4	Flexibilité du feuillet	26
2.4.1	Module de flexion	26
2.4.2	Principe de la mesure du module de flexion dans la simulation numérique	27
2.4.3	Lien entre le module de flexion et la déformation du feuillet	27
2.4.4	Protocole de déformation du feuillet en simulation	29
2.4.5	Module d'Young	32
2.5	Interactions inter-feuillets	33
2.5.1	Expression du potentiel électrostatique entre deux plans chargés	33
2.5.2	Détermination des paramètres du potentiel de Yukawa entre grains	35
2.5.3	Potentiel attractif de van Der Waals	40
2.6	Préparation des configurations initiales des suspensions	41
2.6.1	Configuration initiale très diluée	41
2.6.2	Réalisation d'une rampe de volume pour les systèmes plus concentrés	43
2.7	Calcul des grandeurs structurales et dynamiques	43
2.7.1	Fonction de distribution radiale	43
2.7.2	Déplacement quadratique moyen	44
2.7.3	Vecteur normal au feuillet	44
2.7.4	Paramètre d'ordre	47
2.7.5	Analyse de clusters	48
2.7.6	Anisotropie relative de forme des feuillets	50

3	Simulations de suspensions de feuillets d'argile	52
3.1	Comportement du feuillet à dilution infinie	53
3.2	Propriétés des suspensions	63
3.2.1	Pression osmotique des suspensions	63
3.2.1.1	Mesures expérimentale de pression osmotique	63
3.2.1.2	Calcul de la pression osmotique dans une simulation	64
3.2.1.3	Influence des paramètres du modèle sur la valeur de la pression osmotique	65
3.2.2	Cas des suspensions diluées	67
3.2.3	Cas des suspensions plus concentrées : vers une organisation néma- tique ?	73
3.2.3.1	Anisotropie relative de forme des feuillets	73
3.2.3.2	Configurations typiques de la suspension issues des simu- lations	75
3.2.3.3	Fonctions de distribution radiale des centres de masse	77
3.2.3.4	Comparaison à l'expérience	83
3.2.3.5	Formation de clusters	83
3.2.3.6	Paramètre d'ordre de la suspension	89
3.2.3.7	Conclusion partielle	91
3.3	Influence de la configuration initiale de la suspension	92
3.3.1	Cas des suspensions diluées	94
3.3.2	Cas des suspensions concentrées	95
3.3.3	Fonctions de distribution radiales des centres de masse	101
3.3.4	Formation de clusters	101
3.4	Conclusion partielle	107
4	Conclusion et perspectives	108
	Bibliographie	110

Chapitre 1

Contexte et Objectifs

Les argiles sont des aluminosilicates de la famille des phyllosilicates, littéralement « silicates en feuillets ». Les éléments principaux les constituant sont le silicium, l'aluminium et l'oxygène. Ces matériaux, présents dans la plupart des sols sur Terre, ont été utilisés par les humains depuis plusieurs millénaires pour leurs propriétés physico-chimiques. Parmi les matériaux argileux, la famille des smectites comprend de nombreux représentants qui ont des propriétés uniques. Les smectites se présentent sous forme de plaquettes associant un certain nombre de feuillets élémentaires. Ceux-ci ont des dimensions latérales généralement comprises entre quelques dizaines de nanomètres et quelques micromètres, et une épaisseur de l'ordre du nanomètre. En raison de l'existence de substitutions isomorphiques¹ de certains atomes de la structure par des atomes de plus faible valence (par exemple Al pour Si, Mg pour Al, ou Li pour Mg), la structure possède une charge totale négative qui est compensée par la présence de cations entre les feuillets. Ces cations, dits interfoliaires, sont, dans le cas des smectites, échangeables par d'autres cations et peuvent s'hydrater en présence d'eau. L'hydratation des cations interfoliaires est à l'origine de ce qu'on appelle le gonflement cristallin[1], au cours duquel la structure gonfle par pas discrets, correspondant à l'intercalation de couches d'eau successives entre les feuillets (voir par exemple Ferrage[2]). Dans ce cas, les mesures cristallographiques révèlent un gonflement par paliers en fonction de la quantité d'eau ajoutée, chaque palier correspondant à l'épaisseur d'une couche d'eau ($\approx 0,3$ nm). Ces phénomènes de gonflement cristallin ont été très étudiés, en sciences du sol notamment, car ils sont d'une importance cruciale pour le transfert des éléments dans les sols et pour le fonctionnement global de ces systèmes complexes. Lorsque les cations interfoliaires sont monovalents, pour des contenus en eau plus élevés, le système subit un gonflement cette fois dénommé osmotique, d'origine principalement entropique[1], correspondant à l'intercalation de quantités additionnelles d'eau entre les feuillets. Dans ce cas, l'augmentation de la distance interfoliaire avec la

1. Une substitution isomorphique ne modifie pas la structure cristalline.

quantité d'eau ajoutée est continue, et peut aller jusqu'à une délamination complète du système, c'est-à-dire une séparation complète des feuillets. On obtient alors une suspension colloïdale de feuillets qui sont isolés les uns des autres.

L'objet de cette thèse est de mieux comprendre la structure de ces suspensions dans le domaine du gonflement osmotique, et notamment l'existence ou non, dans un certain domaine de concentration, de transitions de phase colloïdale. En particulier, dans les suspensions de particules anisotropes peut émerger une transition de phase entre une phase liquide isotrope (les particules ont des orientations aléatoires) et une phase liquide nématique, dans laquelle un ordre orientationnel apparaît. En 1949, Lars Onsager [3] a proposé la première modélisation théorique de la transition entre l'état liquide isotrope et la phase nématique. Il a montré que cette dernière pouvait constituer un état stable du point de vue thermodynamique, à condition de prendre en compte deux contributions entropiques distinctes : l'une liée à l'orientation des particules, qui tend à stabiliser la phase isotrope, et l'autre au volume exclu, qui favorise l'ordre nématique. Cette seconde contribution devient prédominante lorsque les particules présentent une forte anisotropie, autrement dit un rapport d'aspect élevé. Comme l'importance de l'effet de volume exclu croît avec la concentration en particules, il en résulte une transition de premier ordre au-delà d'une fraction volumique critique, où la phase nématique devient l'état stable du système. Le modèle d'Onsager illustre ainsi de manière remarquable que des particules allongées, interagissant uniquement par répulsion stérique, peuvent spontanément s'organiser en une phase cristalline liquide nématique. En ce qui concerne les argiles, une telle transition a été observée par van der Kooij et Lekkerkerker avec des suspensions modèles de gibbsite dans du toluène en 1998[4], confirmant la théorie d'Onsager. Cette transition n'avait pas encore été observée dans des suspensions d'argiles en plaquettes, où la gélification (formation d'un état gelé, s'apparentant à un solide) survient plus facilement que la transition isotrope-nématique, même si un article de Langmuir en 1938 mentionne une séparation de phase (non reproductible) entre une phase isotrope et une phase biréfringente dans la bentonite[5]. Van der Kooij et Lekkerkerker émettent l'hypothèse que c'est la nature des interactions entre les plaquettes (en particulier dans l'eau où elles sont très sensibles à la force ionique du milieu) qui est responsable de ces différences. En 2000, des suspensions aqueuses de laponites ont été étudiées par Levitz[6] et al. dans le but de détecter une telle transition de phase. Cependant, les mesures de spectroscopie de diffusion aux très petits angles n'ont pas indiqué d'organisation à longue distance des feuillets de laponite. En 2004, Michot[7] et al. ont examiné comment la forme et la taille de particules de montmorillonite influent sur la transition entre l'état sol et l'état gel de suspensions. Ils ont mesuré la concentration (fraction volumique) critique à laquelle la transition sol-gel se produisait et ont remarqué que celle-ci dépendait linéairement de l'anisotropie des particules, mais n'ont pas observé de transition isotrope-nématique. En 2006, Michot[8]

montre clairement qu'une suspension aqueuse de nontronite naturelle peut présenter une véritable transition de phase isotrope-nématique, distincte et précédant la gélification, à faibles forces ioniques. Cette phase est mise en évidence par des mesures de spectroscopie de diffusion aux petits angles qui révèlent un ordre positionnel et orientationnel marqué, y compris dans l'état gel. Le diagramme de phase, décrivant l'état de la suspension en fonction de la force ionique de la solution et de la fraction volumique de la suspension, montre un domaine biphasique isotrope-nématique avant la transition sol-gel, contrairement à d'autres argiles gonflantes où la gélification intervient avant qu'un ordre n'émerge en phase liquide. La biréfringence observée dans les argiles grâce à un microscope à polariseur et analyseur croisés est bien due à un véritable ordre nématique de longue portée. En analysant des suspensions de feuillets de nontronite de différentes tailles et anisotropie, Michot[9] observe encore une transition isotrope-nématique à une fraction volumique plus faible que la gélification de la suspension. Cette fois, il montre également que, plus les feuillets sont de petite taille, plus cette transition est décalée vers les grandes fractions volumiques. Dans deux articles en 2009 et 2013[10, 11], on observe bien que cette fraction volumique dépend de l'inverse du carré de la taille des feuillets, comme prévu par les simulations de suspensions de disques rigides[12]. En 2011, Paineau[13] et al. observent une transition de phase dans la beidellite, mais pas dans la montmorillonite, alors que ces deux argiles ne diffèrent que par la place des substitutions isomorphiques dans le feuillet, c'est-à-dire la localisation de la charge négative (en surface dans le cas de la beidellite - et de la nontronite-, au milieu du feuillet dans le cas de la montmorillonite). Au vu de leurs observations et de leur modélisation utilisant la théorie de Poisson-Boltzmann pour calculer la pression osmotique entre les feuillets, les auteurs émettent l'hypothèse que la localisation de la charge négative pourrait avoir une influence sur l'intensité de la répulsion électrostatique entre les feuillets. Une autre hypothèse pour expliquer ces différences, jusque là non explorée, est que la flexibilité des feuillets pourrait jouer un rôle. En effet, des feuillets plus rigides pourraient plus facilement s'orienter pour préparer la transition, qui arriverait alors avant la formation de gel. De plus, des mesures de rhéologie[14, 15] ont montré que les argiles qui présentent une transition de phase isotrope-nématique s'orientent mieux en écoulement. Or, les feuillets d'argile présentent une certaine flexibilité, illustrée par exemple par des photos de Microscopie Electronique à Transmission[16-18].

Dans ce contexte, l'objectif de cette thèse est d'étudier l'influence potentielle de la flexibilité des feuillets individuels de smectite sur l'apparition de la transition de phase isotrope-nématique. Quantifier de façon expérimentale cette flexibilité avec précision est très difficile, c'est pourquoi, pour évaluer son influence sur le comportement colloïdal, nous avons utilisé dans cette thèse une approche théorique basée sur la simulation numérique. Par le passé, des suspensions de plaquettes avec ou sans interactions électrostatiques ont été modélisées afin d'étudier la transition isotrope-nématique (voir par exemple [12, 19-

22]), mais ces modèles sont construits avec des plaquettes rigides. D'autres modèles de plaquettes rigides, basés sur des potentiels plus raffinés afin d'étudier des systèmes plus denses, voire compactés, ont aussi été développés[23-25].

Notre approche est fondée sur la méthode de dynamique moléculaire de plans flexibles, à un niveau de détail permettant la simulation de suspensions contenant plusieurs centaines de particules. Pour réaliser de telles simulations numériques de suspensions de feuillets d'argile, il est nécessaire dans un premier temps de disposer d'un modèle de feuillet d'argile flexible représentatif du système réel à l'échelle qui nous intéresse, c'est-à-dire l'échelle de la suspension. Un modèle complet dans lequel chaque atome de la structure serait pris en compte assurerait un niveau de détail optimal. Toutefois, une telle approche est d'une part spécifique à chaque type de smectite et d'autre part, extrêmement coûteuse en temps de calcul étant donné le très grand nombre d'atomes qu'il faudrait considérer. Comme la prise en compte de tous les atomes du système n'est pas possible, nous avons choisi une approche dite « à gros grains ». Concrètement, il s'agit de remplacer un groupe d'atomes par un « grain » ayant les mêmes caractéristiques que ce groupe d'atomes. Ceci réduit drastiquement le temps de calcul, tout en conservant les propriétés principales du feuillet. Bâtir un modèle simplifié de feuillet d'argile permet aussi de diminuer le nombre de paramètres de la simulation, ce qui permet de contrôler et d'analyser plus facilement l'effet de la flexibilité. Ce modèle restant générique, il peut aussi permettre d'obtenir des résultats utiles pour des familles de systèmes qui dépassent le cas spécifique des argiles.

D'un point de vue méthodologique, le laboratoire PHENIX, et plus particulièrement l'équipe MEM (Modélisations et expériences multi-échelles) possède une expertise aussi bien dans le domaine de la dynamique moléculaire, en particulier des argiles [26-36], que dans le domaine des simulations gros-grains [37, 38]. Par ailleurs, le laboratoire est aussi expert de l'étude expérimentale et théorique des interactions colloïdales, en particulier dans les systèmes argileux [7-9, 17, 39-43].

Une grande partie de mon travail de thèse a consisté, dans un premier temps, à construire un modèle à gros grains de feuillet d'argile à flexibilité contrôlable, et, dans un second temps, à développer les outils permettant de représenter et étudier des suspensions de ces feuillets. Ce travail fait l'objet du chapitre 2 de ce manuscrit. Les résultats obtenus sur les propriétés des suspensions font l'objet du chapitre 3.

Chapitre 2

Construction du modèle d'argile à gros grains et méthodes

Table des matières du chapitre

2.1	Structure de l'argile	14
2.2	Simulations de dynamique moléculaire	16
2.2.1	Principe général	16
2.2.2	Mise en œuvre pratique	18
2.3	Description du modèle de feuillets à gros grains	19
2.3.1	Intérêt et pertinence des simulations à gros grains	19
2.3.2	Structure du feuillet à gros grains	21
2.3.3	Interactions intra-feuillets	24
2.4	Flexibilité du feuillet	26
2.4.1	Module de flexion	26
2.4.2	Principe de la mesure du module de flexion dans la simulation numérique	27
2.4.3	Lien entre le module de flexion et la déformation du feuillet	27
2.4.4	Protocole de déformation du feuillet en simulation	29
2.4.5	Module d'Young	32
2.5	Interactions inter-feuillets	33
2.5.1	Expression du potentiel électrostatique entre deux plans chargés	33
2.5.2	Détermination des paramètres du potentiel de Yukawa entre grains	35
2.5.3	Potentiel attractif de van Der Waals	40
2.6	Préparation des configurations initiales des suspensions	41
2.6.1	Configuration initiale très diluée	41
2.6.2	Réalisation d'une rampe de volume pour les systèmes plus concentrés	43
2.7	Calcul des grandeurs structurales et dynamiques	43
2.7.1	Fonction de distribution radiale	43
2.7.2	Déplacement quadratique moyen	44
2.7.3	Vecteur normal au feuillet	44
2.7.4	Paramètre d'ordre	47
2.7.5	Analyse de clusters	48
2.7.6	Anisotropie relative de forme des feuillets	50

2.1 Structure de l'argile

Les argiles sont des matériaux de la famille des phyllosilicates, c'est-à-dire des silicates en feuillets. En effet, on trouve dans la nature des argiles structurées sous forme d'empilements de feuillets, avec entre chacun un espace interfoliaire. Les phyllosilicates étudiées ici sont des aluminosilicates, c'est-à-dire que les feuillets sont composés notamment d'atomes d'aluminium et de silicium. Ces matériaux sont présents dans la majorité des sols sur Terre, ce qui fait de l'étude de leur structure un sujet majeur[44].

Les feuillets d'argiles sont structurés sous la forme d'empilements de couches tétraédriques T et de couches octaédriques O, cette dénomination décrivant la géométrie des atomes d'oxygène autour des atomes de silicium ou d'aluminium, comme on le voit sur la figure 2.1. L'ordre d'empilement ainsi que la composition de ces couches définit le type de l'argile. Dans les couches tétraédriques et octaédriques, il arrive que des atomes soient substitués, c'est-à-dire que des atomes de silicium ou d'aluminium soient remplacés par d'autres atomes comme le magnésium ou le fer. Dans le cas où ces derniers ont une valence inférieure à Si et Al, cela amène des déficits de charges positives (Si^{4+} remplacé par Al^{3+} , ou Al^{3+} remplacé par Mg^{2+}) qui font que les feuillets d'argiles porte globalement une charge négative, compensée par la présence de cations situés entre les feuillets. La présence de ces cations peut amener les empilements de feuillets à gonfler en présence d'eau. La prise en eau des argiles dépend de l'humidité relative. Aux basses humidités relatives, le gonflement est cristallin, c'est à dire que l'espace interfoliaire (distance entre les feuillets) augmente de manière discrète avec au fur et à mesure qu'une, deux ou même trois couches d'eau pénètrent entre les feuillets[1, 23, 45]. De manière générale, les argiles chargées négativement compensées par des cations petits et chargés, ayant une forte affinité pour l'eau, gonflent plus que les autres[46-57]. Le gonflement cristallin dépend aussi de la nature de l'argile et de sa structure cristallographique, en particulier la position des substitutions [50, 51, 58]. Aux humidités relatives proches de 100% l'argile se met à gonfler de manière continue, il s'agit du gonflement osmotique[1, 26, 51, 59].

Une grande variété d'argiles existent selon la géométrie des empilements T et O et la quantité de substitutions dans le feuillet. La quantité de charges et leur localisation varie donc également d'une argile à l'autre.

Les argiles étudiés dans cette thèse sont des smectites, c'est à dire des argiles gonflantes, dont les feuillets sont constitués d'un empilement de couches de type TOT (une couche octaédrique comprise entre deux couches tétraédriques). La maille cristalline permettant de définir le feuillet a une charge entre $0.4e$ et $1.2e$. On s'intéresse particulièrement dans ce travail à la montmorillonite, la beidellite et la nontronite. La différence entre la nontronite et la beidellite est la nature de la substitution : la beidellite a des substitutions d'aluminium (des Si^{4+} sont substitués par des Al^{3+}) alors que la nontronite a des

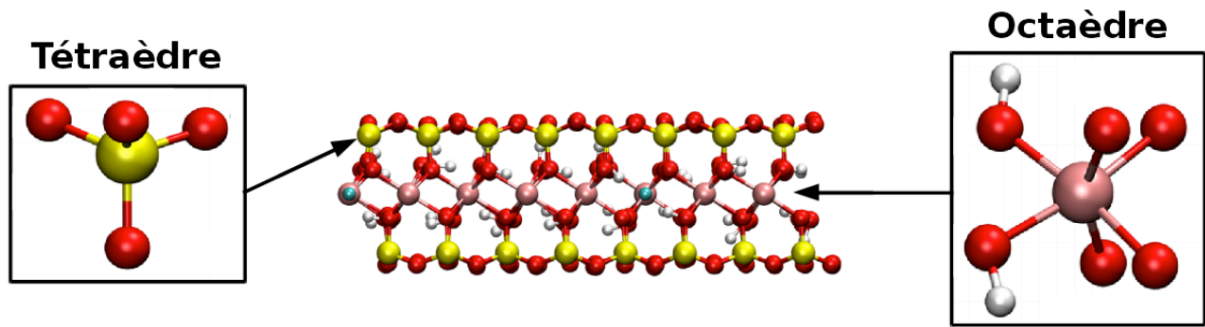


FIGURE 2.1 – Structure d'un feuillet d'argile de type TOT. Empilement des couches tétraédriques et octaédriques. Les atomes d'oxygène sont représentés en rouge, ceux de silicium en jaune, d'hydrogène en blanc, aluminium en rose et magnésium en bleu. Figure extraite de la thèse de Pauline Simonnin [60].

substitutions de fer (des Si^{4+} sont substitués par des Fe^{3+}). Dans la montmorillonite, les Al^{3+} sont substitués par des Mg^{2+} . La différence cristalline entre la montmorillonite et la beidellite et la nontronite est la localisation des substitutions : la montmorillonite est substituée dans sa couche octaédrique alors que, pour la beidellite et la nontronite, c'est la couche tétraédrique qui accueille la substitution. En ce qui concerne la composition exacte des mailles, elle varie évidemment selon le type d'argile, mais elle est également difficile à précisément définir expérimentalement, et va donc varier légèrement entre les différentes références. Par exemple, dans un article de Michot[7], la maille de montmorillonite est donnée avec cette formule : $(\text{Si}_{7.94}\text{Al}_{0.06})(\text{Al}_{2.88}\text{Fe}_{0.5}\text{Mg}_{0.62})\text{O}_{20}(\text{OH})_4\text{Na}_{0.68}$.

Une propriété importante des argiles est que ce sont des matériaux qui possèdent une structure multiéchelle, qui dépend en particulier de la quantité d'eau présente dans le système. Nous nous intéressons ici aux suspensions d'argiles, donc en présence d'une grande quantité d'eau[7, 10, 11, 13, 42, 61, 62]. Dans ces suspensions, les feuillets sont en principe bien séparés les uns des autres, et sont en présence des contre-ions compensateurs de leur charge structurales, et d'un sel ajouté dont on peut contrôler la concentration expérimentalement. Dans ces systèmes, les feuillets d'argile n'ont pas tous la même taille. On peut les caractériser par la moyenne des tailles des feuillets. Pour les systèmes de smectites étudiés, la taille moyenne des feuillets est d'environ 100 à 200 nm[13]. En ce qui concerne la forme des feuillets, de la même manière, elle est très variable, mais on peut quand même définir un rapport d'aspect moyen du feuillet. Pour un feuillet en deux dimensions de longueur L et de largeur l , on définit le rapport d'aspect r comme :

$$r = \frac{L}{l}. \quad (2.1)$$

Pour les suspensions d'argiles telles que la montmorillonite, le rapport d'aspect moyen des feuillets est autour de 1, ce qui signifie des feuillets ayant des étendues similaires dans leur

plan. Pour la nontronite, le rapport d'aspect moyen des feuillets est d'environ 10, ce qui correspond à des feuillets beaucoup plus allongés. Une autre caractéristique importante est leur épaisseur, très largement inférieure aux deux autres dimensions. En moyenne, l'épaisseur d'un feuillet est de l'ordre de 7 Å [13].

2.2 Simulations de dynamique moléculaire

2.2.1 Principe général

La dynamique moléculaire est une méthode numérique qui permet de calculer la trajectoire des particules (atomes, groupes d'atomes, objets) d'un modèle représentatif d'un système réel. Cette méthode est basée sur l'intégration de la deuxième loi de Newton pour chaque particule i ,

$$m_i \vec{a}_i = m_i \frac{\partial^2 \vec{r}_i}{\partial t^2} = \sum \vec{F}, \quad (2.2)$$

avec m_i , \vec{r}_i et \vec{a}_i respectivement la masse, la position et l'accélération de i , et $\sum \vec{F}$ la somme des forces exercées sur la particule i . L'intégration de cette équation par rapport au temps se fait de manière itérative, en définissant un pas de temps Δt . Pour déterminer la position et la vitesse d'une particule au pas suivant ($t + \Delta t$), les connaissant au pas actuel t , on utilise l'algorithme dit « velocity Verlet » [63]

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{F_i(t)}{2m_i}\Delta t^2 + \mathcal{O}(\Delta t^2) \quad (2.3)$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{F_i(t) + F_i(t + \Delta t)}{2m_i}\Delta t + \mathcal{O}(\Delta t^2). \quad (2.4)$$

Pour connaître la position et la vitesse de chaque particule à chaque pas, il faut donc connaître la force qui s'applique sur chaque particule à cet instant. Cette force dérive du potentiel d'interaction V_i , tel que

$$\vec{F}_i = -\vec{\nabla} V_i. \quad (2.5)$$

La définition du modèle du système étudié, et en particulier du potentiel d'interaction entre les particules de ce modèle est donc l'étape la plus importante d'une simulation numérique de dynamique moléculaire. Ce potentiel d'interaction doit être choisi judicieusement pour décrire le plus fidèlement possible les propriétés du système qu'on cherche à simuler.

Les premières simulations moléculaires d'argiles datent des années 1990. Ce sont des simulations tout atomes (c'est-à-dire qui utilisent un modèle représentant tous les atomes de chaque feuillet), destinées à décrire les états faiblement hydratés correspondant au gonflement cristallin, dans lesquels une description atomique du solvant est nécessaire).

Plusieurs champs de forces (ou potentiel d'interaction choisi pour décrire les interactions interatomiques) ont été proposés au fil du temps[64-68], qui ont permis de très bien décrire, au moins qualitativement, toutes les familles d'argiles, de l'état sec à des états hydratés à plusieurs dizaines de couches. Le champ de force ClayFF[68] est particulièrement utilisé et régulièrement amélioré[69]. Récemment, un champ de force polarisable a été construit au laboratoire PHENIX, qui a permis d'améliorer la description fine des feuillets et de leur interaction avec l'eau[30-32, 34, 70]. Plus récemment encore, on voit émerger des champs de force réactifs[71]. Les simulations tout atome d'argile ont l'avantage de donner des résultats avec un niveau de détail élevé. Néanmoins, une simulation tout atome d'une suspension d'argile s'avérerait très coûteuse pour décrire des suspensions réelles (d'autant plus qu'elles sont très diluées), et en pratique impossible. En particulier, les simulations tout atomes entreprises jusqu'ici pour décrire des suspensions ou le comportement multi-échelle d'empilements de feuillets se limitent à des tailles de feuillets de quelques dizaines d'Å, c'est à dire beaucoup trop petites comparées aux dimensions réelles (quelques centaines de nanomètres)[72, 73].

Ainsi, le modèle de suspension de feuillets d'argile proposé dans ce travail est un modèle à gros grain, c'est-à-dire que les équations de la dynamique moléculaire sont appliquées à des grains, qui rassemblent un grand, voire un très grand nombre d'atomes. Par ailleurs, le solvant n'est pas pris explicitement en compte, et n'intervient dans les interactions entre grains que via sa constante diélectrique, ϵ_r . Notre modèle de suspension de feuillets d'argile est décrit dans les paragraphes 2.3 et 2.5.

Pour faire une simulation, une boîte de simulation, par exemple cubique, de dimensions raisonnables et contenant un nombre raisonnable de particules (ici de feuillets) doit d'abord être construite. À chaque pas de temps, les positions des particules sont utilisées pour calculer le potentiel d'interaction et ainsi les forces. Pour simuler un système macroscopique, on utilise les conditions aux limites périodiques, c'est à dire que tout se passe comme si la boîte était reproduite à l'infini dans les 3 directions de l'espace : quand une particule sort d'un côté de la boîte, elle réapparaît de l'autre côté. Le calcul des interactions d'une particule donnée avec le reste du système est fait en considérant toutes les particules (situées dans la boîte ou dans les boîtes voisines) situées à une distance inférieure à un rayon de coupure de la particule en question. Au-delà de ce rayon de coupure, les interactions sont considérées comme étant négligeables. Pour les interactions à trop longue portée, on utilise des méthodes utilisant le caractère périodique de l'ensemble des boîtes, en passant dans l'espace réciproque (type méthode d'Ewald).

Tous les aspects techniques des simulations de dynamique moléculaire, y compris les algorithmes pouvant être utilisés pour améliorer la vitesse des calculs des forces, ou pour obtenir un certain nombre de grandeurs physiques à partir des trajectoires, sont bien décrits dans le livre de Frenkel et Smit [63].

2.2.2 Mise en œuvre pratique

Le code LAMMPS, Large-scale Atomic/Molecular Massively Parallel Simulator [74], est un code de dynamique moléculaire open source très performant, y compris pour des systèmes contenant un très grand nombre de particules dans la boîte de simulation, et qui intègre de nombreuses fonctionnalités. J'ai utilisé ce code pour réaliser toutes les simulations numériques de ce travail. LAMMPS permet aussi de faire des calculs de minimisations d'énergie, d'ajouter un thermostat pour que les simulations aient lieu à température fixée, et/ou un barostat pour que les simulations aient lieu à pression fixée. J'ai utilisé un thermostat de type Nosé-Hoover[75] avec une constante de 1000 fs dans toutes les simulations que j'ai réalisées (la constante d'un thermostat définit le temps moyen pour équilibrer la température du système à la température désirée). Pour les simulations à pression constante (partie 3.3), j'ai également utilisé un barostat de type Nosé-Hoover avec une constante de 1000 fs. Le calcul numérique des forces d'interaction entre les particules est optimisé dans le code LAMMPS en utilisant une méthode appelée « cell list » [63], qui permet de ne pas recalculer toutes les interactions à chaque itération. Le principe de cette méthode est de ne calculer les interactions qu'entre les particules situés dans une même cellule (qui est une sous-boîte cubique de la boîte de simulation) et avec ceux des cellules adjacentes. Les interactions avec les particules situées à des distances plus grandes sont supposées nulles. La taille de ces cellules doit donc être à la fois suffisamment petite pour que l'on gagne du temps en réduisant le nombre d'interactions à calculer, mais suffisamment grande pour que les interactions soient calculées sur des distances suffisamment grandes par rapport à la portée des interactions. Le paramètre qui permet de régler la taille de ces cellules dans LAMMPS est le rayon de coupure r_{cut} . Je reviendrai sur l'importance de bien choisir ce rayon de coupure dans le chapitre de résultats. Un autre paramètre important des simulations de dynamique moléculaire est le pas de temps Δt qui doit être suffisamment petit pour qu'on puisse supposer que les forces sont constantes pendant le déplacement, donc durant Δt , mais aussi assez grand pour que le nombre d'itérations à réaliser pour simuler le comportement sur une longue durée ne soit pas trop grand. Le choix de ce pas de temps est détaillé dans la partie 2.3.3.

2.3 Description du modèle de feuillets à gros grains

2.3.1 Intérêt et pertinence des simulations à gros grains

Pour qu'une simulation de suspension de feuillets d'argile puisse donner des résultats pertinents, il faut qu'il y ait un nombre conséquent de feuillets dans la boîte de simulation (une centaine paraît être un minimum), et de taille réaliste. En prenant la taille moyenne d'un feuillet d'argile, le nombre d'atomes moyen dans une maille d'argile, et la quantité d'eau moyenne dans une suspension, on peut calculer un ordre de grandeur du nombre d'atomes total N_{total} :

$$N_{\text{total}} = N_{\text{feuillets}} N_{\text{maille}} \frac{S_{\text{feuillet}}}{S_{\text{maille}}} + 3N_{\text{H}_2\text{O}}, \quad (2.6)$$

avec $N_{\text{feuillets}}$ le nombre de feuillets dans la suspension, N_{maille} le nombre d'atomes dans une maille, S_{feuillet} la surface d'un feuillet et S_{maille} la surface d'une maille. Pour un feuillet typique de montmorillonite, on a $N_{\text{maille}} \approx 40$, $S_{\text{feuillet}} \approx (1500 \times 1500) \text{Å}^2$ et $S_{\text{maille}} \approx 50 \text{Å}^2$. De plus, on a une concentration molaire en eau C_{eau} de l'ordre de 50 mol L^{-1} , donc en prenant une boîte de simulation cubique de côté $L_{\text{box}} = 10\,000 \text{Å}$, on a :

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = C_{\text{eau}} L_{\text{box}}^3 \mathcal{N}_{\mathcal{A}}, \quad (2.7)$$

avec $\mathcal{N}_{\mathcal{A}}$ le nombre d'Avogadro, soit

$$N_{\text{H}_2\text{O}} = 50 \times (10^{-5})^3 \times 6 \times 10^{23} = 3 \times 10^{10}. \quad (2.8)$$

Ce nombre de molécules d'eau est bien trop élevé pour une simulation de dynamique moléculaire. Même du point de vue du stockage des positions de tous ces atomes, la mémoire vive demandée est énorme. Pour régler ce problème, on peut utiliser un modèle de solvant implicite, qui ne représente pas explicitement chaque molécule d'eau, mais rend compte de son impact sur les autres atomes (ici les feuillets). Dans ce type de modèle, l'eau est supposée un solvant continu, représenté uniquement par ses propriétés moyennes (par exemple, constante diélectrique et viscosité). Cela permet déjà de diminuer considérablement le nombre d'atomes à considérer pour la simulation. On peut donc estimer le nombre d'atomes total sans les molécules d'eau :

$$N_{\text{total}} = 100 \times 40 \times \left(\frac{1500^2}{50} \right) = 1,8 \times 10^9. \quad (2.9)$$

On aurait donc encore ici plus d'un milliard d'atomes à représenter, entre lesquels il faut à chaque pas de temps calculer les interactions. Au vu des performances actuelles des

ordinateurs et de l'optimisation des programmes comme LAMMPS, ce calcul est possible, mais seulement sur un nombre de pas de temps limité. Or, pour pouvoir déduire de simulations moléculaires des propriétés de la structure des suspensions d'argile, on doit pouvoir étudier une suspension d'argile dans laquelle les feuillets se déplacent suffisamment, pour que l'espace des configurations soit bien exploré. L'idée est d'avoir un déplacement suffisant des feuillets pour explorer un nombre suffisant de configurations représentatives de la suspension, seul moyen d'obtenir des propriétés macroscopiques moyennées acceptables. Pour cela, il faut que chaque feuillet se déplace d'une distance de l'ordre de la moitié de sa taille. Pour estimer la durée que met un feuillet à se déplacer par diffusion d'une durée donnée, on utilise le coefficient de diffusion D estimé à partir de l'équation de Stokes :

$$D = \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{eau}}R}, \quad (2.10)$$

avec η_{eau} la viscosité de l'eau, (10^{-3} Pas à température et pression ambiante), et R le rayon du feuillet (estimé ici à la moitié de la taille du feuillet). La durée τ nécessaire pour qu'un feuillet parcoure une distance L est alors déduite de

$$D = \frac{L^2}{\tau}, \quad (2.11)$$

soit

$$\begin{aligned} \frac{L^2}{\tau} &= \frac{k_B T}{6\pi\eta_{\text{eau}}L} \\ \tau &= \frac{6\pi L^3\eta_{\text{eau}}}{k_B T} \\ \tau &= \frac{6\pi\left(\frac{1,5 \times 10^{-7}}{2}\right)^3 \times 10^{-3}}{4 \times 10^{-21}} = 2 \text{ ms.} \end{aligned} \quad (2.12)$$

Avec un pas de temps de simulation moyen de l'ordre de la femtoseconde, il faut donc réaliser des milliards de pas de simulation pour arriver à de tels temps. Avec autant d'atomes, ce nombre n'est pas atteignable. Ainsi, il est aussi nécessaire de simplifier le modèle pour avoir moins d'interactions à calculer. On peut pour cela utiliser un modèle à gros grains, qui consiste à regrouper plusieurs atomes du système en un seul grain. Il s'agira ensuite de réaliser une dynamique moléculaire d'un nombre plus petit de particules (les grains), et le gain en temps de calcul dépend du degré de simplification choisi. Si on considère qu'un grain représente n atomes, on réduit le nombre d'atomes d'un facteur n . Le choix de ce facteur de réduction doit tenir compte du fait que les interactions entre les grains doivent permettre de rendre compte des effets principaux des interactions entre les atomes. Une représentation d'un feuillet par un unique grain est possible, c'est par

exemple le choix de Jabbari-Farouji et coll. [21, 22] ou Ebrahimi et al[24] qui représentent chaque feuillet par un disque. Néanmoins, notre objectif étant d'étudier l'impact de la flexibilité des feuillets sur les propriétés de la suspension, nous ne pouvons pas adopter un degré de simplification aussi grand.

En plus du nombre d'atomes, une autre limitation du calcul est liée à la nature des interactions à calculer. Le calcul des interactions électrostatique est particulier car le potentiel électrostatique a une longue portée (le potentiel coulombien varie comme l'inverse de la distance). Toutes les paires d'atomes ou de grains chargés sont susceptibles d'avoir une telle interaction, y compris sur des distances supérieures à la taille de la boîte de simulation. Le calcul des interactions électrostatiques à longue portée est usuellement réalisé en simulation de dynamique moléculaire en utilisant des algorithmes particuliers, du type sommation d'Ewald [63]. Même s'il existe dans LAMMPS des méthodes numériques optimisées pour ce type de calcul, il reste demandant en temps de calcul. De plus, la prise en compte explicite des interactions électrostatiques entre atomes ou grains chargés de feuillets nécessiterait, par cohérence, de prendre en compte aussi explicitement la présence des ions du sel, ce qui augmente encore le nombre d'atomes du système. C'est avec cette difficulté en tête que nous proposons de ne prendre en compte que l'effet principal des interactions électrostatiques entre les feuillets, qui est une répulsion, les feuillets ayant tous la même charge. La portée de cette répulsion dépend de la quantité de sel présente dans le milieu. Le détail de la modélisation de cette interaction est fourni dans le paragraphe 2.5.

2.3.2 Structure du feuillet à gros grains

Le principe d'un modèle à gros grains est de considérer un ensemble d'atomes comme un grain, c'est à dire comme un "atome" plus gros. On réduit ainsi le nombre d'atomes du système. Plus un grain contient d'atomes, plus le modèle est "coarse-grainé" : le gain en temps de calcul s'accompagne d'une perte de détails. Il faut donc s'arrêter à une taille de grain ayant un niveau de détail suffisant pour décrire raisonnablement les propriétés qu'on cherche à obtenir. Dans le cas des argiles, plusieurs modèles à gros grains ont été déjà proposés à des niveaux faibles de coarse-graining[37, 76-78]. Nous allons voir que dans nos conditions, correspondant à des suspensions plutôt diluées, le niveau de coarse-graining peut être beaucoup plus élevé. En effet, nous verrons dans la suite que pour les concentrations en feuillets considérées, les feuillets ne se rapprochent pas à des distances inférieures à 500 Å environ, ce qui signifie que la distance entre grains peut être a priori de l'ordre d'une centaine d'Å (un cinquième de la distance minimale entre 2 grains de feuillets différents).

Le modèle du feuillet est construit en répétant un motif dans les deux directions du plan. Pour faire un réseau régulier, on choisit ce motif parmi les formes qui pavent le

plan parfaitement. Deux choix sont possibles : le carré et l'hexagone ; pour ce modèle, on a choisi l'hexagone, car chaque sommet des hexagones est lié à seulement trois autres sommets, contre quatre pour le carré. Cette propriété géométrique sera utile dans la suite de la description du modèle, afin de gérer la flexibilité d'un feuillet. De plus, dans l'argile, les mailles élémentaires sont elles-mêmes organisées selon un réseau hexagonal : nous gardons donc cette géométrie originelle. L'hexagone est également la structure des réseaux de graphène[79, 80], dont on peut s'inspirer pour créer le modèle.

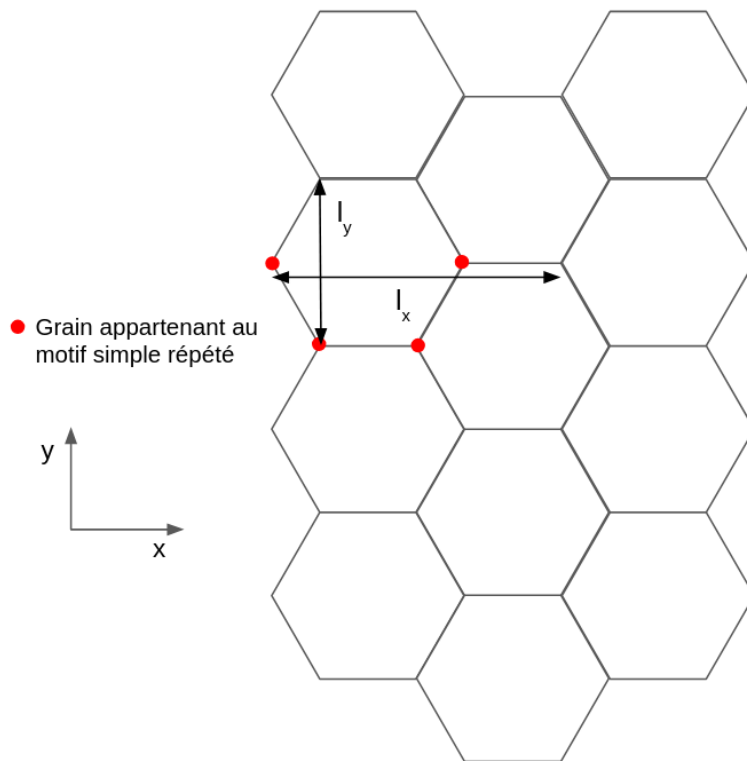


FIGURE 2.2 – Schéma du feuillet sous forme de réseau. Répéter le motif unitaire défini par les grains rouges dans les deux directions du plan permet de couvrir tout le réseau, et ainsi de construire le feuillet.

Comme on le voit sur la figure 2.2, il suffit de placer quatre grains disposés comme les points rouges, puis répéter ce motif le long des deux directions du plan pour obtenir un réseau hexagonal qui pave le plan. La géométrie de cette « supermaille » composée de quatre grains est entièrement définie par la distance entre les grains, et le nombre de motifs. Soit d_{grains} , la distance entre deux grains voisins dans le réseau. Les longueurs de la supermaille dans les deux directions x et y sont l_x et l_y telles que

$$l_x = 3d_{\text{grains}}$$

$$l_y = 2d_{\text{grains}} \cos \frac{\pi}{6},$$

car l'angle entre trois sommets d'un hexagone est de 120° .

La taille du feuillet, définie par ses longueurs dans les deux directions, L_x et L_y , dépend du nombre de supermailles disposées selon chaque direction. Soient x_{rep} et y_{rep} le nombre de répétitions de la supermaille dans chaque direction. Les valeurs de ces deux paramètres, une fois d_{grains} connu, déterminent la taille globale du feuillet et son rapport d'aspect. Si on cherche par exemple à obtenir un feuillet à peu près carré (les feuillets de montmorillonite en solution ont un rapport d'aspect de 1 [13]), il faut alors prendre

$$L_x = 3x_{\text{rep}}d_{\text{grains}}$$

$$L_y = 2y_{\text{rep}}d_{\text{grains}} \cos \frac{\pi}{6}$$

$$L_x = L_y \implies 3x_{\text{rep}}d_{\text{grains}} = 2y_{\text{rep}}d_{\text{grains}} \cos \frac{\pi}{6},$$

d'où :

$$\begin{aligned} y_{\text{rep}} &= \sqrt{3}x_{\text{rep}} \\ x_{\text{rep}} &= \frac{2 \cos \frac{\pi}{6}}{3}y_{\text{rep}}. \end{aligned} \tag{2.13}$$

2.3.3 Interactions intra-feuillets

Une fois la structure du feuillet définie, pour que le modèle représente fidèlement un feuillet d'argile, il faut définir des interactions entre les grains. Ces interactions servent en premier lieu à assurer l'intégrité du feuillet. De plus, ces interactions doivent être choisies pour contrôler la flexibilité du feuillet précisément.

La première interaction définie est la plus simple, c'est l'interaction de liaison[81]. Elle représente l'interaction entre les deux grains les plus proches. Elle permet à deux grains voisins d'osciller autour d'une distance (d_{grains}) (en rouge sur le schéma 2.3).

La deuxième interaction est celle entre trois grains formant l'angle de 120° d'un hexagone du réseau (en bleu sur le schéma 2.3). Cette interaction est importante pour permettre aux grains du feuillet de se déplacer sur l'axe x ou y , mais sans pour autant changer drastiquement la longueur des liaisons qui les relient à leur voisin.

La troisième interaction est celle entre quatre grains formant un angle impropre (en vert sur le schéma 2.3). L'angle impropre est l'angle entre le plan défini par trois grains et une droite passant par un de ces grains et le grain central, comme défini plus explicitement sur la figure 2.4. Cette interaction est importante pour décrire le mouvement des grains en dehors du plan : ce mouvement est au cœur de la définition de la flexibilité des feuillets d'argile.

Pour représenter mathématiquement ces interactions, on utilise des potentiels harmoniques, le type de potentiel le plus couramment utilisé dans la représentation d'interactions de liaisons, et qui permet à la distance et aux angles d'osciller autour d'une valeur d'équilibre. On a donc les trois potentiels d'interaction suivants :

$$E_{\text{bonds}}(r) = k_{\text{bonds}}(r - d_{\text{grains}})^2, \quad (2.14)$$

$$E_{\text{angles}}(\theta) = k_{\text{angles}}(\theta - \theta_0)^2, \quad (2.15)$$

$$E_{\text{impropers}}(\theta_{\text{imp}}) = k_{\text{imp}}(\theta_{\text{imp}} - \theta_{\text{imp}_0})^2, \quad (2.16)$$

avec θ_0 et θ_{imp_0} les valeurs d'équilibre respectivement des angles entre liaisons et des angles impropres définis ci-dessus, on a donc : $\theta_0 = 120^\circ$, et $\theta_{\text{imp}_0} = 180^\circ$. Pour toutes les simulations de cette thèse, j'ai choisi $d_{\text{grains}} = 100 \text{ \AA}$. L'ensemble de ces trois potentiels permet de garder la forme globale du feuillet intacte durant les simulations, tout en autorisant les fluctuations dues à la flexibilité des feuillets d'argile. Pour réaliser des simulations de dynamique moléculaire, il faut également donner une masse aux grains. Cette valeur influe sur la dynamique du système et est directement proportionnelle à la racine carrée de la valeur du pas de temps. Pour simplifier les simulations, j'ai décidé de donner une masse de 16 g mol^{-1} à mes grains, mais cette valeur est largement arbitraire et ne définit donc que l'échelle du pas de temps. En effet, pour trouver la masse réelle d'un

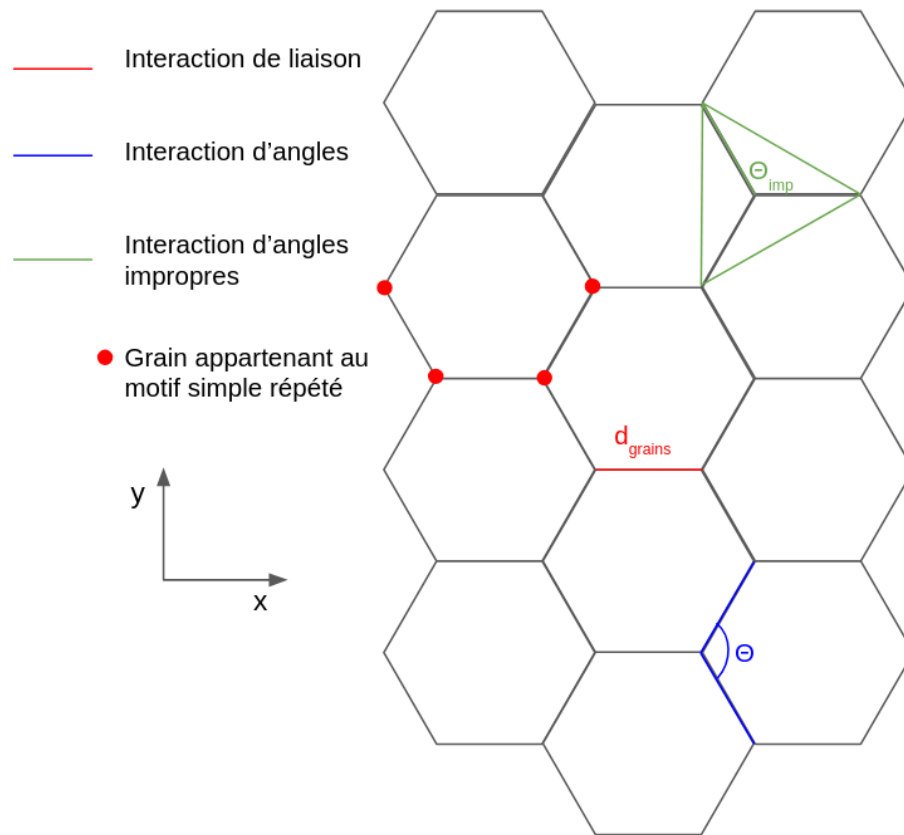


FIGURE 2.3 – Types d'interactions entre les grains du modèle de feuillets à gros grains.

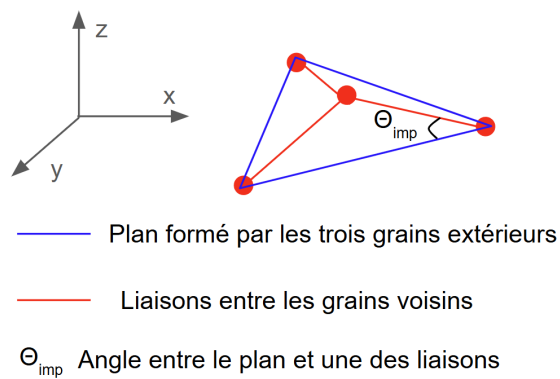


FIGURE 2.4 – Représentation d'un angle impropre dans le réseau.

grain, on détermine combien de mailles est-ce qu'un grain représente. Avec des dimensions de 100 Å par 100 Å, un grain contient 10 mailles unitaires d'argiles dans une direction et 20 dans l'autre (pour rappel, une maille d'argile a pour dimensions $5 \times 10 \text{Å}^2$). Le grain a donc une masse réelle de 200 fois la masse d'une maille d'argile, ce qui fait $\approx 1,5 \times 10^5 \text{ g mol}^{-1}$. Pour avoir le pas de temps réel de la dynamique, il faudrait donc multiplier le pas de temps choisi par un facteur $\sqrt{\frac{150000}{16}} \approx 100$. J'ai systématiquement pris un pas $\Delta t = 2 \text{ fs}$ dans les simulations que j'ai réalisées. Pour être sûr de la validité physique de ce choix, j'ai réalisé des simulations en utilisant différents pas de temps (0,5 fs, 1 fs), et j'ai vérifié que les résultats ne changeaient pas en fonction de ce pas de temps. Je choisis donc un pas de temps le plus grand possible, de manière à faire des simulations les plus longues possibles.

À ce stade, il est important de garder à l'esprit une limite de ce modèle simple par rapport à la réalité d'un feuillet d'argile : tous les grains de ce modèle sont identiques. Or dans un feuillet d'argile réel, les propriétés des bords, et notamment leur charge, peut différer de celles des surfaces basales[82, 83].

2.4 Flexibilité du feuillet

2.4.1 Module de flexion

Le module de flexion est, comme pour la plupart des modules mesurant une propriété mécanique d'un matériau, le rapport de l'effort sur la déformation d'un matériau. Il représente la résistance du matériau à une déformation. Le module de flexion est principalement mesuré pour des matériaux anisotropes, et la particularité de la déformation mesurée est qu'elle est dans la direction perpendiculaire au plan ou à l'axe principal du matériau, pour un mouvement de flexion. Plus précisément, le module de flexion D_{xxxx} intervient dans la relation constitutive qui relie la courbure d'un feuillet mince à l'effort interne qu'elle génère. Dans le cadre de la théorie des plaques de Kirchhoff-Love[84], il relie les moments fléchissants M_{ab} aux dérivées secondes du déplacement transverse $u_z(x, y)$, pour une plaque qui s'étend dans les directions (x, y) et une déformation selon l'axe z perpendiculaire au plan. Nous revenons sur la définition du moment fléchissant dans le paragraphe qui suit.

Notre but étant de quantifier la flexibilité de feuillets d'argiles[85, 86], des objets hautement anisotropes puisque planaires, le module de flexion est la mesure la plus pertinente. On peut éventuellement s'intéresser au module d'Young, qui mesure la réponse d'un matériau à une déformation parallèle au plan, mais les feuillets d'argiles montrent beaucoup moins de déformations dans ces directions que perpendiculairement à leur plan[87]. Honorio et coll [88] ont mis au point un protocole pour mesurer le module de flexion d'un

feuillelet d'argile décrit à l'échelle atomique à l'aide de simulations de dynamique moléculaire. Nous reprenons leur protocole pour déterminer le module de flexion du modèle d'argile à gros grains construit dans ce travail.

2.4.2 Principe de la mesure du module de flexion dans la simulation numérique

Pour mesurer le module de flexion[89] d'un feuillelet d'argile à l'aide de simulations, on doit mesurer la réponse énergétique du feuillelet à une déformation hors du plan. La méthode la plus simple est donc d'imposer une déformation au feuillelet et de mesurer l'énergie du système en fonction de la déformation. On utilise pour ce protocole un feuillelet unique et infini. Le feuillelet est rendu infini grâce aux conditions aux limites périodiques, en plaçant les bords du feuillelet dans les deux directions aux extrémités de la boîte de simulation. De cette manière, l'image du feuillelet dans la boîte suivante est reliée au feuillelet original et forme la continuation directe du feuillelet, et cela à l'infini.

Dans la figure 2.5, on voit une représentation du feuillelet le long d'une des deux directions

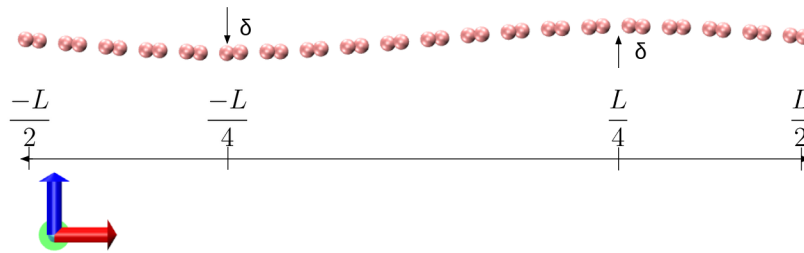


FIGURE 2.5 – Configuration typique extraite de la simulation du modèle de feuillelet d'argile soumis à une déformation d'amplitude δ dans la direction perpendiculaire plan (z). Le feuillelet est infini dans les directions (x, y) ; la longueur de la boîte de simulation est L .

du plan. Le long de cette direction, on observe qu'une déformation dans un sens à la position $-\frac{L}{4}$ ainsi qu'une autre déformation de la même amplitude, mais dans l'autre sens, à la position $\frac{L}{4}$, permettent ensemble de créer une déformation hors du plan du feuillelet, sans pour autant compromettre la répétition du feuillelet. Le protocole détaillé permettant d'obtenir un feuillelet déformé de δ dans la direction hors du plan et d'en déduire le module de flexion est décrit dans le paragraphe 2.4.4.

2.4.3 Lien entre le module de flexion et la déformation du feuillelet

La théorie utilisée par Honorio et coll. [88] pour relier le module de flexion à la déformation δ est détaillée dans leur article, et utilise les équations de Kirchhoff–Love, qui sont les équations classiques en mécanique de la théorie des plaques. L'une de ces équations concerne le moment fléchissant, qui mesure la résistance à la courbure dans une direction, due à une force appliquée selon une autre direction. Le moment fléchissant $M_{ab}(x, y)$ est

la composante d'un tenseur, c'est le moment fléchissant dans la direction a , dû à une courbure dans la direction b . Il est lié au tenseur des contraintes par

$$M_{ab}(x, y) = \int_{-h/2}^{h/2} \sigma_{ab}(x, y, z) z \, dz, \quad (2.17)$$

avec $\sigma_{ab}(x, y, z)$ la composante ab du tenseur des contraintes au point (x, y, z) , z la coordonnée perpendiculaire au plan de la plaque, et h l'épaisseur de la plaque. Dans le cadre de la théorie de Kirchhoff–Love des plaques minces, on considère une plaque occupant un domaine dans le plan (x, y) , avec une épaisseur faible selon la direction transverse z . Le déplacement transverse $u_z(x, y)$ décrit la déformation de la plaque hors de son plan moyen. Sous les hypothèses de Kirchhoff–Love (pas de déformation dans l'épaisseur), l'équation d'équilibre des moments pour une plaque soumise à une charge normale $q(x, y)$ (par unité de surface, appliquée selon z) s'écrit

$$\frac{\partial^2 M_{xx}}{\partial x^2} + 2 \frac{\partial^2 M_{xy}}{\partial x \partial y} + \frac{\partial^2 M_{yy}}{\partial y^2} = -q(x, y). \quad (2.18)$$

Ici, la plaque est soumise à des forces ponctuelles appliquées selon z , périodiques selon x , et constantes selon y . On suppose en outre que $M_{yy} = M_{xy} = 0$ par symétrie, et que toutes les grandeurs sont indépendantes de y . L'équation (2.18) se réduit alors à

$$\frac{d^2 M_{xx}}{dx^2} = -q(x) \quad (2.19)$$

Dans la simulation numérique, on applique des forces dans la direction z en $x = \pm \frac{L}{4}$:

$$F_z(x) = \begin{cases} F & \text{si } x \bmod L = \frac{-L}{4} \\ -F & \text{si } x \bmod L = \frac{L}{4}, \end{cases} \quad (2.20)$$

avec F une force par unité de longueur. Étant donnée la périodicité du feuillet, les moments M appliqués sur le feuillet sont tels que

$$M_{ab}(x, y) = M_{ab}(x) = -M_{ab}(-x) = M_{ab}(x + L). \quad (2.21)$$

En intégrant (2.19) autour des points $x = \pm \frac{L}{4}$, on obtient la condition

$$\left(\frac{dM_{xx}}{dx} \right)_{x_+} - \left(\frac{dM_{xx}}{dx} \right)_{x_-} = \begin{cases} F & \text{si } x \bmod L = \frac{-L}{4} \\ -F & \text{si } x \bmod L = \frac{L}{4}. \end{cases} \quad (2.22)$$

En intégrant cette équation en prenant en compte les symétries, on obtient

$$M_{xx} = \frac{F}{2} \begin{cases} -\frac{L}{2} - x & \text{si } -\frac{L}{2} < x < -\frac{L}{4} \\ x & \text{si } -\frac{L}{4} < x < \frac{L}{4} \\ \frac{L}{2} - x & \text{si } \frac{L}{4} < x < \frac{L}{2}. \end{cases} \quad (2.23)$$

L'équation du modèle de Kirchhoff-Love qui lie le moment fléchissant à la déformation est

$$M_{xx} = -D_{xxxx} \frac{d^2 u_z}{dx^2}. \quad (2.24)$$

En intégrant deux fois l'équation précédente on peut déduire la déformation dans la direction perpendiculaire au plan $u_z(x)$:

$$u_z(x) = \frac{1}{D_{xxxx}} \begin{cases} -\frac{F}{12}(\frac{L}{2} + x)^3 + \frac{F}{4}(\frac{L}{4})^2(\frac{L}{2} + x) & \text{si } -\frac{L}{2} < x < -\frac{L}{4} \\ \frac{F}{12}x^3 - \frac{F}{4}(\frac{L}{4})^2x & \text{si } -\frac{L}{4} < x < \frac{L}{4} \\ \frac{F}{12}(\frac{L}{2} - x)^3 - \frac{F}{4}(\frac{L}{4})^2(\frac{L}{2} - x) & \text{si } \frac{L}{4} < x < \frac{L}{2}. \end{cases} \quad (2.25)$$

En remplaçant x par les valeurs aux points d'application de la force ($-\frac{L}{4}$ et $\frac{L}{4}$), on trouve :

$$\delta = u_z\left(-\frac{L}{4}\right) = -u_z\left(\frac{L}{4}\right) = \frac{F}{6D_{xxxx}} \left(\frac{L}{4}\right)^3 \quad (2.26)$$

Pour arriver à l'énergie à partir de la force, on l'intègre sur toute la déformation :

$$U = 2 \int_0^\delta F d\delta = 12 \left(\frac{4}{L}\right)^3 D_{xxxx} \int_0^\delta \delta d\delta \quad (2.27)$$

Finalement, le lien entre l'énergie et l'amplitude de la déformation imposée au feuillet est donc

$$U(\delta) = 6 \left(\frac{4}{L}\right)^3 D_{xxxx} \delta^2, \quad (2.28)$$

où U est l'énergie du système, δ est l'amplitude de la déformation, L la longueur du feuillet.

2.4.4 Protocole de déformation du feuillet en simulation

Les grandes étapes de simulation permettant d'arriver à un feuillet déformé de δ , en utilisant comme axe horizontal l'axe x sont les suivantes :

1. Créer un feuillet de dimensions $L_x \times L_y$ en utilisant le modèle gros grains décrit précédemment (dans cet exemple, on a $L_x = 3000 \text{ \AA}$, $L_y = 2600 \text{ \AA}$),
2. Définir deux groupes d'atomes : les atomes dont les coordonnées vérifient $x = \frac{-L_x}{4}$

et $x = \frac{L_x}{4}$.

3. Figurer ces atomes dans la simulation : ils ne doivent pas pouvoir bouger, pour imposer une déformation constante hors du plan.
4. Réaliser un nombre significatif de pas de simulation de dynamique moléculaire du feuillet dans l'ensemble N, V, T avec une température très faible (0,1 K), afin de calculer l'énergie potentielle du système. Cette étape est faite à 0,1 K pour ne calculer que l'énergie due à la déformation mécanique et pas à l'agitation thermique.
5. Forcer le déplacement des deux groupes d'atomes définis précédemment d'une petite distance hors du plan (l'un dans un sens, et l'autre dans le sens opposé).
6. Faire une étape de simulation de minimisation d'énergie, afin d'équilibrer la géométrie du système, qui nécessite autour d'une centaine de pas de simulation.
7. Répéter les étapes 4 à 6 jusqu'à avoir une déformation suffisamment grande (égale à δ).

Dans ce protocole, on trace la valeur de l'énergie totale du système en fonction de la déformation pour en déduire le module de flexion en utilisant l'équation 2.28. L'énergie totale du système est la somme de différentes énergies provenant des potentiels définis dans la partie 2.3.3 : l'énergie des liaisons E_{bonds} , l'énergie des angles E_{angles} et l'énergie des angles impropres $E_{\text{impropres}}$. La déformation appliquée étant dans la direction perpendiculaire au plan, le potentiel le plus affecté par cette déformation est celui des angles impropres. Lors de tests de ce protocole, on a observé que l'énergie des angles impropres a une évolution parabolique en fonction de la déformation appliquée. Ce résultat permet de définir les paramètres des autres interactions en fonction de celle des angles impropres. En effet, le but étant d'avoir une évolution de l'énergie totale parabolique, on peut s'en assurer en faisant en sorte que l'énergie des liaisons et des angles soient faible comparées à celle des angles impropres. Ainsi, on trouve un rapport entre la constante de raideur du potentiel des angles impropres et celles des autres potentiels, comme renseigné dans le tableau 2.1. Après avoir appliqué ce protocole sur un feuillet du modèle gros grains, on obtient des résultats sous la forme de l'énergie en fonction de la déformation δ , comme sur la figure 2.6. Comme attendu par l'équation 2.28, on obtient une énergie qui varie comme le carré de la déformation δ . Un ajustement numérique de la courbe issue de la simulation permet de déduire la valeur du module de flexion D_{xxx} . J'ai réalisé des simulations avec ce protocole pour déterminer le module de flexion du feuillet d'argile à gros grains pour différentes valeurs de constantes de raideur des trois potentiels harmoniques.

Le tableau 2.1 regroupe les valeurs numériques obtenues par ce protocole. Le module de flexion obtenu est proportionnel à la valeur de la constante de raideur de l'interaction d'angles impropres k_{imp} . Pour référence, la valeur du module de flexion d'un feuillet de montmorillonite trouvé par simulation tout atomes[88] est de l'ordre de 1×10^{-17} J.

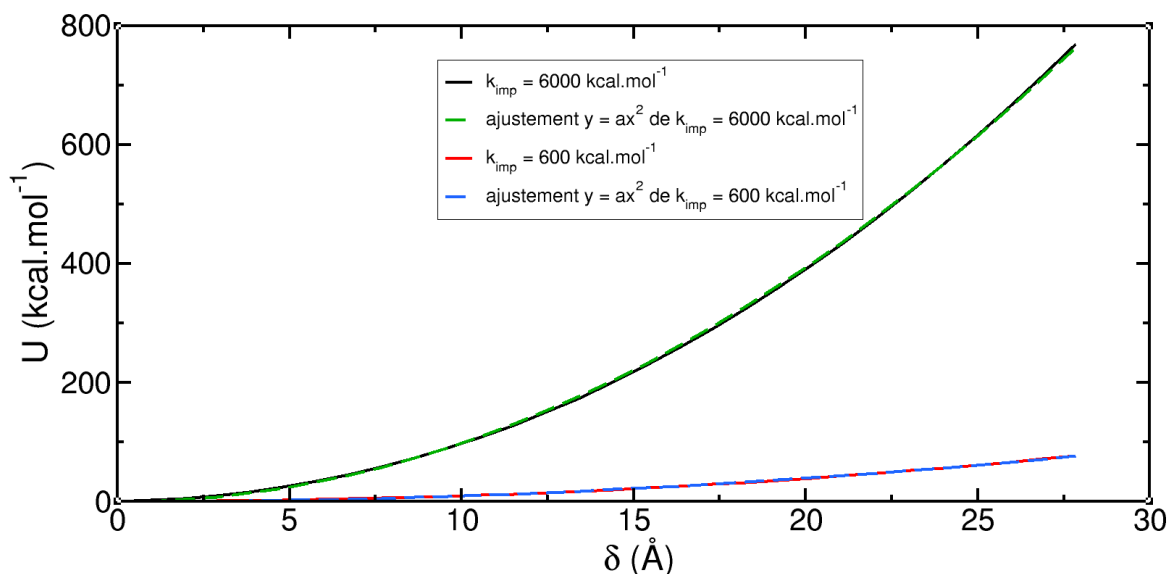


FIGURE 2.6 – Énergie du système en fonction de la déformation appliquée δ pour deux valeurs de constante de raideur des angles impropres différentes, avec pour chacun de ces graphes l'ajustement numérique harmonique correspondant. Le but est de déterminer le coefficient a afin d'en déduire le module de flexion. Pour $k_{\text{imp}} = 600 \text{ kcal mol}^{-1}$, l'ajustement donne $a = 0,099 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$ et pour $k_{\text{imp}} = 6000 \text{ kcal mol}^{-1}$, l'ajustement donne $a = 0,98 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}^{-2}$. Les valeurs des autres paramètres d'interaction de ces simulations sont regroupées dans le tableau 2.1.

k_{imp} (kcal mol ⁻¹)	k_{bonds} (kcal mol ⁻¹ \AA ⁻²)	k_{angles} (kcal mol ⁻¹)	D_{xxxx} (10 ⁻¹⁸ J)
6	0.006	0.006	0,16
60	0.06	0.06	1,6
600	0.6	0.6	16
1200	1.2	1.2	32
2000	2	2	53,4
6000	6	6	160

TABLE 2.1 – Module de flexion en fonction des paramètres du modèle de feuillet à gros grains. Dans tous les cas, on a $d_{\text{grains}} = 100 \text{ \AA}$, les dimensions de la boîte de simulation étant égales à celles du feuillet : $L_x = 3000 \text{ \AA}$, $L_y = 2600 \text{ \AA}$

Les résultats obtenus ici ne prennent en compte comme interactions que les liaisons entre grains, le potentiel angulaire et le potentiel impropre pour un feuillet infini et isolé. On verra ensuite dans la partie 3.1 que la flexibilité est aussi affectée par l'interaction que nous ajoutons pour rendre compte de l'interaction électrostatique effective entre grains et entre feuillets (décrite dans le paragraphe 2.5). On verra aussi dans cette partie 3.1 comment estimer la flexibilité du feuillet avec d'autres « indicateurs », et comment elle varie avec d'autres paramètres.

2.4.5 Module d'Young

Le module d'Young, noté E_i , est une mesure de flexibilité couramment utilisée pour l'étude de matériaux (polymères, métaux, certains minéraux[90-92]). Ce module correspond à la réponse d'un matériau à une élongation (ou un rétrécissement). Dans le cas de matériaux plans comme le feuillet d'argile, on peut mesurer le module d'Young[93, 94] dans une direction E_x en étudiant la déformation d'un feuillet dans une des deux directions du plan (notée x ici) lorsque l'on applique une force de pression le long de cette direction.

Il est possible de calculer le module d'Young par la simulation, avec un protocole similaire à celui utilisé pour le module de flexion, puisque l'expression du module d'Young E_x est simplement [95] :

$$E_x = \frac{\sigma_x}{\epsilon_x}, \quad (2.29)$$

avec σ_x la contrainte appliquée sur le feuillet dans la direction x et ϵ_x l'élongation du feuillet dans cette même direction. Le protocole utilisé pour ce calcul est le suivant :

1. Créer un feuillet de dimensions $L_x \times L_y$, et le placer dans une boîte de simulation de mêmes dimensions, afin d'avoir un feuillet infini en pratique ;
2. Changer les dimensions de la boîte dans la direction x d'une petite valeur : il est possible d'augmenter ou de diminuer, ça ne changera que le signe de l'élongation finale ;
3. Après le changement de taille de boîte, lancer une simulation de minimisation d'énergie afin de laisser le feuillet se restructurer.
4. Noter le couple de valeurs (contrainte, élongation) pour en déduire le module d'Young.

J'ai utilisé ce protocole pour déduire le module d'Young et j'ai trouvé pour le modèle de feuillet à gros grains que cette quantité varie en fait très peu avec les paramètres d'interaction du feuillet. Par exemple, pour $k_{\text{imp}} = 800 \text{ kcal mol}^{-1}$ et $k_{\text{angle}} = 800 \text{ kcal mol}^{-1}$, j'ai obtenu $E_x \approx 300 \text{ GPa}$, ce qui correspond bien aux valeurs trouvées dans la littérature[23, 86, 88, 96-98]. Néanmoins, cette mesure de propriété mécanique est en fait moins pertinente que celle du module de flexion pour caractériser la capacité d'un feuillet à se

déformer au sein d'une suspension, dans laquelle les feuillets ne sont pas contraints dans le plan. Ainsi, dans la suite de ce travail, nous caractériserons la flexibilité d'un feuillet uniquement à partir de son module de flexion.

2.5 Interactions inter-feuillets

Après avoir défini le modèle de feuillet unique à gros grains, on peut construire une suspension comportant un grand nombre de feuillets. Pour représenter précisément la structure de la suspension d'argile, il faut prendre en compte le fait que les feuillets d'argiles sont des plans chargés négativement. Plusieurs théories existent depuis le XX^{ème} siècle pour représenter l'interaction entre deux plans chargés, dont l'une est particulièrement utilisée pour représenter l'interaction entre des feuillets d'argiles chargés : la théorie de Poisson-Boltzmann[99]. Cette théorie générale est basée sur l'équation de Poisson portant sur le potentiel électrostatique créé par un plan chargé en présence d'ions, et par une équation de Boltzmann pour décrire la distribution des charges dans le milieu. Elle peut être adaptée pour décrire l'interaction entre deux plans infinis. On cherche ci-dessous à déterminer un potentiel d'interaction entre grains du modèle de feuillet, qui conduit finalement à une interaction entre feuillets cohérente avec la description classique de Poisson-Boltzmann.

2.5.1 Expression du potentiel électrostatique entre deux plans chargés

L'expression du potentiel ψ généré par une surface chargée en solution avec différents ions est donnée par l'équation différentielle suivante :

$$\nabla^2 \psi = -\frac{1}{\varepsilon_0 \varepsilon_r} \sum_i c_i q_i \exp\left(\frac{-q_i \psi}{k_B T}\right) \quad (2.30)$$

Avec ε_0 la permittivité diélectrique du vide, ε_r la permittivité diélectrique relative du milieu (ici l'eau), c_i la concentration de l'ion i et q_i la charge de l'ion i . Cette équation étant une équation différentielle du second ordre, il est difficile de la résoudre analytiquement. Il existe donc deux méthodes pour décrire l'interaction entre deux plans. La première option consiste à linéariser cette équation, pour la simplifier et pouvoir utiliser une forme analytique du potentiel. Cela implique de faire des approximations, et certains phénomènes présents dans les suspensions de feuillets seront donc mal décrits. La deuxième option est de garder l'équation non linéarisée, et de la résoudre numériquement. Les résultats seront plus précis, mais il sera plus difficile de trouver l'expression d'un potentiel d'interaction entre grains permettant de reproduire précisément ce potentiel entre plans chargés. On propose de combiner ces deux approches pour déterminer le potentiel entre grains re-

présentant le mieux l'interaction entre deux plans. Dans un premier temps, on utilise l'interaction entre deux plans telle qu'elle est définie dans la théorie DLVO (Derjaguin-Landau-Verwey-Overbeek), qui est dérivée de l'équation de Poisson-Boltzmann linéarisée. Dans la théorie DLVO, l'énergie d'interaction par unité de surface $W(D)$ entre deux plans infinis et parallèles espacés de D est de la forme[100] :

$$W(D) = \frac{2\sigma^2}{\kappa\epsilon_0\epsilon_r} e^{-\kappa D} \quad (2.31)$$

où κ est l'inverse de la longueur de Debye, définie par :

$$\kappa^2 = \frac{e^2}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \sum_i c_i q_i^2, \quad (2.32)$$

et σ la charge surfacique du plan.

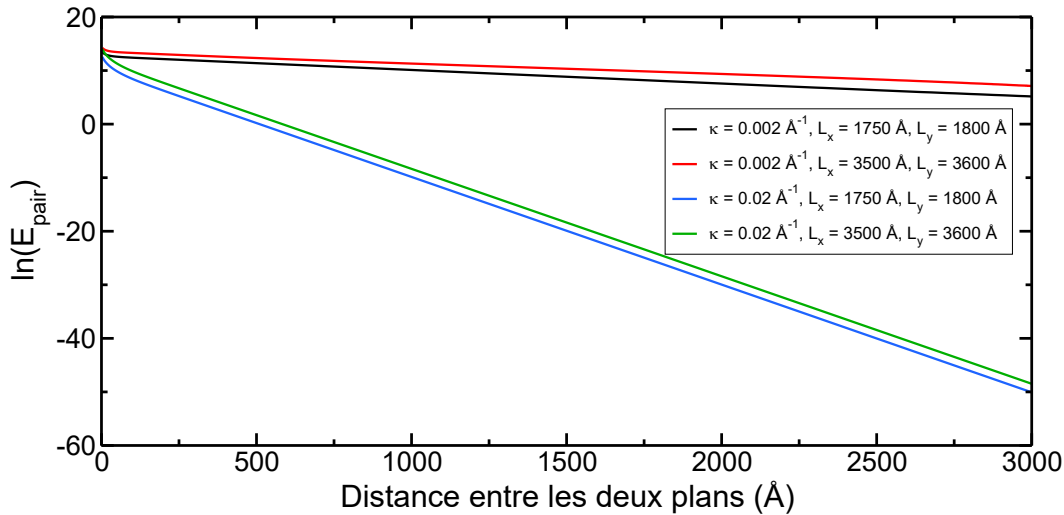


FIGURE 2.7 – Logarithme népérien de l'énergie d'interaction entre deux feuillets carrés et parallèles distants de r , en fonction de la distance r , pour deux valeurs de κ différentes, pour deux tailles de feuillets différentes. Les courbes ont été ajustées par des droites dont on donne l'équation : bleue, $y = -0.0201x + 10.30$, verte, $y = 0.0201x + 11.75$, noire, $y = -0.00234x + 12.14$, rouge, $y = -0.00219 + 13.81$.

On cherche donc un potentiel d'interaction entre grains pouvant donner un potentiel total entre feuillets parallèles de la forme de l'équation 2.31. Un potentiel souvent utilisé pour les interactions entre sphères est le potentiel de Yukawa, qui a pour expression :

$$E_{\text{Yukawa}}(r) = A \frac{e^{-\kappa r}}{r}. \quad (2.33)$$

IL représente le potentiel d'interaction électrostatique entre deux sphères chargées immergées dans une solution de force ionique donnée, obtenu dans le cadre de la théorie de Poisson-Boltzmann. A est le préfacteur énergétique, dont on déterminera la valeur dans la partie 2.5.2. Son expression est :

$$A = \frac{q^2}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r} \quad (2.34)$$

avec q la charge d'un grain du modèle.

Pour vérifier que notre modèle de feuillet avec un potentiel d'interaction de type Yukawa entre grains permet bien de retrouver le potentiel d'interaction entre deux plans (équation 2.31), j'ai fait une simulation numérique dans laquelle est calculée l'énergie d'interaction entre deux feuillets fins parallèles, situés à une distance r l'un de l'autre, en faisant varier la distance r . Si l'équation 2.31 est vérifiée, Le logarithme népérien de l'énergie d'interaction en fonction de la distance doit être une fonction linéaire de r . Les résultats sont reportés dans la figure 2.7 dans le cas de deux feuillets identiques parallèles, carrés et de taille finie.

On voit bien que chaque courbe est bien une droite, au moins pour des distance entre plans supérieures à une centaine d'Å environ. De plus le coefficient directeur est la valeur de κ , comme prévu par la formule 2.31. On peut également remarquer que la différence entre l'ordonnée à l'origine de la courbe noire et celle de la courbe bleue est de $\Delta b = 1.84$ alors que la même différence pour les deux courbes correspondant à des feuillets plus grands (rouge et verte) est de $\Delta b = 2.06$. Plus la taille augmente (i.e. le feuillet se rapproche d'un feuillet infini), plus cette valeur converge vers la valeur prévue : $\Delta b = \ln(10) \approx 2.302$. On voit donc que le potentiel d'interaction de type Yukawa entre grains conduit bien à une énergie entre plans qui respecte l'équation 2.31.

2.5.2 Détermination des paramètres du potentiel de Yukawa entre grains

Le but de cette partie est de déterminer la valeur du préfacteur A ainsi que de l'inverse de la longueur de Debye κ de l'équation 2.33, pour représenter au mieux la suspension de feuillets d'argile. Pour les trouver, on utilise l'équation de Poisson Boltzmann non linéarisée, qui décrit plus précisément que la théorie DLVO l'interaction entre deux plans. L'équation de Poisson Boltzmann non linéarisée étant trop complexe pour être résolue analytiquement, il faut la résoudre numériquement. Les paramètres intervenant dans cette résolution sont la distance L entre ces deux plans, leur charge surfacique ainsi que la concentration en ions dans le solvant c^{sel} . Grâce à la résolution numérique utilisant un programme maison, on obtient la valeur du potentiel d'interaction en fonction de la position entre deux plans. Les courbes de potentiel obtenues pour différentes valeurs de L

sont données sur la figure 2.9 pour une charge surfacique des plans correspondant à une charge par maille d'argile de $-0.8 e$, typique des argiles étudiées.

Le potentiel de Yukawa entre grains permettant de retrouver l'interaction de Poisson-Boltzmann linéarisée entre deux plans, on espère pouvoir ajuster ces courbes de potentiels électrostatique obtenues numériquement avec le potentiel électrostatique entre deux plans obtenu à partir de Poisson-Boltzmann linéarisé. Ce potentiel devrait être de la forme :

$$\Psi_{\text{fit}}(z) = \frac{\sigma_{\text{eff}}}{\kappa \varepsilon_0 \varepsilon_r} (e^{\kappa(z - \frac{L}{2})} + e^{-\kappa(z + \frac{L}{2})}) \quad (2.35)$$

Les paramètres d'ajustement sont au nombre de 2 : κ et σ_{eff} . On peut relier σ_{eff} au préfacteur du potentiel Yukawa (équation 2.41). Dans ce système, on définit la géométrie telle que $z = 0$ correspond exactement au milieu entre les deux plans.

L'ajustement des courbes de potentiel électrostatique est donné sur la figure 2.8. On constate que l'équation 2.35 ne permet pas de reproduire les courbes calculées numériquement, ce qui montre que dans les conditions correspondant à l'expérience (charge des

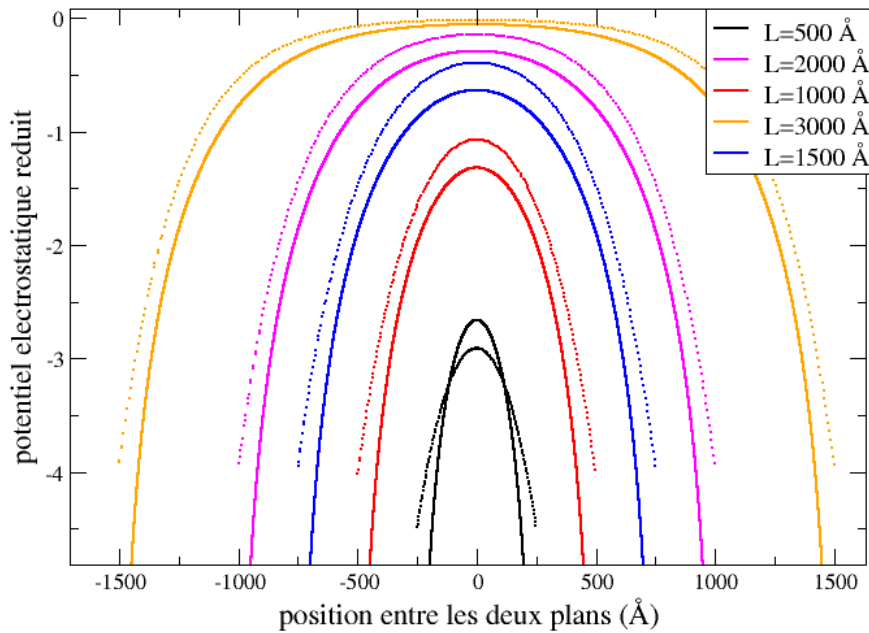


FIGURE 2.8 – En traits pleins, valeur du potentiel électrostatique réduit ($\frac{e\Psi}{k_B T}$) en fonction de la position entre les deux plans, obtenue à l'aide de la résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann pour des plans distants de L , pour une charge structurale de $\sigma = 8 \times 10^{-3} e/\text{Å}^2 = 1,29 \times 10^{-1} \text{ C m}^{-2}$ et une concentration en sel de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$. En traits pointillés, ajustement de ce potentiel avec une fonction de la forme de l'équation 2.31

argiles, force ionique), Poisson-Boltzmann ne peut être linéarisé. Néanmoins, le but de cet ajustement n'est pas de reproduire la valeur exacte du potentiel répulsif à tout endroit entre deux plans chargés, mais surtout de reproduire cette valeur au milieu de l'espace entre ces deux plans. En effet, la pression osmotique d'une solution entre deux plans, qui caractérise la répulsion entre les plans, dépend uniquement de la valeur du potentiel électrostatique au milieu de ces deux plans[100]. Pour le potentiel de l'équation 2.35, la pression osmotique s'exprime comme :

$$\Pi(L) = k_B T c^{\text{sel}} (e^{-e\Psi(0)/k_B T} + e^{e\Psi(0)/k_B T} - 2) \quad (2.36)$$

où

$$\Psi_{\text{fit}}(0) = \frac{2\sigma_{\text{eff}}}{\kappa\epsilon_0\epsilon_r} e^{-\kappa\frac{L}{2}} \quad (2.37)$$

L'ajustement du potentiel au centre des deux plans avec l'équation ci-dessus permet de très bien reproduire cette valeur de pression osmotique avec les deux seuls paramètres σ_{eff} et κ . Cet ajustement est donné sur la figure 2.10. Dans ce cas, la forme des courbes de potentiel électrostatiques obtenus avec l'équation 2.35 n'est pas bien retrouvée (figure 2.9) et ce potentiel est fortement sous-estimé proche des plans chargés.

On voit bien dans la figure 2.10 que le potentiel au centre des deux plans, et donc la pression osmotique du système par la même occasion, est bien reproduit avec cette fonction d'ajustement. On remarque aussi que la charge effective donnée par l'ajustement est environ 100 fois plus faible que la charge de surface des plans, ce qui correspond à un régime où la quasi-totalité des cations sont condensés à la surface. Par exemple, dans le cas où le potentiel réduit est petit devant 1, ce qui est vrai au centre du pore pour $L = 3000 \text{ \AA}$, on peut montrer analytiquement que, dans le régime de concentration et de charge surfacique étudiés,

$$\frac{\sigma_{\text{eff}}}{\kappa\epsilon_0\epsilon_r} \approx \frac{4k_B T}{e}, \quad (2.38)$$

où

$$\kappa = \sqrt{\frac{2C_{\text{sel}}e^2}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T}} \quad (2.39)$$

est l'inverse de la longueur de Debye[99], c'est-à-dire que σ_{eff} ne dépend que de κ . Le calcul numérique du potentiel électrostatique montre effectivement que les courbes obtenues avec une charge de surface deux fois plus faible ($\sigma = 4,02 \times 10^{-3} e\text{\AA}^{-2} = 0,64 \times 10^{-1} \text{ C m}^{-2}$) sont quasiment confondues avec celles obtenues avec $\sigma = 8,05 \times 10^{-3} e\text{\AA}^{-2}$ (figure 2.9). On constate que l'hypothèse formulée par Paineau et al.[13] pour expliquer la différence de comportement entre la montmorillonite et la beidellite, fondée sur l'idée que c'est la localisation de la charge qui modulerait les interactions entre feuillets paraît peu probable. En effet, le potentiel électrostatique effectif ne dépend même pas, dans ces conditions, de

la charge de surface (pour autant que le calcul de Poisson-Boltzmann est valide à cette échelle).

Pour déduire la valeur du préfacteur du potentiel Yukawa de cet ajustement, il faut le lier à la valeur de la charge effective trouvée. On utilise l'équation 2.34 ainsi que l'expression de la charge d'un grain q_{grains} par rapport à la charge surfacique du feuillet σ_{eff} :

$$q_{\text{grains}} = \frac{2\sigma_{\text{eff}}L_xL_y}{N_{\text{grains}}} \quad (2.40)$$

avec N_{grains} le nombre de grains du feuillet. Ainsi, on a

$$A_{\text{Yukawa}} = \frac{4\sigma_{\text{eff}}^2L_x^2L_y^2}{4N_{\text{grains}}^2\pi\varepsilon_0\varepsilon_r}, \quad (2.41)$$

Donc, pour un feuillet de dimensions $L_x = 1500 \text{ \AA}$ et $L_y = 1386 \text{ \AA}$ avec $N_{\text{grains}} = 80$, ainsi

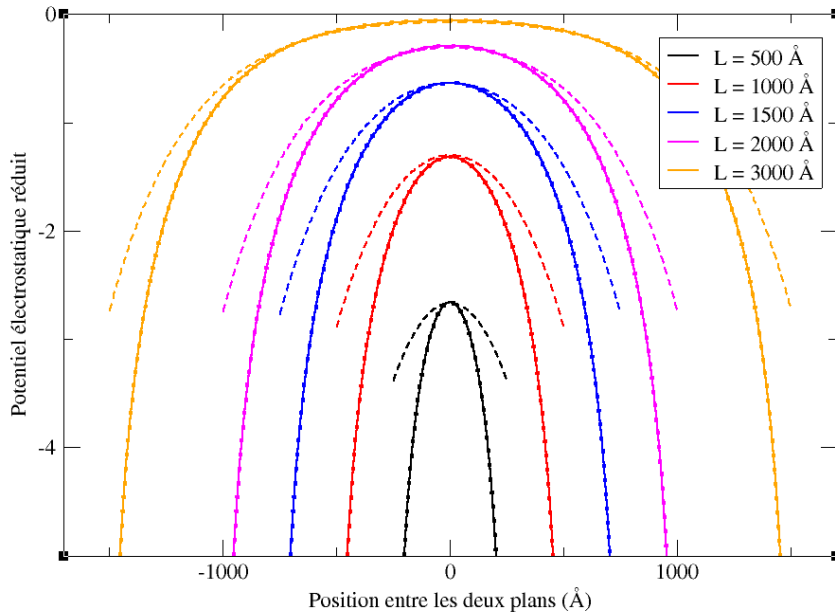


FIGURE 2.9 – En traits pleins, valeur du potentiel électrostatique réduit ($\frac{e\Psi}{k_B T}$) en fonction de la position entre les deux plans, obtenue à l'aide de la résolution numérique de l'équation de Poisson-Boltzmann pour des plans distants de L , pour une charge structurale de $\sigma = 8,05 \times 10^{-3} e/\text{\AA}^2 = 1,29 \times 10^{-1} \text{ C m}^{-2}$ et une concentration en sel de 10^{-4} mol/L . En tirets, ajustement de ce potentiel avec une fonction de la forme de l'équation 2.31. Les paramètres sont : $\kappa = 2,87 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $\sigma_{\text{eff}} = 1,4 \times 10^{-3} \text{ C m}^{-2}$. En points, le potentiel réduit pour une charge σ deux fois plus faible.

que la valeur de σ_{eff} trouvée ($1,4 \times 10^{-3} \text{ C m}^2$), on a

$$A_{\text{Yukawa}} = \frac{(1,4 \times 10^{-3})^2 (1500 \times 10^{-10})^2 (1386 \times 10^{-10})^2}{80^2 \times \pi \times 8,85 \times 10^{-12} \times 78} = 6,1 \times 10^{-29} \text{ J m} \quad (2.42)$$

ou, en unités réelles LAMMPS ($\text{kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$) :

$$A_{\text{Yukawa}} = \frac{6,1 \times 10^{-29} \times 6,02 \times 10^{23} \times 10^{10}}{4184} = 87,8 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA} \quad (2.43)$$

On utilisera donc dans les simulations la valeur $A = 90 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$, ce qui correspond à des suspensions d'argile de charge $-0,8 \text{ e/maille}$, dans une solution aqueuse de concentration en sel monovalent $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

À noter que ces calculs ont aussi été faits pour une concentration en sel de 10^{-5} mol/L . Dans ce cas, l'ajustement est un peu moins bon, mais reste tout à fait acceptable et donne

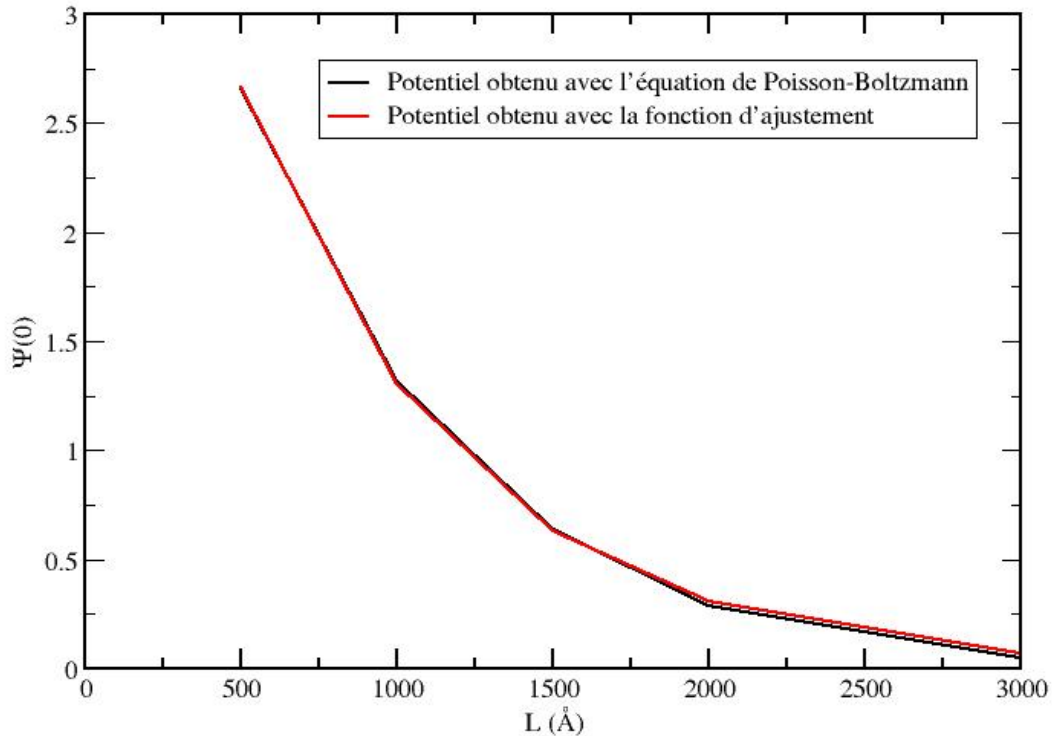


FIGURE 2.10 – Valeur du potentiel électrostatique en $z = 0$, c'est-à-dire au centre des deux plans pour le potentiel calculé numériquement avec l'équation de Poisson-Boltzmann et pour le potentiel ajusté pour des plans distants de L .

des valeurs $\kappa = 1,06 \cdot 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$ et $\sigma_{\text{eff}} = 5,97 \cdot 10^{-4} \text{ Cm}^{-2}$. Je n'ai pas réalisé de simulations avec ces valeurs-ci pour garder une concordance avec la concentration de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$.

2.5.3 Potentiel attractif de van Der Waals

Aux interactions électrostatiques répulsives s'additionnent les interactions attractives de Van der Waals, qui sont prises en compte, dans la théorie DLVO, via la constante de Hamaker A . Si on considère deux atomes interagissant, leur potentiel d'interaction de Van der Waals est de la forme

$$V^{VDW}(r) = -\frac{C}{r^6} \quad (2.44)$$

La constante de Hamaker $A = \pi^2 C \rho^2$, où ρ est le nombre d'atomes par unité de volume, dépend du matériau étudié (ici l'argile) et du solvant (ici l'eau). Pour l'argile dans l'eau, Bergstrom[101] donne des valeurs comprises entre $1 \times 10^{-20} \text{ J}$ et $2 \times 10^{-20} \text{ J}$.

L'interaction de Van der Waals entre deux grains d'argile de volume v peut être évaluée par :

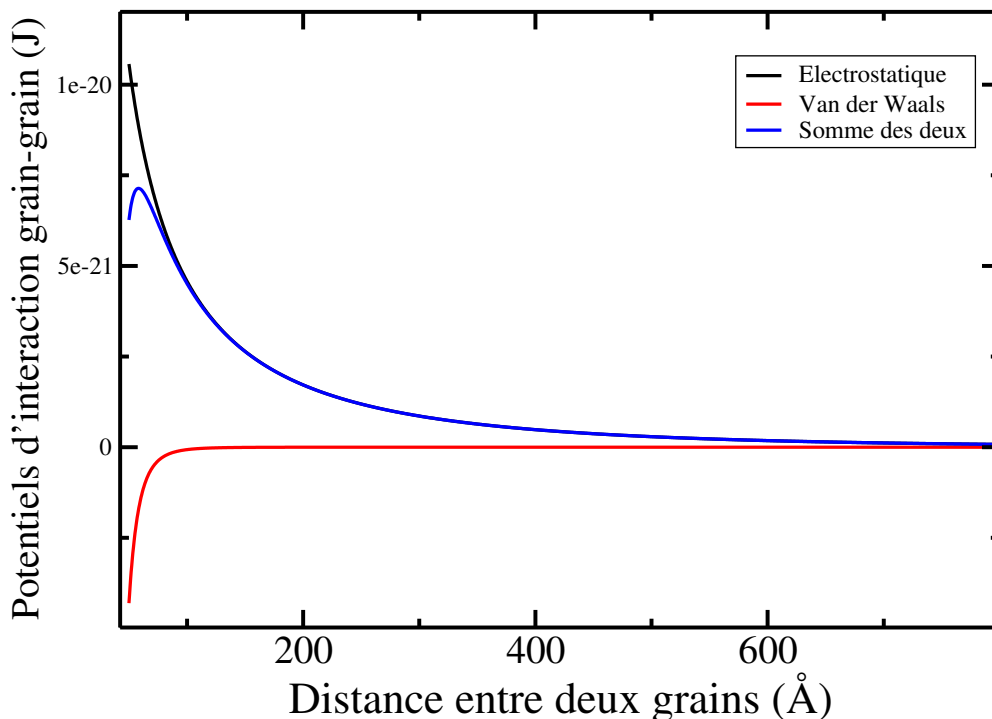


FIGURE 2.11 – Comparaison du potentiel attractif van der Waals et répulsif Coulombien dans l'interaction entre deux grains en fonction de leur distance.

$$V_{\text{grain}}^{VDW}(r) = -\frac{C\rho^2v^2}{r^6} = -\frac{Av^2}{\pi^2r^6} \quad (2.45)$$

Avec $v = S_{\text{grain}}t = \frac{L_x L_y t}{N_{\text{grains}}}$ avec t l'épaisseur du feuillet d'argile, L_x et L_y les dimensions d'un feuillet, et N_{grains} le nombre de grains par feuillet.

$$v = \frac{1500 \times 10^{-10} \times 1386 \times 10^{-10} \times 7.10^{-10}}{80} = 1,82 \times 10^{-25} \text{ m}^3. \quad (2.46)$$

D'où, pour $A = 2 \times 10^{20}$ J,

$$V_{\text{grain}}^{VDW}(r) = -\frac{2.10^{-20} \times (1,82.10^{-25})^2}{\pi^2r^6} = \frac{6.72.10^{-71}}{r^6} \quad (2.47)$$

ou encore, pour r en Å :

$$V_{\text{grain}}^{VDW}(r) = -\frac{6.72.10^{-11}}{r^6} \quad (2.48)$$

À comparer avec le potentiel électrostatique de Yukawa déterminé dans la section précédente :

$$E_{\text{Yukawa}}(r) = 6.1.10^{-19} \times \frac{e^{-0.00287r}}{r} \quad (2.49)$$

pour r en Å.

On voit sur la figure 2.11 que l'interaction répulsive Coulombienne domine l'interaction attractive dès lors que la distance entre grains est supérieure à une centaine d'Å, ce qui sera toujours le cas dans les suspensions que nous allons étudier. On choisit donc dans le modèle de négliger cette partie de l'interaction DLVO et de ne représenter que la partie répulsive du potentiel d'interaction.

2.6 Préparation des configurations initiales des suspensions

2.6.1 Configuration initiale très diluée

Pour préparer des configurations initiales de suspensions de feuillets diluées, j'ai mis au point un code Python. Il est possible de faire deux types de configurations diluées différentes : celles présentant une orientation des feuillets nématique, et celles ne présentant pas d'ordre, avec des feuillets orientés aléatoirement. Pour la configuration aléatoire, il faut donc un moyen de générer une orientation aléatoire pour chaque plan. Pour simplifier le code, les feuillets seront assimilés à des plans de dimensions $L_x \times L_y$, ayant un centre de masse à $(\frac{L_x}{2}, \frac{L_y}{2})$. Chaque feuillet a une orientation définie par deux vecteurs orthogonaux

notés u_m et u_{mw} . Pour générer aléatoirement ces vecteurs, on utilise les angles d'Euler[102] φ , θ et χ :

$$\vec{u}_m = (\cos \chi \cos \phi - \sin \chi \sin \phi \cos \theta, \cos \chi \sin \phi + \sin \chi \cos \phi \cos \theta, \sin \chi \sin \theta) \quad (2.50)$$

L'architecture de mon code est décrite dans le pseudo-code ci-dessous.

```

1 # Positions des centres de masse des feuillets aleatoires
2 Fonction choisircenterofmass(xcomliste, ycomliste, zcomliste)
3     xcomliste.append(random(xmin, xmax))
4     ycomliste.append(random(ymin, ymax))
5     zcomliste.append(random(zmin, zmax))
6
7 # vecteurs definissant l'orientation de chaque feuillet aleatoires
8 Fonction choisirvecteur(umliste, umwliste)
9     phi = random(0, 2pi)
10    theta = random(0, pi)
11    chi = random(0, 2pi)
12    umliste.append([cos(chi)cos(phi) - sin(chi)sin(phi)cos(theta), cos(
13    chi)sin(phi) + sin(chi)cos(phi)cos(theta), sin(chi)sin(theta)])
14
15 # verification que les feuillets ne risquent pas de se couper
16 Fonction verifintersect(xcomliste, ycomliste, zcomliste, umliste,
17    umwliste, Lx, Ly)
18    Pour i allant jusqu'a len(xcomliste) -1:
19        si feuillet(i) et feuillet(len(xcomliste)) se coupent:
20            #Criteres de coupure de deux plans finis
21            retourner Faux
22            retourner Vrai
23
24 Fonction main()
25    pour i allant jusqu'a nfeuillets:
26        choisircenterofmass(xcomliste, ycomliste, zcomliste)
27        choisirvecteur(umliste, umwliste)
28        tant que verifintersect(xcomliste, ycomliste, zcomliste, umliste
29        , umwliste, Lx, Ly) = Faux
30            xcomliste.remove(-1)
31            ycomliste.remove(-1)
32            zcomliste.remove(-1)
33            umliste.remove(-1)
34            umwliste.remove(-1)
35            choisircenterofmass(xcomliste, ycomliste, zcomliste)
36            choisirvecteur(umliste, umwliste)

```

2.6.2 Réalisation d'une rampe de volume pour les systèmes plus concentrés

J'ai écrit des input LAMMPS permettant de préparer des configurations initiales de suspensions de feuillets de fraction volumique croissante, en réalisant une succession de simulation en (N, V, T) avec des boîtes de simulation de volume décroissant. Le principe de cette rampe de volume est le suivant.

1. Réaliser un certain nombre de pas de simulation (N, V, T) sur la configuration initiale.
2. Réduire la dimension de la boîte de la simulation avec l'instruction `change_box deltax deltay deltaz`.
3. Replacer tous les atomes pour éviter que des atomes en bord de boîte soient perdus, avec la commande `remap`.
4. Réaliser une simulation (N, V, T) de 500000 pas pour équilibrer la nouvelle configuration (les distances entre feuillets et entre grains dans les feuillets).
5. Répéter les étapes 2 à 5 pour réduire la taille de la boîte jusqu'à la taille souhaitée.

2.7 Calcul des grandeurs structurales et dynamiques

2.7.1 Fonction de distribution radiale

Afin d'étudier la structure de suspensions de feuillets, on peut tracer une fonction de distribution radiale $g(r)$, qui est liée à la probabilité de trouver une particule à une distance r d'une autre prise comme référence. Pour définir la fonction de distribution radiale $g(r)$, on choisit une particule de référence et on utilise le nombre de particules $dN(r)$ dans une coquille sphérique d'épaisseur dr à une distance r autour de cette particule. On a la relation

$$dN(r) = \frac{N}{V} 4\pi r^2 g(r) dr, \quad (2.51)$$

pour un système composé de N particules dans une boîte de volume V .

Dans le cadre de l'étude de la structure d'une suspension de feuillets, on souhaite tracer la fonction de distribution radiale $g(r)$ correspondant à la distance entre deux centres de masse de feuillets.

Au cours d'une simulation de dynamique moléculaire, les positions de tous les atomes sont connues à tout moment, il est donc possible de calculer les coordonnées du centre de masse d'un ensemble d'atomes. Dans le cas présent, cet ensemble d'atomes est un feuillet d'argile, et chaque atome ayant la même masse, le centre de masse est situé à la moyenne des coordonnées de tous les atomes. Pour un centre de masse noté G d'un feuillet constitué

de N atomes :

$$\begin{cases} x_G = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N x_i \\ y_G = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N y_i \\ z_G = \frac{1}{N} \sum_{i=0}^N z_i. \end{cases}$$

Les positions de tous les atomes du système sont stockées régulièrement au cours de la simulation dans un fichier, et une fois cette trajectoire obtenue, un programme externe que j'ai écrit en python relit cette trajectoire et construit la fonction de distribution radiale entre centres de masse. Le principe de ce code est de faire un histogramme des distances entre centres de masses, correctement normalisé pour obtenir la fonction de distribution radiale.

2.7.2 Déplacement quadratique moyen

Le déplacement quadratique moyen (aussi appelé MSD, pour Mean Squared Displacement) d'une particule permet dans une simulation de dynamique moléculaire de déterminer le coefficient de diffusion de cette particule. Le MSD est évalué par le déplacement au carré de la position à un temps t_0 à celle au temps $t_0 + t$

$$\langle \Delta r^2(t) \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \langle \| \mathbf{r}_i(t + t_0) - \mathbf{r}_i(t_0) \|^2 \rangle_{t_0}, \quad (2.52)$$

avec $\mathbf{r}_i(t)$ le vecteur position de la particule numéro i . On fait la moyenne de cette quantité sur tous atomes du même type d'un système et sur la valeur de t_0 . J'ai utilisé cette quantité pour caractériser le déplacement des centres de masse des feuillets, ce qui m'a permis de vérifier si les feuillets restaient mobiles dans une suspension donnée. Comme on le verra dans le chapitre 3, il arrive en effet pour des concentrations de feuillets un peu élevées que les feuillets soient « bloqués », formant une sorte de gel.

2.7.3 Vecteur normal au feuillet

Pour évaluer l'organisation orientationnelle des feuillets au sein de la suspension, il faut un moyen de trouver la direction de chaque feuillet. Les feuillets étant flexibles, ils ne forment pas rigoureusement un plan bien défini. Une façon de caractériser l'orientation du feuillet est donc de définir son plan « moyen », et le vecteur perpendiculaire à ce plan.

On définit le plan moyen d'un feuillet, en trouvant le plan minimisant la somme de sa distance à chaque point d'un feuillet. On veut donc trouver l'équation de ce plan, avec la définition de la distance au plan au carré γ^2 :

Soient N points dans le plan, le point i ayant pour coordonnées x_i, y_i, z_i , et le centre de

masse du feuillet G ayant pour coordonnées x_G, y_G, z_G . La distance au plan au carré est

$$\gamma^2 = \sum_{i=0}^N (a(x_i - x_G) + b(y_i - y_G) + c(z_i - z_G))^2, \quad (2.53)$$

avec a, b et c les composantes du vecteur normal au plan. Les valeurs de a, b et c solutions des équations ci-dessous sont les composantes du vecteur normal au plan moyen :

$$\begin{cases} \frac{d\gamma}{da} = 0 \\ \frac{d\gamma}{db} = 0 \\ \frac{d\gamma}{dc} = 0 \end{cases}$$

soit

$$\begin{cases} a \sum_N (x_i - x_G)(x_i - x_G) + b \sum_N (y_i - y_G)(x_i - x_G) + c \sum_N (z_i - z_G)(x_i - x_G) = 0 \\ a \sum_N (x_i - x_G)(y_i - y_G) + b \sum_N (y_i - y_G)(y_i - y_G) + c \sum_N (z_i - z_G)(y_i - y_G) = 0 \\ a \sum_N (x_i - x_G)(z_i - z_G) + b \sum_N (y_i - y_G)(z_i - z_G) + c \sum_N (z_i - z_G)(z_i - z_G) = 0 \end{cases}$$

Les sommes sur N sont des constantes pour chaque feuillet, qu'on peut noter par exemple $k_{xy} = \sum_N (x_i - x_G)(y_i - y_G)$. On remarque que $k_{xy} = k_{yx}$, et de même $k_{ij} = k_{ji}$ pour tout i et j . On peut donc réécrire le système d'équations sous la forme

$$\begin{cases} ak_{xx} + bk_{xy} + ck_{xz} = 0 \\ ak_{xy} + bk_{yy} + ck_{yz} = 0 \\ ak_{xz} + bk_{yz} + ck_{zz} = 0 \end{cases}$$

Ce système est libre et il n'admet pour l'instant qu'une seule solution ($a = b = c = 0$), il faut donc lier le système pour ajouter une quatrième équation.

On peut rajouter à la distance au plan :

$$\gamma = \sum_{i=0}^N (a(x_i - x_G) + b(y_i - y_G) + c(z_i - z_G))^2 + (1 - (a^2 + b^2 + c^2)) \frac{\lambda}{2} \quad (2.54)$$

car, si on pose le fait que le vecteur normal est normé, on a : $(1 - (a^2 + b^2 + c^2)) = 0$ Le

système devient donc :

$$\begin{cases} a(k_{xx} - \lambda) + bk_{xy} + ck_{xz} = 0 \\ ak_{xy} + b(k_{yy} - \lambda) + ck_{yz} = 0 \\ ak_{xz} + bk_{yz} + c(k_{zz} - \lambda) = 0 \end{cases}$$

On peut maintenant trouver la valeur de λ telle que le système est lié, c'est-à-dire que le déterminant de la matrice M est égal à 0 :

$$M = \begin{pmatrix} k_{xx} - \lambda & k_{xy} & k_{xz} \\ k_{xy} & k_{yy} - \lambda & k_{yz} \\ k_{xz} & k_{yz} & k_{zz} - \lambda \end{pmatrix}$$

On obtient un polynôme de degré 3 :

$$-\lambda^3 + K_1\lambda^2 + K_2\lambda + K_3 = 0, \quad (2.55)$$

avec

$$\begin{aligned} K_1 &= (k_{xx} + k_{yy} + k_{zz}) \\ K_2 &= (k_{xy}^2 + k_{xz}^2 + k_{yz}^2 - k_{xx}k_{yy} - k_{xx}k_{zz} - k_{yy}k_{zz}) \\ K_3 &= (k_{xx}k_{yy}k_{zz} + 2k_{xy}k_{xz}k_{yz} - k_{xx}k_{yz}^2 - k_{yy}k_{xz}^2 - k_{zz}k_{xy}^2) \end{aligned}$$

Ce polynôme admet trois solutions $\lambda_1, \lambda_2, \lambda_3$, ce qui donne 3 systèmes de trois équations, par exemple :

$$\begin{cases} a_1(k_{xx} - \lambda_1) + b_1k_{xy} + c_1k_{xz} = 0 \\ a_1k_{xy} + b_1(k_{yy} - \lambda_1) + c_1k_{yz} = 0 \\ a_1^2 + b_1^2 + c_1^2 = 1 \end{cases}$$

Après avoir résolu ces trois systèmes, qui admettent bien chacun un triplet de solutions unique, on peut calculer les distances au plan dans chaque cas, notées $\gamma_1, \gamma_2, \gamma_3$, et on choisit le vecteur normal (a, b, c) qui minimise la valeur de γ .

J'ai écrit un programme Fortran qui permet de déterminer pour chaque configuration d'une trajectoire de simulation le vecteur normal au plan moyen de chaque feuillet. L'architecture de mon code est la suivante :

```

1 Pour i allant jusqu'a npsdetemps
2   Pour j allant jusqu'a nfeuilletts
3     Pour k allant jusqu'a natomesparfeuilletts
4       Lire les coordonnees x[k], y[k], z[k] de l'atome k du
       feuillet j
5     Pour k allant jusqu'a natomesparfeuilletts

```

```

6      xG = xG + x[k]/natomesparfeuillet
7      yG = yG + y[k]/natomesparfeuillet
8      zG = zG + z[k]/natomesparfeuillet
9      Pour k allant jusqu'a natomesparfeuillet
10     kxx = kxx + ((x[k] - xG)(x[k] - xG))/natomesparfeuillet
11     kxy = kxy + ((x[k] - xG)(y[k] - yG))/natomesparfeuillet
12     kxz = kxz + ((x[k] - xG)(z[k] - zG))/natomesparfeuillet
13     kyy = kyy + ((y[k] - yG)(y[k] - yG))/natomesparfeuillet
14     kyz = kyz + ((y[k] - yG)(z[k] - zG))/natomesparfeuillet
15     kzz = kzz + ((z[k] - zG)(z[k] - zG))/natomesparfeuillet
16     Trouver lambda1, lambda2 et lambda3 les solutions de l'equation
    du troisieme degre decrite ci-dessus.
17     Trouver a1, b1, c1, a2, b2, c2 et a3, b3, c3 les triplets
    solutions des systemes decrits ci dessus.
18     Pour k allant jusqu'a natomesparfeuillet
19     gamma1 = gamma1 + a1(x[k] - xG) + b1(y[k] - yG) + c1(z[k] -
zG)
20     gamma2 = gamma2 + a2(x[k] - xG) + b2(y[k] - yG) + c2(z[k] -
zG)
21     gamma3 = gamma3 + a3(x[k] - xG) + b3(y[k] - yG) + c3(z[k] -
zG)
22     si min(gamma1, gamma2, gamma3) == gamma1
23         a, b, c = a1, b1, c1
24     si min(gamma1, gamma2, gamma3) == gamma2
25         a, b, c = a2, b2, c2
26     si min(gamma1, gamma2, gamma3) == gamma3
27         a, b, c = a3, b3, c3

```

Avec ce programme, on a donc bien pour chaque feuillet, à chaque pas de temps, la position $G(x_G, y_G, z_G)$ du centre de masse de chaque feuillet ainsi que les coordonnées (a, b, c) du vecteur normal à son plan moyen.

2.7.4 Paramètre d'ordre

Le paramètre d'ordre est une mesure quantitative de l'organisation des feuillets dans une suspension. La définition que l'on utilise du paramètre d'ordre est reprise de [22] qui utilise la matrice $Q_{\alpha\beta}$:

$$Q_{\alpha\beta} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} (3u_{\alpha}^i u_{\beta}^i - \delta_{\alpha\beta}), \quad (2.56)$$

avec $\delta_{\alpha\beta}$ le symbole de Kronecker et \mathbf{u}^i le vecteur normal au feuillet i , de composantes u_{α}^i . Le paramètre d'ordre, noté S , est la plus grande valeur propre de la matrice Q . J'ai écrit un programme Python pour calculer le paramètre d'ordre à partir d'un fichier contenant déjà les coordonnées du centre de masse et du vecteur normal de chaque feuillet. L'architecture de mon code est la suivante.

```

1 Pour i allant jusqu'a npasdetemps
2   Pour j allant jusqu'a nfeuilletts
3     Lire ux, uy, uz les coordonnees x, y et z du vecteur normal du
   feuillet j
4     qmatrix[0][0] += (3*ux*ux - 1)/(2*nfeuilletts)
5     qmatrix[0][1] += (3*ux*uy - 1)/(2*nfeuilletts)
6     qmatrix[0][2] += (3*ux*uz - 1)/(2*nfeuilletts)
7     qmatrix[1][0] += (3*uy*ux - 1)/(2*nfeuilletts)
8     qmatrix[1][1] += (3*uy*uy - 1)/(2*nfeuilletts)
9     qmatrix[1][2] += (3*uy*uz - 1)/(2*nfeuilletts)
10    qmatrix[2][0] += (3*uz*ux - 1)/(2*nfeuilletts)
11    qmatrix[2][1] += (3*uz*uy - 1)/(2*nfeuilletts)
12    qmatrix[2][2] += (3*uz*uz - 1)/(2*nfeuilletts)
13
14    lambda1, lambda2, lambda3 = eigenvalues(qmatrix)
15    S += max(lambda1, lambda2, lambda3)/npasdetemps

```

2.7.5 Analyse de clusters

Dans l'analyse de la structure des suspensions d'argile, on s'intéresse particulièrement à l'ordre local des feuillets. Pour évaluer cet ordre, on définit des agrégats (clusters) de feuillets comme des groupes de feuillets ayant des orientations proches. Les clusters[103] sont définis de proche en proche : concrètement, si le feuillet A est voisin du feuillet B et du feuillet C , alors les feuillets A , B et C appartiennent au même cluster, même si le feuillet B et le feuillet C ne sont pas voisins. Les critères utilisés pour définir l'appartenance au même cluster sont la distance et l'orientation relative des feuillets. On définit deux critères r_{\max} et $\cos(\theta)_{\min}$, respectivement : la distance maximale entre deux centres de masse de feuillets pour qu'ils soient considérés proches, et donc dans le même cluster, et la valeur minimum du cosinus de l'angle entre les vecteurs perpendiculaires aux deux feuillets pour qu'ils soient considérés parallèles, et donc dans le même cluster. Si on a d la distance entre deux feuillets et θ l'angle entre ces deux feuillets, alors ces deux feuillets font partie du même cluster si et seulement si on a

$$d < r_{\max} \text{ et } \cos \theta > \cos \theta_{\min}. \quad (2.57)$$

Le cosinus de l'angle doit être supérieur au seuil, car plus le cosinus est proche de 1, plus les feuillets sont proches d'être parallèles. La valeur du cosinus est prise en valeur absolue, afin de ne pas prendre en compte le sens du vecteur normal des feuillets et seulement sa direction.

J'ai écrit un programme Python pour faire cette analyse de clusters. L'architecture de mon code est la suivante.

```

1 ux = []
2 uy = []
3 uz = []
4 xG = []
5 yG = []
6 zG = []
7 Pour i allant jusqu'a npasdetemps
8     ux.append([])
9     uy.append([])
10    uz.append([])
11    xG.append([])
12    yG.append([])
13    zG.append([])
14    Pour j allant jusqu'a nfeuilletts:
15        Lire uxj, uyj, uzj les coordonnees du vecteur normal au feuillet
16        j
17        Lire xGj, yGj, zGj les coordonnees du centre de masse du
18        feuillet j
19        ux[i].append(uxj)
20        uy[i].append(uyj)
21        uz[i].append(uzj)
22        xG[i].append(xGj)
23        yG[i].append(yGj)
24        zG[i].append(zGj)
25 Fonction check_voisins(index, npas) #Fonction qui retourne une liste de
26 tous les voisins du feuillet index
27     Pour i allant jusqu'a nfeuilletts
28         distance = sqrt((xG[npas][i]-xG[npas][index])^2 + (yG[npas][i]-
29         yG[npas][index])^2 + (zG[npas][i]-zG[npas][index])^2)
30         prodscal = ux[npas][i]*ux[npas][index] + uy[npas][i]*uz[npas][
31         index] + uz[npas][i]*uz[npas][index] #Le vecteur normal du
32         feuillet lu est norme
33         cosinus = min(abs(prodscal), 1)
34         Si distance < rcut et cosinus > coscut #Les criteres de
35         distance et angle sont definis precedemment
36         voisins.append(i)
37     Retourner(voisins)
38
39 Pour i allant jusqu'a npasdetemps
40     clusters = []
41     Pour j allant jusqu'a nfeuilletts
42         Si j est deja dans un cluster:
43             passer ce feuillet

```

```

37     clusters.append([j])
38     checked = 0
39     Tant que checked < len(clusters)
40         voisins = check_voisins(clusters[-1][checked], i)
41         Pour k allant jusqu'a len(voisins)
42             Si voisins[k] pas dans clusters[-1]
43                 clusters[-1].append(k)

```

On obtient donc pour chaque pas la liste *clusters*, qui contient elle-même des listes d'index de feuillets : ces feuillets forment des clusters.

2.7.6 Anisotropie relative de forme des feuillets

L'anisotropie relative de forme est une quantité liée à la forme décrite par un ensemble de points. Elle provient du calcul du tenseur de giration[104], noté S :

$$S_{mn} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N r_m^i r_n^i \quad (2.58)$$

Avec \mathbf{r} le vecteur position du point numéro i . Le tenseur de giration étant une matrice 3×3 symétrique, on peut la diagonaliser pour obtenir :

$$S = \begin{bmatrix} \lambda_x^2 & 0 & 0 \\ 0 & \lambda_y^2 & 0 \\ 0 & 0 & \lambda_z^2 \end{bmatrix} \quad (2.59)$$

avec $\lambda_x^2 \leq \lambda_y^2 \leq \lambda_z^2$ les valeurs propres de la matrice S . L'expression de l'anisotropie relative de forme κ^2 est alors

$$\kappa^2 = \frac{3}{2} \frac{\lambda_x^4 + \lambda_y^4 + \lambda_z^4}{(\lambda_x^2 + \lambda_y^2 + \lambda_z^2)^2} - \frac{1}{2}. \quad (2.60)$$

Le cas $\kappa^2 = 0$ indique que tous les points sont disposés selon une symétrie sphérique (aucune anisotropie), et le cas $\kappa^2 = 1$ indique que les points sont tous sur une ligne. J'ai écrit un programme Python pour calculer l'anisotropie relative de forme des feuillets. L'architecture de mon code est la suivante.

```

1     Pour i allant jusqu'a npasdetemps
2         Pour j allant jusqu'a nfeuillets
3             Pour k allant jusqu'a natomesparfeuille
4                 Lire x, y et z les coordonnees de l'atome k du feuillet
5             j
6                 xx += x*x/natomesparfeuille
6                 xy += x*y/natomesparfeuille

```

```

7         xz += x*z/natomesparfeuille
8         yy += y*y/natomesparfeuille
9         yz += y*z/natomesparfeuille
10        zz += z*z/natomesparfeuille
11        S = [[xx, xy, xz], [xy, yy, yz], [xz, yz, zz]]
12        lamx2, lamy2, lamz2 = eigenvalues(S)
13        kappa2 = (3/(2*nfeuillets))*(lamx2**2 + lamy2**2 + lamz2**2)
        /(lamx2 + lamy2 + lamz2)**2 - (1/2)

```

On a ainsi la valeur de κ^2 , l'anisotropie relative de forme, pour chaque pas de simulation et chaque feuillet. Plus la valeur de κ^2 est grande, plus l'anisotropie est forte, et, par exemple, pour un feuillet carré parfaitement plat, elle atteint au maximum $\frac{1}{4}$. Une valeur plus faible indique un feuillet déformé, et donc, plus flexible. Une autre façon de caractériser a posteriori la forme du feuillet dans la suspension, pour évaluer sa flexibilité « effective », résultant de la combinaison de la flexibilité intrinsèque du modèle de feuillet et des interactions entre feuillets à une fraction volumique donnée, est de calculer les fonctions de distribution radiales intra feuillet. En effet, pour un feuillet infiniment rigide, on devrait observer des pics de $g(r)$ infiniment fins à des distances multiples de d_{grains} , on peut donc observer qualitativement la flexibilité effective des feuillets en étudiant la largeur de ces pics de $g(r)$.

Chapitre 3

Simulations de suspensions de feuillets d'argile

Table des matières du chapitre

3.1	Comportement du feuillet à dilution infinie	53
3.2	Propriétés des suspensions	63
3.2.1	Pression osmotique des suspensions	63
3.2.1.1	Mesures expérimentale de pression osmotique	63
3.2.1.2	Calcul de la pression osmotique dans une simulation	64
3.2.1.3	Influence des paramètres du modèle sur la valeur de la pression osmotique	65
3.2.2	Cas des suspensions diluées	67
3.2.3	Cas des suspensions plus concentrées : vers une organisation nématique?	73
3.2.3.1	Anisotropie relative de forme des feuillets	73
3.2.3.2	Configurations typiques de la suspension issues des simulations	75
3.2.3.3	Fonctions de distribution radiale des centres de masse	77
3.2.3.4	Comparaison à l'expérience	83
3.2.3.5	Formation de clusters	83
3.2.3.6	Paramètre d'ordre de la suspension	89
3.2.3.7	Conclusion partielle	91
3.3	Influence de la configuration initiale de la suspension	92
3.3.1	Cas des suspensions diluées	94
3.3.2	Cas des suspensions concentrées	95
3.3.3	Fonctions de distribution radiales des centres de masse	101
3.3.4	Formation de clusters	101
3.4	Conclusion partielle	107

3.1 Comportement du feuillet à dilution infinie

Lorsque l'on simule un feuillet seul dans une boîte, on s'attend à ce que le feuillet bouge plus si sa flexibilité est plus grande. En effet, du point de vue de l'enthalpie, le feuillet devrait rester dans sa position d'équilibre, c'est-à-dire à plat, sans se déformer dans n'importe quelle direction. C'est la position qui minimise l'énergie totale d'interaction du système. Du point de vue entropique néanmoins, la configuration parfaitement plane est celle qui minimise l'entropie, comparée à un feuillet plus déformé. En effet, plus un feuillet se déforme, en particulier dans la direction hors du plan, plus il perd de son anisotropie. Le feuillet a donc plus de configurations différentes possibles, ce qui augmente l'entropie du système. Ainsi un feuillet pourra d'autant mieux se déformer que le gain entropique lié à la déformation compense le gain d'énergie potentielle. Si on compare un feuillet flexible (pour lequel les constantes de raideurs sont petites) et un feuillet rigide (pour lequel les constantes de raideurs sont grandes), une même déformation du feuillet entraîne un gain d'énergie potentielle plus grand dans le cas du feuillet rigide, qui peut ne pas être compensée par le gain entropique, alors que ce sera le cas avec le feuillet flexible. Ainsi le feuillet flexible pourra beaucoup plus se déformer pendant la simulation. On se propose de vérifier cet effet dans cette partie et de quantifier ces déformations selon les interactions entre les grains, en particulier la constante de raideur des angles impropres et le potentiel de Yukawa.

Les simulations de cette partie sont donc réalisées pour un feuillet unique de dimensions $L_x = 1385 \text{ \AA}$, $L_y = 1500 \text{ \AA}$. Les paramètres de flexibilité des systèmes étudiés dans cette partie et dans la suite, ainsi que leur dénomination, sont renseignés dans le tableau 3.1.

Nom du modèle	Constante de raideur k_{imp}	Module de flexion D_{xxxx}
F1	60 kcal mol ⁻¹	$1,6 \times 10^{-18} \text{ J}$
F2	600 kcal mol ⁻¹	$1,6 \times 10^{-17} \text{ J}$
F3	6000 kcal mol ⁻¹	$1,6 \times 10^{-16} \text{ J}$

TABLE 3.1 – Paramètres des potentiels d'interaction intra-feuillet des systèmes étudiés. Pour les paramètres des autres potentiels, se référer à la table 2.1. La constante de raideur est donnée dans les unités du programme LAMMPS, sachant que $1 \text{ kcal mol}^{-1} = 4184 \text{ J mol}^{-1} = 6,95 \times 10^{-21} \text{ J}$. Dans ces systèmes, on fera également varier le préfacteur A de l'interaction électrostatique effective (potentiel de Yukawa).

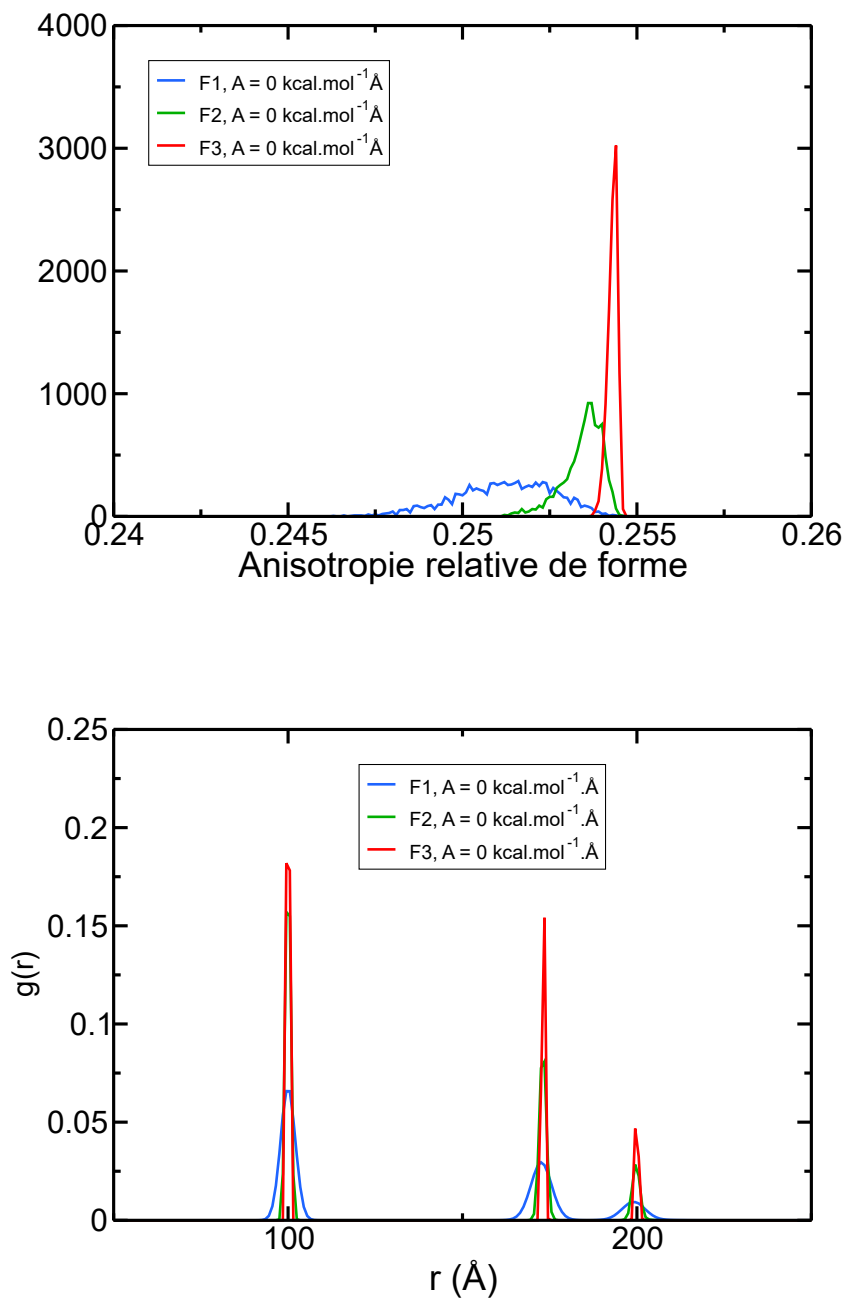


FIGURE 3.1 – Distribution de l’anisotropie relative de forme pour un feuillet durant toute une simulation (haut) et fonction de distribution radiale dans ce feuillet (bas). Les constantes de raideur des potentiels harmoniques sont celles renseignées dans le tableau 2.1. Pour ces trois systèmes, le préfacteur du potentiel de Yukawa est $A = 0 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$.

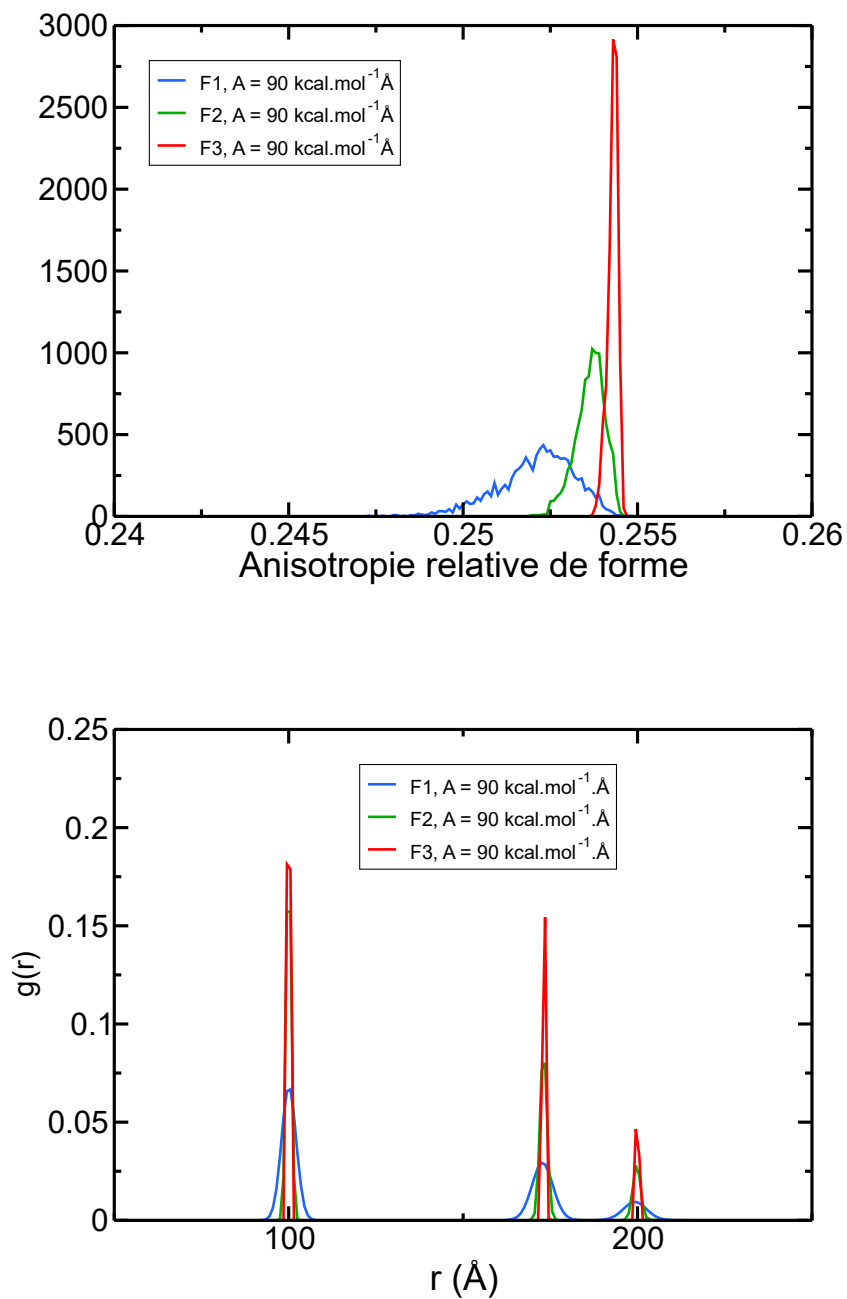


FIGURE 3.2 – Distribution de l’anisotropie relative de forme pour un feuillet durant toute une simulation (haut) et fonction de distribution radiale dans ce feuillet (bas). Les constantes de raideur des potentiels harmoniques sont celles renseignées dans le tableau 2.1. Pour ces trois systèmes, le préfacteur du potentiel de Yukawa est $A = 90 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$.

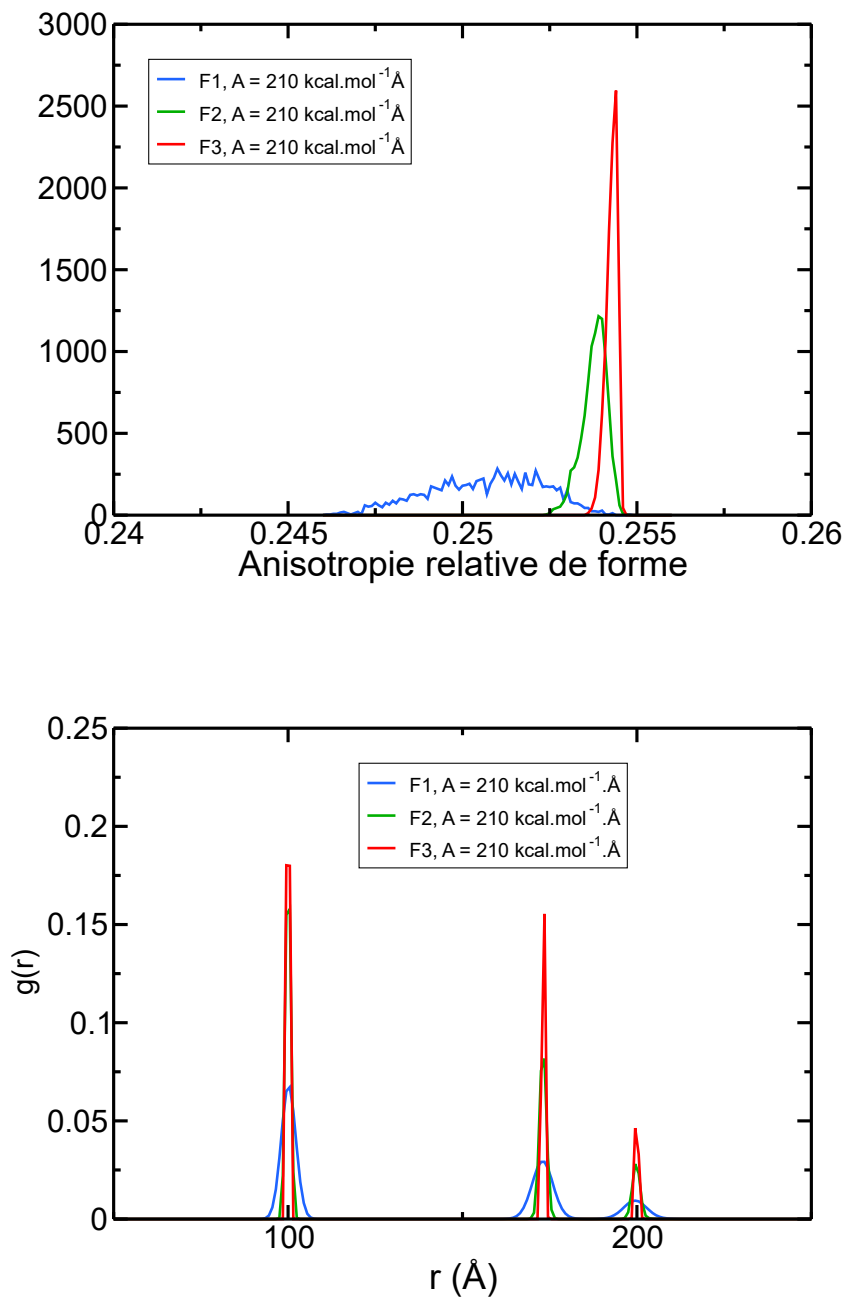


FIGURE 3.3 – Distribution de l’anisotropie relative de forme pour un feuillet durant toute une simulation (gauche) et fonction de distribution radiale dans ce feuillet (droite). Les constantes de raideur des potentiels harmoniques sont celles renseignées dans le tableau 2.1. Pour ces trois systèmes, le préfacteur du potentiel de Yukawa est $A = 210 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$.

Pour estimer le comportement d'un feuillet d'argile de notre modèle en conditions réelles, on réalise une simulation à dilution infinie, c'est-à-dire avec un feuillet unique évoluant librement dans une boîte de simulation relativement grande. Ce protocole diffère de celui de la partie 2.4.4 car le feuillet est désormais fini, il peut donc se déformer sans que les bords opposés soient reliés.

On effectue plusieurs simulations en faisant varier les constantes de raideur des interactions harmoniques intra-feuillet, et d'autre part, le préfacteur A (et donc l'amplitude) de l'interaction de paires répulsive entre grains distants, modélisée par un potentiel de Yukawa. Pour mesurer l'impact de ces paramètres sur le comportement du feuillet, on peut d'abord tracer la distribution de l'anisotropie relative de forme du feuillet durant toute la simulation, ainsi que la fonction de distribution radiale dans ce feuillet, qui représente la distribution de distances entre les premiers grains voisins.

L'anisotropie relative de forme est un nombre mesurant l'anisotropie d'un ensemble de points. Cet ensemble de points est isotrope lorsqu'il dessine une sphère parfaite, et totalement anisotrope lorsque qu'il est contenu sur une ligne, en une seule dimension. Les feuillets de notre simulation étant des ensembles de points, on peut facilement calculer leur anisotropie relative de forme. Une valeur proche de 1 indique une anisotropie maximale, quand, au contraire, une valeur proche de 0 implique que l'ensemble de points n'a aucune direction privilégiée. On peut voir avec la formule de l'anisotropie relative de forme (voir partie 2.7.6) qu'une valeur de 0 correspond à des points sur une sphère, une valeur de 1 correspond à des points sur une ligne, et un feuillet totalement plat de dimensions $L \times L$ a comme valeur d'anisotropie relative de forme $\frac{1}{4}$. D'après les graphes 3.1-haut, 3.2-haut et 3.3-haut, on peut conclure que la constante de raideur des potentiels harmoniques intra-feuillet a un grand impact sur l'anisotropie relative de forme d'un feuillet seul. Ici, le feuillet n'a pas exactement les mêmes dimensions dans les deux directions (le feuillet complètement plat ne présentera donc pas exactement une anisotropie relative de forme de 0.25, mais on peut quand même observer la différence en changeant les constantes de raideur. Pour le k_{imp} le plus petit (feuillet le plus flexible), l'anisotropie relative de forme a la valeur moyenne la plus faible et l'écart-type le plus grand, ce qui suggère que le feuillet est à la fois plus isotrope (il s'éloigne donc plus du feuillet plat), et sa forme change également plus, donc l'amplitude de sa déformation est plus grande. A l'inverse, le feuillet avec le k_{imp} le plus grand (feuillet le plus rigide) a une distribution d'anisotropie relative de forme très étroite et avec une valeur moyenne plus grande, ce qui montre un feuillet qui n'oscille pas beaucoup et qui reste très proche d'un plan.

Les fonctions de distribution radiales intra-feuillets montrent des pics à des valeurs bien précises (e.g d_{grains} , $2d_{\text{grains}}$, $\sqrt{3}d_{\text{grains}}$), ceci est dû à la géométrie sous forme de réseau hexagonal du modèle du feuillet. Cependant, lorsque la valeur de k_{imp} augmente, on remarque un affinement des pics. Ce phénomène est dû à l'augmentation de la constante

de raideur des potentiels intra-feuillets, qui assurent que les atomes restent à leur place sur le réseau, et donc à une distance fixe les uns des autres. Un pic étalé correspond donc à des constantes de raideur faibles, qui ne forcent pas les atomes à rester à distance fixe, et donc à un feuillet plus flexible. L'intensité de la répulsion du potentiel de Yukawa ne semble pas changer drastiquement ces observations, on peut néanmoins le vérifier en examinant les figures 3.4 à 3.5.

Sur le graphe 3.4, sont reportés, pour la flexibilité la plus grande, les résultats obtenus avec plusieurs valeurs du préfacteur du potentiel répulsif de Yukawa entre grains distants. On observe un léger impact de la valeur de A sur la largeur du pic de distribution, et il est logique de penser qu'une augmentation de la répulsion électrostatique entre grains d'un feuillet amène à se rapprocher d'une configuration plane dans laquelle les grains sont les plus loin possibles, mais l'effet semble relativement négligeable. On ne remarque aucun impact de la valeur de A pour les autres flexibilités (voir figures 3.4 et 3.5).

On peut également visuellement comparer l'allure des feuillets selon leur flexibilité, en examinant des configurations typiques issues des trajectoires. On voit dans les figures 3.6 à 3.8 que plus la valeur de la constante de raideur du feuillet augmente, plus le feuillet apparaît plat et rigide. En effet, même en regardant la trajectoire complète, le feuillet de la figure 3.6 oscille beaucoup plus et avec une plus grande amplitude que celui de la figure 3.8. Bien que non quantitatif, ce résultat est une autre mesure de la flexibilité des feuillets d'argile. On voit aussi que pour ces trois flexibilités, qui donnent des modules de flexion encadrant les valeurs de la littérature pour les argiles, les feuillets oscillent dans tous les cas autour d'un plan moyen et ne se déforment pas tant que ça (en se recroquevillant sur eux-mêmes, comme dans la modélisation de Silmore[105]), ce qui justifie d'utiliser le plan moyen pour décrire le caractère isotrope ou nématique des suspensions dans la suite du manuscrit. Par ailleurs, l'allure des feuillets obtenue n'est pas incompatible avec les images de feuillets en suspension de la littérature, même si une comparaison quantitative reste difficile (voir figure 3.9).

On n'observe pas d'impact de la valeur du préfacteur de Yukawa A sur l'aspect des feuillets. Ainsi on peut véritablement conclure que c'est la valeur de la constante de raideur des angles impropres, k_{imp} , qui est l'unique paramètre déterminant pour la flexibilité du feuillet.

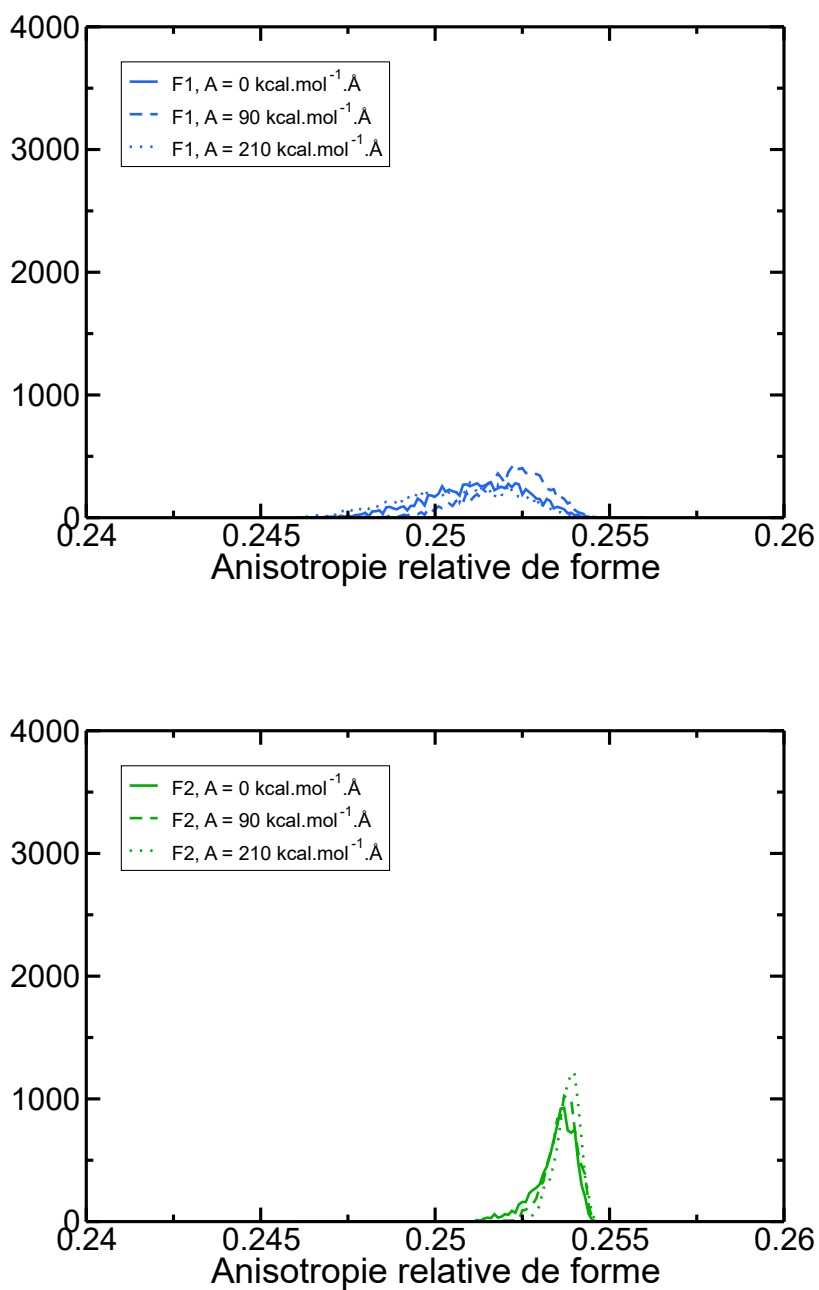


FIGURE 3.4 – Distribution de l'anisotropie relative de forme pour un feuillet durant toute une simulation : pour les flexibilités F1 et F2, influence de la valeur du préfacteur du potentiel de Yukawa entre grains distants.

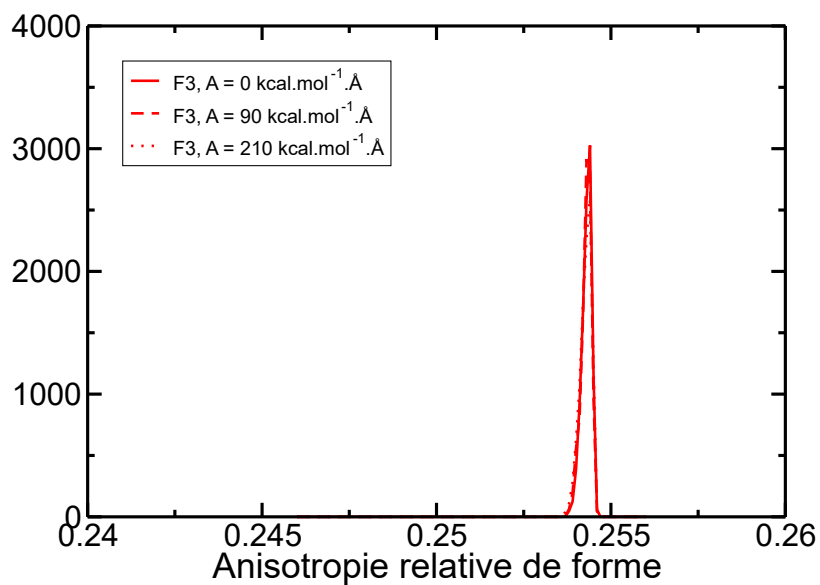


FIGURE 3.5 – Distribution de l’anisotropie relative de forme pour un feuillet durant toute une simulation : pour la flexibilité F3, influence de la valeur du préfacteur du potentiel de Yukawa entre grains distants.

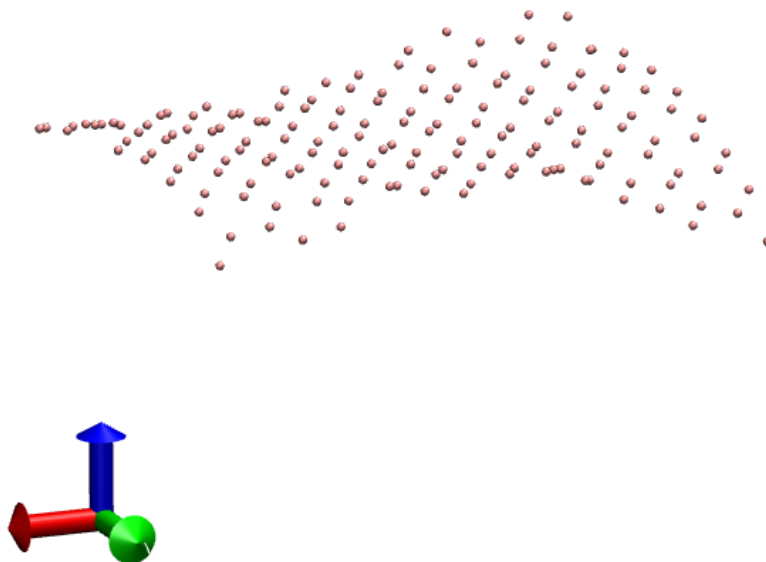


FIGURE 3.6 – Configuration typique d’un feuillet du modèle à gros grains en suspension à dilution infinie, pour les paramètres $k_{imp} = 60 \text{ kcal mol}^{-1}$ (modèle F1), $A = 0 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$. La taille des sphères représentant les grains est arbitraire, elle a été choisie pour permettre une bonne visualisation du feuillet.

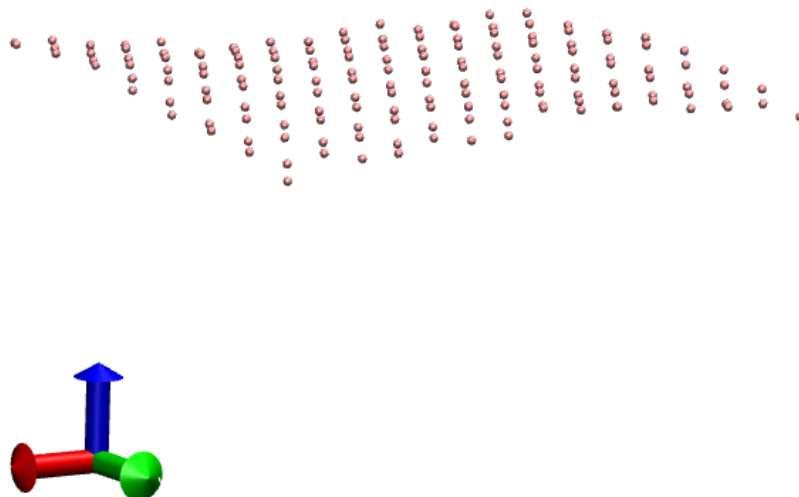


FIGURE 3.7 – Configuration typique d'un feuillet du modèle à gros grains en suspension à dilution infinie, pour les paramètres $k_{\text{imp}} = 600 \text{ kcal mol}^{-1}$ (modèle F2), $A = 0 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$.

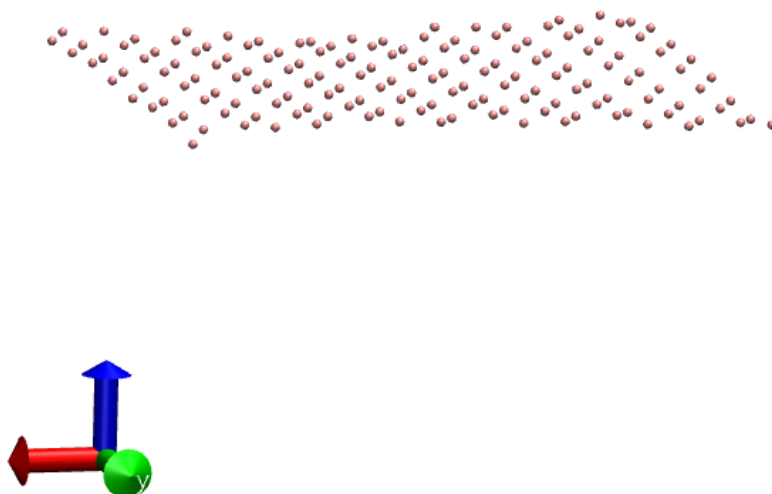


FIGURE 3.8 – Configuration typique d'un feuillet du modèle à gros grains en suspension à dilution infinie, pour les paramètres $k_{\text{imp}} = 6000 \text{ kcal mol}^{-1}$ (modèle F3), $A = 0 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$.

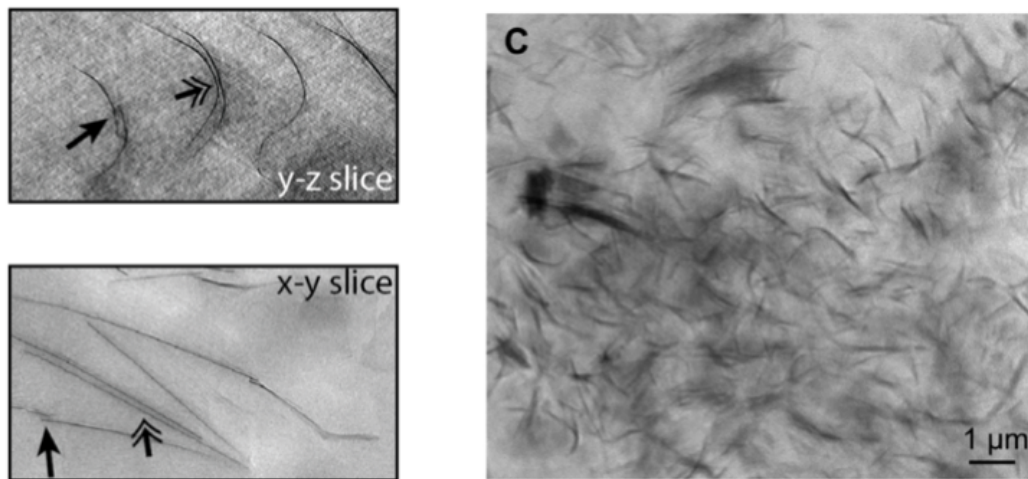


FIGURE 3.9 – À gauche, image obtenue par tomographie cryoélectronique de quelques feuillets d'une suspension de Montmorillonite-Li à $\varphi = 2\%$ sans sel ajouté (reproduite de l'article de Whittaker et al.[18]) ; À droite, image obtenue par microscopie à rayons X par transmission d'une suspension de montmorillonite à $0,5 \text{ g L}^{-1}$ dans une solution de $\text{La}(\text{NO}_3)_3$ à $0,01 \text{ mol L}^{-1}$ (reproduite de l'article de Michot et al.[17]).

3.2 Propriétés des suspensions

L'idée de ce projet est de mettre en évidence l'influence de la flexibilité des feuillets d'argile sur leur organisation dans une suspension, et, par extension, sur la transition entre la phase isotrope et la phase nématique dans cette suspension. Pour cela, on commence par créer une configuration initiale, ici une suspension de 200 feuillets très diluée. On applique sur cette suspension une rampe de volume de boîte qui a pour but de la concentrer. Concrètement, on réduit petit à petit la taille de la boîte de simulation sans changer le nombre de feuillets, ce qui augmente la fraction volumique en feuillets. À partir de cette rampe de volume, on peut choisir une configuration de départ pour une simulation à n'importe quelle fraction volumique. On réalise donc ce protocole pour 3 systèmes contenant des feuillets de flexibilité différente : très rigide, intermédiaire et très flexible, afin de comparer les comportements de ces suspensions. L'idée est de voir l'évolution de la structure des suspensions lorsque la fraction volumique de feuillets augmente, et, pour étudier cette structure, on s'intéresse à plusieurs grandeurs :

- L'anisotropie relative de forme des feuillets,
- La fonction de distribution radiale des centres de masse des feuillets,
- Les tailles d'agglomérats de feuillets,
- Le paramètre d'ordre de la suspension.

Pour pouvoir comparer plus directement les simulations aux résultats expérimentaux et vérifier que notre modèle est valide, on s'est également intéressé à la valeur de la pression osmotique de la suspension.

3.2.1 Pression osmotique des suspensions

3.2.1.1 Mesures expérimentale de pression osmotique

Des mesures expérimentales de la pression osmotique de suspensions d'argile ont été réalisées par Michot[7]. Dans ces travaux, il étudie des suspensions de montmorillonite. Contrairement à notre modèle de suspension, dans les expériences, les feuillets ont des tailles ainsi que des formes polydisperses, mais on peut déterminer une taille moyenne des feuillets grâce à des mesures de microscopie électronique à transmission (TEM). Cette technique de mesure donne la longueur de la plus grande corde du feuillet, c'est à dire la plus grande distance bord à bord du feuillet, peu importe sa forme. Dans la figure 3.10, j'ai reporté les mesures de pression osmotique expérimentales pour deux systèmes de tailles moyennes différentes : $L_{\text{feuillet}} \approx 750 \text{ \AA}$ et $L_{\text{feuillet}} \approx 3000 \text{ \AA}$. Notre système se place entre ces deux dimensions, avec des feuillets rectangulaires de dimensions $1386 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$. On peut également mentionner la concentration en sel dans le solvant, mesurée expérimentalement à $C = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, qui correspond à la concentration utilisée dans notre modèle pour calculer le potentiel de Yukawa dans la partie 2.5.2. Ces valeurs de pression osmotique sont

données en fonction de la fraction volumique de la suspension. Pour calculer la fraction volumique des suspensions simulées et avoir une valeur cohérente avec l'expérience, on utilise l'équation :

$$\varphi = \frac{L_x L_y t N}{L_{\text{box}}^3} \quad (3.1)$$

avec L_x, L_y et t les dimensions du feuillet, N le nombre de feuillets et L_{box} la taille de la boîte de simulation. Dans nos simulations, les feuillets n'ont pas à proprement parler d'épaisseur. On prend donc la valeur expérimentale (qui correspond aussi à l'épaisseur cristallographique d'un feuillet) utilisée dans l'article de Michot[7], soit $t = 7 \text{ \AA}$. On aura $N = 200$ feuillets par boîte dans la partie 3.2.

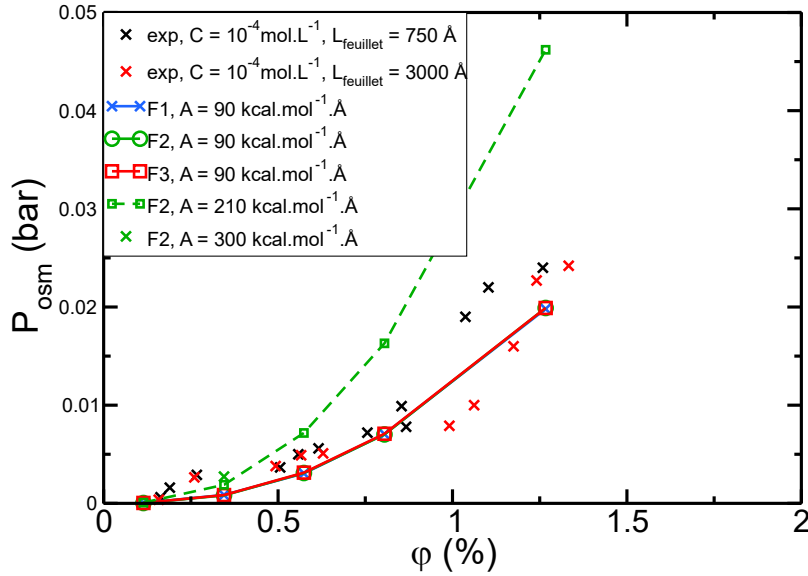


FIGURE 3.10 – Valeur de pression osmotique calculée à partir de simulations de dynamique moléculaire et mesurée dans un système expérimental pour différentes fractions volumiques φ de suspensions d'argile. Les simulations sont faites pour trois flexibilités différentes (F1, F2 et F3) et pour deux valeurs de préfacteur du potentiel Yukawa différentes ($A = 90 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$ et $A = 210 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$)

3.2.1.2 Calcul de la pression osmotique dans une simulation

Le calcul de la pression osmotique P_{osm} , qui traduit les interactions répulsives entre feuillet, peut se calculer au cours d'une simulation de dynamique moléculaire grâce à la formule du viriel[63]

$$P_{\text{osm}} = \frac{Nk_{\text{B}}T}{V} + \frac{1}{Vd} \sum_{i=1}^{N'} \vec{r}_i \cdot \vec{f}_i, \quad (3.2)$$

avec N le nombre d'atomes dans le système, k_B la constante de Boltzmann, T la température, V le volume de la boîte de simulation, d la dimensionnalité du système (ici $d = 3$), et \vec{r}_i et \vec{f}_i respectivement le vecteur position et force de l'atome i . Le second terme de la somme est appelé coefficient du viriel et est égal à la dérivée de l'énergie de toutes les interactions du système par rapport au volume[106]. Le programme LAMMPS permet de calculer directement cette pression.

3.2.1.3 Influence des paramètres du modèle sur la valeur de la pression osmotique

J'ai calculé la valeur de la pression osmotique, pour les simulations effectuées dans l'ensemble (N, V, T) , pour tous les systèmes que j'ai étudiés.

Dans le paragraphe précédent, on a vu que la valeur du préfacteur A du potentiel de répulsion entre les grains distants a une petite influence sur la configuration du feuillet le plus flexible. On étudie ici son influence sur la pression osmotique. On s'attend à ce que son influence soit cruciale puisque ce préfacteur a justement été ajusté dans la partie 2.5.2 pour retrouver les pressions osmotiques entre deux plans chargés obtenues par Poisson-Boltzmann : c'est ce préfacteur qui gouverne, avec κ , les interactions de répulsion entre les feuillets, et donc la pression osmotique.

D'abord, il apparaît que la flexibilité du feuillet n'a pas d'influence sur la pression osmotique du système : les valeurs calculées pour les trois flexibilités et un même préfacteur $A = 90 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$ sont superposées sur la figure 3.10. Par ailleurs on constate que la pression osmotique obtenue avec le préfacteur $A = 90 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$ qui a été déterminé à partir de l'équation de Poisson-Boltzmann dans la partie 2.5.2 est en très bon accord avec les valeurs expérimentales, au moins pour des fractions volumiques supérieures à $\varphi = 0.6\%$. Par ailleurs, la pression osmotique est assez sensible à la valeur de A : lorsque celui-ci est multiplié par 2 environ ($A = 210 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$), la pression osmotique augmente drastiquement et n'est plus du tout en accord avec les valeurs expérimentales (courbe en tirets verts). Ainsi, on peut déjà conclure que le modèle de Yukawa basé sur les calculs de Poisson-Boltzmann donne de bons résultats, hormis peut-être aux φ faibles, où les pressions osmotiques simulées sont sensiblement inférieures aux valeurs expérimentales.

On peut néanmoins expliquer cette sous-estimation. Dans la partie 2.5.2, nous avons vu que pour des potentiels électrostatiques réduits petits devant 1, et dans les conditions de charge de surface et de concentration en sel correspondant aux échantillons expérimentaux ($\sigma = 8,05 \times 10^{-3} e \text{ \AA}^{-2}$ et $C^{\text{sel}} = 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, on avait $\sigma_{\text{eff}} = \frac{4\kappa\epsilon\epsilon_0}{\beta e}$ indépendante de σ , où $\kappa = \sqrt{\frac{2C^{\text{sel}}e^2}{\epsilon_0\epsilon_r k_B T}}$. Pour une concentration en sel de $10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$, on trouve $\kappa = 3,26 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$, soit une valeur de $\sigma_{\text{eff}} = 2,36 \times 10^{-3} \text{ C m}^{-2}$. Cette valeur n'est que 53 fois plus faible que la charge de surface réelle de l'argile, alors que l'ajustement détaillé dans la partie 2.5.2 donnait une charge effective 90 fois plus faible que la charge de

surface réelle de l'argile. Cette différence est liée au fait que les paramètres ont été ajustés pour retrouver la pression osmotique au centre du pore sur une gamme de valeurs de L comprises entre 500 et 3000 Å. Or, pour des L inférieurs à 2000 Å, on ne peut pas raisonnablement considérer que le potentiel réduit est petit devant 1, même au milieu du pore (voir la figure 2.9). L'équation $\sigma_{\text{eff}} = \frac{4\kappa\epsilon\epsilon_0}{\beta e}$ n'est donc valable que pour des L très grands. D'ailleurs, les valeurs $\sigma_{\text{eff}} = 2,36 \times 10^{-3} \text{ C m}^{-2}$ et $\kappa = 0,00326 \text{ \AA}^{-1}$ permettent très bien de retrouver la valeur de $\Psi(0)$ et donc de la pression osmotique au centre du pore pour $L = 3000 \text{ \AA}$. Dans le cas des pores très grands (donc des φ faibles), ces valeurs sont plus représentatives. C'est pourquoi j'ai effectué une simulation avec ces paramètres (le préfacteur A est alors égal à $300 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$) pour une fraction volumique faible de 0.345%. J'ai obtenu une valeur moyenne de la pression osmotique de $2,7 \times 10^{-3} \text{ bar}$, très proche des valeurs expérimentales. Cette valeur est représentée sur la figure par une croix verte.

Ce résultat montre premièrement que le modèle de Poisson-Boltzmann fonctionne bien pour décrire la pression osmotique (et donc aussi pour décrire nos suspensions). Cela montre aussi que le modèle que j'ai utilisé, bien qu'étant simple car ne faisant intervenir qu'un seul jeu de paramètres A et κ , reste imparfait. Pour bien faire, il faudrait ajuster une valeur de A et κ pour chaque fraction volumique. Cette tâche ajoute de la complexité et est forcément itérative. En effet, on peut chercher des valeurs de A et κ qui permettent de retrouver les résultats de l'expérience, mais on ne saurait alors pas confirmer la cohérence physique de notre modèle. Ou alors, partant de valeurs de A et κ réalistes (par exemple issues de notre modèle simple), on effectue une simulation pour obtenir le graphe de fonction de distribution radiale entre centres de masse des feuillets, en déduire une largeur de pore L (correspondant plus ou moins à la position du premier pic de ce graphe), et on utilise la pression osmotique trouvée numériquement en résolvant l'équation Poisson-Boltzmann pour ce L pour réajuster un A et un κ plus précis avant de relancer de nouvelles simulations.

Néanmoins, un tel raffinement n'est pas forcément nécessaire étant donné le bon accord du modèle simple pour des fractions volumiques supérieures à 0.6%. En effet, les expériences et les simulations de plaquettes[9, 12] montrent que la transition de phase isotrope/nématique est déplacée vers des fractions volumiques plus grandes quand la taille des particules diminue. En effet, lorsque la taille des particules diminue, les particules ont plus de place pour tourner et peuvent donc rester dans une configuration isotrope sur une plus grande gamme de fractions volumiques. Les simulations de plaquettes rigides ont montré que la transition avait lieu pour des concentrations de particules entre $n_I = 3.7/D^3$ et $n_N = 4.0/D^3$ où D désigne le diamètre de la particule[107] Pour obtenir la fraction volumique correspondante, il faut multiplier par le volume d'une particule, soit D^2t avec t l'épaisseur du feuillet. On voit bien que la fraction volumique de transition varie alors

comme t/D et décroît quand D augmente. Or, Paineau et al.[11] ont montré que pour une taille moyenne de feuillet de montmorillonite d'environ 250 nm, la transition avait lieu entre $\varphi_I = 0.6\%$ et $\varphi_N = 0.7\%$. Nos feuillets étant plus petits, on s'attend à observer une transition à des fractions volumiques plus importantes, pour lesquelles notre modèle simple reproduit bien la pression osmotique expérimentale.

On peut remarquer que si on applique les formules $n_I = 3.7/D^3$ et $n_N = 4.0/D^3$ dans notre cas, cela correspond, en prenant $D \approx \frac{1385+1500}{2} = 1440 \text{ \AA}$, à $n_I = 1.23 \cdot 10^{-9}$ et $n_N = 1.33 \cdot 10^{-9}$ particules par \AA^3 . En multipliant par le volume d'un feuillet $v = 1500 \times 1385 \times 7 = 1,45 \times 10^7 \text{ \AA}$, on en déduit $\varphi_I = 1.8\%$ et $\varphi_N = 1.9\%$, ce qui correspond à des fractions volumiques plus élevées que celles que je présente dans cette thèse. Or, en faisant des simulations à ces valeurs de fraction volumique, je n'ai observé que des systèmes bloqués pour lesquels il était impossible d'atteindre un équilibre thermodynamique. En effet, les répulsions électrostatiques, qui n'existent pas dans les systèmes de plaquettes simulés (plaquettes "dures" sans interaction), ont pour effet d'augmenter artificiellement la taille des particules, qui peuvent moins se rapprocher que dans le cas sans répulsion. On s'attend donc à observer un effet sur la transition de phase. Cet effet est cependant non-trivial, car il peut favoriser ou défavoriser la phase nématique en fonction du rapport du diamètre et de la portée des interactions (voir l'étude de Jabbari-Farouji et. al [22]).

En conclusion, dans la suite du manuscrit, on a choisi de garder la valeur de $90 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$.

3.2.2 Cas des suspensions diluées

Dans le protocole utilisé pour les simulations de suspensions, on commence par générer une suspension de feuillets aléatoirement disposés et orientés dans une boîte de simulation qui correspond à un état très dilué (fraction volumique égale à 0.01%). À partir de cette configuration initiale, on réduit la taille de la boîte afin d'arriver à des concentrations plus réalistes pour des systèmes expérimentaux. Il est intéressant de commencer par caractériser l'organisation des feuillets dans les suspensions diluées, pour lesquelles les interactions entre feuillets distants restent en principe modérées. Plus précisément, on peut considérer comme diluée une suspension dans laquelle les distances entre les centres de masse des feuillets sont suffisamment grandes pour que les feuillets ne se recouvrent pas, en s'inspirant de la définition usuelle de solution diluée dans le domaine des polymères. On a 200 feuillets dans une boîte de simulation de côté L , donc la distance entre centres de masse les plus proches est de l'ordre de $L/200^{1/3} \approx L/6$. Dans ce paragraphe, nous étudions des suspensions de fractions volumiques $\varphi = 0.05$ et $\varphi = 0.11$, pour lesquelles on a des distances entre centres de masse les plus proches respectivement de 3000 \AA et de 2275 \AA . Les feuillets sont de dimensions latérales $1386 \text{ \AA} \times 1500 \text{ \AA}$, donc ces fractions volumiques peuvent en effet être considérées comme représentatives de suspensions diluées. Dans de telles suspensions, on ne s'attend pas à une organisation collective des feuillets qui, étant

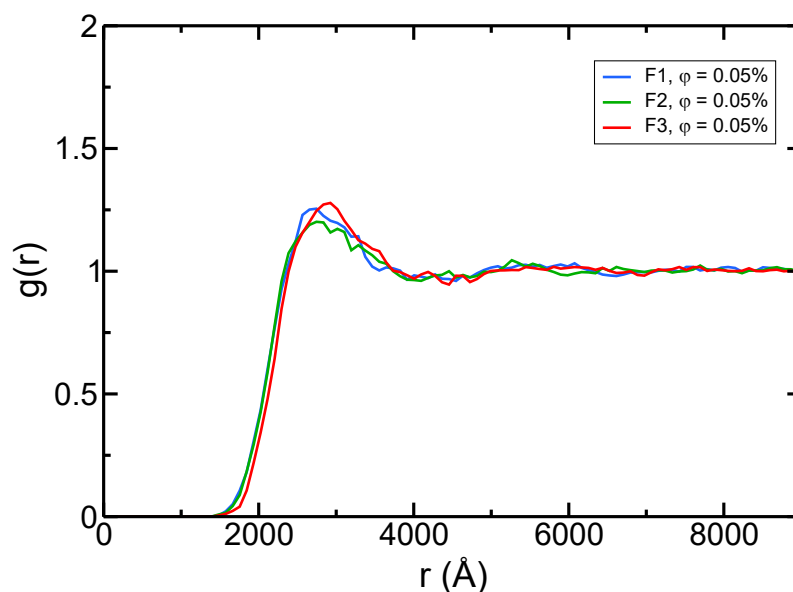


FIGURE 3.11 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets pour différentes flexibilités, pour une suspension diluée ($\varphi = 0.05\%$), modèle à gros grains.

à suffisamment grande distance les uns des autres, doivent pouvoir tourner librement sur eux-mêmes. Enfin, dans toute cette partie, le préfacteur du potentiel de Yukawa entre grains distants est $A = 90 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$, et on a $\kappa = 2,87 \times 10^{-3} \text{ \AA}^{-1}$.

La figure 3.11 représente les fonctions de distributions radiales entre centres de masse des feuillets pour une fraction volumique de 0.05%, pour les trois flexibilités principalement étudiées. On constate que la flexibilité n'a pas d'influence sur cette fonction de distribution radiale, ni sur la position de la distance de première approche, ni sur la position ou la hauteur du pic. Ceci montre que ce système est bien dilué et que le détail de la forme du feuillet n'influence pas l'organisation de la suspension. Cependant, la présence d'un premier pic de hauteur supérieure à 1 dans cette fonction de distribution radiale indique que les interactions entre feuillets ne sont pas négligeables (sinon, la fonction de distribution radiale serait égale à 1 au-delà d'une certaine distance de moindre approche).

Pour vérifier que, dans cette suspension diluée, les feuillets se comportent de manière effective comme des particules isotropes, avec une rotation à peu près libre, on peut comparer ces fonctions de distribution radiales à celles qu'on aurait dans un système de particules isotropes. Pour cela, j'ai réalisé des simulations numériques d'un système contenant uniquement 200 particules, chacune d'entre elles représentant un feuillet (plus précisément, son centre de masse), à la même fraction volumique que la suspension étudiée

par le modèle à gros grains (c'est-à-dire dans une boîte de simulation de même taille, ici de 18 000 Å de côté). J'ai choisi un potentiel d'interaction effectif très simple, de type Yukawa. Le potentiel d'interaction effectif $U(r)$ entre les particules représentant les feuillets, s'écrit

$$U(r) = A_{\text{eff}} \frac{\exp(-\kappa_{\text{eff}} \times r)}{r}, \quad (3.3)$$

avec A_{eff} une répulsion effective et κ_{eff} l'inverse d'une portée effective des interactions, et r la distance entre les particules représentant les centres de masse des feuillets. L'interaction effective entre feuillets est donc ici isotrope, car un feuillet est réduit à une particule, et on peut se représenter la grandeur κ_{eff}^{-1} comme une taille effective de feuillet en dessous de laquelle la répulsion devient très grande car le feuillet est susceptible de rencontrer un autre feuillet. Dans la figure 3.12, je représente l'évolution des fonctions de distribution radiales en fonction du paramètre réglant la portée de la répulsion, κ_{eff} , pour un préfacteur A_{eff} fixé (ici on a $A_{\text{eff}} = 90 \times 10^3 \text{ kcal mol}^{-1}$). On constate que lorsque κ_{eff} diminue, autrement dit la portée de la répulsion augmente, on passe d'une fonction de distribution radiale valant 1 au-delà d'une distance de moindre approche (pour $\kappa_{\text{eff}} = 0,0026 \text{ \AA}^{-1}$, i.e. $\kappa_{\text{eff}} = 385 \text{ \AA}$), à l'apparition d'un pic. Pour une répulsion à plus longue portée, à partir ici de $\kappa_{\text{eff}} = 0,0010 \text{ \AA}^{-1}$, i.e. $\kappa_{\text{eff}} = 1000 \text{ \AA}$, il y a formation d'un second pic, même dans ce système dilué. On peut facilement expliquer le $g(r)$ à faible κ en faisant l'hypothèse que les particules occupent toute la boîte en se mettant à équidistance les unes des autres pour minimiser l'énergie de répulsion. Si on divise le volume de la boîte par le nombre de particules, on obtient le volume occupé par une particule : $\frac{18000^3}{200} = 2,916 \times 10^{10} \text{ \AA}^3$. En supposant ce volume cubique, on obtient une distance moyenne entre particules de 3080 Å, ce qui correspond environ à la position du 1er pic du $g(r)$ (la position du 2ème pic étant quasiment le double).

J'ai ajusté la valeur du paramètre κ_{eff} afin d'obtenir des résultats proches des fonctions de distribution radiales entre centres de masse présentées dans la figure 3.11. On constate sur la figure 3.13 qu'il est possible de trouver un couple de paramètres du potentiel effectif de Yukawa pour lequel la fonction de distribution radiale est très proche de celles obtenues par les simulations des feuillets anisotropes flexibles, pour $A_{\text{eff}} = 90 \times 10^3 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$ et $\kappa_{\text{eff}} = 0,0018 \text{ \AA}^{-1}$. Autrement dit, on peut rendre compte de l'organisation de la suspension diluée de feuillets anisotropes flexibles par un potentiel effectif de Yukawa avec une portée caractéristique de $\kappa_{\text{eff}}^{-1} = 556 \text{ \AA}$. Étant donné que les feuillets anisotropes sont des plaques plus ou moins flexibles, à peu près des carrés de côté 1250 Å, la portée obtenue pour la représentation effective isotrope paraît d'un ordre de grandeur réaliste : quand les feuillets sont dilués, ils peuvent tourner sur eux même librement sans être gênés par les autres feuillets, et ne ressentent une répulsion de la part des autres feuillets qu'avec une portée de l'ordre de κ_{eff}^{-1} ou quelques κ_{eff}^{-1} .

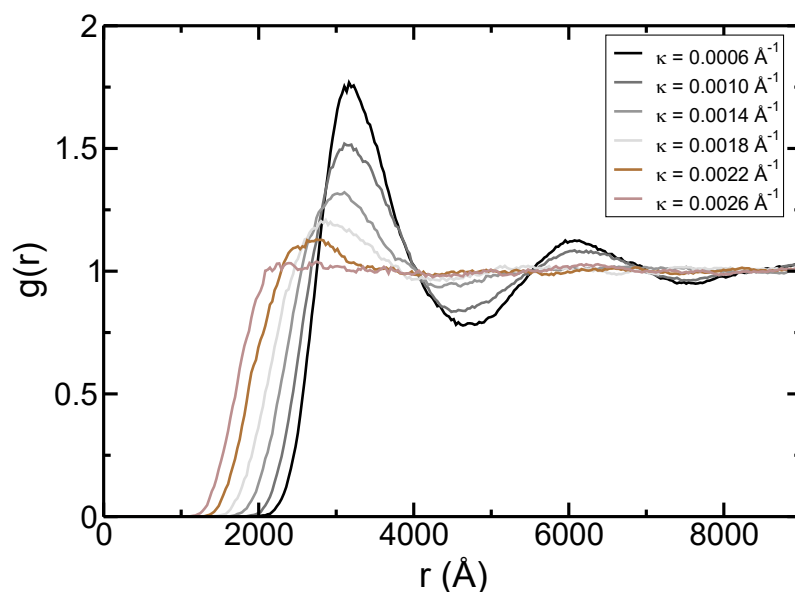


FIGURE 3.12 – Fonctions de distribution radiales entre des particules interagissant au travers d'un potentiel de Yukawa (Eq. 3.3), en fonction du paramètre κ_{eff} , pour $A_{\text{eff}} = 90 \times 10^3 \text{ kcal mol}^{-1}$, dans une boîte de simulation de 18 000 Å de côté.

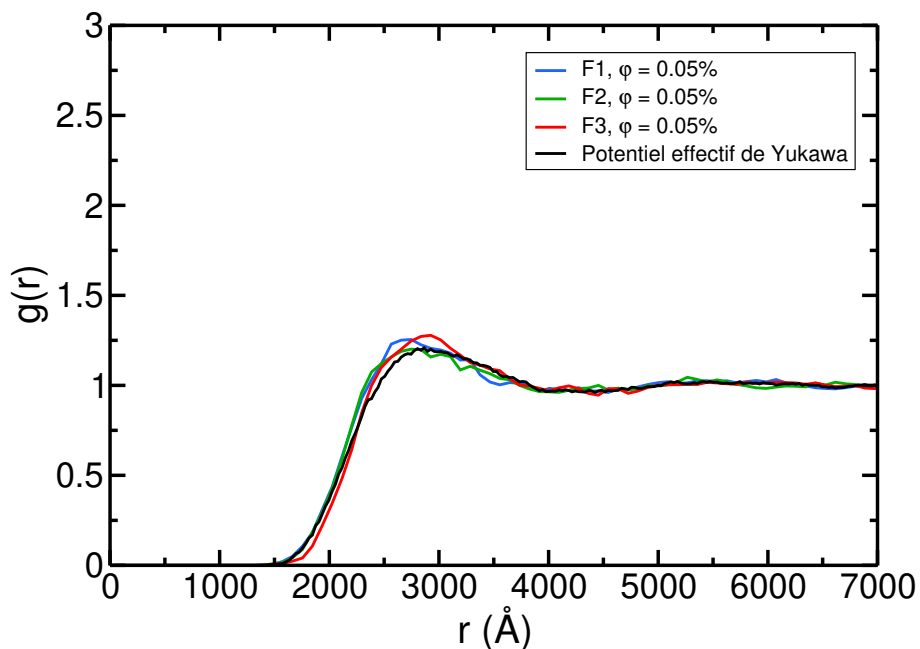


FIGURE 3.13 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets obtenues à partir des simulations du modèle à gros grains, et obtenues à partir de simulations d'un système « à très gros grains », avec un potentiel effectif de Yukawa entre des particules représentant les centres de masse des feuillets.

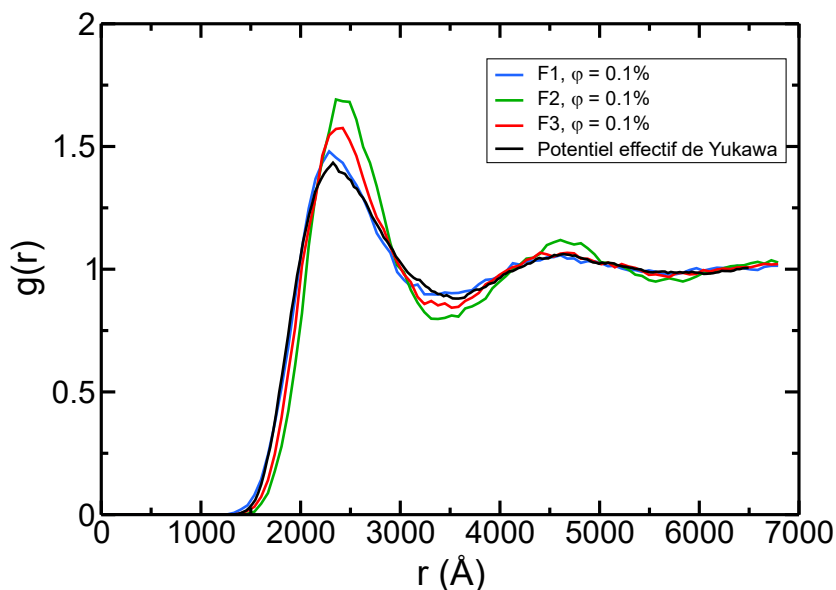


FIGURE 3.14 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets obtenues à $\varphi = 0.11\%$, et à partir de simulations avec un potentiel effectif de Yukawa entre des particules représentant les centres de masse des feuillets.

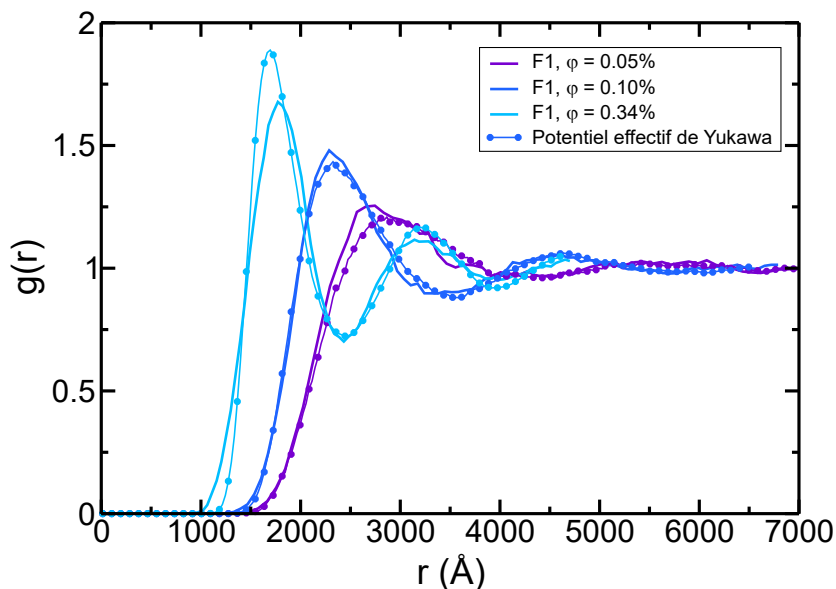


FIGURE 3.15 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets obtenues pour le modèle de flexibilité F1, et à partir de simulations avec un potentiel effectif de Yukawa entre des particules représentant les centres de masse des feuillets.

Pour la fraction volumique de 0.11%, la fonction de distribution radiale entre centres de masses dépend un peu de la flexibilité. Cela pourrait provenir du fait que la différence qu'apporte la flexibilité des feuillets est la forme qu'ils peuvent adopter. Des feuillets extrêmement rigides (flexibilité F3) garderont toujours une forme presque parfaitement plane, alors que des feuillets plus flexibles (flexibilité F1) auront le loisir de se plier et d'adopter une forme plus isotrope. Ainsi, à longue distance ($d > L_{\text{feuille}}$), on peut estimer que cette différence de forme est largement négligeable, mais elle peut avoir une influence sur la distance de moindre approche notamment. On note sur la figure 3.14 que l'accord entre les fonctions de distributions radiales obtenues par les simulations des feuillets anisotropes et celle obtenue par une simulation « à très gros grains », c'est-à-dire avec le potentiel effectif de Yukawa entre particules représentant les centres de masse des feuillets est encore excellent avec la fonction de distribution radiale du système le plus flexible (F1, courbe bleue), mais moins avec les autres systèmes. On peut noter ici que pour le système le plus flexible (F1), le modèle « à très gros grains », avec un potentiel effectif de Yukawa isotrope entre les positions des centres de masse, permet de rendre compte d'une manière tout à fait satisfaisante des fonctions de distribution radiales jusqu'à une fraction volumique encore plus grande, égale à 0.34% (voir figure 3.15), même si pour ce système plus concentré on ne rend pas bien compte de la distance minimale d'approche entre centre de masses.

3.2.3 Cas des suspensions plus concentrées : vers une organisation nématique ?

Le but de cette partie est de déterminer si des signes indiquent la présence d'une transition entre l'état isotrope et l'état nématique de suspensions à différentes fractions volumiques. Les fractions volumiques des suspensions étudiées dans cette partie sont récapitulées dans le tableau 3.2, et varient entre $\varphi_1 = 0.11\%$ et $\varphi_7 = 1.27\%$.

Une question qui peut émerger lors de l'étude l'influence de la flexibilité est l'impact réel de la flexibilité sur la forme du feuillet en suspension. Pour des feuillets rigides (système F3), on peut s'attendre à ce qu'ils gardent leur forme plane pour toutes les fractions volumiques, mais ce comportement est moins évident pour les feuillets flexibles. En effet, ces feuillets étant plus malléables, il est possible que les circonstances de haute densité les fassent adopter une forme plus plane par nécessité d'empilement de feuillets. Pour le vérifier, on s'intéresse à l'anisotropie relative de forme des feuillets.

3.2.3.1 Anisotropie relative de forme des feuillets

L'anisotropie relative de forme est un nombre mesurant l'anisotropie d'un ensemble de points. Cette valeur est donc un bon moyen de mesurer la forme des feuillets en suspension. Si, comme on en a fait l'hypothèse, la forme des feuillets flexibles est influencée par les effets d'empilement à haute densité, alors la valeur de l'anisotropie relative de forme pour ces feuillets flexibles devrait changer avec la fraction volumique.

On voit sur les figures 3.16, 3.17 et 3.18 que la forme des feuillets (représentée par la valeur de l'anisotropie de forme) ne change pas avec la densité. Ce résultat était attendu pour les flexibilités F2 et a fortiori F3, étant donné qu'on voit déjà les feuillets relativement plats, mais pour le système à flexibilité F1, la figure 3.16 confirme que l'augmentation de densité ne force pas les feuillets à s'aplanir.

Notation	valeur de la fraction volumique	côté de la boîte de simulation
φ_1	0.11%	13 650 Å
φ_2	0.34%	9450 Å
φ_3	0.57%	7975 Å
φ_4	0.70%	7450 Å
φ_5	0.80%	7125 Å
φ_6	1.00%	6625 Å
φ_7	1.27%	6125 Å

TABLE 3.2 – Valeurs des fractions volumiques de suspensions étudiées dans cette partie et longueur du côté de la boîte cubique de simulation correspondante. Chaque système est composé de 200 feuillets de dimensions $1386 \text{ Å} \times 1500 \text{ Å}$, avec une épaisseur de 7 Å .

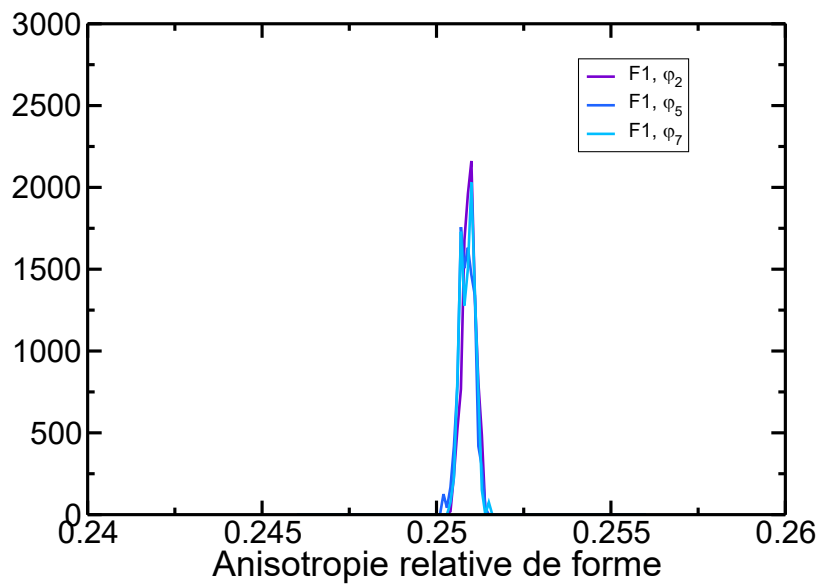


FIGURE 3.16 – Distribution des valeurs d’anisotropie relative de forme moyenne de tous les feuillets de la suspension pour différentes densités dans toute la gamme étudiée. Flexibilité F1. Voir les tables 3.1 et 3.2 pour les détails des valeurs numériques de paramètres.

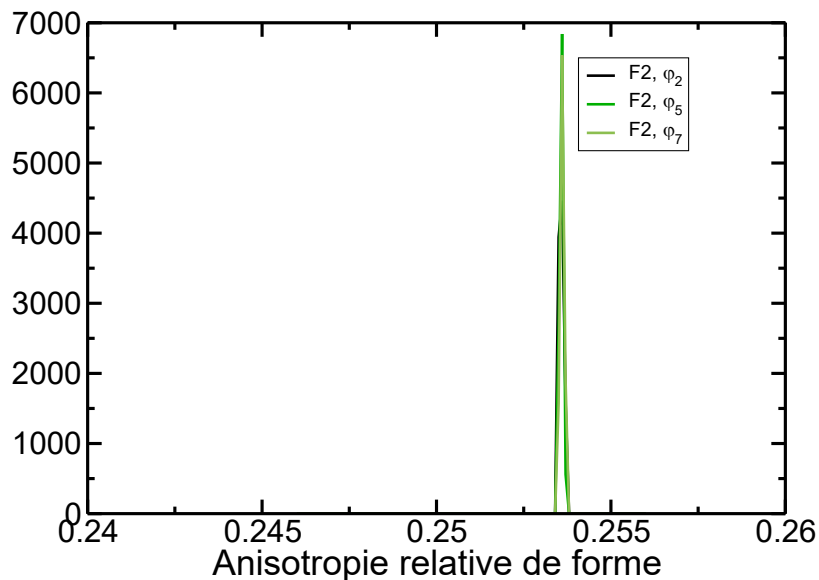


FIGURE 3.17 – Distribution des valeurs d’anisotropie relative de forme moyenne de tous les feuillets de la suspension pour différentes densités dans toute la gamme étudiée. Flexibilité F2. Voir les tables 3.1 et 3.2 pour les détails des valeurs numériques de paramètres.

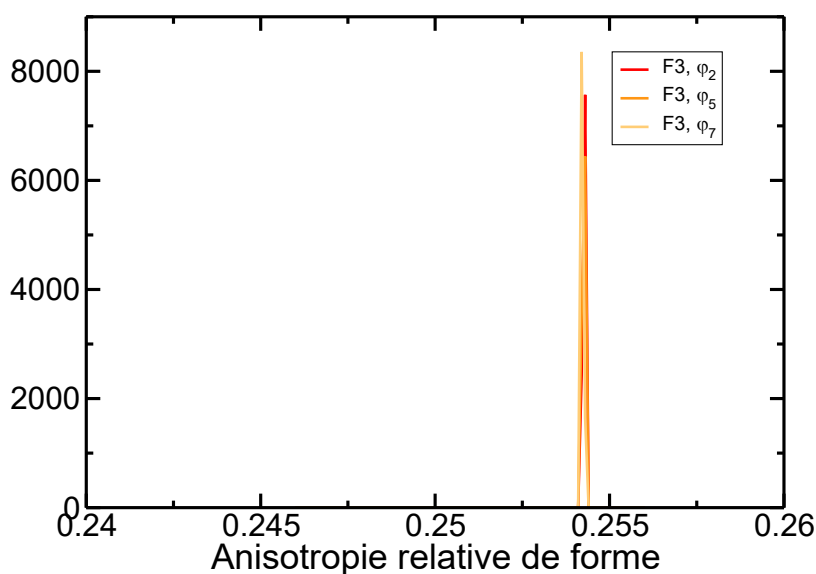


FIGURE 3.18 – Distribution des valeurs d’anisotropie relative de forme moyenne de tous les feuillets de la suspension pour différentes densités dans toute la gamme étudiée. Flexibilité F3. Voir les tables 3.1 et 3.2 pour les détails des valeurs numériques de paramètres.

3.2.3.2 Configurations typiques de la suspension issues des simulations

Deux configurations typiques issues des trajectoires de simulation de suspensions de feuillets à gros grains sont présentées sur les figures 3.19 et 3.20. La première est obtenue pour une suspension diluée des feuillets les plus flexibles (modèle F1, $\varphi = 0.11\%$) et la seconde pour une suspension concentrée ($\varphi = 1.27\%$) des feuillets les plus rigides (modèle F3). Avant toute analyse quantitative de l’organisation des feuillets dans ces suspensions, on observe déjà que pour le système flexible dilué les feuillets semblent adopter des orientations très variées, comme dans une phase isotrope. Dans le système concentré, il semble que certains feuillets adoptent des orientations parallèles les uns aux autres.

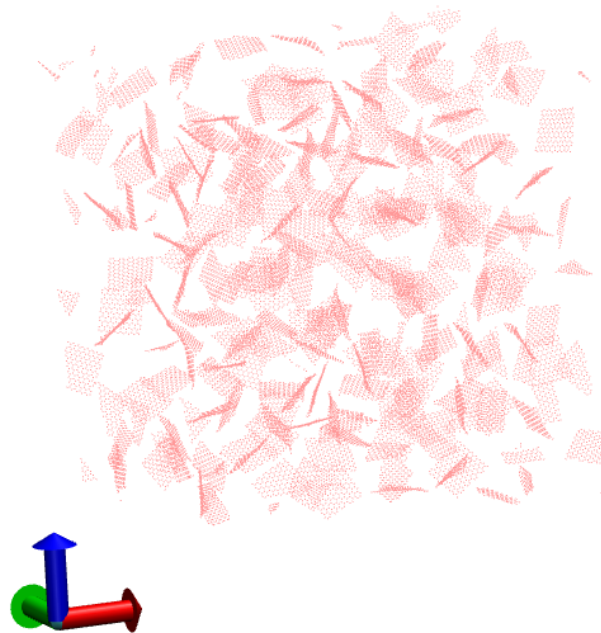


FIGURE 3.19 – Configuration typique obtenue pour une suspension de 200 feuillets, de flexibilité F1, à la fraction volumique $\varphi_1 = 0.11\%$. Voir les tables 3.1 page 53 et 3.2 page 73 pour les détails des valeurs numériques de paramètres.

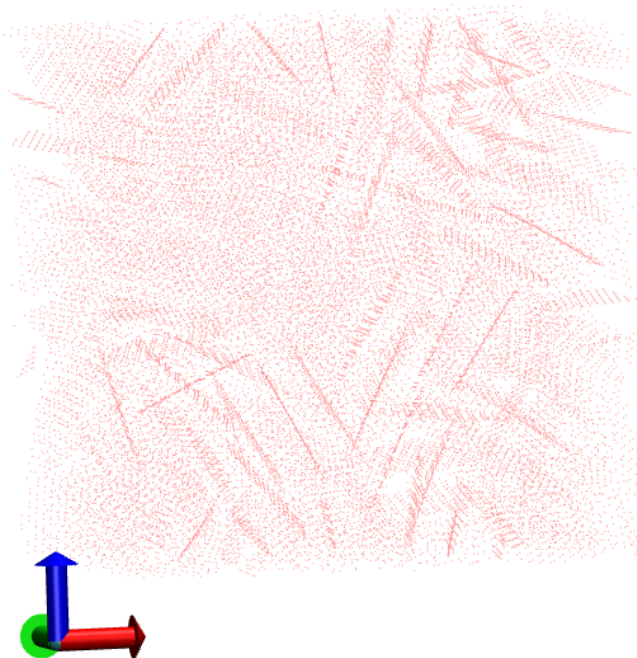


FIGURE 3.20 – Configuration typique obtenue pour une suspension de 200 feuillets, de flexibilité F3, à la fraction volumique $\varphi_7 = 1.27\%$.

3.2.3.3 Fonctions de distribution radiale des centres de masse

J'ai calculé les fonctions de distribution radiales des centres de masse en fonction de la fraction volumique pour les trois systèmes de flexibilité différente (F1, F2 et F3).

Avant de comparer les résultats obtenus pour les différentes flexibilités, on constate déjà que la valeur du préfacteur du potentiel Yukawa a un impact négligeable sur le $g(r)$ des suspensions, qui sont quasiment confondus pour $A = 90 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$ et $A = 210 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$, comme montré sur la figure 3.21.

Dans la suite du manuscrit, nous étudierons les résultats des simulations faites avec $A = 90 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$, qui correspond au modèle issu des calculs de Poisson-Boltzmann et qui permet de retrouver la pression osmotique expérimentale sur une large gamme de fraction volumique (voir paragraphe 3.2.1).

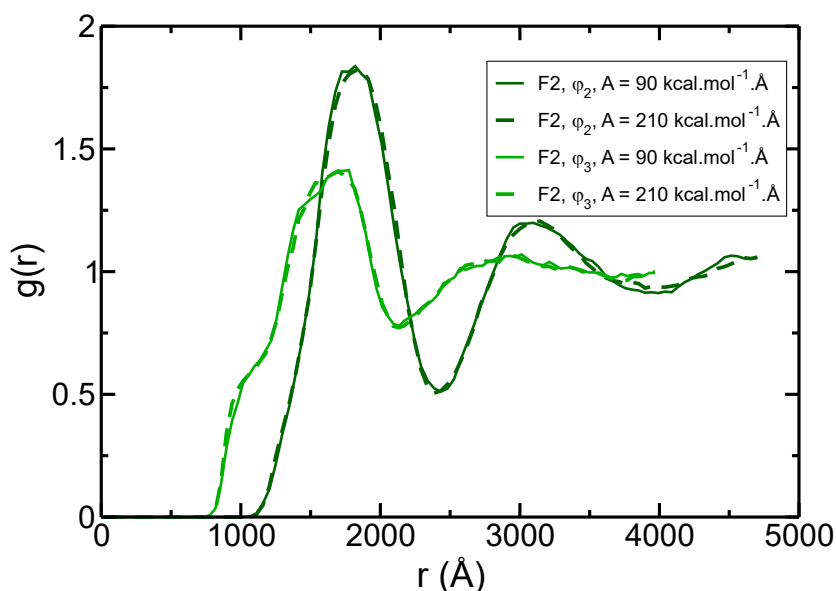


FIGURE 3.21 – Fonction de distribution radiale des centres de masse des feuillets pour deux densités φ_2 et φ_3 , pour deux valeurs du préfacteur A du potentiel Yukawa ($A = 90 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$ et $A = 210 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ \AA}$). Suspension de 200 feuillets (modèle F2). Voir les tables 3.1 et 3.2 pour les détails des valeurs numériques de paramètres.

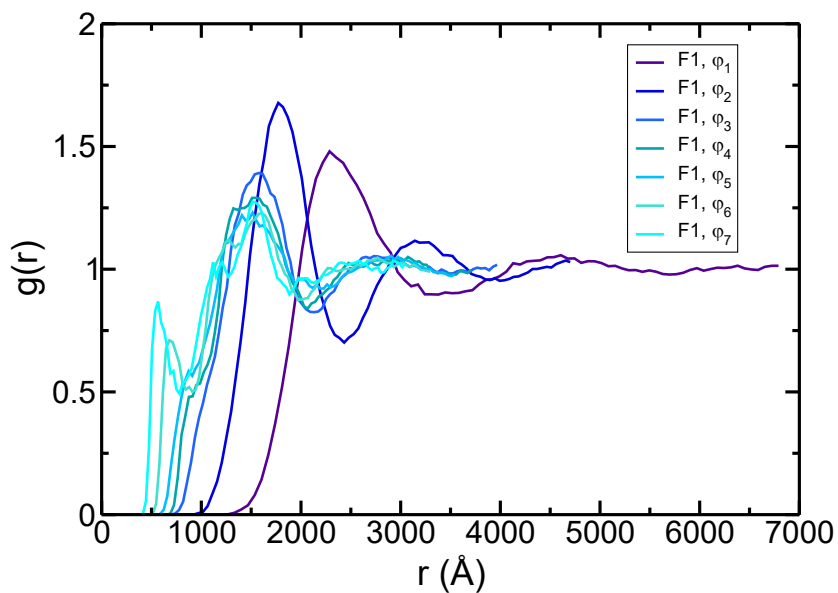


FIGURE 3.22 – Fonction de distribution radiale des centres de masse des feuillets pour différentes densités. Suspension de 200 feuillets (modèle F1, voir Table 3.1). La taille de la boîte de simulation varie avec la densité φ .

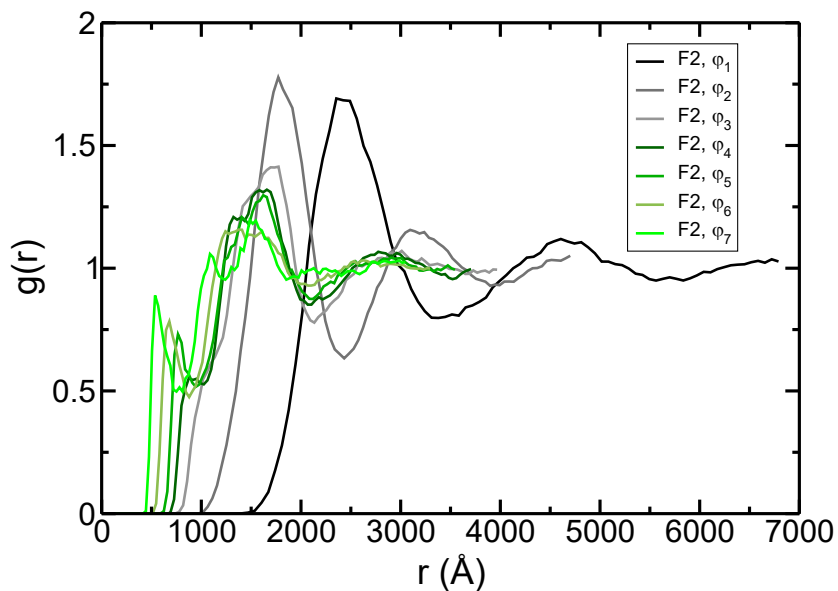


FIGURE 3.23 – Fonction de distribution radiale des centres de masse des feuillets pour différentes densités. Suspension de 200 feuillets (modèle F2, voir Table 3.1). La taille de la boîte de simulation varie avec la densité φ .

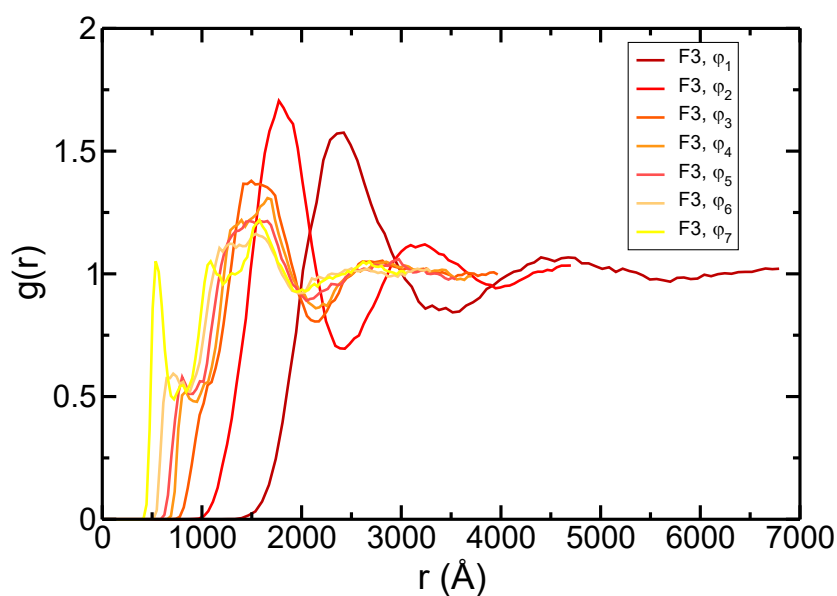


FIGURE 3.24 – Fonction de distribution radiale des centres de masse des feuillets pour différentes densités. Suspension de 200 feuillets (modèle F3, voir Table 3.1). La taille de la boîte de simulation varie avec la densité φ .

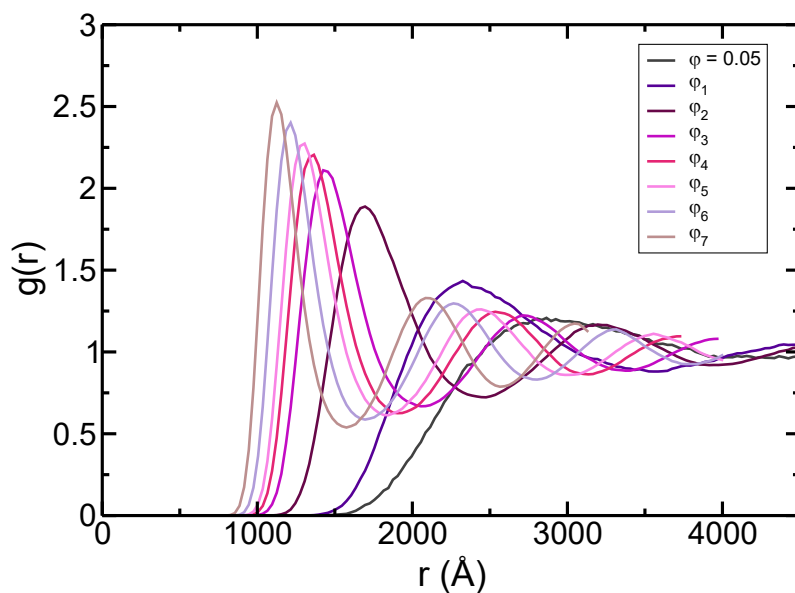


FIGURE 3.25 – Fonctions de distribution radiales obtenues à partir de simulations d'un système « à très gros grains », avec un potentiel effectif de Yukawa entre des particules représentant les centres de masse des feuillets, pour les paramètres $A_{\text{eff}} = 90 \times 10^3 \text{ kcal mol}^{-1}$, $\kappa_{\text{eff}} = 0,0018 \text{ \AA}^{-1}$.

Les figures 3.22, 3.23 et 3.24 regroupent chacune sur un même graphique les fonctions de distribution radiales obtenues pour une flexibilité donnée, à toutes les fractions volumiques étudiées. On observe la même tendance générale pour toutes les flexibilités quand la densité de la suspension augmente : la distance de moindre approche diminue et un pic apparaît à courte distance (autour de 500 Å), de plus en plus visible à mesure que la fraction volumique augmente. Ce pic est néanmoins assez faible, sauf pour le système F3 (figure 3.24), pour lequel il dépasse la valeur 1. À titre de comparaison, je présente dans la figure 3.25 les fonctions de distribution radiales obtenues par des simulations dans lesquelles chaque feuillet est réduit à une particule représentant son centre de masse, interagissant avec les autres au travers du potentiel de Yukawa effectif de l'équation 3.3, pour les mêmes fractions volumiques que dans les figures 3.22 à 3.24 (autrement dit, pour les mêmes tailles de boîte de simulation). La différence entre les deux simulations est donc majoritairement l'anisotropie introduite par le modèle de feuillet. Pour un système présentant des interactions isotropes comme ce système « à très gros grains », l'augmentation de la densité du système conduit à une distance de moindre de plus en plus courte, et au décalage du premier pic dont l'intensité augmente elle aussi avec la fraction volumique. Pour le système le plus concentré, la position de ce premier pic est $r = 1000$ Å. Il apparaît donc clairement que le pic à 500 Å des suspensions de feuillets anisotropes concentrés est directement dû au caractère anisotrope des feuillets d'argile.

On peut analyser plus finement les fonctions de distribution radiales des suspensions de feuillets d'argile à gros grains en comparant sur un même graphique les résultats obtenus aux trois flexibilités pour une fraction volumique donnée. Ces représentations sont fournies dans les figures 3.26 à 3.29.

Dans la figure 3.26, qui correspond à la fraction volumique $\varphi_2 = 0.34\%$, on peut observer des résultats similaires à ceux obtenus pour la fraction volumique $\varphi_1 = 0.11\%$, présentés dans le paragraphe précédent sur la figure 3.14 : les fonctions de distribution radiales du système le plus flexible (F1) et le moins flexible (F3) sont très proches l'une de l'autre, et pour la flexibilité intermédiaire (F2), on a des pics légèrement plus marqués en intensité et une distance de moindre approche à peine plus grande. On peut donc supposer que les causes sont similaires. La fonction de distribution radiale présente un pic à 1900 Å, les feuillets ont donc un premier voisin à une distance de 1900 Å. Le second voisin correspond au deuxième pic moins intense à 3000 Å. Pour la densité $\varphi_4 = 0.70\%$ (figure 3.27), on peut observer que, pour les systèmes rigides (flexibilités F2 et F3), un nouveau petit pic se forme à faible distance (environ $r = 800$ Å). Ce pic n'apparaît vraisemblablement pas, ou alors de manière moins prononcée, pour le système le plus flexible (flexibilité F1). Un pic se formant à faible distance indique la présence de couples de voisins très proches. On n'observe pas l'apparition de ce pic dans le système isotrope (voir figure 3.25), et il pourrait donc être le signe d'une organisation de la suspension en empilements de feuillet

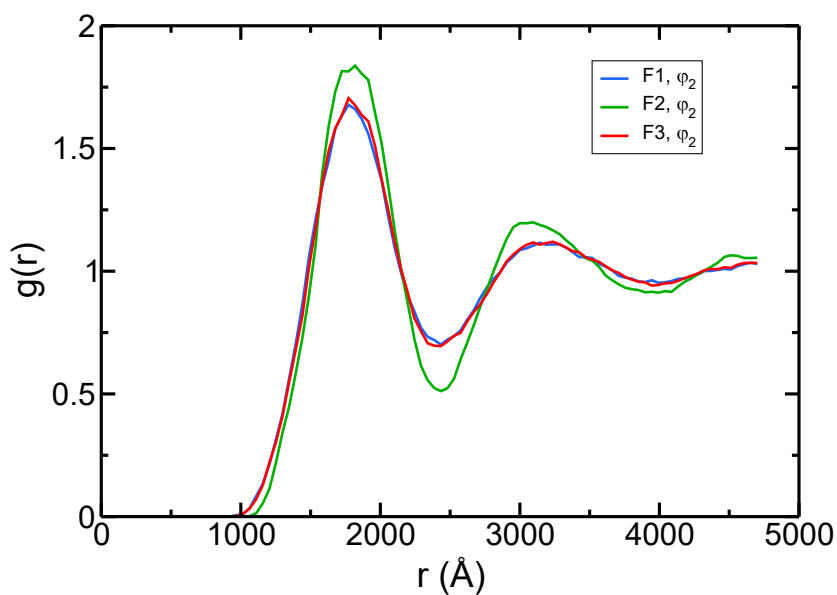


FIGURE 3.26 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets pour différentes flexibilités. La densité du système est $\varphi_2 = 0.34\%$, avec une taille de boîte $L_{\text{box}} = 9450 \text{ \AA}$.

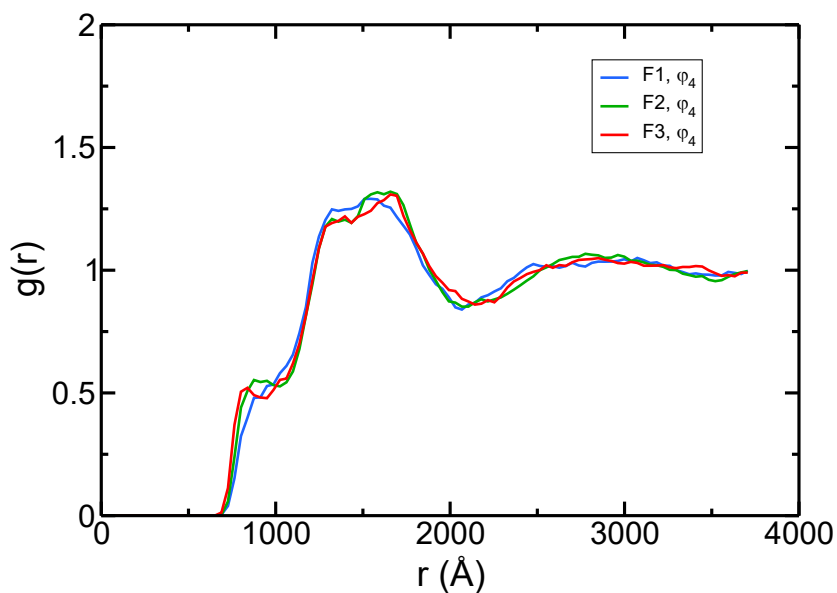


FIGURE 3.27 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets pour différentes flexibilités. La densité du système est $\varphi_4 = 0.70\%$, avec une taille de boîte $L_{\text{box}} = 7450 \text{ \AA}$.

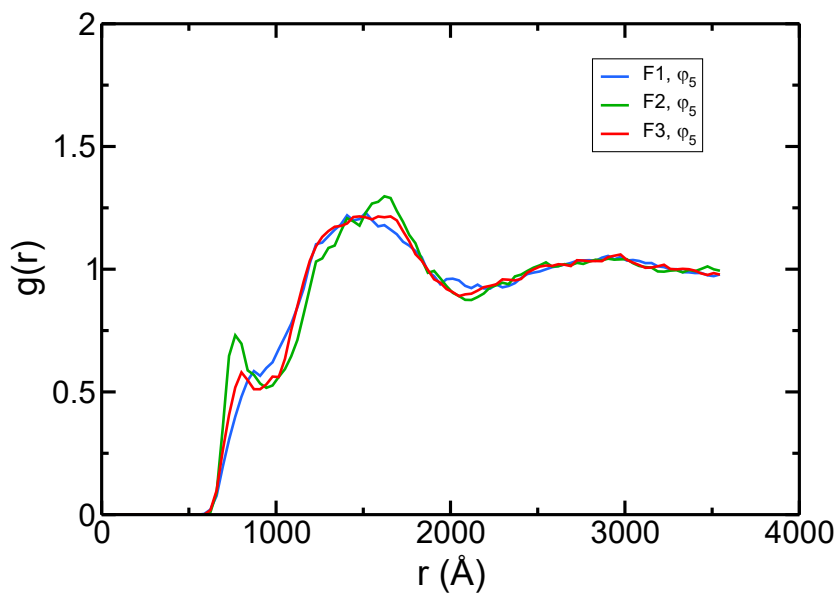


FIGURE 3.28 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets pour différentes flexibilités. La densité du système est $\varphi_5 = 0.80\%$, avec une taille de boîte $L_{\text{box}} = 7125 \text{ \AA}$.

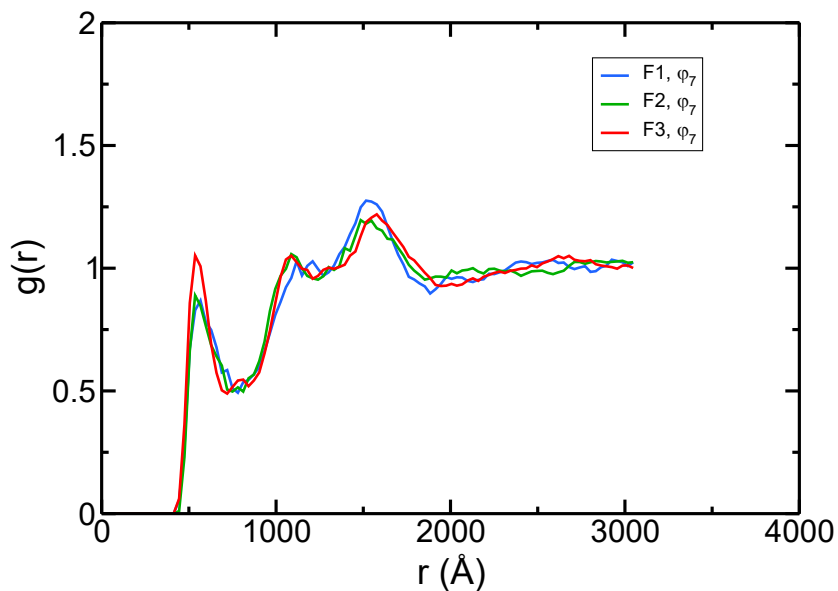


FIGURE 3.29 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets pour différentes flexibilités. La densité du système est $\varphi_7 = 1.27\%$, avec une taille de boîte $L_{\text{box}} = 6125 \text{ \AA}$.

parallèles, et donc le début d'une organisation nématique. Quand la fraction volumique augmente encore, à $\varphi_5 = 0.80\%$ et à $\varphi_7 = 1.27\%$, ce pic à courte distance augmente en intensité (voir figures 3.28 et 3.29, et est présent y compris pour la flexibilité la plus grande (système F1). Ceci accentue l'hypothèse de la formation d'empilements de feuillets, mais cette fois-ci pour les feuillets flexibles également. En conclusion, pour les suspensions de feuillets rigides ainsi que celles de feuillets flexibles, à partir d'une certaine fraction volumique (située entre 0.57% et 0.80%, selon la flexibilité), une fraction significative des feuillets serait donc trop proches pour rester aléatoirement orientés, et ils adopteraient un ordre, au moins local, afin de réduire l'énergie d'interaction entre grains. Pour vérifier que des empilements se créent, on peut à nouveau étudier la formation de clusters de feuillets dans la suspension.

3.2.3.4 Comparaison à l'expérience

3.2.3.5 Formation de clusters

r_{cut}	$\varphi_4 = 0.70\%$	$\varphi_5 = 0.80\%$	$\varphi_6 = 1.0\%$	$\varphi_7 = 1.27\%$
F1	1000 Å	960 Å	867 Å	780 Å
F2	1018 Å	962 Å	886 Å	785 Å
F3	968 Å	911 Å	880 Å	730 Å

TABLE 3.3 – Critère de distance choisi pour le recensement de clusters pour les systèmes à toutes les flexibilités et fractions volumiques étudiées.

Lorsque les feuillets d'argile d'une suspension sont suffisamment rapprochés les uns des autres, il arrive qu'une structuration apparaisse : une fraction des feuillets s'empilent les uns sur les autres, formant ce que l'on appelle ici des clusters. Cette organisation en empilement est préférable comparée à une disposition aléatoire des feuillets, car elle permet de minimiser la valeur de l'énergie d'interaction répulsive entre les grains. En effet, pour deux feuillets à distance entre centres de masse constante, l'énergie totale du système est minimale lorsqu'ils sont parallèles entre eux.

Pour définir ces clusters à partir des trajectoires issues des simulations numériques (voir partie 2.7.5), on utilise un critère de distance r_{cut} ainsi qu'un critère d'angle $\cos\theta$. Deux feuillets sont dans le même cluster si et seulement si leurs centres de masse sont distants au maximum de r_{cut} , et le produit scalaire entre leurs deux vecteurs normaux (voir partie 2.7.3) est supérieur à $\cos\theta$. Pour bien choisir la valeur des critères, et notamment celle du critère d'angle, il faut comprendre que l'algorithme de formation de clusters fonctionne de proche en proche, c'est-à-dire que chaque feuillet ajouté au cluster implique de nouveaux candidats potentiels à son tour. Par exemple, si l'on choisit un critère d'angle de $\cos\theta = 0.80$, en partant d'un feuillet, son cinquième voisin pourrait en fait lui être

parfaitement perpendiculaire. Pour cette étude, on a donc choisi pour tous les systèmes un critère d'angle assez restrictif : $\cos \theta = 0.95$. Cependant, pour le critère de distance, il faut choisir une valeur pour chaque système, en fonction de sa flexibilité et de sa fraction volumique. Le but est de pouvoir repérer de potentiels empilements de feuillets voisins, il est donc assez logique de choisir une valeur proche du premier pic de la fonction de distribution radiale de chaque système, indicateur de la distance au premier voisin du centre de masse d'un feuillet. Pour les systèmes dilués, comme nous l'avons dit précédemment, le premier pic est dû à la concentration du système et est présent même dans un système isotrope. Il n'est donc pas pertinent dans cette situation d'étudier si des clusters sont formés. Pour les systèmes plus concentrés, on peut utiliser le pic qui apparaît à courte distance, à environ 500 nm, pour définir ce critère de distance. On étudiera donc les clusters formés par les systèmes plus denses, c'est à dire à partir de $\varphi_4 = 0.70\%$, car ces systèmes sont les seuls à présenter ce premier pic. Concrètement, on choisit pour chaque système comme critère de distance la distance qui correspond au minimum situé après le premier pic. Les valeurs de r_{cut} étant différentes pour chaque système, elles sont renseignées dans la table 3.3.

Les figures 3.30 à 3.32 présentent le pourcentage moyen de feuillets de la suspension formant un cluster de taille donnée, chaque figure correspondant à une flexibilité donnée. Dans chacun de ces graphes, on constate d'une part que le nombre de clusters augmente quand la fraction volumique augmente. De plus, des clusters de plus grande taille apparaissent pour les deux fractions volumiques les plus grandes, ceci pour les trois flexibilités étudiées. À la plus grande fraction volumique, on a dans tous les cas des clusters de plus de 7 feuillets. La figure 3.33 représente le pourcentage de feuillets de la suspension impliqués dans des clusters d'au moins 3 feuillets pour les différentes flexibilités. Ce pourcentage, comme attendu d'après les figures précédentes, augmente quand la fraction volumique augmente, et représente jusqu'à 35% à la fraction volumique la plus élevée. Pour la flexibilité intermédiaire F2, ce pourcentage est plus élevé que pour les deux autres flexibilités. Si on recense le nombre de clusters de taille significative (contenant au moins 6 feuillets, comme cela est représenté sur la figure 3.34), on note d'une part que ce nombre reste relativement faible (autour de 1 en moyenne dans toute la boîte) et d'autre part que là aussi le système de flexibilité intermédiaire semble se comporter légèrement différemment des deux autres. Pour fixer les idées, deux configurations typiques issue des trajectoires de de simulation sont présentées dans les figures 3.35 et 3.36. On ne montre ici que les feuillets qui participent à un cluster. Pour obtenir cette configuration, j'ai écrit un code en Python qui, à chaque pas de la trajectoire, fournit les coordonnées des grains des feuillets appartenant au plus gros cluster recensé à ce pas de simulation. On observe sur ces configurations que bien que le critère angulaire servant à définir un cluster soit assez restrictif (le cosinus de l'angle entre les vecteurs perpendiculaires aux plans doit excéder 0.95), les feuillets ne sont pas parfaitement parallèles entre eux. Pour le système des feuillets les

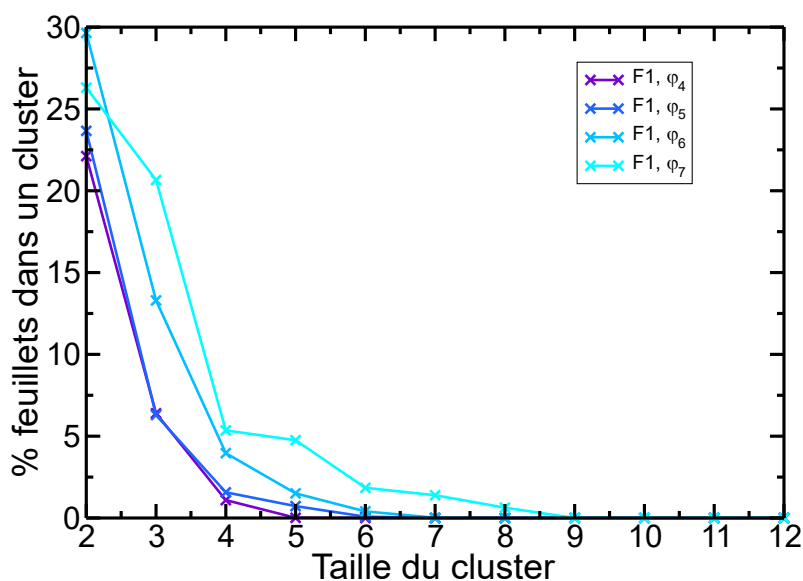


FIGURE 3.30 – Pourcentage de feuillets de la suspension formant un cluster de taille donnée pour différentes fractions volumiques. Par exemple, pour une suspension de 200 feuillets, si 6% des feuillets sont dans des clusters de taille 3, cela représente 12 feuillets, donc en moyenne 4 clusters de taille 3. Système F1 (voir tables 3.1 et 3.2).

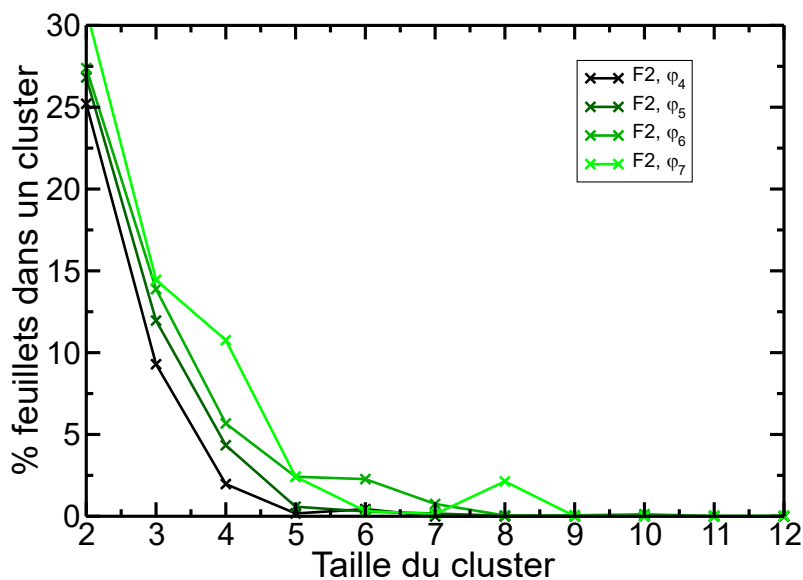


FIGURE 3.31 – Pourcentage de feuillets de la suspension formant un cluster de taille donnée pour différentes fractions volumiques. Système F2 (voir table 3.1 et table 3.2 pour les fractions volumiques).

plus flexibles, on constate comme annoncé précédemment que les feuillets, bien qu'organisés en petit clusters, gardent leur caractère flexible. Cette analyse des clusters de feuillets formés dans la suspension montre donc qu'une organisation locale en « paquets » apparaît quand on concentre les suspensions, avec un impact assez limité de la flexibilité. S'agit-il de l'apparition d'un ordre nématique? Le critère permettant habituellement de déceler quantitativement un changement de phase et l'apparition d'un ordre nématique est le paramètre d'ordre[22][88] S : si $S > 0.4$, alors le système est considéré nématique. Nous calculons cette grandeur dans le paragraphe qui suit.

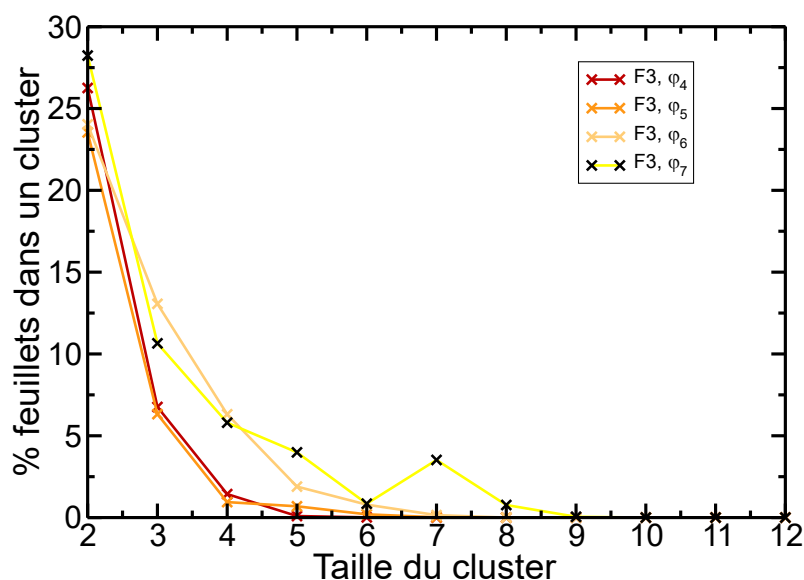


FIGURE 3.32 – Pourcentage de feuillets de la suspension formant un cluster de taille donnée pour différentes fractions volumiques. Système F3 (voir table 3.1 et table 3.2 pour les fractions volumiques).

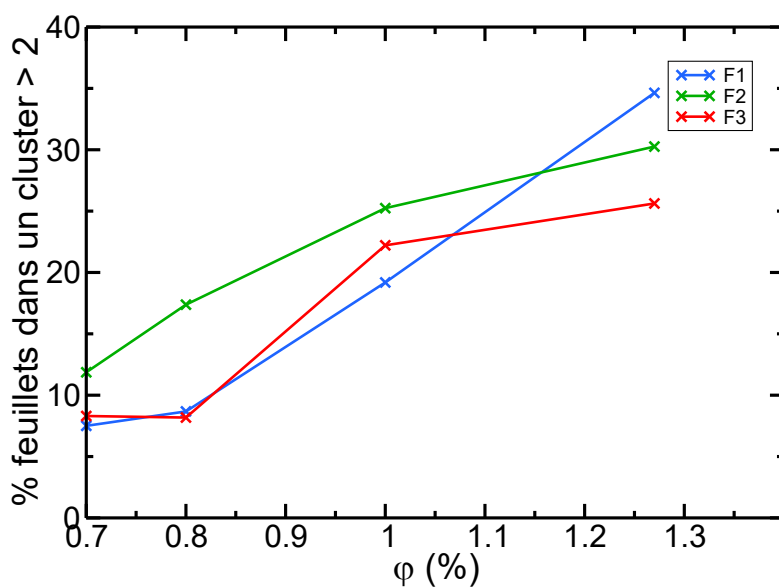


FIGURE 3.33 – Pourcentage de feuillets de la suspension formant des clusters de taille au moins égale à 3 feuillets, en fonction de la fraction volumique, pour les 3 flexibilités.

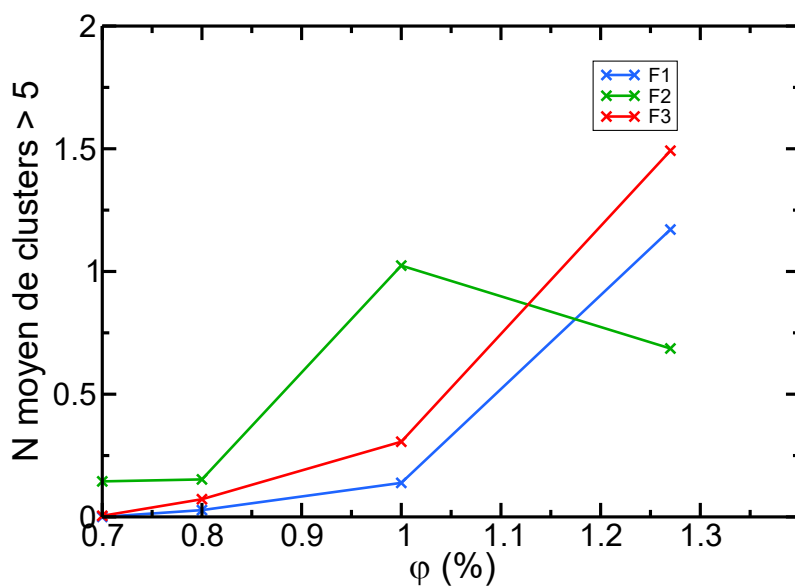


FIGURE 3.34 – Nombre moyen de clusters (par pas de simulation) de taille supérieure ou égale à 6 feuillets, en fonction de la fraction volumique, pour les 3 flexibilités.

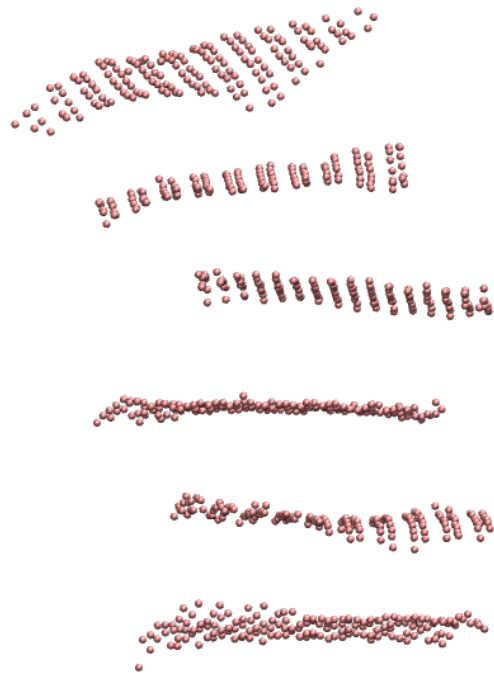


FIGURE 3.35 – Configuration typique de feuillets organisés en un cluster pour le système F1 à la plus grande fraction volumique étudiée ($\varphi_7 = 1.27\%$). On ne montre ici que les feuillets de la suspension appartenant à ce cluster.

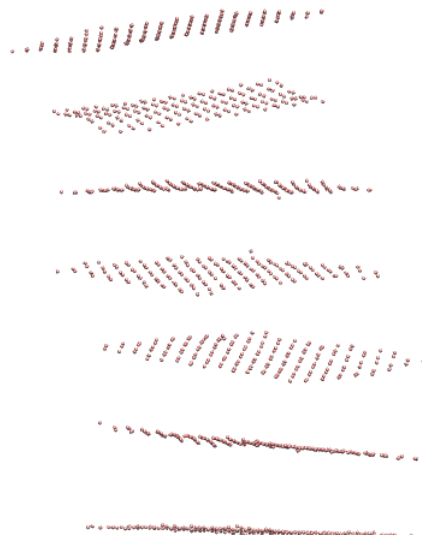


FIGURE 3.36 – Configuration typique de feuillets organisés en un cluster pour le système F3 à la plus grande fraction volumique étudiée ($\varphi_7 = 1.27\%$). On ne montre ici que les feuillets de la suspension appartenant à ce cluster.

3.2.3.6 Paramètre d'ordre de la suspension

Comme les suspensions concentrées ne présentent qu'un ordre local, il est intéressant d'utiliser la méthode proposée par Asadi[108] pour évaluer le paramètre d'ordre en fonction du volume exploré. Pour cela, on coupe la boîte de simulation en plusieurs sous-boîtes de côté L_{box}/N avec N entier, et on calcule le paramètre d'ordre local dans ces sous-boîtes. On présente les valeurs moyennes sur toutes les sous-boîtes et sur l'ensemble de la trajectoire. La valeur obtenue pour la sous-boîte la plus grande est une moyenne sur l'ensemble de la boîte de simulation.

Les résultats obtenus sont présentés sur les figures 3.37 à 3.39 pour les différentes flexibilités. Je n'ai représenté dans ces figures que les suspensions relativement concentrées, car celles plus diluées ne présentent même pas d'ordre local notable. Leur paramètre d'ordre global est pour chacune d'entre elles inférieur à 0.05. Les résultats corroborent l'analyse précédente en cluster : quelle que soit la flexibilité des feuillets, les suspensions concentrées (à partir de la fraction volumique $\varphi_4=0.7$) présentent un ordre local, avec un paramètre d'ordre dans les sous-boîtes les plus petites supérieur à 0.4, mais pas d'ordre global puisque le paramètre d'ordre moyen n'excède pas 0.2.

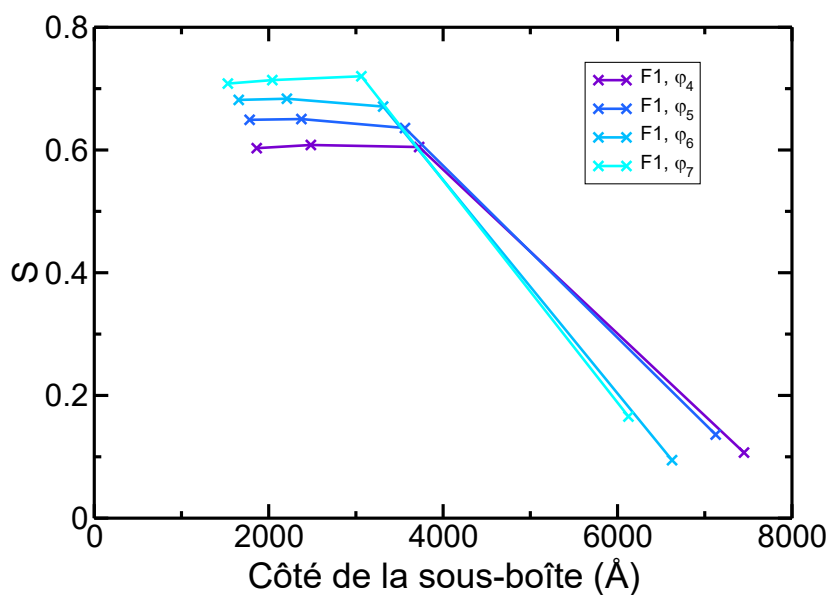


FIGURE 3.37 – Paramètre d'ordre de la suspension de feuillets, à différentes densités, pour différentes tailles de sous-boîte. Système F1, voir table 3.1.

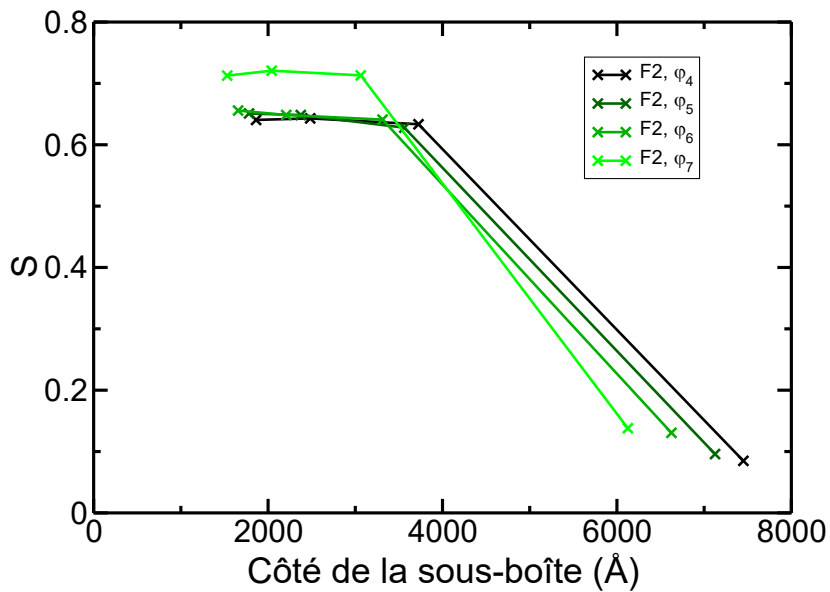


FIGURE 3.38 – Paramètre d'ordre de la suspension de feuillets, à différentes densités, pour différentes tailles de sous-boîte. Système F2, voir table 3.1.

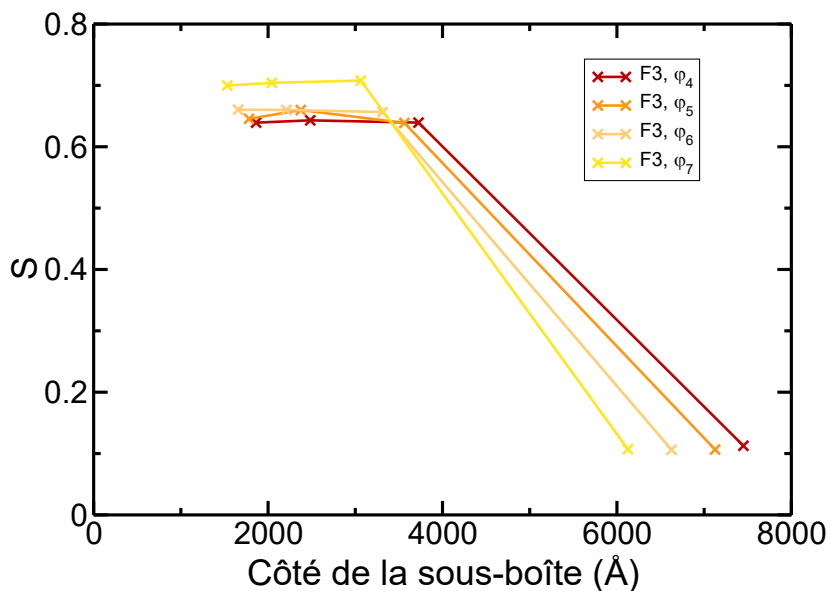


FIGURE 3.39 – Paramètre d'ordre de la suspension de feuillets, à différentes densités, pour différentes tailles de sous-boîte. Système F3, voir table 3.1.

3.2.3.7 Conclusion partielle

Les simulations numériques de suspensions de feuillets à gros grains réalisées jusqu'ici montrent l'apparition d'un ordre local dans les suspensions quand la fraction volumique augmente, mais pas d'une organisation globale de la suspension. Les résultats sont peu affectés par la flexibilité des feuillets.

Néanmoins, au cours de cette étude, plusieurs éléments suggèrent qu'une partie des trajectoires utilisées lors de l'analyse précédente ne sont pas représentatives de systèmes à l'équilibre. En effet, j'ai essayé de mener des simulations pour des systèmes plus concentrés encore, obtenus à partir de la rampe de volume, mais il est apparu que dans ces situations très concentrées, les feuillets ne se déplacent quasiment plus. Il est possible de calculer le déplacement carré moyen (MSD) des centres de masses des feuillets, et il apparaît que pour des systèmes très concentrés ce déplacement atteint un plateau pour des concentrations supérieures à $\varphi = 1.3\%$. Pour les systèmes présentés précédemment, le déplacement des centres de masse des feuillets diminue fortement avec la fraction volumique, et l'exploration de l'espace reste limitée même pour de longues durées de simulation. Un exemple est fourni sur la figure 3.40, pour le modèle F3. Dans l'exemple donné sur la figure 3.40, la valeur du MSD ne tend pas vers un plateau, même en fin de simulation, ce qui exclut une gélification du système. On peut estimer la distance moyenne parcourue par rapport à la position d'origine de chaque centre de masse de feuillet, en prenant la racine carrée de la valeur du MSD obtenue au temps le plus long. Plus la fraction volumique augmente,

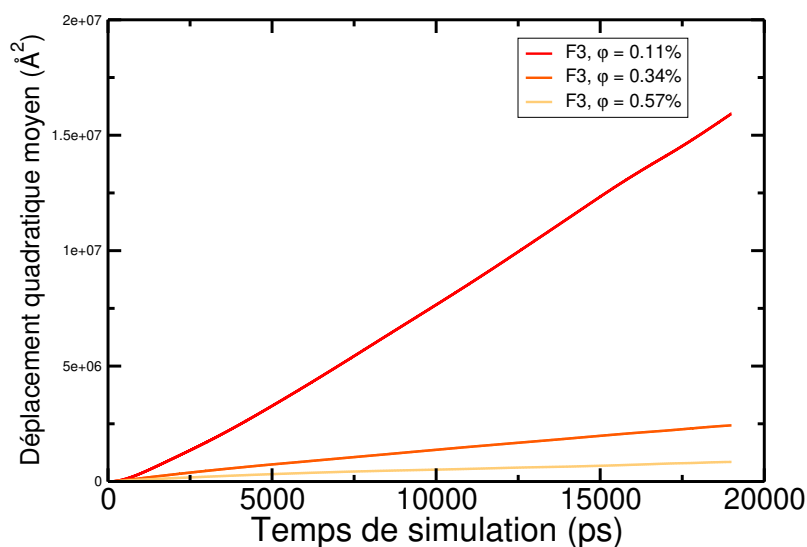


FIGURE 3.40 – Déplacement quadratique moyen des centres de masse de feuillets de flexibilité F3 en fonction du temps de simulation, pour différentes fractions volumiques de la suspension.

moins les feuillets se déplacent. Concrètement, pour la suspension de feuillets rigides (F3) à la fraction volumique $\varphi_3 = 0.57\%$, la valeur du MSD est d'environ $1 \times 10^6 \text{ \AA}^2$, ce qui fait un déplacement moyen d'environ 1000 \AA . Cette valeur est de l'ordre de grandeur de la distance correspondant au pic de la fonction de distribution radiale de ce système, ce qui veut dire que les feuillets de cette suspension ne vont pas beaucoup plus loin que leur plus proche voisin dans la plupart des cas. Il est donc possible que l'on n'explore pas de manière satisfaisante l'ensemble des configurations du système, et que l'équilibre thermodynamique du système ne soit pas atteint.

Une façon d'évaluer si les configurations que nous obtenons par simulation sont représentatives ou non de l'équilibre thermodynamique est de changer la configuration initiale. En principe, si l'on explore correctement l'espace des phases par dynamique moléculaire, on doit au bout d'un certain nombre d'itérations obtenir des configurations représentatives du même état d'équilibre, quelle que soit cette configuration initiale. En particulier, partir de plusieurs configurations initiales différentes issues d'autres rampes de volume par exemple, pourrait permettre de vérifier que les quantités calculées sont (ou non) reproductibles. Il n'est pas impossible que les quelques différences notées ci-dessus avec le système F2, comparé à F1 et F3, soient dues à un manque de statistique. Néanmoins, nous nous intéressons à une potentielle transition entre phases isotrope et nématique, or, jusque là, nos configurations de départ étaient toujours isotropes. Dans la partie qui suit, nous sommes donc partis de configurations initiales nématiques. À une même fraction volumique, si l'on est à l'équilibre thermodynamique, les grandeurs calculées ne devraient pas dépendre de l'état de la configuration de départ, isotrope ou nématique.

3.3 Influence de la configuration initiale de la suspension

Le but de cette partie est de voir si les suspensions se comportent différemment selon leur état initial. Dans la partie précédente, le point de départ des simulations était la suspension diluée isotrope, et le protocole était le suivant : diminuer la taille de la boîte de simulation afin de concentrer la suspension petit à petit. Cette méthode n'a pas permis de changer la phase globale de la suspension d'isotrope à nématique, on peut donc essayer d'utiliser un autre protocole : partir d'une boîte de départ contenant une suspension nématique.

Du fait de contraintes algorithmiques pour placer les feuillets en colonnes, cette boîte de départ a été construite avec 120 feuillets (du fait de la divisibilité de 120), au lieu des 200 de la partie précédente. Les feuillets sont tous placés perpendiculaires à l'axe z de la boîte de simulation, avec des feuillets placés sur une grille pour atteindre une fraction

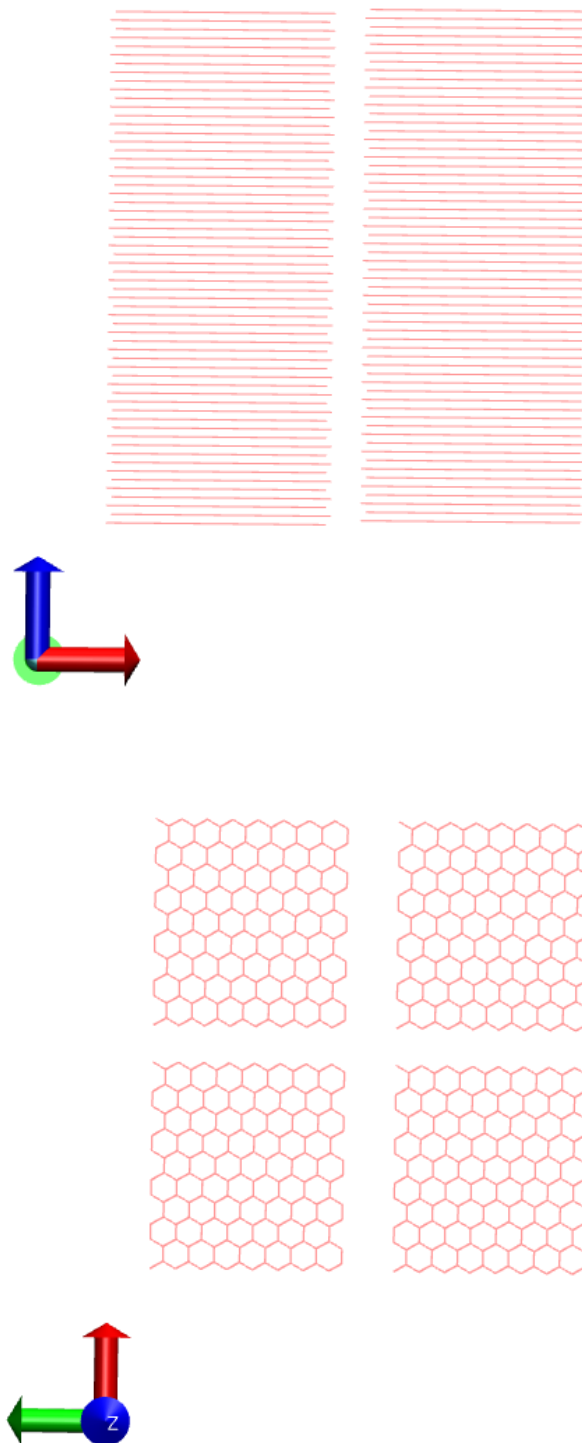


FIGURE 3.41 – Configuration initiale nématique. L'axe coloré en bleu du repère direct en bas à gauche est l'axe z . La vue du haut est donc dans le plan (x, z) et celle du bas est réalisée dans le plan (x, y) .

volumique très élevée ($\varphi > 4\%$), voir figure 3.41. À partir de cette suspension, on peut à l'inverse de précédemment augmenter la taille de la boîte, afin de voir l'impact de la fraction volumique sur l'ordre global des suspensions de feuillets d'argile en partant de systèmes nématiques.

Cette augmentation de la taille de boîte a été faite au moyen d'une rampe de pression (simulations dans l'ensemble (N, P, T) avec des valeurs de pression imposées de plus en plus petites), en utilisant les pressions osmotiques mesurées dans la partie 3.2.1. De ce fait, le volume des boîtes de simulation n'était pas parfaitement contrôlé comme dans une rampe de volume. Ceci, en combinaison avec le fait que le nombre de feuillets n'est pas exactement le même, explique que les valeurs de fractions volumiques ne soient pas exactement égales à celles de la partie précédente.

Les simulations effectuées dans cette partie sont de longues simulations effectuées dans l'ensemble (N, V, T) à partir des configurations initiales précédentes, à différentes valeurs de fraction volumique. La rampe de pression réalisée étant relativement rapide, il est normal que le point de départ de ces simulations (N, V, T) soit une suspension proche d'un état nématique. En effet, même à des fractions volumiques faibles, pour lesquelles la suspension s'organiserait normalement en phase isotrope, le point de départ de la simulation sera une suspension relativement nématique, car la rampe de pression rapide n'aura pas laissé le temps au système de s'équilibrer depuis un état nématique. On peut donc étudier l'évolution de l'organisation de la suspension au cours de la simulation, en mesurant la valeur du paramètre d'ordre en fonction du pas de simulation.

3.3.1 Cas des suspensions diluées

On étudie dans un premier temps l'organisation des systèmes les plus dilués. Pour s'assurer que dans les suspensions les plus diluées les feuillets parviennent à se désorganiser, comme attendu même avec une configuration initiale organisée, on trace la valeur du paramètre d'ordre global des suspensions les plus diluées au cours du temps. Les résultats obtenus pour les trois flexibilités sont présentés dans la figure 3.42. La valeur est initialement très élevée car la configuration initiale de chaque simulation est une suspension artificiellement ordonnée.

Comme on peut le voir sur la figure 3.42, à faible fraction volumique, les suspensions évoluent presque instantanément vers un état isotrope, avec un paramètre d'ordre très faible ($S = 0.1$), de l'ordre des valeurs trouvées dans la partie 3.2.3.6. Ce résultat est attendu pour des densités très faibles comme ici ($\varphi \leq 0.3\%$), en effet, les feuillets ont chacun plus de place pour s'orienter de manière aléatoire sans être influencés par le feuillet voisin, et on obtient finalement une suspension isotrope. Pour ces suspensions diluées, le système peut explorer plus efficacement l'espace des phases. On compare dans la figure 3.43 les fonctions de distributions radiales des centres de masse obtenues dans la partie précédente

à partir de configurations initiales isotropes ou nématiques. Même si les fractions volumiques sont légèrement différentes, on constate un très bon accord entre ces fonctions de distributions obtenues à partir d'états initiaux totalement différents. Il semble donc que pour ces systèmes dilués on puisse affirmer qu'on atteint bien un état d'équilibre thermodynamique. On remarque de plus que pour le système F2, la simulation partant de la configuration initiale nématique donne une fonction de distribution radiale plus proche des autres, ce qui semble indiquer que les différences de $g(r)$ observées précédemment sont probablement dues à un problème statistique.

3.3.2 Cas des suspensions concentrées

Les figures 3.44 à 3.46 représentent l'évolution du paramètre d'ordre global de la suspension en fonction du temps pour des suspensions concentrées ($\varphi \geq 0.4\%$), pour les modèles de feuillets respectivement F1 à F3. On voit dans les figures 3.44, 3.45 et 3.46 que le paramètre d'ordre de toutes les suspensions est initialement très élevé (> 0.7 , signe d'organisation nématique globale provenant de la préparation de la configuration initiale). Pour les systèmes de fractions volumiques les plus basses, cette valeur diminue très vite pour s'équilibrer à temps long autour de $S = 0.2$. Ce n'est néanmoins pas le cas pour toutes les fractions volumiques. On voit que, pour les trois systèmes F1, F2 et F3, le paramètre d'ordre de la suspension la plus concentrée ($\varphi = 1.0\%$) atteint une valeur stationnaire supérieure à 0.6. On peut donc conclure que ces systèmes gardent une organisation nématique aux temps longs. On peut également observer visuellement l'organisation des feuillets pour ces suspensions concentrées. En effet, lorsque sur les configurations typiques de la suspension à des fractions volumiques élevées, on remarque que l'orientation globale qui avait été donnée aux feuillets à la construction de la configuration initiale subsiste. On a créé la suspension en plaçant tous les feuillets parallèles au plan (x, y) , et une organisation le long de l'axe z est bien visible (voir par exemple une configuration typique obtenue pour le modèle F3 sur la figure 3.47).

On peut maintenant s'intéresser aux différences entre les systèmes F1, F2 et F3. Pour commencer, pour la suspension la plus concentrée $\varphi = 1.0\%$, le paramètre d'ordre évolue jusqu'à environ $S = 0.6$ pour les systèmes de feuillets plus flexibles (F1 et F2), alors que pour les feuillets rigides de flexibilité F3, la valeur du paramètre d'ordre aux temps longs est significativement supérieure, à $S = 0.8$. Cette différence montre une plus grande organisation globale des feuillets rigides par rapport aux feuillets plus flexibles. Il faut tout de même garder en mémoire deux aspects. D'abord, la façon de calculer l'orientation d'un feuillet est imparfaite. En effet, elle se base sur la création d'un « plan moyen », qui représente un plan passant le plus proche de tous les grains de chaque feuillet. Or, cette représentation sera toujours moins fidèle dans le cas d'un feuillet flexible, très déformé par rapport à un plan parfait, que dans le cas d'un feuillet rigide, beaucoup plus plat. De

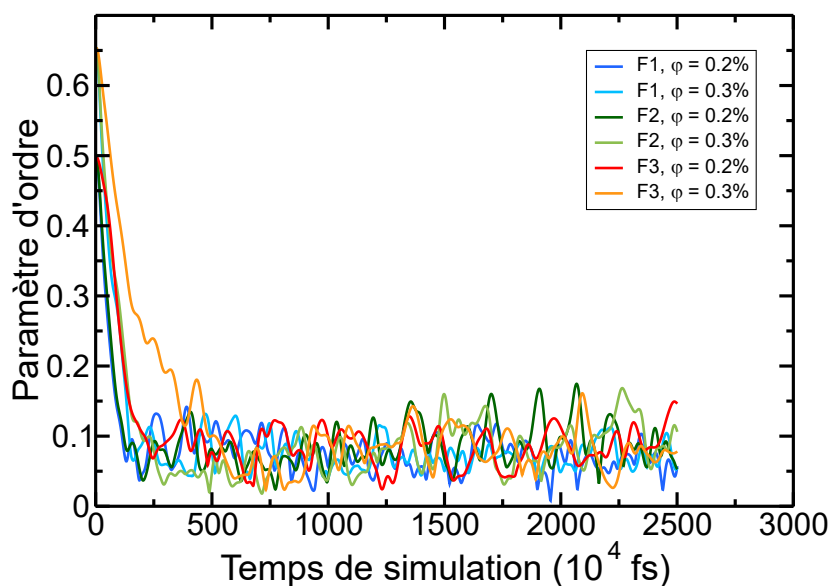


FIGURE 3.42 – Paramètre d'ordre global de la suspension en fonction du temps, pour des systèmes F1, F2 et F3 dilués. Le pas d'intégration de la dynamique moléculaire vaut 2 fs.

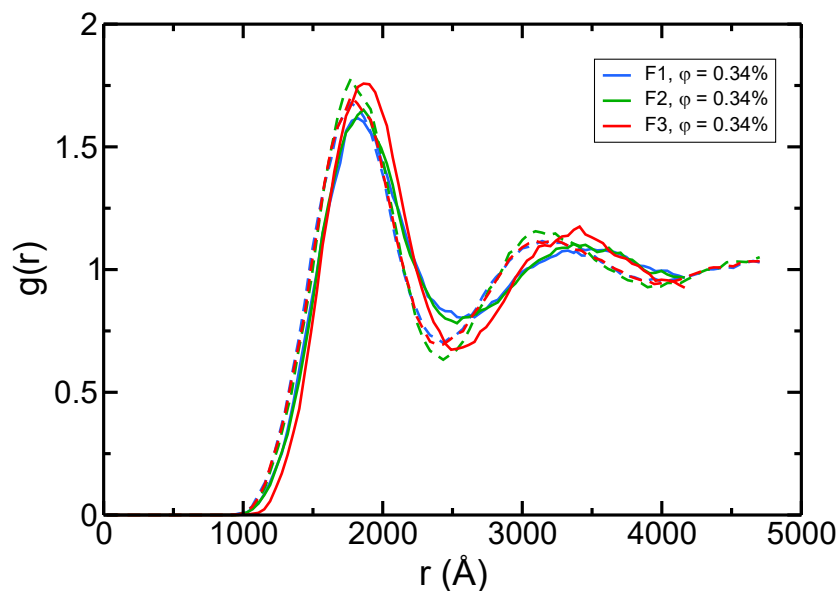


FIGURE 3.43 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets pour différentes flexibilités en régime dilué, obtenues soit à partir d'une configuration initiale nématique (trait plein), soit à partir d'une configuration initiale isotrope (tirets).

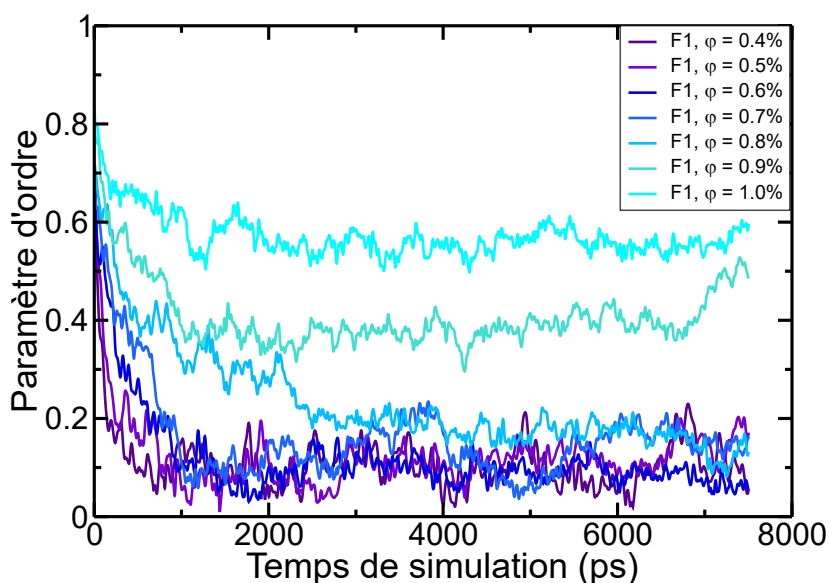


FIGURE 3.44 – Paramètre d'ordre global de la suspension de feuillets F1 en fonction du temps pour différentes fractions volumiques, à partir d'une configuration initiale nématique.

plus, il est possible que les configurations obtenues pour les systèmes les plus concentrées ne soient pas représentatives de l'état d'équilibre thermodynamique.

La figure 3.48 présente l'évolution des paramètres d'ordre aux temps longs en fonction de la fraction volumique pour les trois flexibilités. On observe pour les trois flexibilités la même tendance générale : une courbe croissante avec un début assez « plat » et une augmentation plus rapide du paramètre d'ordre à partir d'une certaine fraction volumique, qui devient supérieur à 0.4. Pour F1, on peut estimer que cette augmentation apparaît entre 0.8% et 0.9%. Pour F2, elle apparaît entre 0.7% et 0.8%, alors que pour F3, on la voit plutôt aux alentours de 0.6%. On constate donc ici un impact important de la flexibilité sur l'évolution du paramètre d'ordre.

Cependant, si on compare maintenant l'évolution avec la fraction volumique du paramètre d'ordre global obtenu avec une configuration initiale isotrope plutôt que nématique (Figure 3.49, en reprenant les valeurs obtenues dans la partie précédente), les résultats diffèrent, surtout aux plus grandes fractions volumiques. L'état stationnaire obtenu pour les suspensions concentrées dépend donc effectivement de la configuration initiale.

Dans ce contexte il est néanmoins intéressant de comparer les autres propriétés examinées dans la partie précédentes, fonctions de distribution radiales et taille des clusters formés.

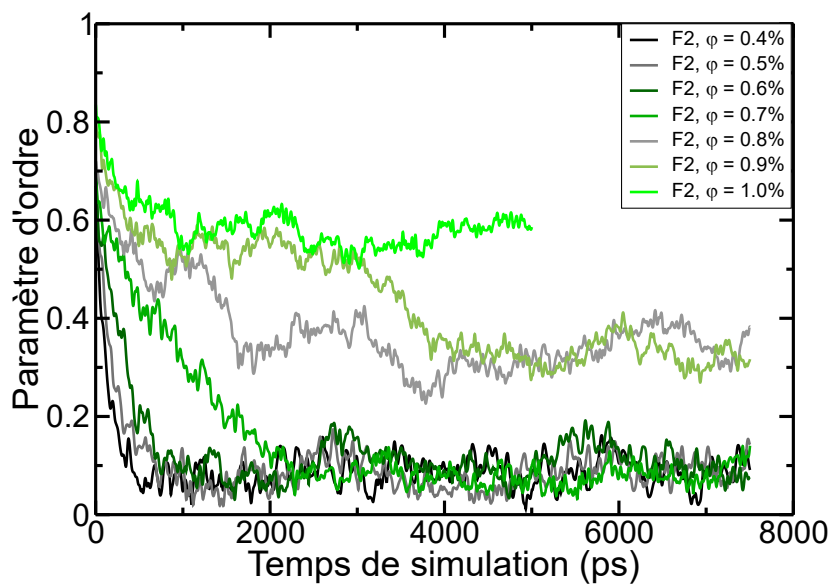


FIGURE 3.45 – Paramètre d'ordre global de la suspension de feuillets F2 en fonction du temps pour différentes fractions volumiques, à partir d'une configuration initiale nématique.

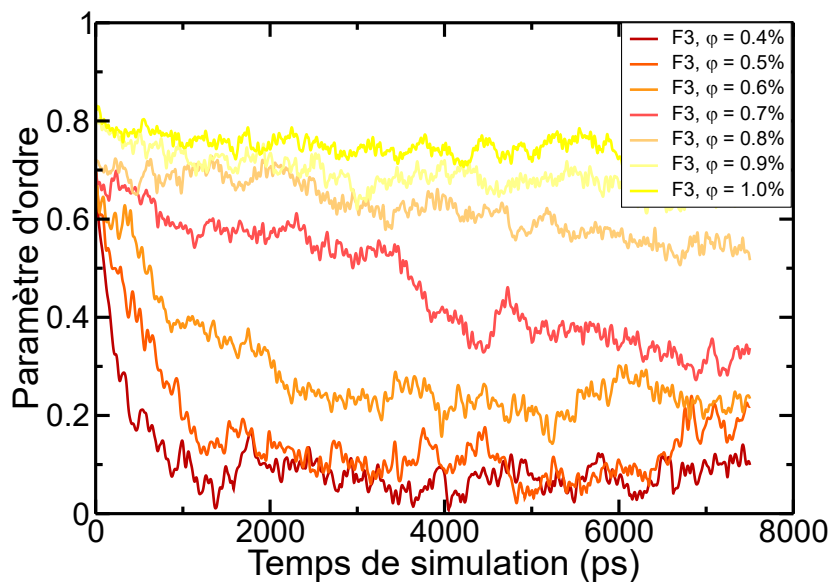


FIGURE 3.46 – Paramètre d'ordre global de la suspension de feuillets F3 en fonction du temps pour différentes fractions volumiques, à partir d'une configuration initiale nématique.

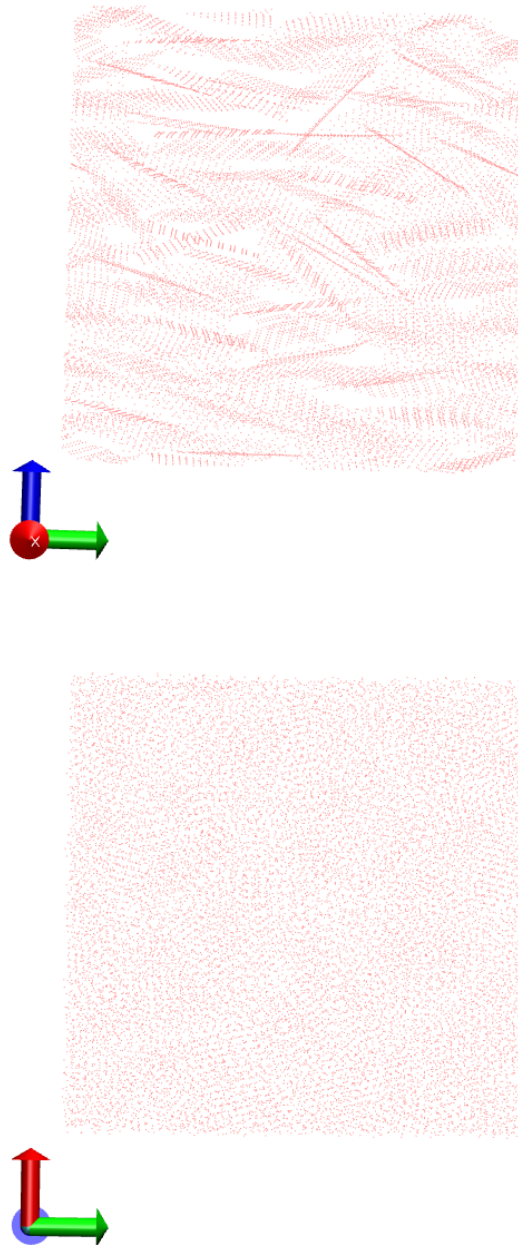


FIGURE 3.47 – Configuration typique issue de la simulation pour une suspension de feuillets de flexibilité F3, à une fraction volumique $\varphi = 1.0\%$, obtenue à partir d'une configuration initiale nématique. L'axe coloré en bleu du repère direct en bas à gauche est l'axe z . La vue du haut est donc dans le plan (y, z) et celle du bas est réalisée dans le plan (x, y) .

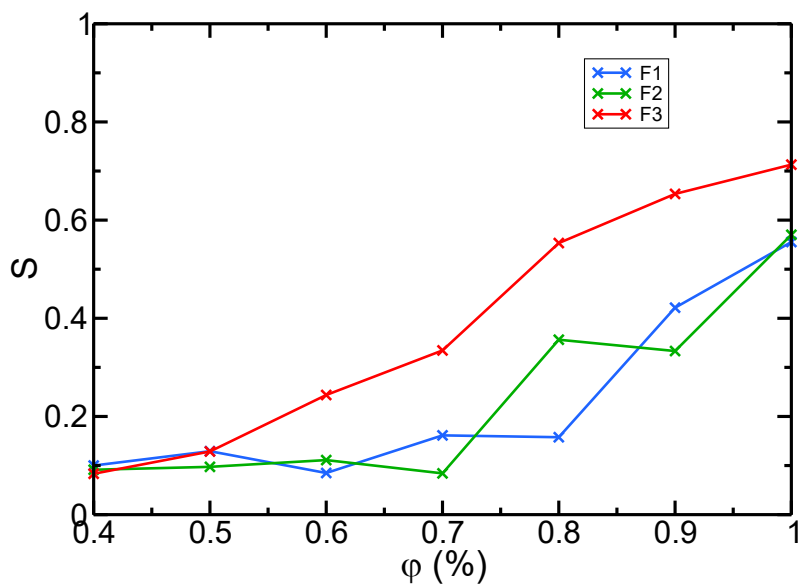


FIGURE 3.48 – Paramètre d'ordre global de la suspension de feuillets en fonction de la fraction volumique φ , pour différentes flexibilités. Simulations réalisées avec une configuration initiale nématique concentrée.

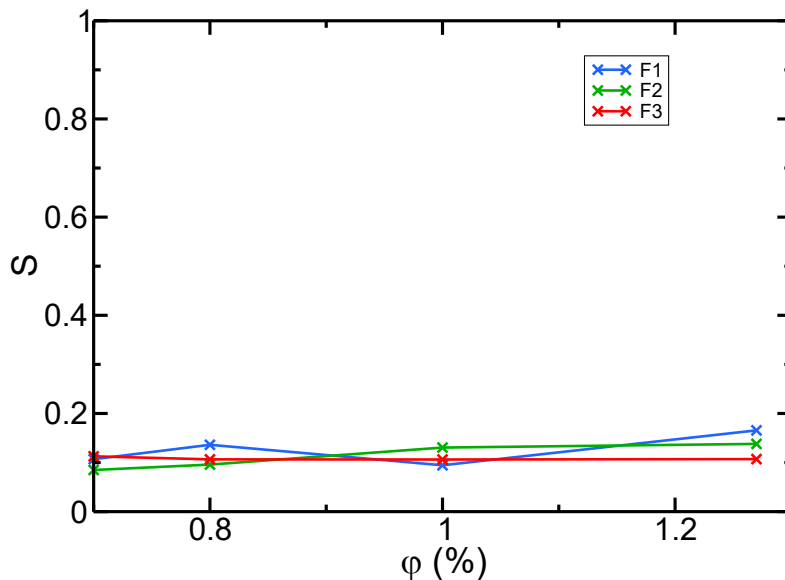


FIGURE 3.49 – Paramètre d'ordre global de la suspension de feuillets en fonction de la fraction volumique φ , pour différentes flexibilités. Simulations réalisées avec une configuration initiale isotrope diluée.

3.3.3 Fonctions de distribution radiales des centres de masse

On présente d'abord sur les figures 3.50 à 3.52 l'évolution des fonctions de distributions radiales obtenues aux temps longs à partir d'une configuration nématique pour une flexibilité donnée, en fonction de la fraction volumique. Sur les figures 3.53 à 3.55, on compare ces résultats avec ceux obtenus à partir de configurations initiales isotropes, pour les trois fractions volumiques identiques dans ces deux parties ($\varphi = 0.7\%$, $\varphi = 0.8\%$ et $\varphi = 1.0\%$). D'abord, la tendance générale pour l'évolution des fonctions de distribution radiales avec la fraction volumique est la même que celle observée précédemment : pour les 3 flexibilités, on observe un décalage du premier pic vers les courtes distances quand la densité augmente, puis l'apparition d'un nouveau pic à courte distance à partir de $\varphi = 0.7\%$, apparition qui s'accompagne de l'élargissement du pic principal.

Pour les suspensions de feuillets flexibles (modèle F1) les résultats obtenus à partir de configurations initiales différentes aux trois fractions volumiques les plus concentrées sont très proches. On a quand même un écart pour $\varphi = 1.0\%$, avec le premier pic à courte distance qui devient plutôt un large épaulement du pic principal pour les simulations issues d'une configuration initiale nématique. Pour les deux autres flexibilités, là aussi l'accord est assez bon, mais avec un premier pic systématiquement moins marqué pour les simulations issues d'une configuration initiale nématique.

3.3.4 Formation de clusters

Les figures 3.56 à 3.58 présentent le pourcentage de feuillets inclus dans un cluster en fonction de la taille de ce cluster. Afin de pouvoir comparer aux résultats obtenus dans la partie précédente, aux mêmes fractions volumiques, les critères d'angle et de distance qui servent à recenser les clusters à partir des trajectoires sont exactement les mêmes que ceux utilisés dans la partie précédente, fournis dans le tableau 3.3. Il est frappant de constater que les résultats obtenus ici sont parfaitement similaires à ceux de la partie précédente (voir figures 3.30 à 3.32). En fait, le nombre de clusters formés reste assez modeste, et surtout la taille des clusters, comme dans la partie précédente, n'excède pas 6 à $\varphi = 1.0\%$). Ceci est à première vue paradoxal, puisque le paramètre d'ordre est bien plus grand dans les suspensions obtenues à partir de suspensions nématiques que dans celles de la partie précédente. Une explication possible au fait qu'un paramètre d'ordre élevé soit obtenu ici est que les clusters formés, bien que de taille modeste, ont tous des orientations proches, qui sont probablement le long de l'axe z , et sont la « mémoire » de la configuration initiale nématique. Ceci est corroboré par la configuration typique présentée sur la figure 3.47. Selon cette explication, il semble probable que les états stationnaires obtenus à partir des configurations nématiques ne soient pas complètement représentatifs de l'équilibre thermodynamique. Il existe une explication symétrique, qui est au contraire que cet alignement des orientations de chaque cluster est très représentatif de l'état d'équi-

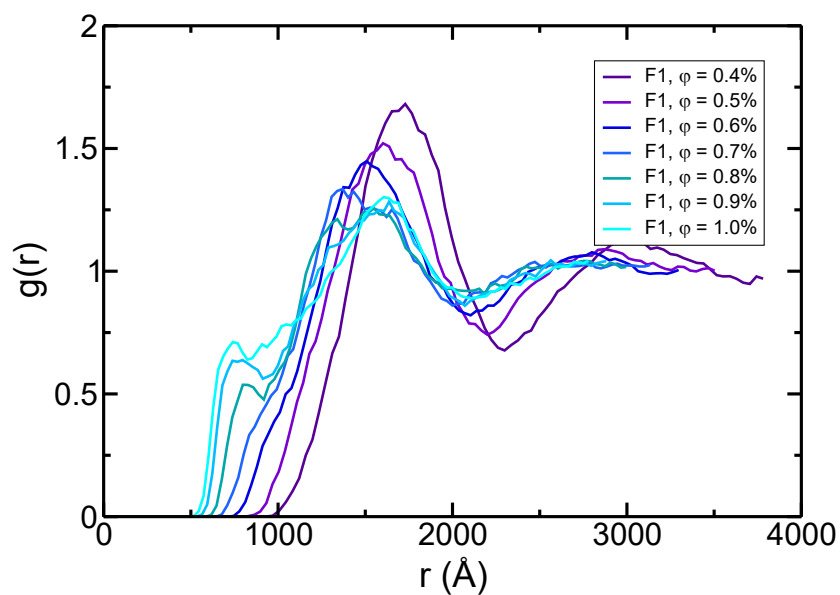


FIGURE 3.50 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets pour différentes densités. Suspension de 120 feuillets (modèle F1, voir Table 3.1). La taille de la boîte de simulation varie avec la densité φ .

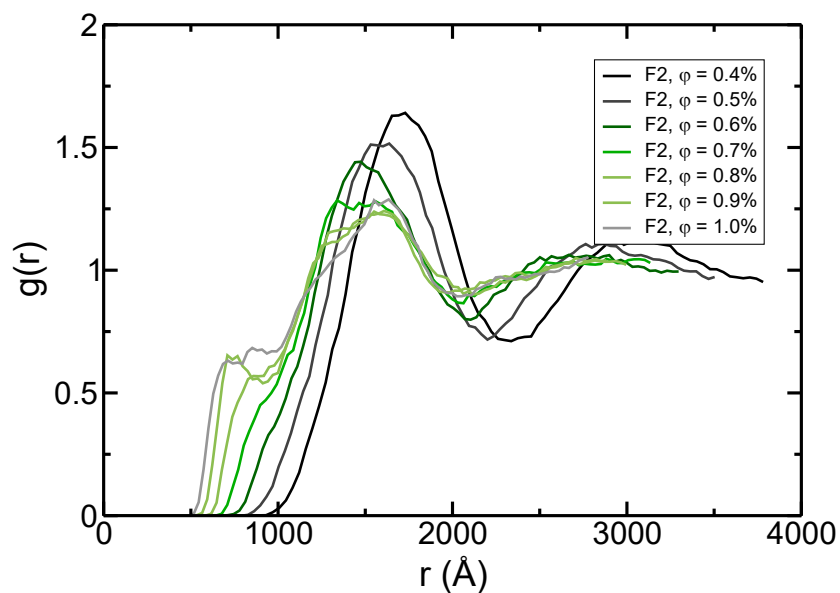


FIGURE 3.51 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets pour différentes densités. Suspension de 120 feuillets (modèle F2, voir Table 3.1). La taille de la boîte de simulation varie avec la densité φ .

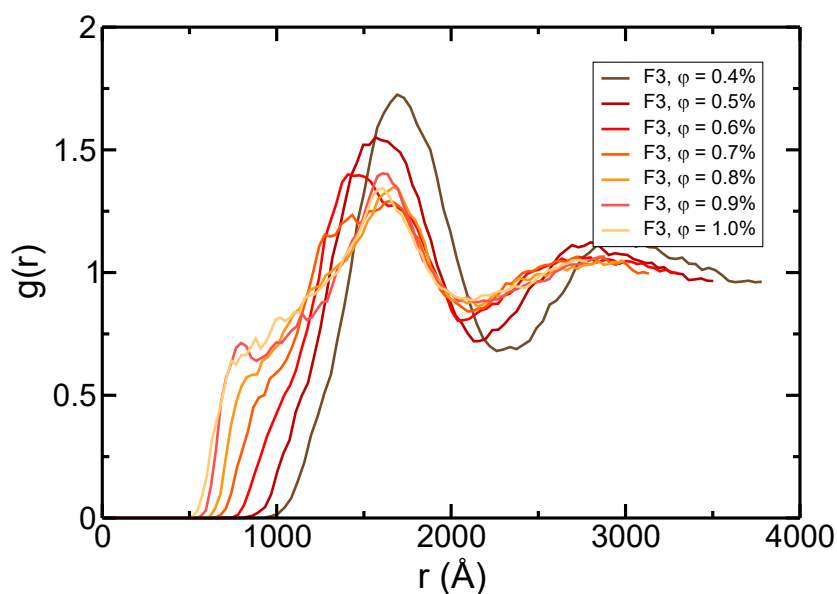


FIGURE 3.52 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets pour différentes densités. Suspension de 120 feuillets (modèle F3, voir Table 3.1). La taille de la boîte de simulation varie avec la densité φ .

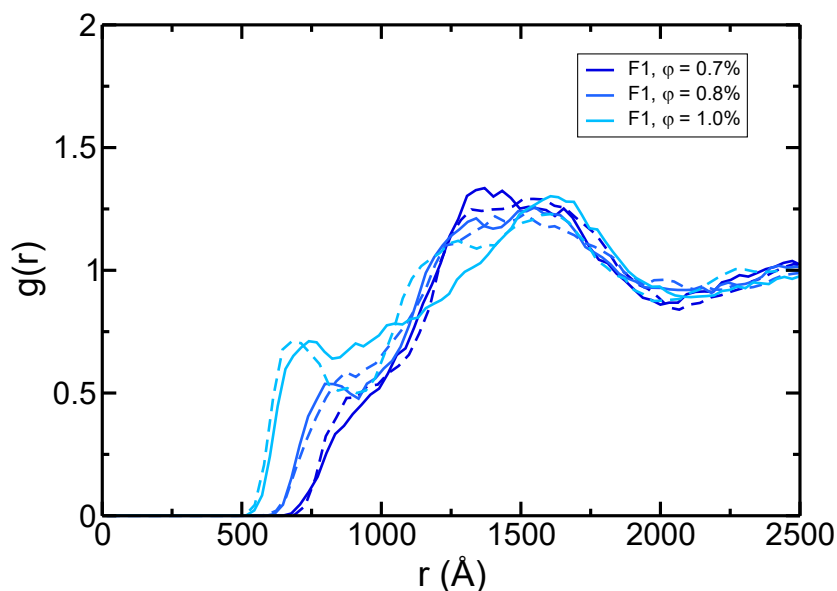


FIGURE 3.53 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets (modèle F1). Traits pleins : résultats obtenus à partir d'une configuration initiale concentrée et nématique (cf. partie 3.3); tirets : résultats obtenus à partir d'une configuration initiale diluée et isotrope (cf. partie 3.2.3).

libre, qui serait proche de l'état global nématique initial. En partant d'un état isotrope, d'un point de vue cinétique, l'échelle de temps pour former les clusters et atteindre une bonne distribution des distances entre centres de masse des feuillets serait atteignable lors des simulations, mais l'échelle de temps pour que ces clusters s'alignent serait d'un ordre de grandeur supérieur. Cette hypothèse expliquerait le bon accord entre les fonctions de distribution radiales et les distributions de taille de cluster, mais une divergence de l'ordre angulaire global.

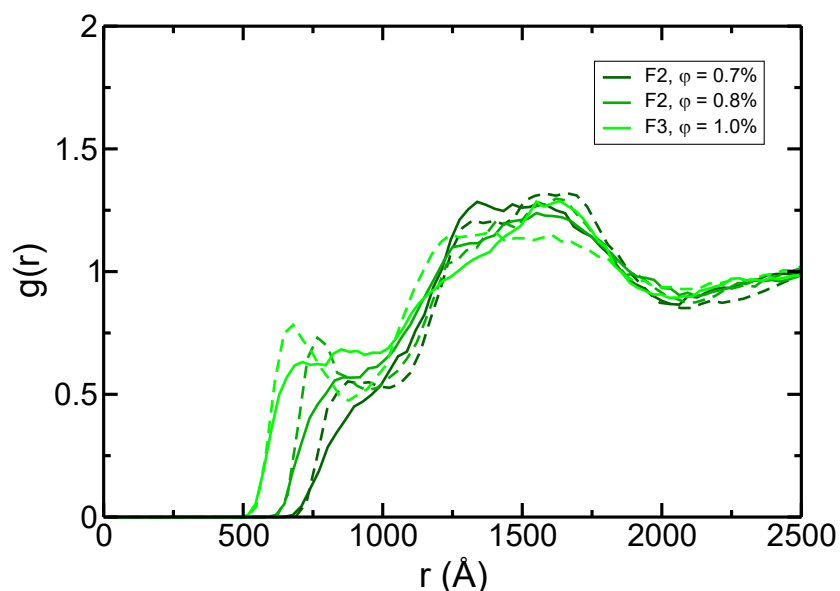


FIGURE 3.54 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets (modèle F2). Traits pleins : résultats obtenus à partir d'une configuration initiale concentrée et nématique (cf. partie 3.3); tirets : résultats obtenus à partir d'une configuration initiale diluée et isotrope (cf. partie 3.2.3).

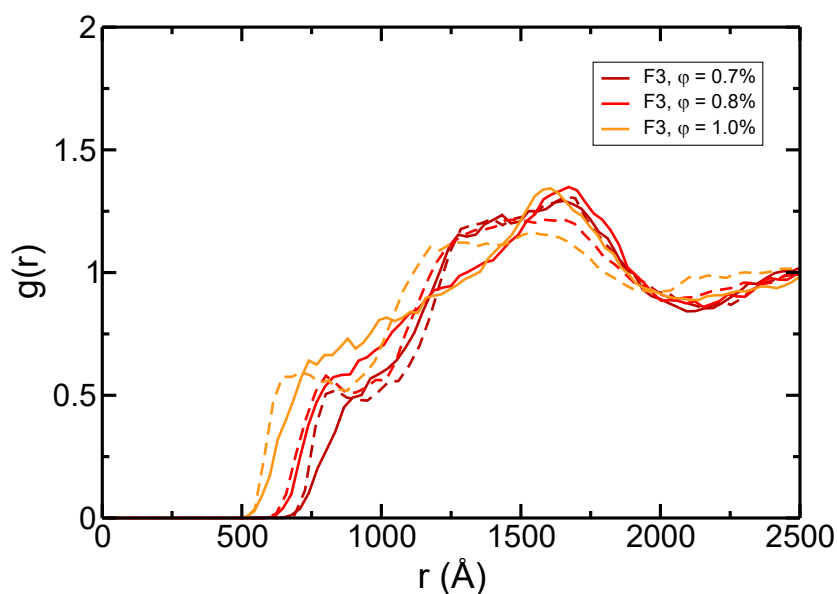


FIGURE 3.55 – Fonctions de distribution radiales des centres de masse des feuillets (modèle F3). Traits pleins : résultats obtenus à partir d’une configuration initiale concentrée et nématique (cf. partie 3.3); tirets : résultats obtenus à partir d’une configuration initiale diluée et isotrope (cf. partie 3.2.3).

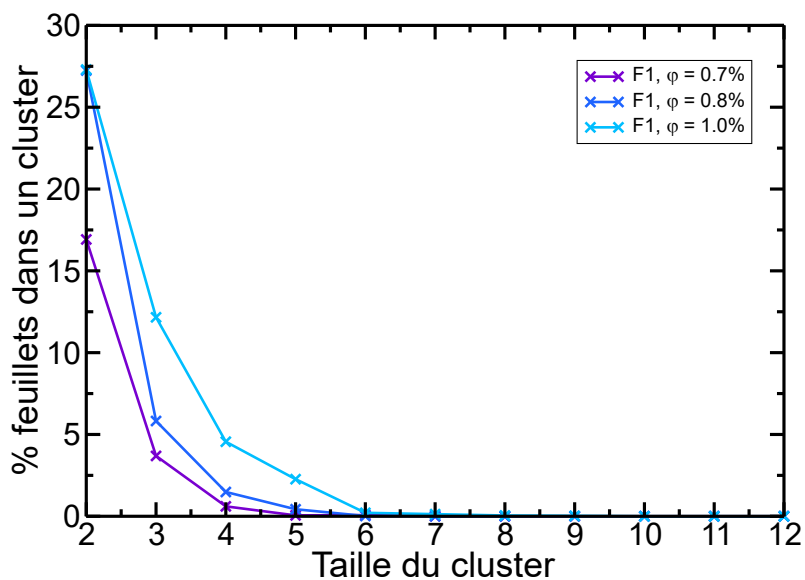


FIGURE 3.56 – Pourcentage de feuillets de la suspension formant un cluster de taille donnée pour différentes fractions volumiques, avec une configuration initiale nématique (modèle F1).

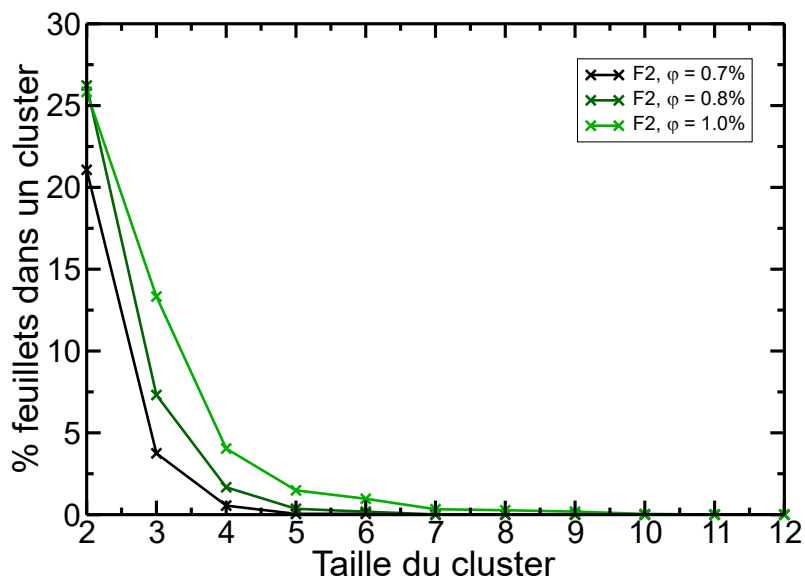


FIGURE 3.57 – Pourcentage de feuillets de la suspension formant un cluster de taille donnée pour différentes fractions volumiques, avec une configuration initiale nématique (modèle F2).

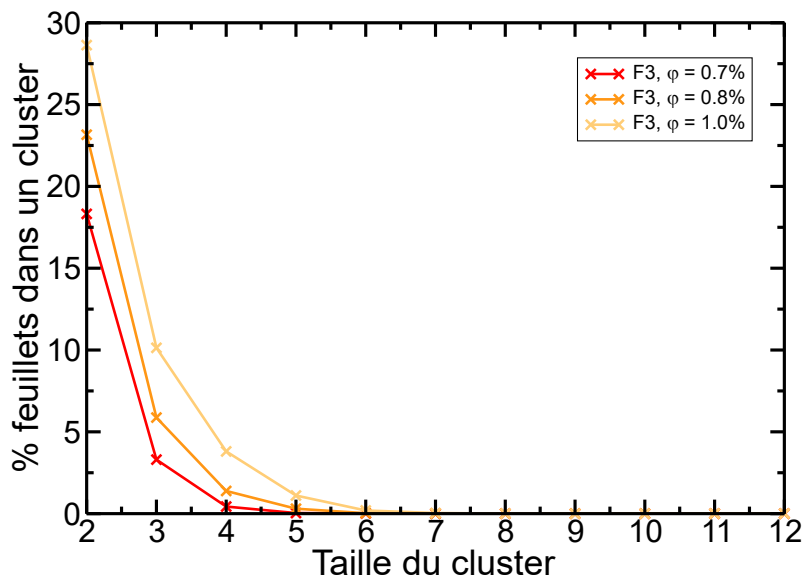


FIGURE 3.58 – Pourcentage de feuillets de la suspension formant un cluster de taille donnée pour différentes fractions volumiques, avec une configuration initiale nématique (modèle F3).

3.4 Conclusion partielle

Les résultats présentés dans cette partie sont à la fois prometteurs et un peu « décevants ». Même s'il semble difficile d'être certain que les simulations aboutissent à des états représentatifs de l'équilibre, on observe, en particulier pour les simulations obtenues à partir de configurations initiales nématiques, une influence de la flexibilité des feuillets. La fraction volumique à partir de laquelle des clusters se forment dans les suspensions (et le paramètre d'ordre global augmente significativement) dépend de la flexibilité des feuillets. Il est possible que l'utilisation de boîtes de simulation cubiques et de simulations dans l'ensemble (N, V, T) soient des contraintes qui entravent l'évolution du système vers une organisation à plus longue portée. Il a été montré par exemple que pour des simulations numériques de séparation de phase liquide-liquide, la forme de la boîte de simulation a une influence sur la forme de l'interface[109]. Un autre aspect concerne le lien avec les systèmes réels. Dans les observations de transition isotrope-nématique pour les suspensions de smectite, le domaine de fractions volumiques pour lequel on observe la transition de phase, avec au fur et à mesure de l'augmentation de la densité une augmentation de la quantité de matière de la phase nématique, est en fait assez restreint. Par exemple, dans l'article de Paineau et al.[10], la transition de phase pour la beidellite se fait entre $\varphi = 0.50\%$ et $\varphi = 0.60\%$. Cette faible largeur de la fenêtre de la densité à laquelle les deux phases coexiste s'explique dans l'expérience par la proximité de la densité des deux phases lors de la transition isotrope-nématique. Dans nos modèles de suspension, l'évolution vers une phase organisée semble avoir lieu dès $\varphi = 0.40\%$ et se poursuivre encore à plus de 1%. Cette différence entre les résultats expérimentaux et théoriques suggère à nouveau une difficulté dans la formation de la phase nématique dans nos simulations les plus denses, ce qui se traduit par une phase isotrope résiduelle. Cette difficulté à former la phase nématique renforce l'hypothèse que l'échelle de temps d'équilibration de la phase nématique est plus grande que la durée des simulations, mais elle peut aussi être liée à la taille limitée du système. Comme la taille des systèmes étudiés par simulation reste faible, il est difficile d'observer l'augmentation de taille de l'une des phases aux dépens de l'autre.

Chapitre 4

Conclusion et perspectives

L'objectif de ce travail de thèse était d'étudier l'influence potentielle de la flexibilité des feuillets de smectite sur le comportement colloïdal et la structure des suspensions, en utilisant une approche par simulation numérique.

Une grande partie de mon travail a été consacrée à la construction d'un modèle de feuillet flexible à gros grains, ainsi qu'à la modélisation des interactions inter-feuillets représentatives de suspensions de smectites. Le modèle que j'ai développé reste très simple, et a donc pour avantage d'être transférable et adaptable pour l'étude de systèmes en dehors des suspensions d'argile. Ce modèle à gros grains est adapté aux simulations numériques par dynamique moléculaire de suspensions d'argile contenant plusieurs centaines de feuillets grâce à sa simplicité, qui écourte les temps de calcul. De plus, caractéristique principale de ce modèle de feuillet, il est possible de contrôler et d'ajuster précisément la flexibilité des feuillets, ainsi que de la mesurer. Cet atout permet d'étudier l'influence de la flexibilité, comme je l'ai fait dans ma thèse, sur n'importe quelle propriété de suspensions d'argile. Il est important de noter qu'une importante partie de mon travail a aussi consisté au développement d'une grande quantité de programmes (en langage Python ainsi qu'en langage Fortran) permettant non seulement la création de configurations initiales de suspensions, mais aussi l'analyse de leurs propriétés. On peut citer parmi ceux-ci le programme de création de suspensions isotropes diluées dans laquelle les feuillets sont aléatoirement disposés, le programme d'analyse déterminant le plan moyen de chaque feuillet d'une suspension, ou bien le programme d'analyse capable de recenser, à l'aide de deux critères, les agrégats de feuillets proches et présentant une orientation similaire.

Grâce au modèle et aux codes que j'ai développés, j'ai réussi à apporter des éléments de réponse à la question : « La flexibilité des feuillets influe-t-elle la transition isotrope-nématique dans les argiles ? ». En effet, comme présenté dans les parties [3.2.3](#) et [3.3](#), on observe des différences dans la structure des suspensions avec l'évolution de la fraction volumique qui font penser à une transition de phase entre un état isotrope et un état nématique. De plus, ces différences ne sont pas les mêmes selon la flexibilité des feuillets.

Cela impliquerait donc un effet de la flexibilité sur la transition isotrope-nématique, qui irait dans le sens d'une transition à des fractions volumiques plus grandes quand les feuillets sont plus flexibles, comme déjà observé sur des bâtons[110]. Néanmoins, ces résultats sont à prendre avec recul. En effet, j'observe également certains signes qui évoquent des problèmes pour aboutir à un équilibre thermodynamique dans mes simulations. Ceci ne discrédite pas les résultats, mais force à leur porter un regard critique lorsqu'on les interprète. De plus, même dans le système expérimental d'argile dont on s'inspire tout au long de ce travail, on peut observer des difficultés à atteindre l'équilibre thermodynamique dans une suspension d'argile, quand on forme par exemple un « gel ».

Pour approfondir ces résultats, plusieurs pistes d'améliorations sont possibles à court terme : Dans un premier temps, je peux simplement faire des simulations de plus grandes suspensions, c'est-à-dire avec plus de feuillets et des boîtes plus grandes. Pendant la fin de ma thèse, j'ai commencé à étudier des simulations faites dans l'ensemble (N, P, T) anisotrope. Ceci permet aux feuillets une plus grande liberté de mouvement, car la boîte de simulation n'est plus restreinte à un cube de dimensions et forme fixées. Cette méthode de simulation est plus proche de la réalité expérimentale, dans laquelle les feuillets sont libres de s'organiser selon n'importe quelle direction (contrairement aux simulations (N, V, T)). Deux autres aspects que j'ai déjà commencé à aborder durant ma thèse, mais pas approfondi, sont à la fois la taille des feuillets et leur forme. En effet, certaines argiles se démarquent par leur rapport d'aspect (très élevé dans le cas de la nontronite par exemple). En ce qui concerne la taille des feuillets, on peut supposer que des feuillets plus grands auront plus de facilité à se déformer, donnant donc un plus grand impact relatif au paramètre de flexibilité.

D'autre part, pour contourner plus efficacement ce problème d'équilibre thermodynamique inaccessible, une autre méthode pourrait être envisagée : celle de la simulation avec intégration thermodynamique, mise au point par Frenkel et Bolhuis[19] puis utilisée par Bedrov[111]. Dans ce protocole, résumé dans la figure 4.1 reprise de l'article de Bedrov, il propose de partir d'un état désordonné à une densité $\rho_{\text{ref-d}}$, et d'appliquer un hamiltonien supplémentaire (dont l'intensité est modulée par un paramètre λ) au cours d'une simulation, afin de forcer les feuillets à s'orienter parallèlement les uns aux autres et arriver à un état ordonné à basse densité (chemin IIc dans la figure 4.1). La simulation suivante consiste à densifier la suspension en diminuant progressivement la taille de la boîte, tout en gardant le biais λ (ou en augmentant la pression), pour arriver à un état ordonné à haute densité (chemin IIb dans la figure 4.1). La dernière étape consiste à enlever progressivement le biais, mais à une densité suffisamment élevée pour que le système ne revienne pas dans une configuration isotrope (chemin IIa dans la figure 4.1). Ce cycle permet de calculer la différence d'énergie libre entre une configuration issue de la phase isotrope et une configuration issue de la phase nématique. Il est ensuite possible de tracer

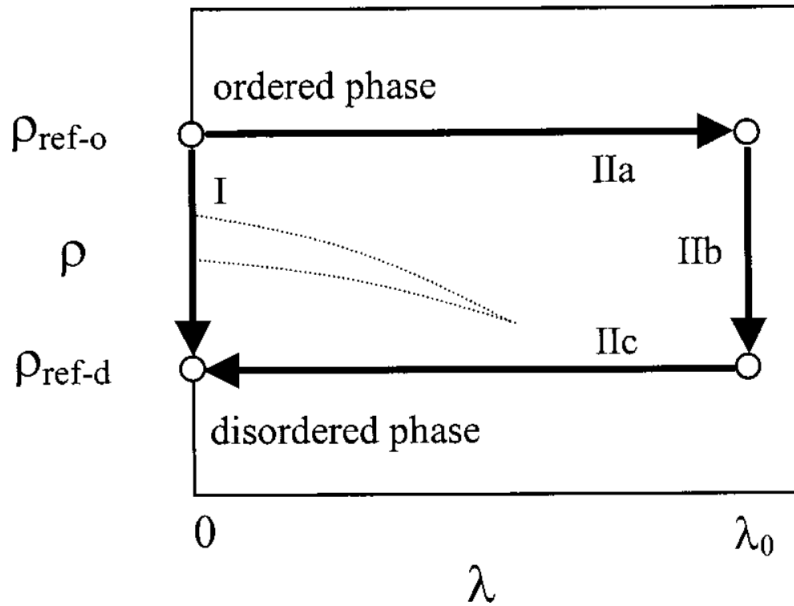


FIGURE 4.1 – Chemin d’intégration proposé par Bedrov[111] pour passer d’une phase désordonnée à une phase ordonnée (ou vice versa). La variable λ est l’intensité du biais ajouté pour orienter toutes les particules. Cette figure est reproduite de l’article[111].

l’évolution de l’énergie libre du système isotrope ainsi que celle du système nématique en fonction de la densité, et de voir pour quelle pression ces deux énergies sont égales, c’est à dire qu’on est à la transition isotrope-nématique. Cette solution, bien qu’apparemment plus élégante pour résoudre ce problème, reste assez coûteuse en temps de calcul (il faut réaliser tout un cycle pour calculer l’énergie). De plus, il n’est pas certain que les résultats finaux soient suffisamment précis pour obtenir une estimation fiable de la pression, du fait de l’incertitude demeurant sur l’état d’équilibre des simulations.

À plus long terme, une autre méthode pouvant être envisagée est celle utilisant des simulations hybrides entre dynamique moléculaire et méthode Monte-Carlo, par exemple dans l’ensemble de Gibbs[112]. En effet, la méthode Monte-Carlo permettrait *a priori* d’arriver plus facilement à un état d’équilibre pour une suspension de feuillets, et la partie dynamique moléculaire permettrait aux feuillets de garder leurs caractéristiques mécaniques comme leur flexibilité. Cette méthode n’en est pour l’instant qu’au stade de piste à explorer.

Bibliographie

- [1] K. NORRISH. « *The swelling of montmorillonite* ». **Discussions of the Faraday Society** 18 (1954), p. 120. DOI : [10.1039/DF9541800120](https://doi.org/10.1039/DF9541800120).
- [2] E. FERRAGE. « *Investigation of the Interlayer Organization of Water And Ions in Smectite from the Combined Use of Diffraction Experiments and Molecular Simulations. A Review of Methodology, Applications, and Perspectives.* » **Clays and Clay Minerals** 64 (2016), p. 64. DOI : [10.1346/CCMN.2016.0640401](https://doi.org/10.1346/CCMN.2016.0640401).
- [3] L. ONSAGER. « *The effects of shape on the interaction of colloidal particles* ». **Annals of the New York Academy of Sciences** 51 (1949), p. 627-659. DOI : [10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x](https://doi.org/10.1111/j.1749-6632.1949.tb27296.x).
- [4] F. M. VAN DER KOOIJ et H. N. LEKKERKERKER. « *Formation of nematic liquid crystals in suspensions of hard colloidal platelets* ». **J. Phys. Chem. B** 102 (1998), p. 7829-7832. DOI : [10.1021/jp981534d](https://doi.org/10.1021/jp981534d).
- [5] I. LANGMUIR. « *The Role of Attractive and Repulsive Forces in the Formation of Tactoids, Thixotropic Gels, Protein Crystals and Coacervates* ». **The Journal of Chemical Physics** 6 (1938), p. 873-896. DOI : [10.1063/1.1750183](https://doi.org/10.1063/1.1750183).
- [6] LEVITZ, P., LECOLIER, E., MOURCHID, A., DELVILLE, A. et LYONNARD, S. « *Liquid-solid transition of Laponite suspensions at very low ionic strength : Long-range electrostatic stabilisation of anisotropic colloids* ». **Europhys. Lett.** 49 (2000), p. 672-677. DOI : [10.1209/epl/i2000-00203-9](https://doi.org/10.1209/epl/i2000-00203-9).
- [7] MICHOT , L.J., BIHANNIC , I. et PORSCH , K. « *Phase diagrams of Wyoming Na-montmorillonite clay. Influence of particle anisotropy.* » **Langmuir** (2004), p. 10829-10837. DOI : [10.1021/la0489108](https://doi.org/10.1021/la0489108).
- [8] MICHOT , L.J., BIHANNIC , I. et MADDI , S. « *Liquid-crystalline aqueous clay suspensions.* » **Proc Natl Acad Sci U S A** (2006), p. 16101-16104. DOI : [10.1073/pnas.0605201103](https://doi.org/10.1073/pnas.0605201103).

- [9] L. J. MICHOT, I. BIHANNIC, S. MADDI, C. BARAVIAN, P. LEVITZ et P. DAVIDSON. « *Sol/Gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. Influence of particle anisotropy. 1. Features of the I/N transition* ». **Langmuir** 24 (2008), p. 3127-3139. DOI : [10.1021/la703506z](https://doi.org/10.1021/la703506z).
- [10] E. PAINEAU, K. ANTONOVA, C. BARAVIAN, I. BIHANNIC, P. DAVIDSON, I. DOZOV, M. IMPÉROTOR-CLERC, P. LEVITZ, A. MADSEN, F. MENEAU et L. J. MICHOT. « *Liquid-crystalline nematic phase in aqueous suspensions of a disk-shaped natural beidellite clay* ». **J. Phys. Chem. B** 113 (2009), p. 15858-15869. DOI : [10.1021/jp908326y](https://doi.org/10.1021/jp908326y).
- [11] E. PAINEAU, A. M. PHILIPPE, K. ANTONOVA, I. BIHANNIC, P. DAVIDSON, I. DOZOV, J. GABRIEL, M. IMPÉROTOR-CLERC, P. LEVITZ, F. MENEAU et L. J. MICHOT. « *Liquid-crystalline properties of aqueous suspensions of natural clay nanosheets* ». **Liq. Cryst. Rev.** 1 (2013), p. 110-126. DOI : [10.1080/21680396.2013.842130](https://doi.org/10.1080/21680396.2013.842130).
- [12] M. BATES et D. FRENKEL. « *Nematic-isotropic transition in polydisperse systems of infinitely thin hard platelets* ». **The Journal of Chemical Physics** 110 (1999). DOI : [10.1063/1.478558](https://doi.org/10.1063/1.478558).
- [13] E. PAINEAU, I. BIHANNIC, C. BARAVIAN, A. M. PHILIPPE, P. DAVIDSON, P. LEVITZ, S. S. FUNARI, C. ROCHAS et L. J. MICHOT. « *Aqueous suspensions of natural swelling clay minerals. 1. structure and electrostatic interactions* ». **Langmuir** 27 (2011), p. 5562-5573. DOI : [10.1021/la2001255](https://doi.org/10.1021/la2001255).
- [14] E. PAINEAU, L. J. MICHOT, I. BIHANNIC et C. BARAVIAN. « *Aqueous Suspensions of Natural Swelling Clay Minerals. 2. Rheological Characterization* ». **Langmuir** 27 (2011), p. 7806-7819. DOI : [10.1021/la2001267](https://doi.org/10.1021/la2001267).
- [15] A. M. PHILIPPE, C. BARAVIAN, V. BEZUGLYY, J. R. ANGILELLA, F. MENEAU, I. BIHANNIC et L. J. MICHOT. « *Rheological study of two-dimensional very anisometric colloidal particle suspensions : From shear-induced orientation to viscous dissipation* ». **Langmuir** 29 (2013), p. 5315-5324. DOI : [10.1021/la400111w](https://doi.org/10.1021/la400111w).
- [16] D. TESSIER. *Electron Microscopy Studies of Clay Microstructure*. Sous la dir. de P. BAVEYE et M. M. BRYTE. T. C 438. NATO Advanced Science Institutes Series. New York : Plenum Press, 1994, p. 179-188.
- [17] MICHOT , L.J., BIHANNIC , I., MADDI , S., PAINEAU , E. et DUVAL , J.F.L. « *Isotropic/nematic and sol/gel transitions in aqueous suspensions of size selected nontronite N_{Au1}* ». **Clay Minerals** (2013), p. 663-685. DOI : [10.1180/claymin.2013.048.5.01](https://doi.org/10.1180/claymin.2013.048.5.01).

- [18] M. L. WHITTAKER, M. SHOAI, L. N. LAMMERS, Y. ZHANG, C. TOURNASSAT et B. GILBERT. « *Smectite phase separation is driven by hydration-mediated interfacial charge* ». **J. Colloid Interface Sci.** 647 (2023), p. 406-420. DOI : [10.1016/j.jcis.2023.05.085](https://doi.org/10.1016/j.jcis.2023.05.085).
- [19] P. BOLHUIS et D. FRENKEL. « *Tracing the phase boundaries of hard spherocylinders* ». **The Journal of Chemical Physics** 106 (1997), p. 666-687.
- [20] M. DELHORME, C. LABBEZ et B. JÖNSSON. « *Liquid Crystal Phases in Suspensions of Charged Plate-Like Particles* ». **The Journal of Physical Chemistry Letters** 3 (2012), p. 1315-1320. DOI : [10.1021/jz300380n](https://doi.org/10.1021/jz300380n).
- [21] S. JABBARI-FAROUJI, J. J. WEIS, P. DAVIDSON, P. LEVITZ et E. TRIZAC. « *On phase behavior and dynamical signatures of charged colloidal platelets* ». **Sci. Rep.** 3 (2013), p. 1-6. DOI : [10.1038/srep03559](https://doi.org/10.1038/srep03559). arXiv : [1212.5043](https://arxiv.org/abs/1212.5043).
- [22] S. JABBARI-FAROUJI, J. J. WEIS, P. DAVIDSON, P. LEVITZ et E. TRIZAC. « *Interplay of anisotropy in shape and interactions in charged platelet suspensions* ». **J. Chem. Phys.** 141 (2014). DOI : [10.1063/1.4903045](https://doi.org/10.1063/1.4903045). arXiv : [1407.4166](https://arxiv.org/abs/1407.4166).
- [23] D. EBRAHIMI, R. J.-M. PELLENQ et A. J. WHITTLE. « *Nanoscale Elastic Properties of Montmorillonite upon Water Adsorption* ». **Langmuir** 28 (2012), p. 16855-16863. DOI : [10.1021/la302997g](https://doi.org/10.1021/la302997g).
- [24] D. EBRAHIMI, A. J. WHITTLE et R. J.-M. PELLENQ. « *Mesoscale properties of clay aggregates from potential of mean force representation of interactions between nanoplatelets* ». **The Journal of Chemical Physics** 140 (2014), p. 154309. DOI : [10.1063/1.4870932](https://doi.org/10.1063/1.4870932).
- [25] D. EBRAHIMI, R. J. PELLENQ et A. WHITTLE. « *Mesoscale simulation of clay aggregate formation and mechanical properties* ». **Granular Matter** 18 (2016). DOI : doi.org/10.1007/s10035-016-0655-8.
- [26] V. MARRY et P. TURQ. « *Microscopic Simulations of Interlayer Structure and Dynamics in Bihydrated Heteroionic Montmorillonites* ». **The Journal of Physical Chemistry B** 107 (2003), p. 1832-1839. DOI : [10.1021/jp022084z](https://doi.org/10.1021/jp022084z).
- [27] N. MALIKOVA, V. MARRY, J.-F. DUFRECHE et P. TURQ. « *Na/Cs montmorillonite : temperature activation of diffusion by simulation* ». **Current Opinion in Colloid & Interface Science** 9 (2004), p. 124-127. DOI : [10.1016/j.cocis.2004.05.016](https://doi.org/10.1016/j.cocis.2004.05.016).
- [28] B. ROTENBERG, V. MARRY, R. VUILLEUMIER, N. MALIKOVA, C. SIMON et P. TURQ. « *Water and ions in clays : Unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics* ». **Geochimica et Cosmochimica Acta** 71 (2007), p. 5089-5101. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2007.08.018>.

- [29] V. MARRY, B. ROTENBERG et P. TURQ. « *Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation* ». **Physical Chemistry Chemical Physics** 10 (2008), p. 4802-4813. DOI : [10.1039/B807288D](https://doi.org/10.1039/B807288D).
- [30] S. TESSON, M. SALANNE, B. ROTENBERG, S. TAZI et V. MARRY. « *Classical Polarizable Force Field for Clays : Pyrophyllite and Talc* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 120 (2016), p. 3749-3758. DOI : [10.1021/acs.jpcc.5b10181](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b10181).
- [31] S. TESSON, W. LOUISFREMA, M. SALANNE, A. BOUTIN, B. ROTENBERG et V. MARRY. « *Classical Polarizable Force Field To Study Dry Charged Clays and Zeolites* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 121 (2017), p. 9833-9846. DOI : [10.1021/acs.jpcc.7b00270](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.7b00270).
- [32] S. TESSON, W. LOUISFREMA, M. SALANNE, A. BOUTIN, E. FERRAGE, B. ROTENBERG et V. MARRY. « *Classical Polarizable Force Field To Study Hydrated Charged Clays and Zeolites* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 122 (2018), p. 24690-24704. DOI : [10.1021/acs.jpcc.8b06230](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b06230).
- [33] P. SIMONNIN, V. MARRY, B. NOETINGER, C. NIETO-DRAGHI et B. ROTENBERG. « *Mineral- and Ion-Specific Effects at Clay–Water Interfaces : Structure, Diffusion, and Hydrodynamics* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 122 (2018), p. 18484-18492. DOI : [10.1021/acs.jpcc.8b04259](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.8b04259).
- [34] S. LE CROM, C. TOURNASSAT, J.-C. ROBINET et V. MARRY. « *Influence of Polarizability on the Prediction of the Electrical Double Layer Structure in a Clay Mesopore : A Molecular Dynamics Study* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 124 (2020), p. 6221-6232. DOI : [10.1021/acs.jpcc.0c00190](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.0c00190).
- [35] S. LE CROM, C. TOURNASSAT, J.-C. ROBINET et V. MARRY. « *Influence of Water Saturation Level on Electrical Double Layer Properties in a Clay Mineral Mesopore : A Molecular Dynamics Study* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 126 (2022), p. 647-654. DOI : [10.1021/acs.jpcc.1c08637](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c08637).
- [36] L. GUÉRIN, T. BERNHARD, L. MICHOT, E. FERRAGE, F. CLARET et V. MARRY. « *Influence of force field on clay–water contact angle determination using molecular dynamics* ». **Clays and Clay Minerals** (2025), p. 1-44. DOI : [10.1017/cmn.2025.8](https://doi.org/10.1017/cmn.2025.8).
- [37] M. JARDAT, J.-F. DUFRÊCHE, V. MARRY, B. ROTENBERG et P. TURQ. « *Salt exclusion in charged porous media : a coarse-graining strategy in the case of montmorillonite clays* ». **Phys. Chem. Chem. Phys.** 11 (12 2009), p. 2023-2033. DOI : [10.1039/B818055E](https://doi.org/10.1039/B818055E).

- [38] P. BACLE, M. JARDAT, V. MARRY, G. MÉRIGUET, G. BATÔT et V. DAHIREL. « *Coarse-Grained Models of Aqueous Solutions of Polyelectrolytes : Significance of Explicit Charges* ». **The Journal of Physical Chemistry B** 124 (2020), p. 288-301. DOI : [10.1021/acs.jpcc.9b09725](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b09725).
- [39] J.-F. DUFRÊCHE, V. MARRY, O. BERNARD et P. TURQ. « *Models for electrokinetic phenomena in montmorillonite* ». **Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects** 195 (2001), p. 171-180. DOI : [doi.org/10.1016/S0927-7757\(01\)00840-8](https://doi.org/10.1016/S0927-7757(01)00840-8).
- [40] V. MARRY, J.-F. DUFRÊCHE, M. JARDAT et P. TURQ. « *Equilibrium and electrokinetic phenomena in charged porous media from microscopic and mesoscopic models : electro-osmosis in montmorillonite* ». **Molecular Physics** 101 (2003), p. 3111-3119. DOI : doi.org/10.1080/00268970310001626432.
- [41] S. DURAND-VIDAL, P. TURQ, L. MARANG, C. PAGNOUX et J. ROSENHOLM. « *Determination of the effective charge of different nanocolloids at high ionic strength using conductivity and acoustophoresis* ». **Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects** 267 (2005), p. 117-121. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2005.06.049>.
- [42] L. J. MICHOT, C. BARAVIAN, I. BIHANNIC, S. MADDI, C. MOYNE, J. F. DUVAL, P. LEVITZ et P. DAVIDSON. « *Sol-gel and isotropic/nematic transitions in aqueous suspensions of natural nontronite clay. influence of particle anisotropy. 2. gel structure and mechanical properties* ». **Langmuir** 25 (2009), p. 127-139. DOI : [10.1021/la801894a](https://doi.org/10.1021/la801894a).
- [43] Y. SAKHAWOTH, L. J. MICHOT, P. LEVITZ et N. MALIKOVA. « *Flocculation of Clay Colloids Induced by Model Polyelectrolytes : Effects of Relative Charge Density and Size* ». **ChemPhysChem** 18 (2017), p. 2756-2765. DOI : <https://doi.org/10.1002/cphc.201700430>.
- [44] V. M. TU, E. B. RAMPE et T. F. BRISTOW. « *A Review of the Phyllosilicates in Gale Crater as Detected by the CheMin Instrument on the Mars Science Laboratory, Curiosity Rover* ». **Minerals** (2021). DOI : [10.3390/min11080847](https://doi.org/10.3390/min11080847).
- [45] M. H. FU, Z. Z. ZHANG et P. F. LOW. « *Changes in the Properties of a Montmorillonite-Water System during the Adsorption and Desorption of Water : Hysteresis* ». **Clays and Clay Minerals** 38 (1990), p. 485. DOI : [10.1346/CCMN.1990.0380504](https://doi.org/10.1346/CCMN.1990.0380504).
- [46] J. M. CASES, I. BÉREND, G. BESSON, M. FRANCOIS, J. P. URIOT, F. THOMAS et J. E. POIRIER. « *Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite. 1. The Sodium-Exchanged Form* ». **Langmuir** 8 (1992), p. 2730-2739. DOI : [10.1021/la00047a025](https://doi.org/10.1021/la00047a025).

- [47] I. BÉREND, J.-M. CASES, M. FRANÇOIS, J.-P. URIOT, L. MICHOT, A. MASON et F. THOMAS. « *Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonites : 2. The Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺ and Cs⁺-Exchanged Forms* ». **Clays and Clay Minerals** 43 (1995), p. 324. DOI : [10.1346/CCMN.1995.0430307](https://doi.org/10.1346/CCMN.1995.0430307).
- [48] J. M. CASES, I. BÉREND, M. FRANÇOIS, J. P. URIOT, L. J. MICHOT et F. THOMAS. « *Mechanism of Adsorption and Desorption of Water Vapor by Homoionic Montmorillonite : 3. The Mg²⁺, Ca²⁺, Sr²⁺ and Ba²⁺ Exchanged Forms* ». **Clays and Clay Minerals** 45 (1997), p. 8-22. DOI : [10.1346/CCMN.1997.0450102](https://doi.org/10.1346/CCMN.1997.0450102).
- [49] E. FERRAGE, B. LANSON, N. MALIKOVA, A. PLANÇON, B. SAKHAROV et V. DRITS. « *New Insights on the Distribution of Interlayer Water in Bi-Hydrated Smectite from X-ray Diffraction Profile Modeling of 00 l Reflections* ». **Chemistry of Materials - CHEM MATER** 17 (2005), p. 3499-3512. DOI : [10.1021/cm047995v](https://doi.org/10.1021/cm047995v).
- [50] E. FERRAGE, B. LANSON, B. SAKHAROV, N. GEOFFROY, E. JACQUOT et V. DRITS. « *Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of X-ray diffraction profiles : Influence of layer charge and charge location* ». **The American Mineralogist** 92 (2007), p. 1731-1743. DOI : [10.2138/am.2007.2273](https://doi.org/10.2138/am.2007.2273).
- [51] E. FERRAGE, B. LANSON, L. J. MICHOT et J.-L. ROBERT. « *Hydration Properties and Interlayer Organization of Water and Ions in Synthetic Na-Smectite with Tetrahedral Layer Charge. Part 1. Results from X-ray Diffraction Profile Modeling* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 114 (2010), p. 4515-4526. DOI : [10.1021/jp909860p](https://doi.org/10.1021/jp909860p).
- [52] X.-D. LIU et X.-C. LU. « *A Thermodynamic Understanding of Clay-Swelling Inhibition by Potassium Ions* ». **Angewandte Chemie International Edition** 45 (2006), p. 6300-6303. DOI : <https://doi.org/10.1002/anie.200601740>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/anie.200601740>.
- [53] X. LIU, X. LU, R. WANG et H. ZHOU. « *Effects of layer-charge distribution on the thermodynamic and microscopic properties of Cs-smectite* ». **Geochimica et Cosmochimica Acta** 72 (2008), p. 1837-1847. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.gca.2008.01.028>.
- [54] D. E. SMITH, Y. WANG, A. CHATURVEDI et H. D. WHITLEY. « *Molecular Simulations of the Pressure, Temperature, and Chemical Potential Dependencies of Clay Swelling* ». **The Journal of Physical Chemistry B** 110 (2006), p. 20046-20054. DOI : [10.1021/jp062235o](https://doi.org/10.1021/jp062235o).

- [55] D. E. SMITH. « *Molecular Computer Simulations of the Swelling Properties and Interlayer Structure of Cesium Montmorillonite* ». **Langmuir** 14 (1998), p. 5959-5967. DOI : [10.1021/1a980015z](https://doi.org/10.1021/1a980015z).
- [56] T. J. TAMBACH, E. J. M. HENSEN et B. SMIT. « *Molecular Simulations of Swelling Clay Minerals* ». **The Journal of Physical Chemistry B** 108 (2004), p. 7586-7596. DOI : [10.1021/jp049799h](https://doi.org/10.1021/jp049799h).
- [57] E. S. BOEK, P. V. COVENEY et N. T. SKIPPER. « *Monte Carlo Molecular Modeling Studies of Hydrated Li-, Na-, and K-Smectites : Understanding the Role of Potassium as a Clay Swelling Inhibitor* ». **Journal of the American Chemical Society** 117 (1995), p. 12608-12617. DOI : [10.1021/ja00155a025](https://doi.org/10.1021/ja00155a025).
- [58] S. L. TEICH-MCGOLDRICK, J. A. GREATHOUSE, C. F. JOVÉ-COLÓN et R. T. CYGAN. « *Swelling Properties of Montmorillonite and Beidellite Clay Minerals from Molecular Simulation : Comparison of Temperature, Interlayer Cation, and Charge Location Effects* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 119 (2015), p. 20880-20891. DOI : [10.1021/acs.jpcc.5b03253](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.5b03253).
- [59] C. HOTTON, T. BIZIEN, C. HAMON, E. FERRAGE et E. PAINEAU. « *Bridging the Gap between Osmotic and Crystalline Swelling in 2D Layered Materials Using Levitated Droplets* ». **Small** 21 (2025), p. 2505038. DOI : <https://doi.org/10.1002/sml1.202505038>. eprint : <https://onlinelibrary.wiley.com/doi/pdf/10.1002/sml1.202505038>.
- [60] PAULINE SIMONNIN. « Transport de fluides dans des nanopores : des modèles moléculaires au modèles continus ». thesis. Sorbonne Université, 2017.
- [61] L. BROCHARD. « *Swelling of Montmorillonite from Molecular Simulations : Hydration Diagram and Confined Water Properties* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 125 (2021), p. 15527-15543. DOI : [10.1021/acs.jpcc.1c02659](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.1c02659).
- [62] K. FAISANDIER, C. H. PONS, D. TCHOUBAR et F. THOMAS. « *Structural Organization of Na- and K-Montmorillonite Suspensions in Response to Osmotic and Thermal Stresses* ». **Clays and Clay Minerals** 46 (1998), p. 636-648. DOI : [10.1346/CCMN.1998.0460604](https://doi.org/10.1346/CCMN.1998.0460604).
- [63] D. FRENKEL et B. SMIT. *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*. 2nd ed. Computational science series. San Diego : Academic Press, 2002.
- [64] A. DELVILLE. « *Modeling the clay-water interface* ». **Langmuir** 7 (1991), p. 547-555. DOI : [10.1021/1a00051a022](https://doi.org/10.1021/1a00051a022).

- [65] N. T. SKIPPER, K. REFSON et J. D. C. MCCONNELL. « *Computer simulation of interlayer water in 2 :1 clays* ». **The Journal of Chemical Physics** 94 (1991), p. 7434-7445. DOI : [10.1063/1.460175](https://doi.org/10.1063/1.460175).
- [66] C. SAINZ-DÍAZ, A. HERNANDEZ-LAGUNA et M. DOVE. « *Modeling of Dioctahedral 2 :1 Phyllosilicates by Means of Transferable Empirical Potentials* ». **Physics and Chemistry of Minerals** 28 (2001), p. 130-141. DOI : [10.1007/s002690000139](https://doi.org/10.1007/s002690000139).
- [67] H. HEINZ, H. KOERNER, K. L. ANDERSON, R. A. VAIA et B. L. FARMER. « *Force Field for Mica-Type Silicates and Dynamics of Octadecylammonium Chains Grafted to Montmorillonite* ». **Chemistry of Materials** 17 (2005), p. 5658-5669. DOI : [10.1021/cm0509328](https://doi.org/10.1021/cm0509328).
- [68] R. T. CYGAN, J.-J. LIANG et A. G. KALINICHEV. « *Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field* ». **The Journal of Physical Chemistry B** 108 (2004), p. 1255-1266. DOI : [10.1021/jp0363287](https://doi.org/10.1021/jp0363287).
- [69] M. POUVREAU, J. A. GREATHOUSE, R. T. CYGAN et A. G. KALINICHEV. « *Structure of Hydrated Kaolinite Edge Surfaces* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 123 (2019), p. 11628-11638. DOI : [10.1021/acs.jpcc.9b00514](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b00514).
- [70] L. GUÉRIN. « Mouillabilité des surfaces argileuses et implications sur le statut de l'eau dans les milieux poreux insaturés ». Thèse de doct. Sorbonne Université, 2023.
- [71] Y. ZHANG, X. LIU, A. C. T. van DUIN, X. LU et E. J. MEIJER. « *Development and validation of a general-purpose ReaxFF reactive force field for earth material modeling* ». **The Journal of Chemical Physics** 160 (2024), p. 094103. DOI : [10.1063/5.0194486](https://doi.org/10.1063/5.0194486).
- [72] T. R. UNDERWOOD et I. C. BOURG. « *Large-scale molecular dynamics simulation of the dehydration of a suspension of smectite clay nanoparticles* ». **J. Phys. Chem. C** 124 (2020), p. 3702-3714. DOI : [10.1021/acs.jpcc.9b11197](https://doi.org/10.1021/acs.jpcc.9b11197).
- [73] T. HO, J. GREATHOUSE, Y. WANG et L. CRISCENTI. « *Atomistic Structure of Mineral Nano-aggregates from Simulated Compaction and Dewatering* ». **Scientific Reports** 7 (2017). DOI : [10.1038/s41598-017-15639-4](https://doi.org/10.1038/s41598-017-15639-4).
- [74] A. P. THOMPSON, H. M. AKTULGA, R. BERGER, D. S. BOLINTINEANU, W. M. BROWN, P. S. CROZIER, P. J. IN 'T VELD, A. KOHLMAYER, S. G. MOORE, T. D. NGUYEN, R. SHAN, M. J. STEVENS, J. TRANCHIDA, C. TROTT et S. J. PLIMPTON. « *LAMMPS - a flexible simulation tool for particle-based materials modeling at the atomic, meso, and continuum scales* ». **Computer Physics Communications** 271 (2022), p. 108171. DOI : [10.1016/j.cpc.2021.108171](https://doi.org/10.1016/j.cpc.2021.108171).

- [75] S. NOSÉ. « *A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics methods* ». **The Journal of Chemical Physics** 81 (1984), p. 511-519. DOI : [10.1063/1.447334](https://doi.org/10.1063/1.447334).
- [76] P. KHAN et G. GOEL. « *Martini Coarse-Grained Model for Clay–Polymer Nanocomposites* ». **The Journal of Physical Chemistry B** 123 (2019), p. 9011-9023. DOI : [10.1021/acs.jpccb.9b06708](https://doi.org/10.1021/acs.jpccb.9b06708).
- [77] J. L. SUTER, D. GROEN et P. V. COVENEY. « *Chemically Specific Multiscale Modeling of Clay–Polymer Nanocomposites Reveals Intercalation Dynamics, Tactoid Self-Assembly and Emergent Materials Properties* ». **Advanced Materials** 27 (2015), p. 966-984. DOI : <https://doi.org/10.1002/adma.201403361>.
- [78] X. SHEN, X. ZHENG et I. C. BOURG. « *A coarse-grained model of clay colloidal aggregation and consolidation with explicit representation of the electrical double layer* ». **Journal of Colloid and Interface Science** 683 (2025), p. 1188-1196. DOI : doi.org/10.1016/j.jcis.2024.12.053.
- [79] J. H. LOS, M. I. KATSNELSON, O. V. YAZYEV, K. V. ZAKHARCHENKO et A. FASOLINO. « *Scaling properties of flexible membranes from atomistic simulations : Application to graphene* ». **Phys. Rev. B** 80 (12 2009), p. 121405. DOI : [10.1103/PhysRevB.80.121405](https://doi.org/10.1103/PhysRevB.80.121405).
- [80] C. D. WILLIAMS et M. LÍŠAL. « *Coarse grained models of graphene and graphene oxide for use in aqueous solution* ». **2D Materials** 7 (2020), p. 025025. DOI : [10.1088/2053-1583/ab6f0c](https://doi.org/10.1088/2053-1583/ab6f0c).
- [81] T. HONORIO et L. BROCHARD. « Flexibility of C-S-H sheets and stacks from molecular simulations ». *EAC-02 - 2nd International RILEM/COST Conference on Early Age Cracking and Serviceability in Cement-based Materials and Structures*. Brussels, Belgium, 2017.
- [82] S. TAZI, B. ROTENBERG, M. SALANNE, M. SPRIK et M. SULPIZI. « *Absolute acidity of clay edge sites from ab-initio simulations* ». **Geochimica et Cosmochimica Acta** 94 (2012), p. 1-11. DOI : doi.org/10.1016/j.gca.2012.07.010.
- [83] X. LIU, X. LU, M. SPRIK, J. CHENG, E. J. MEIJER et R. WANG. « *Acidity of edge surface sites of montmorillonite and kaolinite* ». **Geochimica et Cosmochimica Acta** 117 (2013), p. 180-190. DOI : doi.org/10.1016/j.gca.2013.04.008.
- [84] A. E. H. LOVE. « *XVI. The small free vibrations and deformation of a thin elastic shell* ». **Philosophical Transactions of the Royal Society of London. (A.)** 179 (1888), p. 491-546. DOI : [10.1098/rsta.1888.0016](https://doi.org/10.1098/rsta.1888.0016).

- [85] G. HANTAL, L. BROCHARD, H. LAUBIE, D. EBRAHIMI, R. J.-M. PELLENQ, F.-J. ULM et B. COASNE. « *Atomic-scale modelling of elastic and failure properties of clays* ». **Molecular Physics** 112 (2014), p. 1294-1305. DOI : [10.1080/00268976.2014.897393](https://doi.org/10.1080/00268976.2014.897393).
- [86] B. CARRIER, M. VANDAMME, R. J.-M. PELLENQ et H. VAN DAMME. « *Elastic Properties of Swelling Clay Particles at Finite Temperature upon Hydration* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 118 (2014), p. 8933-8943. DOI : [10.1021/jp412160e](https://doi.org/10.1021/jp412160e).
- [87] L. BLINOV. *Structure and Properties of Liquid Crystals*. Springer, 2011. DOI : [10.1007/978-90-481-8829-1](https://doi.org/10.1007/978-90-481-8829-1).
- [88] T. HONORIO, L. BROCHARD, M. VANDAMME et A. LEBÉE. « *Flexibility of nanolayers and stacks : Implications in the nanostructuration of clays* ». **Soft Matter** 14 (2018), p. 7354-7367. DOI : [10.1039/c8sm01359d](https://doi.org/10.1039/c8sm01359d).
- [89] H. SETO, N. YAMADA, M. HISHIDA et T. TAKEDA. « *Bending modulus of lipid bilayers in a liquid-crystalline phase including an anomalous swelling regime estimated by neutron spin echo experiments* ». **Eur Phys J E Soft Matter** (2008). DOI : doi.org/10.1140/epje/i2007-10315-0.
- [90] Y. H. YANG et W. Z. LI. « *Radial elasticity of single-walled carbon nanotube measured by atomic force microscopy* ». **Applied Physics Letters** 98 (2011). DOI : [10.1063/1.3546170](https://doi.org/10.1063/1.3546170).
- [91] F. CARDARELLI. « *Cements, Concrete, Building Stones, and Construction Materials* ». *Materials Handbook : A Concise Desktop Reference*. Cham : Springer International Publishing, 2018, p. 1421-1439. DOI : [10.1007/978-3-319-38925-7_15](https://doi.org/10.1007/978-3-319-38925-7_15).
- [92] S. CHOWDHURY, M. LAUGIER et I. RAHMAN. « *Measurement of the mechanical properties of carbon nitride thin films from the nanoindentation loading curve* ». **Diamond and Related Materials** 13 (2004), p. 1543-1548. DOI : doi.org/10.1016/j.diamond.2003.11.063.
- [93] X. ZHU, L. BROCHARD, M. VANDAMME et Z. JIANG. « *Scaling of nanoscale elastic and tensile failure properties of cementitious calcium-silicate-hydrate materials at cryogenic temperatures : A molecular simulation study* ». **Cement and Concrete Research** 172 (2023), p. 107242. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2023.107242>.
- [94] J. ZHOU et R. HUANG. « *Internal lattice relaxation of single-layer graphene under in-plane deformation* ». **Journal of the Mechanics and Physics of Solids** 56 (2008), p. 1609-1623. DOI : <https://doi.org/10.1016/j.jmps.2007.07.013>.

- [95] TRUESDELL. « *The rational mechanics of flexible or elastic bodies* ». **Euler Opera Omnia** (1638).
- [96] O. L. MANEVITCH et G. C. RUTLEDGE. « *Elastic Properties of a Single Lamella of Montmorillonite by Molecular Dynamics Simulation* ». **The Journal of Physical Chemistry B** 108 (2004), p. 1428-1435. DOI : [10.1021/jp0302818](https://doi.org/10.1021/jp0302818).
- [97] M. A. MAZO, L. I. MANEVITCH, E. B. GUSAROVA, M. Y. SHAMAEV, A. A. BERLIN, N. K. BALABAEV et G. C. RUTLEDGE. « *Molecular Dynamics Simulation of Thermomechanical Properties of Montmorillonite Crystal. 1. Isolated Clay Nanoplate* ». **The Journal of Physical Chemistry B** 112 (2008). DOI : [10.1021/jp076022q](https://doi.org/10.1021/jp076022q).
- [98] G. D. ZARTMAN, H. LIU, B. AKDIM, R. PACTER et H. HEINZ. « *Nanoscale Tensile, Shear, and Failure Properties of Layered Silicates as a Function of Cation Density and Stress* ». **The Journal of Physical Chemistry C** 114 (2010), p. 1763-1772. DOI : [10.1021/jp907012w](https://doi.org/10.1021/jp907012w).
- [99] J. KIM et B. ROTENBERG. « *Donnan equilibrium in charged slit-pores from a hybrid nonequilibrium molecular dynamics/Monte Carlo method with ions and solvent exchange* ». **The Journal of Chemical Physics** 161 (2024), p. 054107. DOI : [10.1063/5.0220913](https://doi.org/10.1063/5.0220913).
- [100] J. N. ISRAELACHVILI. « *Intermolecular and Surface Forces* ». *Intermolecular and Surface Forces (Third Edition)*. Third Edition. San Diego : Academic Press, 2011. DOI : <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-375182-9.10025-9>.
- [101] L. BERGSTRÖM. « *Hamaker constants of inorganic materials* ». **Advances in Colloid and Interface Science** 70 (1997), p. 125-169. DOI : [https://doi.org/10.1016/S0001-8686\(97\)00003-1](https://doi.org/10.1016/S0001-8686(97)00003-1).
- [102] D. DEPRIESTER. *Computing Euler angles with Bunge convention from rotation matrix*. Rapp. tech. Arts et Métiers, 2018. DOI : [10.13140/RG.2.2.34498.48321/5](https://doi.org/10.13140/RG.2.2.34498.48321/5).
- [103] R. STAÑO, J. SMREK et C. N. LIKOS. « *Cluster Formation in Solutions of Polyelectrolyte Rings* ». **ACS Nano** 17 (2023), p. 21369-21382. DOI : [10.1021/acsnano.3c06083](https://doi.org/10.1021/acsnano.3c06083).
- [104] C. P. WOODBURY et A. J. HOPFINGER. « *Conformational Theory of Large Molecules : The Rotational Isomeric State Model in Macromolecular Systems By Wayne L. Mattice and Ulrich W. Suter* ». **Journal of the American Chemical Society** 118 (1996), p. 8509-8510. DOI : [10.1021/ja9451426](https://doi.org/10.1021/ja9451426).
- [105] K. SILMORE, M. STRANO et J. SWAN. « *Thermally Fluctuating, Semiflexible Sheets in Simple Shear Flow* ». **Soft Matter** 18 (2022). DOI : [10.1039/D1SM01510A](https://doi.org/10.1039/D1SM01510A).

- [106] A. P. THOMPSON, S. J. PLIMPTON et W. MATTSON. « *General formulation of pressure and stress tensor for arbitrary many-body interaction potentials under periodic boundary conditions* ». **The Journal of Chemical Physics** 131 (2009), p. 154107. DOI : [10.1063/1.3245303](https://doi.org/10.1063/1.3245303).
- [107] F. M. van der KOOIJ, D. van der BEEK et H. N. W. LEKKERKERKER. « *Isotropic-Nematic Phase Separation in Suspensions of Polydisperse Colloidal Platelets* ». **The Journal of Physical Chemistry B** 105 (2001), p. 1696-1700. DOI : [10.1021/jp0031597](https://doi.org/10.1021/jp0031597).
- [108] F. ASADI, H. X. ZHU, M. VANDAMME, J. N. ROUX et L. BROCHARD. « *A meso-scale model of clay matrix : the role of hydration transitions in geomechanical behavior* ». **Soft Matter** 18 (2022), p. 7931-7948. DOI : [10.1039/d2sm00773h](https://doi.org/10.1039/d2sm00773h).
- [109] M. VATIN, M. DUVAİL, P. GUILBAUD et J.-F. DUFRÊCHE. « *Liquid/liquid interface in periodic boundary condition* ». **Phys. Chem. Chem. Phys.** 23 (2 2021), p. 1178-1187. DOI : [10.1039/D0CP04629A](https://doi.org/10.1039/D0CP04629A).
- [110] B. de BRAAF, M. OSHIMA MENEGON, S. PAQUAY et P. van der SCHOOT. « *Self-organisation of semi-flexible rod-like particles* ». **The Journal of Chemical Physics** 147 (2017), p. 244901. DOI : [10.1063/1.5000228](https://doi.org/10.1063/1.5000228).
- [111] P. TIAN, D. BEDROV, G. D. SMITH et M. GLASER. « *A molecular dynamics simulation study of the phase behavior of an ensemble of rigid bead-necklace molecules* ». **The Journal of Chemical Physics** 115 (2001), p. 9055-9064. DOI : [10.1063/1.1410380](https://doi.org/10.1063/1.1410380).
- [112] T. E. GARTNER III, T. H. EPPS III et A. JAYARAMAN. « *Leveraging Gibbs Ensemble Molecular Dynamics and Hybrid Monte Carlo/Molecular Dynamics for Efficient Study of Phase Equilibria* ». **Journal of Chemical Theory and Computation** 12 (2016), p. 5501-5510. DOI : [10.1021/acs.jctc.6b00575](https://doi.org/10.1021/acs.jctc.6b00575).