
Sommaire

| | |
|--|------------|
| Liste des tableaux | vii |
| Table des figures | xv |
| Introduction générale | 1 |
| 1 Minéraux argileux | 5 |
| 1.1 Introduction | 5 |
| 1.2 Classification des argiles | 6 |
| 1.3 Morphologie des argiles | 7 |
| 1.4 Structure des feuillets des phyllosilicates | 8 |
| 1.4.1 Structure de la couche tétraédrique | 9 |
| 1.4.2 Structure de la couche octaédrique | 9 |
| 1.4.3 Agencement des couches | 10 |
| 1.4.3.1 Minéraux argileux TO ou 1/1 | 11 |
| 1.4.3.2 Minéraux argileux TOT ou 2/1 | 11 |
| 1.4.3.3 Minéraux argileux TOT-O ou 2/1/1 | 14 |
| 1.4.4 Ajustement des dimensions latérales | 14 |
| 1.4.5 Positions limites | 14 |
| 1.5 Minéraux argileux 2/1 | 16 |
| 1.6 Comportement des smectites en présence d'eau | 18 |
| 1.7 Modélisations moléculaires des minéraux argileux | 20 |
| 2 Méthodes de simulation | 23 |
| 2.1 Introduction | 23 |
| 2.2 Dynamique Moléculaire Classique | 24 |
| 2.2.1 Principe de la Dynamique Moléculaire | 24 |
| 2.2.2 Intégration des équations du mouvement | 25 |

| | | |
|----------|---|-----------|
| 2.2.2.1 | Algorithme de Verlet | 25 |
| 2.2.2.2 | Choix du pas de temps | 26 |
| 2.2.3 | Ensembles thermodynamiques | 28 |
| 2.2.3.1 | Dynamique Moléculaire dans l'ensemble micro-canonique | 28 |
| 2.2.3.2 | Dynamique Moléculaire dans l'ensemble canonique | 28 |
| 2.2.3.3 | Dynamique Moléculaire dans l'ensemble isotherme-isobare | 30 |
| 2.2.4 | Calcul des interactions | 30 |
| 2.2.4.1 | Conditions aux limites périodiques | 31 |
| 2.2.4.2 | Interactions de courte portée | 32 |
| 2.2.4.3 | Interactions de longue portée | 32 |
| 2.2.5 | Champ de Force | 34 |
| 2.2.5.1 | Potentiel de charges | 35 |
| 2.2.5.2 | Potentiel de Dispersion et de Répulsion | 35 |
| 2.2.5.3 | Potentiel de Polarisation | 36 |
| 2.2.6 | Champs de Force pour les argiles | 39 |
| 2.2.6.1 | Champ de force développé par Heinz | 39 |
| 2.2.6.2 | Champ de force développé par Skipper | 40 |
| 2.2.6.3 | Champ de force développé par Cygan | 40 |
| 2.2.6.4 | Champs de force développés par Madden | 42 |
| 2.3 | La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT » | 43 |
| 2.3.1 | Equation de Schrödinger et approximation | 43 |
| 2.3.1.1 | Approximation de Born-Oppenheimer | 44 |
| 2.3.2 | Théorie de la Fonctionnelle de la Densité | 45 |
| 2.3.2.1 | Principe des théorèmes de Kohn, Sham et Hohenberg | 46 |
| 2.3.2.2 | Fonctionnelles d'échange et de corrélation | 46 |
| 2.3.2.3 | Base d'ondes planes | 48 |
| 2.3.3 | Pseudopotentiels | 49 |
| 2.3.4 | Fonctions de Wannier | 50 |
| 2.4 | Paramétrisation du champ de force PIM | 51 |
| 3 | Argiles neutres et sèches : Pyrophyllite et Talc | 56 |
| 3.1 | Introduction | 56 |
| 3.2 | Systèmes étudiés : Pyrophyllite et Talc | 57 |

| | | |
|----------|--|------------|
| 3.3 | Paramétrisation du champ de force PIM | 58 |
| 3.3.1 | Conditions de simulation | 58 |
| 3.3.2 | Paramétrisation du champ de force PIM | 60 |
| 3.4 | Validation des paramètres du champ de force PIM | 65 |
| 3.4.1 | Conditions de simulation | 65 |
| 3.4.2 | Structures de la maille élémentaire | 65 |
| 3.4.3 | Structure des feuillets | 67 |
| 3.4.3.1 | Couche octaédrique | 68 |
| 3.4.3.2 | Couche tétraédrique | 72 |
| 3.4.4 | Spectres Infra-Rouges | 78 |
| 4 | Argiles chargées et sèches : Na-, Ca-, Sr- et Cs-montmorillonite | 84 |
| 4.1 | Introduction | 84 |
| 4.2 | Systèmes étudiés : montmorillonites sèches | 85 |
| 4.2.1 | Descriptions et provenances | 85 |
| 4.2.2 | Caractéristiques structurales | 85 |
| 4.3 | Paramétrisation du champ de force PIM | 88 |
| 4.3.1 | Conditions de simulation | 88 |
| 4.3.2 | Paramétrisation du champ de force PIM | 89 |
| 4.4 | Validation des paramètres du champ de force PIM | 94 |
| 4.4.1 | Conditions de simulation | 94 |
| 4.4.2 | Dimensions de la maille élémentaire | 97 |
| 4.4.3 | Structure du feuillet | 98 |
| 4.4.3.1 | Couche tétraédrique | 98 |
| 4.4.3.2 | Couche octaédrique | 104 |
| 4.4.4 | Adsorption des cations à la surface du feuillet | 106 |
| 5 | Argiles chargées et hydratées : Na-, Ca-, Sr- et Cs-montmorillonite | 112 |
| 5.1 | Introduction | 112 |
| 5.2 | Paramétrisation du champ de force PIM | 113 |
| 5.2.1 | Modèles d'eau | 113 |
| 5.2.2 | Conditions de simulations | 116 |
| 5.2.3 | Paramétrisation du champ de force PIM | 116 |
| 5.3 | Validation des paramètres du champ de force PIM | 118 |

| | | |
|------------------------------------|--|------------|
| 5.3.1 | Calcul des propriétés | 123 |
| 5.3.1.1 | Profils de densités atomique et électronique | 123 |
| 5.3.1.2 | Fonction de distribution de paires | 123 |
| 5.3.1.3 | Coefficient d'autodiffusion | 124 |
| 5.3.2 | Bicouche d'eau dans les montmorillonites | 126 |
| 5.3.2.1 | Conditions de simulations | 126 |
| 5.3.2.2 | Structure de l'espace interfoliaire | 129 |
| 5.3.2.3 | Dynamique de l'espace interfoliaire | 142 |
| 5.3.3 | Monocouche d'eau dans les montmorillonites | 143 |
| 5.3.3.1 | Conditions de simulations | 143 |
| 5.3.3.2 | Structure de l'espace interfoliaire | 146 |
| 5.3.3.3 | Dynamique dans l'espace interfoliaire | 158 |
| Conclusions et Perspectives | | 165 |
| Bibliographie | | I |

Liste des tableaux

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Classification non exhaustive des minéraux argileux 2/1 dioctaédriques (premier tableau) et trioctaédriques (second tableau) [37]. « Te » et « Oc » correspondent respectivement pour une maille élémentaire au nombre de silicium dans la couche tétraédrique et à la charge totale des cations métalliques de la couche octaédrique. Les images sont issues du site internet : http://www.mindat.org/ | 13 |
| 1.2 | Classification non exhaustive des smectites [37]. Les paramètres n, x, y et k correspondent respectivement au nombre de molécules d'eau, au nombre de substitutions dans les couches tétraédriques, au nombre de substitutions dans la couche octaédrique et à la valence des contre-ions. | 17 |
| 2.1 | Paramètres du champ de force ClayFF. | 41 |
| 3.1 | Boîte de simulation du système de pyrophyllite et de talc. Les dimensions de la supercellule définissent le nombre de fois que la cellule élémentaire a été répliquée dans les trois directions de l'espace (par exemple, la dimension « 4×3×2 » de la supercellule de pyrophyllite signifie que la cellule élémentaire a été dupliquée 4, 3 et 2 fois respectivement selon les axes x, y et z), A, B et C sont les dimensions initiales de la boîte. | 59 |
| 3.2 | χ^2 et erreurs relatives des dipôles et des forces pour la pyrophyllite et le talc. . . | 62 |
| 3.3 | Paramètres du champ de force PIM pour les argiles neutres. δ est la charge transférée ($\delta = +0.8983$) entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène du groupement hydroxyle [197]. Les paramètres C_6^{ij} , C_8^{ij} et b_n^{ij} sont ceux déterminés par Jahn <i>et al.</i> [71]. Au cours de notre étude, les paramètres C_6^{ij} et C_8^{ij} de la paire d'ions $O^{2-}-O^{2-}$ ont été ajustés de manière empirique afin de reproduire l'espace interfoliaire des argiles chargées de type montmorillonite, c'est pour cela qu'ils diffèrent de ceux que nous avons précédemment publiés [197]. La liaison entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène du groupement hydroxyle est rigide. | 64 |
| 3.4 | Paramètres de polarisabilité du champ de force PIM. | 65 |

| | | |
|-----|---|----|
| 3.5 | Boîtes de simulation du système de pyrophyllite et de talc. Les paramètres A, B et C sont les dimensions initiales de la boîte. | 66 |
| 3.6 | Temps de calcul moyen pour les simulations effectuées dans les deux ensembles (NVT (100000 pas de simulation soit 50ps de temps de simulation) et $NPT_{\text{anisotrope}}$ (400000 pas de simulation soit 200ps de temps de simulation)) en fonction de la taille de boîte. Chacune des simulations a été réalisée sur 8 processeurs sur des machines de type Linux interne au laboratoire. | 66 |
| 3.7 | Structure de la maille élémentaire de la pyrophyllite. a, b et c sont les paramètres de la maille élémentaire, h est la distance entre les plans des milieux des feuillets, α_{cellule} , β_{cellule} et γ_{cellule} sont les angles de la cellule élémentaire et ρ est la densité du système. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc « Error Block Averaging » [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 3, 8 et 1 pour les distances, les angles et les densités. | 68 |
| 3.8 | Structure de la maille élémentaire du talc. a, b et c sont les paramètres de la maille élémentaire, h est la distance entre les plans des milieux des feuillets, α_{cellule} , β_{cellule} et γ_{cellule} sont les angles de la cellule élémentaire et ρ est la densité du système. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc « Error Block Averaging » [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 3, 8 et 1 pour les distances, les angles et les densités. | 69 |
| 3.9 | Longueurs de liaison et angles moyens des tétraèdres et octaèdres de la pyrophyllite. Les différences relatives entre les résultats expérimentaux et obtenus par simulation sont données en pourcentages entre parenthèses. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 4 et 8 pour les distances et les angles. | 70 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.10 | Longueurs de liaison et angles moyens des tétraèdres et octaèdres du talc. Les différences relatives entre les résultats expérimentaux et obtenus par simulation sont données en pourcentages entre parenthèses. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 4 et 8 pour les distances et les angles. | 71 |
| 3.11 | Epaisseur moyenne de la couche tétraédrique $\Delta_{\text{Tet.}}$ et octaédrique $\Delta_{\text{Octa.}}$, du feuillet Δ_{Feuillet} et de l'espace interfoliaire $\Delta_{\text{Sep.Feuillet}}$ (voir Chapitre 1, Figure 1.6). Les différences relatives entre les résultats expérimentaux et obtenus par simulation sont données en pourcentage entre parenthèses. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc « Error Block Averaging » [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 7 et 5 pour les valeurs obtenues avec le champ de force PIM et ClayFF. | 74 |
| 3.12 | Distance entre deux oxygènes apicaux ($d_{\text{O}_a-\text{O}_a}$). Voir Figure 3.6 pour revoir la définition des différents oxygènes. Les déviations standard des valeurs simulées sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. Les déviations standard sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 8 et 7 pour les valeurs obtenues avec le champ de force PIM et ClayFF. | 76 |
| 3.13 | Distance moyenne entre le plan des siliciums et le plan des oxygènes apicaux $\Delta_{\text{Si}-\text{O}_a}$, les angles de la cavité α_1 et α_2 (Figure 3.8 (b) et (c)), l'angle d'inclinaison $\gamma_{\text{Inc.}}$ des oxygènes apicaux (O_a) quantifiant la déviation angulaire du tétraèdre par rapport au plan des oxygènes apicaux (Figure 3.8 (a)), et l'angle de rotation des tétraèdres $\alpha_{\text{rot.}}$ (Figure 3.8 (b) et (c)). Les différences relatives entre les résultats expérimentaux et obtenues par simulation sont données en pourcentage entre parenthèses. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 8, 5, 6 et 3 pour les distances obtenues avec le champ de force PIM, les distances obtenues avec le champ de force ClayFF, les angles obtenus avec le champ de force PIM et les angles obtenus avec le champ de force ClayFF. | 77 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.14 | Bandes de vibrations de la pyrophyllite. | 80 |
| 3.15 | Bandes de vibrations du talc. | 81 |
| 4.1 | Caractéristiques des boîtes de simulation des systèmes de Montmorillonite utilisées pour paramétrer les potentiels du champ de force polarisable. Les boîtes ont été réalisées pour les deux types de montmorillonites : <i>tv</i> - et <i>cv</i> -montmorillonite. . . | 88 |
| 4.2 | χ^2 et erreurs relatives des dipôles et des forces pour les montmorillonites sèches. | 91 |
| 4.3 | Paramètres des potentiels de répulsion et de polarisation du champ de force PIM pour les interactions « Argile-Cations » des argiles chargées homoioniques <i>cv</i> -montmorillonites et <i>tv</i> -montmorillonites. δ est la charge transférée ($\delta = +0,8983$) entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène du groupement hydroxyle [197]. Les paramètres C_6^{ij} , C_8^{ij} et b_n^{ij} ont été pris équivalents à ceux des interactions Oxygène-X (avec X = Al, Mg, Si, O ou O _{OH}). | 95 |
| 4.4 | Paramètres des potentiels de polarisation du champ de force PIM pour les interactions « Cations-Argile » des argiles chargées homoioniques <i>cv</i> -montmorillonites et <i>tv</i> -montmorillonites. δ est la charge transférée ($\delta = +0,8983$) entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène du groupement hydroxyle [197]. | 96 |
| 4.5 | Paramètres électrostatiques du champ de force PIM pour les argiles chargées homoioniques <i>cv</i> -montmorillonites et <i>tv</i> -montmorillonites. | 97 |
| 4.6 | Boîtes de simulation des systèmes de <i>cv</i> -montmorillonites et <i>tv</i> -montmorillonites. Les paramètres A, B et C sont les dimensions initiales de la boîte. | 97 |
| 4.7 | Dimensions moyennes de la maille élémentaire pour les argiles homoioniques <i>tv</i> - et <i>cv</i> -montmorillonites. a, b et c sont les paramètres de la maille élémentaire, α_{cellule} , β_{cellule} et γ_{cellule} sont les angles de la cellule élémentaire et ρ est la densité du système. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont estimées respectivement à 4 et 8 pour les distances et les angles. | 99 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.8 | Valeurs moyennes de la distance « h », distance entre les plans des milieux des feuillets (figure du Tableau 4.7), pour les argiles homoioniques <i>tv</i> - et <i>cv</i> -montmorillonites. La déviation standard est calculée à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. La déviation standard est appliquée sur le dernier chiffre des nombres de la colonne « Valeurs issues de ce travail », elle est estimée à 4. | 100 |
| 4.9 | Epaisseur moyenne de la couche tétraédrique $\Delta_{\text{Tet.}}$, octaédrique $\Delta_{\text{Octa.}}$, du feuillet Δ_{Feuillet} , de l'espace interfoliaire $\Delta_{\text{Sep.Feuillet}}$, distance moyenne entre le plan des siliciums et le plan des oxygènes apicaux $\Delta_{\text{Si-O}_a}$, angle moyen d'inclinaison des tétraèdres $\gamma_{\text{Inc.}}$, α_1 et α_2 respectivement les angles moyens $\text{O}_b(2)\text{--O}_b(3)\text{--O}_b(1)$ et $\text{O}_b(1)\text{--O}_b(2)\text{--O}_b(3)$, et $\alpha_{\text{Rot.}}$ l'angle moyen de rotation des tétraèdres (voir Chapitre 1, Figure 1.6, 1.5 et Figure 3.8 (b) et (c)). Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont estimées respectivement à 7 et 1 pour les distances et les angles. | 101 |
| 4.10 | Longueurs de liaison et angles moyens des tétraèdres et octaèdres des <i>tv</i> -montmorillonites. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont estimées respectivement à 4 et 1 pour les distances et les angles. | 102 |
| 4.11 | Longueurs de liaison et angles moyens des tétraèdres et octaèdres des <i>cv</i> -montmorillonites. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont estimées respectivement à 5 et 1 pour les distances et les angles. | 103 |
| 4.12 | Déplacement carré moyen « Mean Square Displacement (MSD) » des différentes cations pour les <i>tv</i> -montmorillonites et <i>cv</i> -montmorillonites. Ils ont tous été déterminés sur une période de 25 ps. | 107 |
| 5.1 | Structures des modèles d'eau. Les acronymes « OW », « HW » et « MW » correspondent respectivement à l'atome d'oxygène, l'atome d'hydrogène et le site virtuel. | 115 |

| | | |
|-----|---|-----|
| 5.2 | Caractéristiques des boîtes de simulation des systèmes de Montmorillonite utilisées pour paramétrer les potentiels du champ de force polarisable. Les boîtes ont été réalisées pour les deux types de montmorillonites : <i>tv</i> - et <i>cv</i> -montmorillonite. . . | 116 |
| 5.3 | χ^2 et erreurs relatives des dipôles et des forces pour les montmorillonites hydratées. | 118 |
| 5.4 | Paramètres des potentiels de répulsion du champ de force PIM pour les argiles chargées et hydratées homoioniques <i>cv</i> -montmorillonites et <i>tv</i> -montmorillonites. Les paramètres C_6^{ij} , C_8^{ij} and b_n^{ij} des interactions « Eau-Argile » ont été pris égaux à ceux des interactions $O_{OH}-X$ (avec $X = Al, Mg, Si, O$ ou O_{OH}). Les paramètres des interactions « Eau-Cation » sont tirés d’une étude antérieure [108]. | 121 |
| 5.5 | Paramètres des potentiels de polarisation du champ de force PIM pour les argiles chargées et hydratées homoioniques <i>cv</i> -montmorillonites et <i>tv</i> -montmorillonites. Les paramètres des interactions « Eau-Cation » sont tirés d’une étude antérieure [108]. | 122 |
| 5.6 | Boîtes de simulation des systèmes de <i>cv</i> -montmorillonites et <i>tv</i> -montmorillonites contenant une bicouche d’eau dans les espaces interfoliaires. Les paramètres A et B sont les dimensions latérales des feuillets et h est la distance entre les plans des milieux des feuillets. | 127 |
| 5.7 | Boîtes de simulation des systèmes de <i>cv</i> -montmorillonites et <i>tv</i> -montmorillonites contenant une monocouche d’eau dans les espaces interfoliaires. Les paramètres A et B sont les dimensions latérales des feuillets et h est la distance entre les plans des milieux des feuillets. | 128 |
| 5.8 | Valeurs de coefficients de diffusion des molécules d’eau pour différents systèmes de montmorillonites bihydratées. La valeur des coefficients de diffusion est donnée en $\times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La déviation standard est calculée à partir de la méthode de la moyenne de l’erreur par bloc [110,199]. La déviation standard est appliquée sur le dernier chiffre des nombres des colonnes « Valeurs PIM » et « Valeurs ClayFF », elle y est indiquée entre parenthèses. La valeur marquée par « ★ » a été calculée dans les trois dimensions de l’espace, afin de la comparer aux « $D_{//}$ » celle-ci a été multipliée par $\frac{3}{2}$. Les acronymes « NES », « TOF » et « QENS » signifient « Neutron Spin Echo », « Time Of Flight » et « Quasi-Elastic Neutron Scattering » respectivement. | 144 |

-
- 5.9 Valeurs de coefficients de diffusion des cations pour différents systèmes de montmorillonites bihydratées. La valeur des coefficients de diffusion est donnée en $\times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La déviation standard est calculée à partir de la méthode de la moyenne de l'erreur par bloc [110,199]. La déviation standard est appliquée sur le dernier chiffre des nombres des colonnes « Valeurs PIM » et « Valeurs ClayFF », elle y est indiquée entre parenthèses. La valeur marquée par « ★ » a été calculée dans les trois dimensions de l'espace, afin de la comparer aux « $D_{//}$ » celle-ci a été multipliée par $\frac{3}{2}$ 145
- 5.10 Boîtes de simulation des systèmes de *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites contenant une monocouche d'eau dans les espaces interfoliaires. Les paramètres A et B sont les dimensions latérales des feuillets et h est la distance entre les plans des milieux des feuillets. 146
- 5.11 Valeurs de coefficients de diffusion des molécules d'eau pour différents systèmes de montmorillonites monohydratées. Les coefficients de diffusion sont de l'ordre $\times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La déviation standard est calculée à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. La déviation standard est appliquée sur le dernier chiffre des nombres des colonnes « Valeurs PIM » et « Valeurs ClayFF », elle y est indiquée entre parenthèse. Les valeurs marquées par « ★ » ont été calculées dans les trois dimensions de l'espace, afin de les comparer aux « $D_{//}$ » celles-ci ont été multipliées par $\frac{3}{2}$. Les acronymes « NES », « TOF » et « QENS » signifient « Neutron Spin Echo », « Time Of Flight » et « Quasi-Elastic Neutron Scattering » respectivement. 161
- 5.12 Valeurs de coefficients de diffusion des cations pour différents systèmes de montmorillonites monohydratées. Les coefficients de diffusion sont de l'ordre $\times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La déviation standard est calculée à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110,199]. La déviation standard est appliquée sur le dernier chiffre des nombres des colonnes « Valeurs PIM » et « Valeurs ClayFF », elle y est indiquée entre parenthèse. La valeur marquée par « ★ » a été calculée dans les trois dimensions de l'espace, afin de la comparer aux « $D_{//}$ » celle-ci a été multipliée par $\frac{3}{2}$. Les acronymes « NES », « TOF » et « QENS » signifient « Neutron Spin Echo », « Time Of Flight » et « Quasi-Elastic Neutron Scattering » respectivement. 162
-

Table des figures

| | | |
|-----|---|----|
| 1.1 | Représentation multi-échelle d'une argile. | 8 |
| 1.2 | Représentation des différents empilements des feuillets. | 9 |
| 1.3 | Représentation de la couche tétraédrique. (a) et (b) mettent respectivement en évidence la plus petite unité cristallographique et la structure de base du plan basal, et (c) montre le plan basal formé par les oxygènes basaux. En rouge et jaune sont respectivement les oxygènes et les cations métalliques et les tirets violets représentent le contour de la cavité hexagonale. | 10 |
| 1.4 | Représentation de la couche octaédrique. En (a) est mis en évidence la plus petite unité cristallographique, et en (b) et (c) les différences entre une couche dite dioctaédrique (images du haut) et une couche dite trioctaédrique (images du bas). En rouge et blanc sont respectivement les oxygènes, les hydrogènes, et en rose et cyan les cations métalliques. | 11 |
| 1.5 | Représentation de la structure de la kaolinite. La distance « h » représente la distance entre les plans des milieux des feuillets (aussi appelée « distance basal » ou « d_{001} »). | 12 |
| 1.6 | Représentation de divers minéraux argileux 2/1. (a) neutre et (b) chargé. | 12 |
| 1.7 | Représentation de la couche tétraédrique et de ses ajustements. | 15 |
| 1.8 | Représentation des trois positions limites possibles d'une surface par rapport à l'autre lors de notre étude. Une des deux surfaces est représentée en rouge tandis que l'autre est représentée en bleu. | 15 |
| 1.9 | Représentation de l'état d'hydratation d'une smectite de type montmorillonite. Trois états d'hydratation sont représentés (de gauche à droite) : l'état sec (aucune molécule d'eau présente dans l'espace interfoliaire), l'état monohydraté (les cations et les molécules d'eau positionnés vers le plan médian) et l'état d'hydratation bihydraté (les cations sont totalement hydratés et positionnés sur le plan médian). | 19 |

| | | |
|-----|--|----|
| 2.1 | Choix du pas de temps. Les cercles violets et noirs représentent deux particules distinctes au cours du temps, les flèches orange représentent la distance parcourue par les particules après un pas de temps et le trait rouge signale une collision entre deux particules. | 27 |
| 2.2 | Représentation des Conditions aux Limites Périodiques dans un espace à deux dimensions. | 31 |
| 2.3 | Application du rayon de coupure. Les forces qui s'exercent sur la particule centrale sont calculées uniquement avec les particules qui se trouvent dans le rayon de coupure. | 32 |
| 2.4 | Représentation de la méthode de séparation pour les interactions de longue portée. | 34 |
| 2.5 | Potentiel de Lennard-Jones | 36 |
| 2.6 | Illustration des nuages électroniques des molécules d'eau et d'un ion. En rouge et en blanc respectivement les atomes d'oxygènes et d'hydrogènes des molécules d'eau, en bleu clair un ion, en vert et bleu foncé respectivement le nuage électronique d'une molécule d'eau et de l'ion. | 38 |
| 2.7 | Représentation des centres de Wannier autour de molécules d'eau. L'image de gauche représente de l'eau liquide. L'image de droite représente une molécule d'eau isolée. Les atomes d'oxygène, d'hydrogène et les centres de Wannier sont respectivement de couleur rouge, blanc et violet. | 51 |
| 2.8 | Photo du supercalculateur « Occigen » du « Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur » (CINES). La photo provient du site internet : https://www.cines.fr/wp-content/uploads/2014/12/occigen-genci-cines.png | 52 |
| 3.1 | Représentation de la pyrophyllite. La photo de gauche est une pyrophyllite provenant de l'état de Californie aux Etats-Unis. L'image de droite et une représentation des feuillets d'argile de pyrophyllite à l'échelle atomique. La photo provient du site internet : http://www.mindat.org/photo-65720.html | 57 |
| 3.2 | Représentation du talc. La photo de gauche est un talc provenant de la région du Vermont aux Etats-Unis. L'image de droite et une représentation des feuillets d'argile de talc à l'échelle atomique. La photo provient du site internet : http://www.mindat.org/photo-177586.html | 58 |

| | | |
|------|---|----|
| 3.3 | Vues du dessus et de profil de l'agencement des cavités hexagonales entre les surfaces des feuillets d'argile de pyrophyllite et de talc au niveau de l'espace interfoliaire. En bleu correspond la surface du feuillet inférieur et en rouge celle du feuillet supérieur. | 60 |
| 3.4 | Localisation des centres de Wannier pour une configuration de pyrophyllite et de talc. | 61 |
| 3.5 | Représentation des trois composantes des forces (F_x , F_y and F_z), en haut, et des trois composantes des dipôles (μ_x , μ_y and μ_z), en bas, pour chacun des atomes d'une configuration de pyrophyllite et de talc. Les traits noirs et rouges correspondent respectivement aux résultats obtenus avec le champ de force classique PIM et avec les calculs DFT. Les résultats de la pyrophyllite ont été obtenus avec la fonctionnelle BLYP [176] et la base DZVP, ceux du talc avec la fonctionnelle PBE [177] et la base DZVP. | 63 |
| 3.6 | Arrangement idéal et réel d'une cavité de la surface des feuillets de pyrophyllite et de talc. La vue de la cavité est orientée de l'intérieur vers la surface du feuillet. | 72 |
| 3.7 | Représentation de deux vues de la couche octaédrique et d'un octaèdre déformé de la pyrophyllite et du talc. Les traits en pointillés bleu-ciel représentent les hexagones formés par les atomes d'aluminium et ceux formés par les atomes de magnésium. | 73 |
| 3.8 | Représentation de la transformation de la cavité hexagonale. (a) déformation locale du pont $O_a(1)-Si(1)-O_b(2)-Si(2)-O_a(2)$, (b) et (c) respectivement la vue en contre-plongée de la cavité idéale et di-trigonale ; $\alpha_1 = 120 + 2 \times \alpha_{Rot.}$ and $\alpha_2 = 120 - 2 \times \alpha_{Rot.}$ | 75 |
| 3.9 | Représentation des différentes régions du spectre Infra-Rouge. L'échelle est indiquée en nombre d'onde « ν (μm) » et en longueur d'onde « λ (cm^{-1}) ». | 78 |
| 3.10 | Représentation de spectres Infra-Rouges de la pyrophyllite. Le spectre rouge (http://rruff.info/Pyrophyllite/R050108) et le spectre noir (réalisé par Laurent Michot, expérimentateur du laboratoire) sont des spectres expérimentaux. Le spectre bleu et le spectre vert ont été générés respectivement à partir de la trajectoire issue du champ de force PIM et du champ de force ClayFF. | 79 |
| 3.11 | Représentation de spectres Infra-Rouges du talc. Le spectre rouge (http://rruff.info/talc/display=default/R050058) est un spectre expérimental. Le spectre bleu a été généré à partir de la trajectoire issue du champ de force PIM. | 81 |

| | | |
|------|---|-----|
| 4.1 | Représentation de la montmorillonite. La photo de gauche est une montmorillonite provenant de l'état du Maine aux Etats-Unis. L'image de droite et une représentation des feuillets d'argile d'une montmorillonite sodique sèche à l'échelle atomique. La photo provient du site internet : http://www.mindat.org/photo-436017.html . | 86 |
| 4.2 | Représentation d'une couche octaédrique avec les différents sites de cations possiblement vacants. O_a et O_{OH} sont respectivement les oxygènes apicaux et les oxygènes des groupements hydroxyles. | 86 |
| 4.3 | Vue du dessus et de profil de la couche octaédrique des argiles <i>cv</i> -montmorillonite et <i>tv</i> -montmorillonite ainsi que la vue de profil de leur feuillet. | 87 |
| 4.4 | Vue du dessus de l'agencement des cavités hexagonales entre les surfaces des feuillets d'argile de montmorillonite au niveau de l'espace interfoliaire. Le feuillet inférieur et le feuillet supérieur sont respectivement en bleu et en rouge. Les cations Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cs^+ sont représentés respectivement en orange, en cyan, en jaune et en vert. | 90 |
| 4.5 | Localisation des centres de Wannier pour une configuration de <i>tv</i> -Na-Montmorillonite. | 91 |
| 4.6 | Représentation des trois composantes des forces (F_x , F_y and F_z) pour chacun des atomes d'une configuration de montmorillonite. Les résultats présentés sur cette figure ont été obtenus avec la fonctionnelle PBE [177] et la base DZVP. Les traits noirs et rouges correspondent aux résultats obtenus respectivement avec le champ de force classique PIM et avec les calculs DFT. | 92 |
| 4.7 | Représentation des trois composantes des dipôles (μ_x , μ_y and μ_z) pour chacun des atomes d'une configuration de montmorillonite. Les résultats présentés sur cette figure ont été obtenus avec la fonctionnelle PBE [177] et la base DZVP. Les traits noirs et rouges correspondent aux résultats obtenus respectivement avec le champ de force classique PIM et avec les calculs DFT. | 93 |
| 4.8 | Arrangement des cavités de la surface des feuillets des <i>cv</i> -montmorillonites et <i>tv</i> -montmorillonites. | 101 |
| 4.9 | Angle d'inclinaison des octaèdres. | 105 |
| 4.10 | Forme et dimension des deux sortes de cavités : hexagonale et ditrigonale. Les traits en pointillés bleu-ciel représentent le pourtour de la cavité. | 106 |

| | | |
|------|--|-----|
| 4.11 | Hauteur relative des cations monovalents par rapport à la surface du feuillet d'une argile <i>tv</i> -montmorillonites ou <i>cv</i> -montmorillonites sèche. Les points noirs et de couleurs représentent respectivement la surface du feuillet d'argile et les cations. Plus le point de couleur tend vers le bleu plus le cation est proche de la surface du feuillet. Le niveau de référence est celui du plan des oxygènes basaux. | 108 |
| 4.12 | Hauteur relative des cations bivalents par rapport à la surface du feuillet d'une argile <i>tv</i> -montmorillonites ou <i>cv</i> -montmorillonites sèche. Les points noirs et de couleurs représentent respectivement la surface du feuillet d'argile et les cations. Plus le point de couleur tend vers le bleu plus le cation est proche de la surface du feuillet. Le niveau de référence est celui du plan des oxygènes basaux. | 109 |
| 4.13 | Vue du dessus et de profil des deux sortes de cavités hexagonale et ditrigonale en présence d'un cation sodique. | 110 |
| 5.1 | Représentation de la montmorillonite dans les états mono- et bihydraté. | 113 |
| 5.2 | Représentation des différentes structures possibles de modèles d'eau disponibles dans la littérature. Les boules de couleurs rouge, blanche et violette correspondent respectivement aux oxygènes, aux hydrogènes et aux sites virtuels. Ces images ont été réalisées à partir de la version 4.1.2 du logiciel GaussView [221]. | 114 |
| 5.3 | Rapport du coefficient de diffusion des ions sur celui des molécules d'eau [108]. | 117 |
| 5.4 | Localisation des centres de Wannier pour une configuration de <i>tv</i> -Na-Montmorillonite. | 118 |
| 5.5 | Représentation des trois composantes des forces (F_x , F_y and F_z) pour chacun des atomes d'une configuration de montmorillonite bihydratée. Les résultats présentés sur cette figure ont été obtenus avec la fonctionnelle PBE [177] et la base DZVP. Les traits noir et rouge correspondent respectivement aux résultats obtenus avec le champ de force classique PIM et avec les calculs DFT. | 119 |
| 5.6 | Représentation des trois composantes des dipôles (μ_x , μ_y and μ_z) pour chacun des atomes d'une configuration de montmorillonite bihydratée. Les résultats présentés sur cette figure ont été obtenus avec la fonctionnelle PBE [177] et la base DZVP. Les traits noir et rouge correspondent respectivement aux résultats obtenus avec le champ de force classique PIM et avec les calculs DFT. | 120 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.7 | Représentation des profils de densités atomique et électronique d'une montmorillonite sodique bihydratée. Le graphique « a » en haut à droite illustre le profil de densité atomique de l'espace interfoliaire. Les oxygènes des molécules d'eau, les hydrogènes des molécules d'eau et les cations sodiques sont respectivement représentés par le trait bleu, rouge et vert. Le graphique « b » en bas à droite illustre le profil de densité électronique de l'espace interfoliaire du même système. | 124 |
| 5.8 | Représentation de l'allure de la fonction « $g(r)$ » entre un ion sodium et les atomes d'oxygène des molécules d'eau. La fonction « $g(r)$ » provient du manuscrit de thèse de M. Sami Tazi [108]. | 125 |
| 5.9 | Représentation du MSD en fonction du temps. Le coefficient de diffusion est déterminé en calculant la pente sur la partie linéaire de la courbe. La ligne noire correspond au MSD des molécules d'eau dans le cas d'une Na-Montmorillonite monohydratée. | 126 |
| 5.10 | Profils de densité atomique d'une argile <i>cv</i> -Na-montmorillonite bihydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF respectivement. Les courbes rouge, bleu et verte représentent respectivement la distribution des atomes d'hydrogène des molécules d'eau, des atomes d'oxygène des molécules d'eau et des cations sodiques dans l'espace interfoliaire. | 131 |
| 5.11 | Profils de densité électronique et diffractogrammes de la <i>cv</i> -Na-montmorillonite bihydratée. Sur le graphique « a » ont été représentés respectivement en trait rouge et en trait noir les profils de densité électronique issu d'une trajectoire générée avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF. Les diffractogrammes « b » et « c » ont été obtenus à partir des profils de densité électronique respectivement avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF. | 132 |
| 5.12 | Fonctions de corrélation de paires et nombres de coordination entre les ions Na^+ et les oxygènes des molécules d'eau (OW). Les couleurs jaune, rouge, cyan, blanc et orange, sur l'instantané de la Na-montmorillonite bihydratée, correspondent respectivement aux atomes de silicium, d'oxygène, du site virtuel, d'hydrogène et du cation sodique. | 133 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.13 | Profils de densité atomique d'une argile <i>cv</i> -Ca-montmorillonite bihydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF respectivement. Les courbes rouge, bleu et verte représentent respectivement la distribution des atomes d'hydrogène des molécules d'eau, des atomes d'oxygène des molécules d'eau et des cations calciques dans l'espace interfoliaire. | 135 |
| 5.14 | Profil de densité électronique et diffractogrammes d'une argile <i>cv</i> -Ca-montmorillonite bihydratée. Sur le graphique « a » ont été représentés respectivement en trait rouge et en trait noir les profils de densité électronique issu d'une trajectoire générée avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF. Les diffractogrammes « b » et « c » ont été obtenus à partir des profils de densité électronique respectivement avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF. | 136 |
| 5.15 | Fonctions de corrélation de paires et nombres de coordination entre les ions Ca^{2+} et les oxygènes des molécules d'eau (OW). Les couleurs jaune, rouge, cyan, blanc et orange, sur l'instantané de la Na-montmorillonite bihydratée, correspondent respectivement aux atomes de silicium, d'oxygène, du site virtuel, d'hydrogène et du cation calcique. | 137 |
| 5.16 | Profils de densité atomique d'une argile <i>cv</i> -Sr-montmorillonite bihydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF respectivement. Les courbes rouge, bleu et verte représentent respectivement la distribution des atomes d'hydrogène des molécules d'eau, des atomes d'oxygène des molécules d'eau et des cations stronciques dans l'espace interfoliaire. | 139 |
| 5.17 | Profil de densité électronique et diffractogrammes d'une argile <i>cv</i> -Sr-montmorillonite bihydratée. Sur le graphique « a » ont été représentés respectivement en trait rouge et en trait noir les profils de densité électronique issu d'une trajectoire générée avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF. Les diffractogrammes « b » et « c » ont été obtenus à partir des profils de densité électronique respectivement avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF. | 140 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.18 | Fonctions de corrélation de paires et nombres de coordination entre les ions Sr^{2+} et les oxygènes des molécules d'eau (OW). Les couleurs jaune, rouge, cyan, blanc et orange, sur l'instantané de la Na-montmorillonite bihydratée, correspondent respectivement aux atomes de silicium, d'oxygène, du site virtuel, d'hydrogène et du cation stonciue. | 141 |
| 5.19 | Profils de densité atomique d'une argile <i>cv</i> -Na-montmorillonite monohydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force PIM avec respectivement un système <i>cv</i> - et <i>tv</i> -montmorillonite. Les graphiques « c » et « d » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force ClayFF avec respectivement un système <i>cv</i> - et <i>tv</i> -montmorillonite. Les courbes rouge, noire et verte représentent respectivement la distribution des atomes d'hydrogène des molécules d'eau, des atomes d'oxygène des molécules d'eau et des cations sodiques dans l'espace interfoliaire. | 148 |
| 5.20 | Profils de densité atomique d'une argile <i>cv</i> -Ca-montmorillonite monohydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force PIM avec respectivement un système <i>cv</i> - et <i>tv</i> -montmorillonite. Les graphiques « c » et « d » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force ClayFF avec respectivement un système <i>cv</i> - et <i>tv</i> -montmorillonite. Les courbes rouge, noire et verte représentent respectivement la distribution des atomes d'hydrogène des molécules d'eau, des atomes d'oxygène des molécules d'eau et des cations calciques dans l'espace interfoliaire. | 149 |
| 5.21 | Profils de densité atomique d'une argile <i>cv</i> -Sr-montmorillonite monohydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force PIM avec respectivement un système <i>cv</i> - et <i>tv</i> -montmorillonite. Les graphiques « c » et « d » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force ClayFF avec respectivement un système <i>cv</i> - et <i>tv</i> -montmorillonite. Les courbes rouge, noire et verte représentent respectivement la distribution des atomes d'hydrogène des molécules d'eau, des atomes d'oxygène des molécules d'eau et des cations stonciues dans l'espace interfoliaire. | 150 |

| | | |
|------|---|-----|
| 5.22 | Profils de densité atomique d'une argile <i>cv</i> -Cs-montmorillonite monohydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force PIM avec respectivement un système <i>cv</i> - et <i>tv</i> -montmorillonite. Les graphiques « c » et « d » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force ClayFF avec respectivement un système <i>cv</i> - et <i>tv</i> -montmorillonite. Les courbes rouge, noire et verte représentent respectivement la distribution des atomes d'hydrogène des molécules d'eau, des atomes d'oxygène des molécules d'eau et des cations césiques dans l'espace interfoliaire. | 151 |
| 5.23 | Fonctions de corrélation de paires des ions Na^+ dans l'argile Na-montmorillonite monohydratée. Les courbes rouges et noires ont été respectivement obtenues avec les résultats issus des simulations avec le champ de force PIM et ClayFF. Les figures en bas à gauche et à droite sont des instantanés de la première sphère de solvation du cation calcique obtenus respectivement avec le champ de force PIM et ClayFF. Les atomes de surface proches sont aussi représentés. | 153 |
| 5.24 | Vues du dessus et de profil des trajectoires de cations sodiques dans un espace interfoliaire. En bleu correspond la surface du feuillet supérieur, en rouge celle du feuillet inférieur et en orange les cations. | 154 |
| 5.25 | Fonctions de corrélation de paires des ions Ca^{2+} dans l'argile Ca-montmorillonite monohydratée. Les courbes rouges et noires ont été respectivement obtenues avec les résultats issus des simulations avec le champ de force PIM et ClayFF. Les figures en bas à gauche et à droite sont des instantanés de la première sphère de solvation du cation calcique obtenus respectivement avec le champ de force PIM et ClayFF. Les atomes de surface proches sont aussi représentés. | 155 |
| 5.26 | Vues du dessus et de profil des trajectoires de cations calciques dans un espace interfoliaire. En bleu correspond la surface du feuillet supérieur, en rouge celle du feuillet inférieur et en orange les cations. | 156 |
| 5.27 | Fonctions de corrélation de paires des ions Sr^{2+} dans l'argile Na-montmorillonite monohydratée. Les courbes rouges et noires ont été respectivement obtenues avec les résultats issus des simulations avec le champ de force PIM et ClayFF. Les figures en bas à gauche et à droite sont des instantanés de la première sphère de solvation du cation calcique obtenus respectivement avec le champ de force PIM et ClayFF. Les atomes de surface proches sont aussi représentés. | 157 |

| | | |
|------|--|-----|
| 5.28 | Vues du dessus et de profil des trajectoires de cations stronciques dans un espace interfoliaire. En bleu correspond la surface du feuillet supérieur, en rouge celle du feuillet inférieur et en orange les cations. | 158 |
| 5.29 | Fonctions de corrélation de paires des ions Cs^+ dans l'argile Ca-montmorillonite monohydratée. Les courbes rouges et noires ont été respectivement obtenues avec les résultats issus des simulations avec le champ de force PIM et ClayFF. Les figures en bas à gauche et à droite sont des instantanés de la première sphère de solvation du cation calcique obtenus respectivement avec le champ de force PIM et ClayFF. Les atomes de surface proches sont aussi représentés. | 159 |
| 5.30 | Vues du dessus et de profil des trajectoires de cations césiques dans un espace interfoliaire. En bleu correspond la surface du feuillet supérieur, en rouge celle du feuillet inférieur et en orange les cations. | 160 |

Introduction générale

L'argile est l'un des matériaux les plus abondants sur Terre. L'Homme l'utilise depuis très longtemps pour façonner des figurines, pour fabriquer des poteries, pour confectionner des soins, etc. (la plus ancienne statuette [1] connue à ce jour a été façonnée en l'an 25000 avant J.-C. et la plus vieille poterie [2] trouvée a été fabriquée en l'an 18000 avant J.-C.). Aujourd'hui, avec les sciences modernes, les argiles sont étudiées et utilisées dans de nombreuses applications industrielles : catalyse (filtres, absorbants, dépôt de déchets, etc.), énergie et environnement (récupération du pétrole, assainissement du sol, barrière géologique pour les déchets radioactifs et le CO₂, etc.), pour lesquelles l'étude de l'interaction entre l'eau contenue dans les sols et les matériaux argileux est primordiale. En effet, les argiles, et plus spécifiquement les minéraux argileux, sont composées de feuillets d'aluminosilicate chargés négativement. Les charges sont compensées par des contre-ions situés entre les feuillets, qui s'hydratent en présence d'eau. Un comportement spécifique de l'argile vis-à-vis de l'eau existe en fonction de la valeur et de la localisation de la charge portée par les feuillets ainsi que la nature des contre-ions compensateurs. Ceux-ci jouent un rôle majeur sur les propriétés du fluide, en particulier sur ses propriétés de transport, et sur le caractère hydrophile/hydrophobe de l'argile [3].

Ce projet de thèse s'inscrit dans la continuité des travaux menés jusqu'ici au laboratoire de « PHysicochimie des Electrolytes et Nanosystèmes Interfaciaux » (PHENIX), et plus particulièrement dans l'équipe de « Modélisations et Expériences Multi-échelles » (MEM), sur l'étude des caractéristiques structurales [4–9], thermodynamiques et dynamiques aux interfaces argile/eau via la comparaison de résultats issus de simulations numériques multi-échelles et d'expériences [5, 10–16]. Cette thèse, financée par le « LABoratoire d'EXcellence - Multiscale Integrity CHEMistry » (LABEX - MiChem)^a, a pour objectif d'améliorer la compréhension des premiers états d'hydratation de diverses argiles en couplant les outils de la simulation numérique (à l'échelle atomique via la méthode de la Dynamique Moléculaire classique (DM)) avec des expériences de pointes de spectroscopies sur grands instruments (« Diffusion Quasi-Elastique

a. <http://michem.sorbonne-universites.fr/>

de Neutrons » [12, 17] et « Near Ambient Pressure X-ray Photoélectron Spectroscopy » (NAP-XPS)^b [18] sur la ligne de lumière TEMPO du synchrotron SOLEIL [19]).

Par le passé il a été montré que les simulations de dynamique moléculaire tout atome ne permettent pas toujours de reproduire quantitativement les résultats expérimentaux [3, 12, 20–22]. Il existe donc un doute sur la véracité des résultats issus des simulations et sur la validité des interprétations que nous pouvons en déduire. Les simulations de dynamique moléculaire dépendent fortement des équations et des paramètres utilisés pour calculer les interactions entre les atomes [21] (ce jeu d'équations et de paramètres est appelé champ de force). A l'heure actuelle, les champs de force proposés dans la littérature pour étudier les minéraux argileux sont non-polarisables [23–27] alors que les molécules d'eau et les ions peuvent se polariser [3, 28–30] lorsqu'ils se trouvent à la surface des minéraux argileux en raison de la présence d'un champ électrique à la surface des feuillets d'argile [31]. Les finalités de cette thèse étaient donc de paramétrer un nouveau champ de force polarisable et de comparer les résultats des simulations obtenus avec ce champ de force avec des résultats issus d'expériences menées en parallèle au sein du laboratoire PHENIX et avec le « Laboratoire de Chimie Physique - Matière et Rayonnement »^c (LCPMR). Toutefois, les études expérimentales des premiers états d'hydratation sur les argiles que nous avons réalisées au cours de cette thèse, en parallèle de la thèse menée par M. Anthony BOUCLY au LCPMR, sont en cours de dépouillement et n'ont pas encore donné lieu à une étude comparative entre la simulation et l'expérience. Ainsi, nous avons choisi de ne pas aborder les aspects expérimentaux dans ce manuscrit de thèse et de se concentrer sur l'élaboration et la validation du champ de force polarisable.

Dans ce manuscrit nous verrons comment le champ de force polarisable a été paramétré et validé sur des systèmes argile/eau de type « smectite » (deux argiles neutres (la pyrophyllite et le talc) et deux argiles chargées (la montmorillonite et l'hectorite) avec quatre cations différents (Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cs^+)). Les questions posées sont : Le champ de force polarisable est-il en mesure de reproduire quantitativement les propriétés structurales des feuillets et des espaces interfoliaires des minéraux argileux secs et hydratés ? En fonction du degré d'hydratation de l'argile, où et comment les molécules d'eau et les cations se placent-ils et bougent-ils dans les espaces interfoliaires ? Les résultats obtenus sont-ils différents de ceux obtenus avec les autres

b. <http://www.synchrotron-soleil.fr/Recherche/LignesLumiere/TEMPO>

c. <http://www.lcpmr.upmc.fr/>

champs de force ? Si oui, pourquoi sont-ils différents ?

Etant donné la forte activité de notre équipe autour des minéraux argileux, dans le cas où le champ de force polarisable donnerait des résultats plus concluants que ceux issus des champs de force existants, celui-ci serait amené à être utilisé dans de nombreuses applications telles que : (i) l'adsorption et la polymérisation de nucléotides et d'acides animés à l'interface argile/eau pour la chimie prébiotique (projet associant l'« Agence Nationale de la Recherche » (ANR)^d et les expérimentateurs du projet « PREtraitement de la BIOMasse » (PREBIOM)), (ii) le stockage des déchets radioactifs à haute et moyenne activité en couche géologique profonde (projet en collaboration avec l'« Agence Nationale en charge de la gestion des Déchets RADIOactifs » (ANDRA)^e), (iii) le stockage du CO₂ (projet en collaboration avec « l'IFP Energies Nouvelles » (IFPEN)^f), (iv) le transport de fluides à travers des milieux perméables afin de récupérer des hydrocarbures (projet en collaboration avec « l'IFP Energies Nouvelles »), etc.

Dans le premier chapitre, nous définirons les différents termes et systèmes utilisés dans cette étude et nous décrirons leur comportement en présence d'eau. Puis, dans le second chapitre, nous expliquerons la méthode de Dynamique Moléculaire classique et nous évoquerons la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité utilisée pour la paramétrisation du nouveau champ de force. Dans les chapitres suivants, nous exposerons les résultats de paramétrisations et de validations obtenus lors de chacune des étapes de son élaboration sur les argiles neutres (pyrophyllite et talc) et sur les argiles chargées de montmorillonites à l'état sec. Enfin, le dernier chapitre est dédié aux argiles montmorillonites hydratées.

d. <http://www.agence-nationale-recherche.fr/>

e. <http://http://www.andra.fr/>

f. <http://www.ifpenergiesnouvelles.fr/>

Minéraux argileux

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 1.1 | Introduction | 5 |
| 1.2 | Classification des argiles | 6 |
| 1.3 | Morphologie des argiles | 7 |
| 1.4 | Structure des feuillets des phyllosilicates | 8 |
| 1.4.1 | Structure de la couche tétraédrique | 9 |
| 1.4.2 | Structure de la couche octaédrique | 9 |
| 1.4.3 | Agencement des couches | 10 |
| 1.4.4 | Ajustement des dimensions latérales | 14 |
| 1.4.5 | Positions limites | 14 |
| 1.5 | Minéraux argileux 2/1 | 16 |
| 1.6 | Comportement des smectites en présence d'eau | 18 |
| 1.7 | Modélisations moléculaires des minéraux argileux | 20 |

1.1 | Introduction

Les minéraux argileux existent sur terre depuis très longtemps et l'Homme s'y intéresse depuis des milliers d'années. Ils jouent un rôle important sur les propriétés physicochimiques des sols tel que la sorption des éléments chimiques ou des molécules dans les sols. Les minéraux argileux sont notamment des marqueurs des processus de la formation des sols. Ceux-ci peuvent être classés suivant leur composition chimique qui présente une hétérogénéité importante, leur taille granulométrique, leur structure cristalline, etc. L'identification des différents minéraux est donc très complexe.

Dans cette partie nous regarderons de façon non exhaustive la difficulté de classer les minéraux, leur morphologie à différentes échelles, leur provenance (d'un point de vue géologique), leur structure (à l'échelle atomique) ainsi que leurs diverses propriétés.

1.2 | Classification des argiles

En dehors de la communauté scientifique spécialisée dans le domaine des minéraux, les mots « argiles » et « minéraux argileux » sont communément employés pour désigner les mêmes matériaux : les argiles. Cependant ces mots ne sont pas synonymes. La communauté scientifique a mis des centaines d'années à définir avec précision ces mots.

La première classification des roches et des minéraux a été donnée par Georgius Agricola en 1546 dans son ouvrage intitulé « De Natura Fossilium [32] » dans lequel il explique qu'il différencie les minéraux suivant leur couleur, goût, odeur, texture, nom et leur pouvoir mystique (autrement dit leur propriétés de gonflement, plastique, réfractaire, etc.). A partir de 1930 jusqu'en 1965, les minéraux sont divisés en différentes sections et les minéraux argileux commencent à être classifiés suivant leurs propriétés cristallines et physico-chimiques. Cette classification plus précise est notamment réalisée grâce aux progrès des outils expérimentaux : la microscopie, la Diffraction des Rayon-X (DRX), l'Infra-Rouge (IR), etc. Cependant, en 1965, Georges Pedro [33] met en exergue la difficulté de différencier précisément les différents minéraux argileux. Il propose alors de les classer suivant la régularité de l'empilement des feuillets, la nature des feuillets, le taux d'interstratification et une loi d'empilement (nous définirons tous ces critères dans la prochaine section). Dans les années 80, Steven W. Bailey et l'« Association Internationale Pour l'Etude des Argiles » (A.I.P.E.A.) [34] propose d'harmoniser les différents termes utilisés dans les diverses régions du monde. Il propose notamment d'identifier les minéraux argileux comme la famille des phyllosilicates. C'est en 1995 que Guggenheim *et al.* [35] définissent les mots « argiles » et « minéraux argileux », comme :

Le mot « argile » fait référence à un matériau naturel composé principalement de minéraux à grains fins, qui est généralement plastique après hydratation avec une quantité d'eau appropriée et qui durcit en séchant ou en chauffant.

Le terme « minéraux argileux » fait référence aux minéraux phyllosilicatés qui possèdent la plasticité des argiles et leur dureté après séchage ou chauffage.

Aujourd'hui, ces définitions sont toujours viables. D'ailleurs, le dictionnaire Larousse définit le mot « argile » tel que :

Roche sédimentaire, souvent meuble (glaise), qui, imbibée d'eau, peut former une pâte plus ou moins plastique pouvant être façonnée et durcissant à la cuisson.

Toutefois, malgré une volonté de la communauté scientifique internationale de trouver une définition précise, des disparités persistent entre les différentes disciplines. Certains géologues considèrent tous les minéraux de très petites dimensions ($< 2 \mu\text{m}$) comme des argiles, des minéralogistes se basent sur les propriétés structurales du matériau tandis que des ingénieurs du génie civil se réfèrent aux propriétés plastiques. Dans notre cas, nous avons utilisé la classification de Strunz [36] qui répertorie la quasi-totalité des minéraux suivant leurs propriétés cristallographiques (i.e. composition chimique et structure cristalline). Cette classification répartit les minéraux en dix sections, qui sont ensuite divisées en sous-sections, puis en familles et enfin en groupes. Notre étude s'est focalisée sur trois minéraux argileux : la pyrophyllite, le talc et la montmorillonite appartenant, d'après la classification de Strunz, à la famille des « Phyllosilicates avec des feuilles de mica, composées de couches tétraédriques et octaédriques ».

1.3 | Morphologie des argiles

L'organisation structurale des argiles comprend plusieurs échelles d'observations [37, 38]. Regardons une argile de l'échelle la plus élevée à l'échelle atomique. L'échelle la plus élevée est celle à laquelle nous pouvons observer l'argile à l'œil nu. A cette échelle l'argile est composée de poudre très fine. Les petits grains que nous pouvons apercevoir sont appelés des « agglomérats ». Leur épaisseur est supérieure à la dizaine de micromètres. Si nous descendons d'une échelle, chacun des agglomérats est composé d'« agrégats » dont l'épaisseur est de l'ordre du micromètre. Ces agrégats peuvent se subdiviser en de petites particules appelées « particules primaires ». Ces particules primaires sont la plupart du temps représentées sous la forme de pseudo-rectangle empilés les uns sur les autres. Elles sont elles-mêmes un assemblage de « tactoïdes » (aussi appelés « particules ») dont l'épaisseur est de l'ordre de 8 à 10 nanomètres. Enfin, chaque tactoïde est

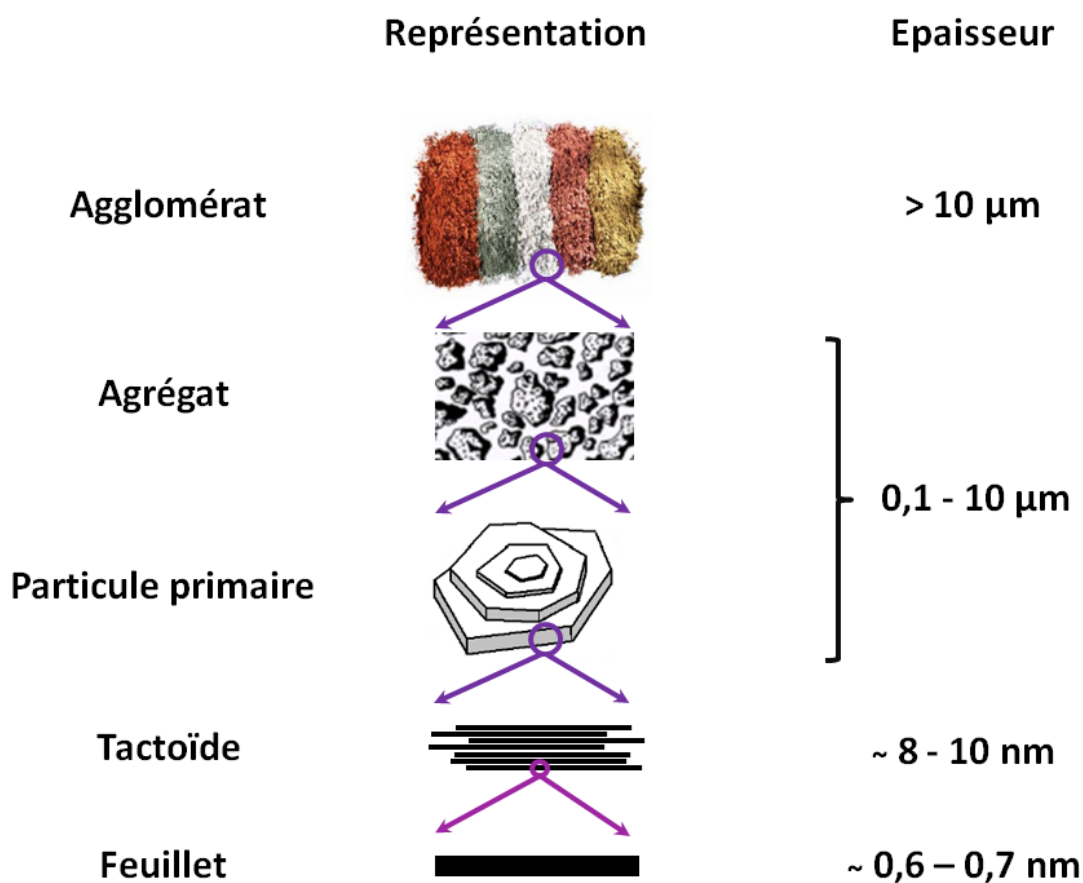


Figure 1.1 – Représentation multi-échelle d'une argile.

composé de plusieurs « feuillets » d'une épaisseur de l'ordre du nanomètre et dont les dimensions latérales peuvent aller de la dizaine à plusieurs centaines de nanomètres. Ces différentes échelles sont représentées sur la Figure 1.1.

Au sein des tactoïdes, l'empilement des feuillets peut se faire de trois façons différentes : (i) des translations régulières entre les feuillets peuvent avoir lieu : l'empilement est dit « ordonné » (cas des illites), (ii) un ordre partiel existe dans l'empilement des feuillets alors celui-ci est dit « semi-ordonné » (cas des vermiculites, des saponites, etc.) ou (iii) aucune régularité existe dans l'empilement des feuillets alors celui-ci est appelé « turbostratique » (cas des minéraux interstratifiés illite/smectite). Ces différents empilements sont représentés sur la Figure 1.2.

1.4 | Structure des feuillets des phyllosilicates

Le nom « Phyllosilicate » provient du terme grec « φύλλον, phyllon », signifiant « feuillet », et du nom du groupe des argiles, les « silicates ». Les phyllosilicates sont donc des argiles composées

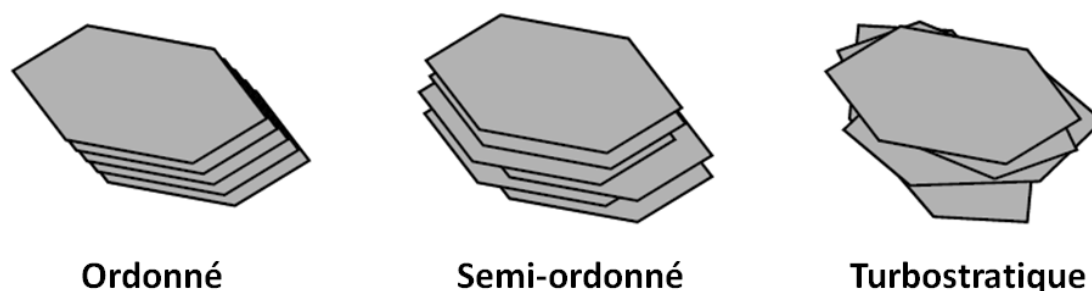


Figure 1.2 – Représentation des différents empilements des feuillets.

de feuillets. Si nous zoomons sur chacun des feuillets, nous nous apercevons qu'ils sont composés de plusieurs couches. Ces couches sont appelées « couche tétraédrique » et « couche octaédrique ».

1.4.1 | Structure de la couche tétraédrique

La couche tétraédrique des phyllosilicates est composée d'atomes d'oxygène basal (O_b), d'oxygène apical (O_a) et de cations métalliques (T). La plus petite unité cristallographique de la couche tétraédrique est le tétraèdre TO_4 . Celui-ci est représenté sur la Figure 1.3 (a). Chacun des tétraèdres est lié à ses voisins par trois de ses sommets. Les oxygènes impliqués dans ces connections sont les oxygènes basaux (O_b). Les tétraèdres ainsi connectés forment un plan basal d'oxygène de symétrie hexagonale dont la structure de base est $[T_2O_5]_n$ (avec n le nombre total de structure de base). A la surface de ce plan hexagonal, des cavités sont observées (Figure 1.3 (c)). Elles sont nommées cavité hexagonale. Au sommet de chacun des tétraèdres se trouve les oxygènes apicaux (O_a), ceux-ci sont dans la direction perpendiculaire au plan basal et orientés vers la couche octaédrique.

1.4.2 | Structure de la couche octaédrique

La couche octaédrique des phyllosilicates est composée d'atomes d'oxygène apical (O_a), de groupement hydroxyle (O_{OH} et H_{OH}) et de cations métalliques (T) (avec $T = Al^{3+}, Fe^{3+}, Mg^{2+}, Fe^{2+}$, etc. [39]). La plus petite unité cristallographique de la couche octaédrique est l'octaèdre $TO_4(OH)_2$. Celui-ci est représenté sur la Figure 1.4 (a). Chacun des octaèdres partage deux de ses oxygènes avec chacun de ses voisins. Ces connections sont visibles sur les Figure 1.4 (b) et (c).

Contrairement à la couche tétraédrique, la couche octaédrique permet de distinguer deux sortes de phyllosilicates : les dioctaédriques et les trioctaédriques. Cette distinction vient de l'occupation des sites octaédriques par les cations métalliques. Si tous les sites octaédriques sont

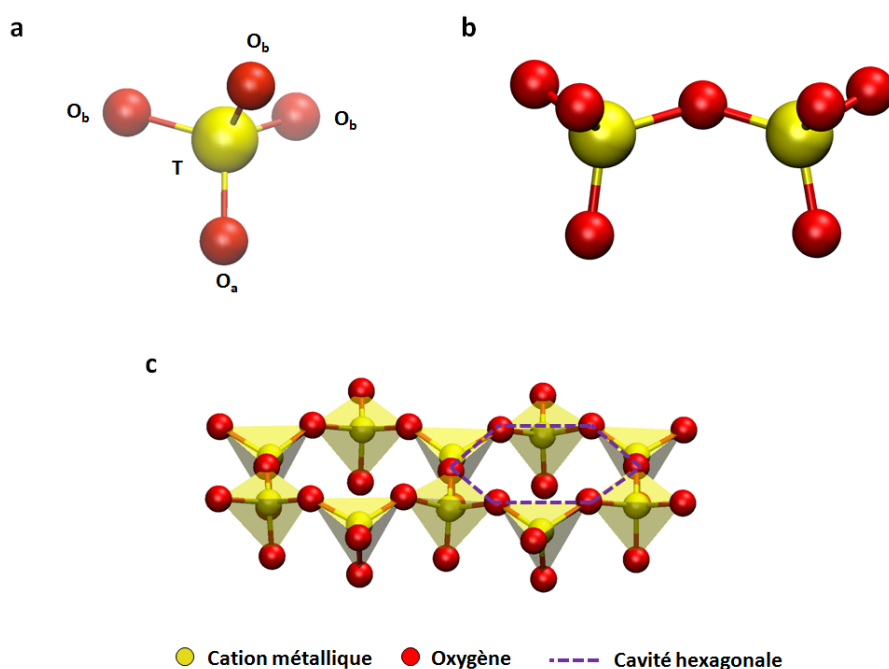


Figure 1.3 – Représentation de la couche tétraédrique. (a) et (b) mettent respectivement en évidence la plus petite unité cristallographique et la structure de base du plan basal, et (c) montre le plan basal formé par les oxygènes basaux. En rouge et jaune sont respectivement les oxygènes et les cations métalliques et les tirets violets représentent le contour de la cavité hexagonale.

occupés par un cation métallique alors la couche octaédrique sera appelée « trioctaédrique ». Si les cations métalliques n'occupent que deux sites sur trois la couche octaédrique sera dite « dioctaédrique ». Cette répartition des cations entraîne une orientation différente des groupements hydroxyles. Dans le cas d'une argile dioctaédrique les groupements hydroxyles sont parallèles à la couche tétraédrique tandis que dans le cas d'une argile trioctaédrique les groupements hydroxyles sont perpendiculaires à la couche tétraédrique. Les différences entre les deux sortes de couche octaédrique sont représentées les Figure 1.4 (b) et (c).

1.4.3 | Agencement des couches

La nature des feuillets est issue de la combinaison des couches tétraédrique et octaédrique (qui détermine l'épaisseur du feuillet). Les sous-familles sont caractérisées par l'épaisseur du feuillet qui peut être d'environ 7, 10 ou 14 Å. En fonction de l'agencement de ces couches, un grand nombre de phyllosilicates peuvent être dénombrés. Les différents phyllosilicates peuvent être répartis comme suit :

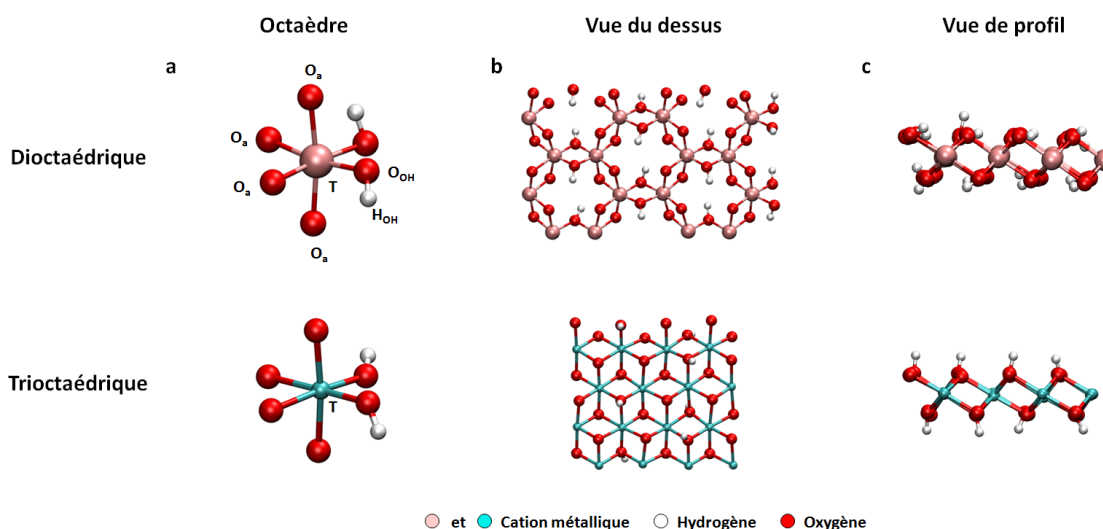


Figure 1.4 — Représentation de la couche octaédrique. En (a) est mis en évidence la plus petite unité cristallographique, et en (b) et (c) les différences entre une couche dite dioctaédrique (images du haut) et une couche dite trioctaédrique (images du bas). En rouge et blanc sont respectivement les oxygènes, les hydrogènes, et en rose et cyan les cations métalliques.

1.4.3.1 | Minéraux argileux TO ou 1/1

Les minéraux argileux de type 1/1 sont composés d'une couche tétraédrique lié à une couche octaédrique (la couche octaédrique pouvant être de nature di- ou trioctaédrique). La formule générale des phyllosilicates 1/1 dioctaédriques et trioctaédriques est $\text{Si}_4[\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}}]_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ pour les argiles dioctaédriques et $\text{Si}_4[\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}}]_6\text{O}_{10}(\text{OH})_8$ pour les argiles trioctaédriques. La surface de la couche octaédrique en contact avec l'espace interfoliaire (i.e. l'espace entre deux feuillets) est entièrement constituée de groupements hydroxyles. Il se forme alors des liaisons hydrogènes entre les groupements hydroxyles et les oxygènes basaux du feuillet voisin. De manière générale, ces liaisons hydrogènes assurent une forte stabilité entre les feuillets. Aucun espace libre n'existe entre les feuillets. Un exemple de minéral argileux est donné sur la Figure 1.5. Dans ce groupe de minéraux argileux, le phyllosilicate le plus connu est la kaolinite. Ces minéraux argileux sont notamment utilisés dans la fabrication des porcelaines, du papier, d'insecticides, etc.

1.4.3.2 | Minéraux argileux TOT ou 2/1

Les minéraux argileux de type 2/1 sont composés d'une couche octaédrique prise en sandwich entre deux couches tétraédriques. La formule générale des phyllosilicates 2/1 est $(\text{Cation}_{\frac{x+y}{k}}, (\text{H}_2\text{O})_n)(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)[(\text{Al}, \text{Fe}^{\text{III}})_{4-y}(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_y]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ pour les argiles dioctaédriques et $(\text{Cation}_{\frac{x+y}{k}}, (\text{H}_2\text{O})_n)(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)[(\text{Mg}, \text{Fe}^{\text{II}})_{6-y}\text{Li}_y]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ pour les argiles trioctaédriques,

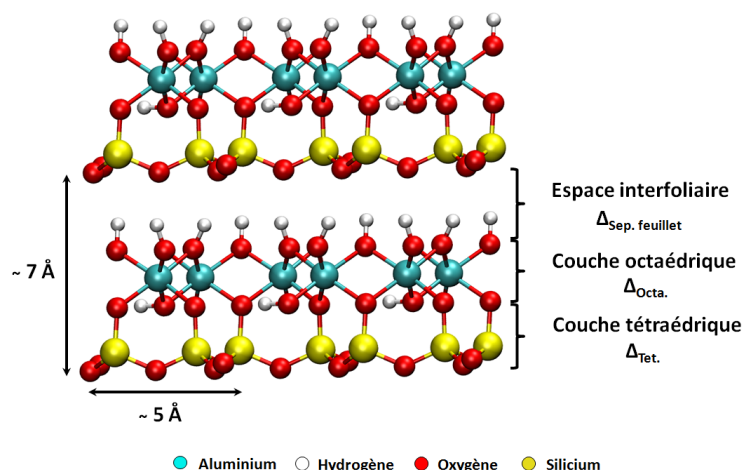


Figure 1.5 – Représentation de la structure de la kaolinite. La distance « h » représente la distance entre les plans des milieux des feuillets (aussi appelée « distance basal » ou « d_{001} »).

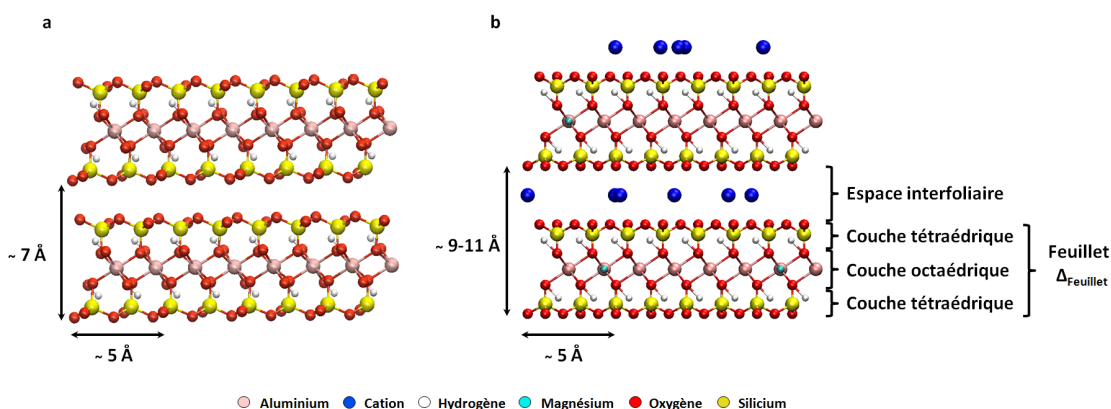


Figure 1.6 – Représentation de divers minéraux argileux 2/1. (a) neutre et (b) chargé.

avec « n », « x », « y » et « k » respectivement le nombre de molécules d'eau, le nombre de substitutions dans les couches tétraédriques, le nombre de substitutions dans la couche octaédrique et la valence des cations présents dans l'espace interfoliaire. En fonction du taux de substitutions, les feuillets sont plus ou moins chargés. Nous reviendrons sur la charge des feuillets un peu plus tard dans le chapitre. Les différentes couches sont liées entre elles via les oxygènes apicaux. Un exemple de minéral argileux neutre et chargé est donné sur la Figure 1.6. Les minéraux argileux 2/1 sont notamment utilisés dans le domaine des cosmétiques, du stockage, du génie civil, etc. Une classification non exhaustive des minéraux argileux 2/1 est représentée dans le Tableau 1.1. Les argiles étudiées dans ce manuscrit sont toutes des argiles TOT et figurent dans ce tableau.






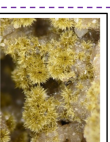
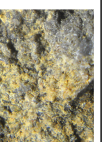
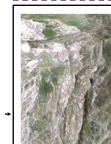
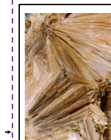
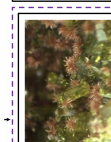
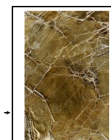
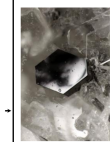



| Feuillet de type 2/1 | | | | |
|---|--|--|--|--|
| Dioctaédrique | | | | |
| Espace stable Te = 8 Si Oc = 12/12 | Espace variable Te = 8 Si Oc < 12/12 | Espace variable Te < 8 Si Oc = 12/12 | Espace variable Te < 8 Si Oc > 12/12 | Espace stable Te < 8 Si Oc = 12/12 |
|  Pyrophyllite |  Montmorillonite |  Beidellite |  Vermiculite |  Muscovite |
| | |  Nontronite | |  Illite |
| | | Smectites | | |
| Feuillet de type 2/1 | | | | |
| Trioctaédrique | | | | |
| Espace variable Te = 8 Si Oc = 12/12 | Espace variable Te = 8 Si Oc < 12/12 | Espace variable Te < 8 Si Oc = 12/12 | Espace variable Te < 8 Si Oc > 12/12 | Espace stable Te < 8 Si Oc = 12/12 |
|  Talc |  Stevensite |  Saponite |  Vermiculite |  Biotite |
| |  Hectorite |  Sauconite | |  Lepidolite |
| | | Smectites | | |

Tableau 1.1 – Classification non exhaustive des minéraux argileux 2/1 dioctaédriques (premier tableau) et trioctaédriques (second tableau) [37]. « Te » et « Oc » correspondent respectivement pour une maille élémentaire au nombre de silicium dans la couche tétraédrique et à la charge totale des cations métalliques de la couche octaédrique. Les images sont issues du site internet : <http://www.mindat.org/>.

1.4.3.3 | Minéraux argileux TOT-O ou 2/1/1

Les minéraux argileux de type 2/1/1 ont une structure complexe composée d'un feuillet de type TOT (voir ci-dessus) et d'une couche octaédrique. La couche octaédrique, occupant l'espace interfoliaire, est un hydroxyde de magnésium, tel que la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_2$, ou un hydroxyde d'aluminium, tel que la gibbsite $\text{Al}(\text{OH})_3$. Ces minéraux argileux appartiennent notamment au grand groupe des chlorites.

1.4.4 | Ajustement des dimensions latérales

Comme nous venons de le voir les minéraux argileux se différencient par la superposition des différentes couches constituant la structure des feuillets. L'empilement parfait des différentes couches, comme décrit dans les paragraphes précédents, est une vision simplifiée. Des ajustements structuraux entre les couches sont nécessaires pour minimiser les contraintes géométriques. Les phyllosilicates adaptent donc les dimensions latérales entre leurs couches tétraédriques et octaédriques. L'ajustement des dimensions latérales se fait essentiellement via la couche tétraédrique. Il provoque une variation des paramètres « a » et « b » (Figure 1.7) et notamment une augmentation des dimensions latérales de la couche octaédrique engendrant un léger aplatissement des octaèdres. De plus, une rotation [37–44] et une inclinaison des tétraèdres ont lieu au sein des couches tétraédriques affectant les dimensions latérales. La rotation des tétraèdres, mesurée par l'angle α_{rot} . (Figure 1.7), varie de 3-4° pour le talc à une vingtaine de degrés dans le cas des micas. Cette rotation s'accompagne d'un basculement des tétraèdres provoquant une non coplanarité des oxygènes basaux. Tous ces ajustements déforment la cavité hexagonale en une cavité de géométrie ditrigonale et donnent un aspect dentelé à la surface des couches tétraédriques.

1.4.5 | Positions limites

Les feuillets pouvant glisser les uns sur les autres (ce qui confère la plasticité de ces minéraux), une multitude de façons d'agencer les feuillets entre eux existe. Autrement dit, il existe différentes positions de la surface d'un feuillet par rapport à la surface du feuillet voisin [45]. Dans les cas des phyllosilicates secs et peu hydratés l'agencement des feuillets peut avoir une influence non négligeable sur : (i) la position des cations et des molécules d'eau, (ii) l'adsorption de ceux-ci à la surface du feuillet d'argile, (iii) la dynamique des espèces interfoliaires, etc.

Dans nos simulations, nous définirons les trois positions limites représentées sur la Figure 1.8.

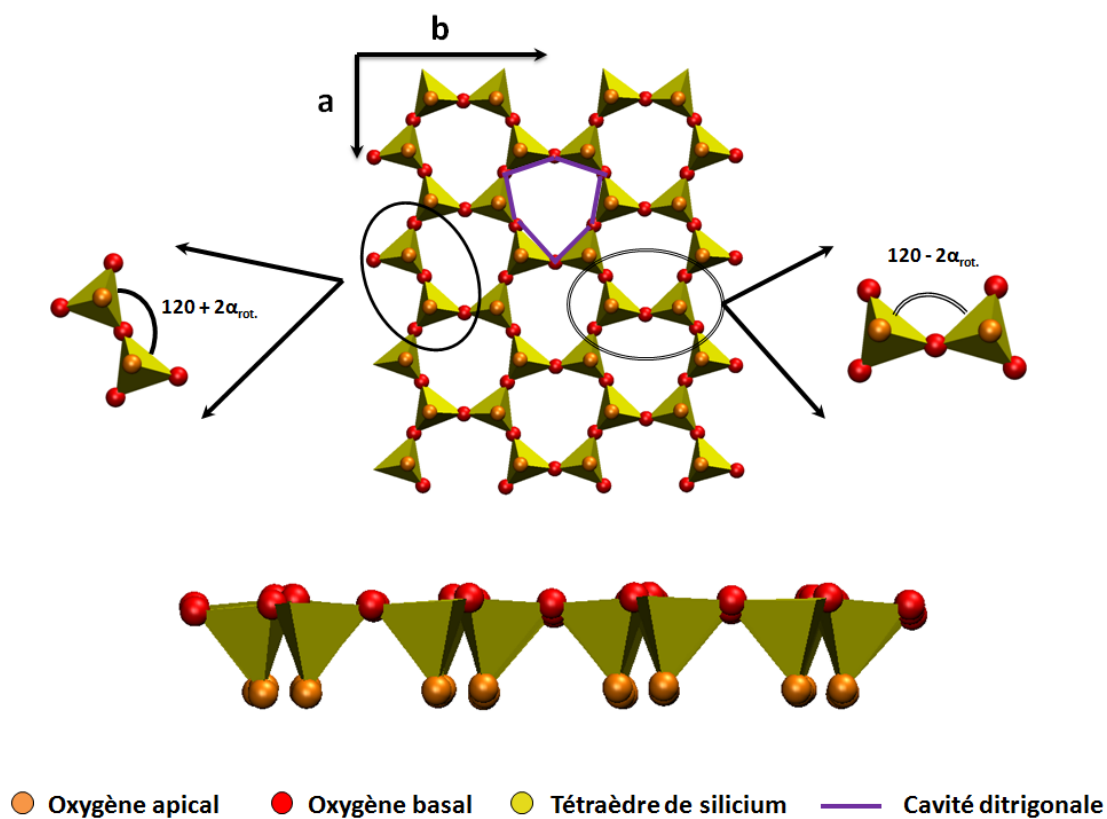


Figure 1.7 – Représentation de la couche tétraédrique et de ses ajustements.

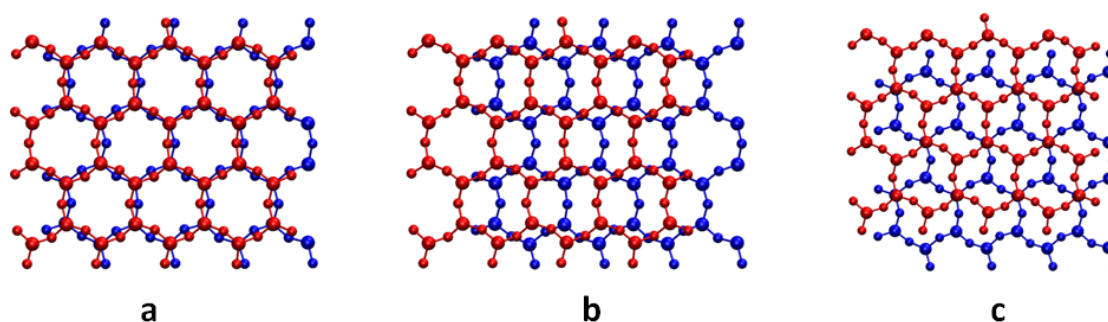


Figure 1.8 – Représentation des trois positions limites possibles d’une surface par rapport à l’autre lors de notre étude. Une des deux surfaces est représentée en rouge tandis que l’autre est représentée en bleu.

1.5 | Minéraux argileux 2/1

Au cours de notre étude, nous nous sommes intéressés exclusivement aux minéraux argileux TOT. Comme nous l'avons vu précédemment, ceux-ci sont composés d'une couche octaédrique et de deux couches tétraédriques. Au sein de ces couches, les cations métalliques Si^{4+} , Al^{3+} , Fe^{3+} , Mg^{2+} et Fe^{2+} peuvent être substitués. Ces substitutions engendrent un déficit de charge au sein des feuillets. Celui-ci est compensé par la présence de contre-ions dans l'espace interfoliaire. Les minéraux peuvent être alors classés suivant leur taux de substitutions [37] :

Neutre ($x = y = 0$) — La pyrophyllite, le talc, la Minnesotaite, etc. sont des phyllosilicates dont le déficit global de la charge de chacun des feuillets est nul. Dans le cas où des substitutions octaédriques existent au sein d'un feuillet, celles-ci sont parfaitement compensées par celles des couches tétraédriques [37, 38, 46] (et inversement). Ces phyllosilicates ne possèdent pas de cations compensateurs (ou contre-ions) au sein de leurs espaces interfoliaires.

Smectite ($0 < x+y \leq 1,2$) — Le déficit de charge d'un feuillet de smectite est compris entre 0 et 1,2. Au sein de ces minéraux argileux, les cations métalliques de la couche octaédrique peuvent être substitués comme suit : Al^{3+} ou Fe^{3+} par Mg^{2+} ou Fe^{2+} (cas des dioctaédriques), Mg^{2+} ou Fe^{2+} par Li^+ (cas des trioctaédriques). Les cations métalliques des couches tétraédriques peuvent aussi être substitués (Si^{4+} par Al^{3+}). Les smectites sont classées suivant la charge de leurs feuillets, la localisation des charges, et leurs compositions chimiques (Tableau 1.2).

Vermiculite ($1,2 < x+y < 2$) — Le déficit de charge des vermiculites est compris entre 1,2 et 2. La borne à 1,2 a été définie par l'A.I.P.E.A. [47] afin de pouvoir distinguer les vermiculites des smectites. Les vermiculites et les smectites possédant un déficit de charge proche de 1,2 possèdent des propriétés structurales très similaires. En 1958, Walker [48] propose une expérience consistant à saturer les minéraux argileux au magnésium puis au glycérol et à l'éthylène glycol. La distance entre les plans des milieux des feuillets est de 14,5 Å pour les vermiculites contre 18,0 Å pour les smectites. En 1974, Besson *et al.* [49] montrent qu'il existe une différence entre les vermiculites et les smectites dans la distribution des substitutions au sein des feuillets. Dans le cas des vermiculites et des smectites elle est respectivement dite « ordonnée » (i.e. deux substitutions ne peuvent pas être côte à côte) et « désordonnée » (i.e. les substitutions sont aléatoires). Toutefois, en 1988, ces manières de différencier les vermiculites de basses charges

| Localisation de la charge | Smectite dioctaédrique | Smectite trioctaédrique |
|---------------------------|--|--|
| Couche octaédrique | <p>Montmorillonite</p> $(M_{\frac{y}{k}}, (H_2O)_n) Si_8 [(Al, Fe^{III})_{4-y} (Mg, Fe^{II})_y] O_{20} (OH)_4$ | <p>Hectorite</p> $(M_{\frac{y}{k}}, (H_2O)_n) Si_8 [(Mg, Fe^{II})_{6-y} Li_y] O_{20} (OH)_4$ |
| Couche tétraédrique | <p>Beidellite</p> $(Cation_{\frac{x}{k}}, (H_2O)_n) (Si_{8-x} Al_x) [Al, Fe^{III}]_4 O_{20} (OH)_4$ | <p>Saponite</p> $(Cation_{\frac{x}{k}}, (H_2O)_n) (Si_{8-x} Al_x) [Mg, Fe^{II}]_6 O_{20} (OH)_4$ |

Tableau 1.2 – Classification non exhaustive des smectites [37]. Les paramètres n, x, y et k correspondent respectivement au nombre de molécules d'eau, au nombre de substitutions dans les couches tétraédriques, au nombre de substitutions dans la couche octaédrique et à la valence des contre-ions.

avec les smectites de hautes charges sont remises en question par De la Calle *et al.* [50]. En effet, ceux-ci ont montré que les vermiculites de basses charges et les saponites possédaient, pour un cation et une humidité relative donnés, un empilement de feuillets identiques et qu'il n'y avait aucune différence cristallographique entre ces minéraux argileux. Ils proposent que ces minéraux argileux ne fassent plus qu'une seule famille. A ce jour, la distinction entre les vermiculites de basses charges et les smectites telles que les saponites est toujours ambiguë.

Illites ($1,5 \leq x+y \leq 1,8$) — Les illites se situent à la frontière entre les vermiculites et les micas. Elles ont la particularité de ne pas gonfler en présence d'eau, c'est-à-dire qu'aucune molécule d'eau pénètre dans les espaces interfoliaires. Cette caractéristique est due à la présence de cations potassium au sein des espaces interfoliaires.

Micas « durs » ($2 \leq x+y \leq 4$) — Les micas sont les minéraux argileux possédant le déficit de charge le plus élevé. Comme dans le cas des illites, lorsque les contre-ions sont des cations potassium, aucune molécule d'eau n'entre dans les espaces interfoliaires et la distance entre les plans des milieux des feuillets est de l'ordre de 10 Å. Toutefois, les cations compensateurs peuvent être d'une autre nature que des potassiums, par exemple des cations sodium (cation ayant une forte affinité avec l'eau). Dans ce cas les molécules d'eau entrent dans les espaces interfoliaires.

1.6 | Comportement des smectites en présence d'eau

Au cours de notre étude, nous avons regardé plus spécifiquement les minéraux argileux appartenant au groupe des smectites. En présence d'eau ces minéraux argileux s'hydratent. Les molécules d'eau s'infiltrant par capillarité à travers les différentes porosités : macropore (cavité > 500 Å), mésopore (500 Å $>$ cavité > 20 Å) et micropore (cavité < 20 Å), jusqu'aux tactoïdes où elles s'adsorbent sur les surfaces externes pour s'infiltrer entre les feuillets en fonction de la capacité des contre-ions à s'hydrater, provoquant ainsi le gonflement des smectites (Figure 1.9).

Comme nous l'avons vu précédemment, les contre-ions présents dans les espaces interfoliaires ont pour objectif de neutraliser le déficit de charge au sein du système. En contre partie, ils engendrent, en fonction de leur nature et de leur énergie d'hydratation, le gonflement des smectites. Ce gonflement est nommé « gonflement cristallin ». Il correspond à la pénétration

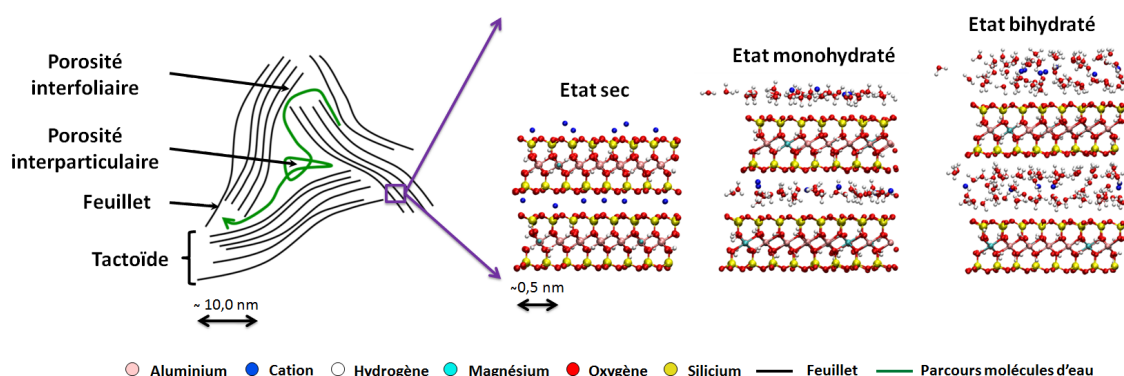


Figure 1.9 – Représentation de l'état d'hydratation d'une smectite de type montmorillonite. Trois états d'hydratation sont représentés (de gauche à droite) : l'état sec (aucune molécule d'eau présente dans l'espace interfoliaire), l'état monohydraté (les cations et les molécules d'eau positionnés vers le plan médian) et l'état d'hydratation bihydraté (les cations sont totalement hydratés et positionnés sur le plan médian).

des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires et donc à la formation de différents états hydratés. A l'état sec, la cohésion des empilements de feuillets résulte d'un équilibre entre les forces d'attraction de van der Waals et les forces électrostatiques entre les feuillets chargés et les cations ($d_{001} \approx 9,5 - 10,2 \text{ \AA}$). En présence d'eau, l'énergie d'hydratation des cations permet à l'eau de pénétrer entre les feuillets. Différents états d'hydratation sont alors observés : l'état monohydraté (1 couche d'eau, $d_{001} \approx 11,6 - 12,9 \text{ \AA}$), l'état bihydraté (2 couches d'eau, $d_{001} \approx 15,1 - 15,8 \text{ \AA}$), etc. En fonction des cations le passage d'une couche d'eau à une autre peut se faire plus ou moins facilement. Pour les petits cations, tel que Na^+ , le passage d'une monocouche à une bicouche d'eau est facile alors que pour les gros cations, tel que Cs^+ , ce passage est impossible. Ceci est dû à la valeur de leur énergie d'hydratation qui décroît avec la taille du cation. Cependant, des cations tels que Ca^{2+} s'hydratent très bien, à tel point que l'état monohydraté n'existe que pour de très faibles humidités relatives [51] (la pression relative de vapeur est égale à la pression partielle de vapeur d'eau « P » divisée par la pression de vapeur saturante « P_{Sat} »).

Ce phénomène d'hydratation peut être suivi expérimentalement via différentes méthodes telles que : la Diffraction des Rayons-X (DRX) [52–58] ou la diffraction de neutrons aux petits angles [59–62] où la distance entre les plans des milieux des feuillets peut être mesurée en fonction de l'humidité relative. Par gravimétrie [53, 54, 63] où l'évolution de la masse du minéral, soumis très lentement à une humidité relative croissante puis décroissante, est mesurée. Les résultats ainsi obtenus peuvent être directement reliés à une courbe d'isotherme d'adsorption-désorption.

1.7 | Modélisations moléculaires des minéraux argileux

De nos jours, les propriétés structurales, thermodynamiques, dynamiques, etc. des systèmes de minéraux argileux sont étudiés expérimentalement avec une très grande précision, notamment grâce aux progrès des appareils optiques, des composants électroniques, des différentes sources énergétiques de plus en plus stables et puissantes (rayons-X, neutrons, synchrotron, etc.), etc. Alors pourquoi utiliser les méthodes de simulations numériques pour étudier ces systèmes ?

Les méthodes de simulations numériques ne remplacent en aucun cas les méthodes expérimentales. Elles sont un support numérique complémentaire à la prédiction, la compréhension, l'optimisation, etc. des phénomènes physico-chimiques mis en jeu lors d'une expérience. Elles permettent notamment d'avoir une vision multi-échelles de l'échantillon : de l'échelle humaine à l'échelle de l'électron, en passant par les échelles macroscopique, mésoscopique et atomistique. Pour les minéraux argileux les simulations numériques à l'échelle atomique ont permis une compréhension plus approfondie des propriétés structurales [3–5, 12, 23–25, 39, 45, 62, 64–77], thermodynamiques [3, 23, 24, 45, 69, 73, 76–84] et dynamiques [4, 5, 12, 17, 45, 68, 70, 73, 75, 77, 85–87] des différentes porosités, de la réactivité des surfaces, ou encore des espèces interfoliaires, etc.

Les simulations numériques ont notamment apporté une compréhension : (i) des hystérèses lors des cycles d'adsorption-désorption en raison du retard de l'ouverture des feuillets lors du processus d'adsorption [83, 88], (ii) de la mouillabilité des surfaces d'argile [89–92] et notamment les propriétés à la fois hydrophile et hydrophobe de la surface du talc [3], (iii) de la prédiction des coefficients de diffusion des molécules d'eau et des ions au cours du temps et/ou en fonction de la température [22, 65, 66, 93–96] mais aussi l'importance de la flexibilité des feuillets sur la dynamique des espèces interfoliaires [95], etc. Mais aussi, les résultats issus des simulations de dynamique moléculaire classique peuvent être utilisés pour paramétrer des modèles de simulations d'échelles supérieures [11, 13, 15, 93, 97–104] afin d'étudier les propriétés mécaniques, structurales, de transports, etc.

Toutefois, si les résultats obtenus par simulation sont qualitativement en accord avec les expériences et permettent d'aller plus loin dans leur interprétation, il subsiste un réel doute sur l'accord quantitatif des résultats. En effet, actuellement les champs de force classiques ont tendance à : (i) sous-estimer la distance entre les plans des milieux des feuillets [4, 64, 105] (en particulier pour les cations bivalents), (ii) sur-estimer les coefficients de diffusion des molécules d'eau [5, 13, 83, 105], (iii) sous-estimer l'angle de contact entre une surface d'argile et une goutte d'eau [3], etc. En effet, la précision des simulations repose sur leur capacité à représenter les

interactions entre les atomes. Les champs de force actuels sont constitués de potentiels de paires souvent calibrés sur des données expérimentales. Comme nous l'avons dit précédemment, lorsque des solutions ioniques ou des molécules sont étudiées, il est important de prendre en compte les effets à plusieurs corps afin de tenir compte des effets de taille et de polarisation. C'est d'ailleurs ce qu'ont montré Tazi *et al.* [106,107] sur des systèmes d'ions infiniment dilués. Ils ont prédit avec précision, grâce à un champ de force polarisable, les coefficients de diffusion des ions dans l'eau et des molécules d'eau. Ceci a motivé l'équipe MEM du laboratoire PHENIX à étendre le champ de force PIM développé par Tazi [108] pour les systèmes cation/eau aux systèmes argile/eau.

Ce qu'il faut retenir

Dans ce chapitre nous avons explicité la classification des minéraux. Nous avons décrit les caractéristiques structurales des phyllosilicates et plus particulièrement les smectites TOT. Pour finir, nous avons mis en avant l'apport des simulations numériques pour l'étude des minéraux argileux.

Les scientifiques ont mis des centaines d'années à classer les minéraux. Parmi eux, nous nous intéressons aux minéraux argileux et plus particulièrement à la famille des smectites. Nous avons vu que les différences entre chacune des smectites viennent de : (i) l'empilement des couches, (ii) la nature des cations métalliques de chacune des couches et (iii) la structure de la couche octaédrique. En présence d'eau ces minéraux argileux s'hydratent et les molécules d'eau s'infiltreront à travers les différentes porosités. Au niveau des feuillets, celles-ci s'adsorbent sur les surfaces externes puis s'infiltreront entre les feuillets en fonction de la capacité des contre-ions à s'hydrater, la smectite se met alors à gonfler. Les propriétés structurales, thermodynamiques, dynamiques, etc. des argiles sont très bien étudiées expérimentalement et la simulation numérique leur vient en aide afin d'améliorer la compréhension des phénomènes physiques et chimiques mis en jeu lors des expériences.

Méthodes de simulation

Sommaire

| | | |
|------------|---|-----------|
| 2.1 | Introduction | 23 |
| 2.2 | Dynamique Moléculaire Classique | 24 |
| 2.2.1 | Principe de la Dynamique Moléculaire | 24 |
| 2.2.2 | Intégration des équations du mouvement | 25 |
| 2.2.3 | Ensembles thermodynamiques | 28 |
| 2.2.4 | Calcul des interactions | 30 |
| 2.2.5 | Champ de Force | 34 |
| 2.2.6 | Champs de Force pour les argiles | 39 |
| 2.3 | La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT » | 43 |
| 2.3.1 | Equation de Schrödinger et approximation | 43 |
| 2.3.2 | Théorie de la Fonctionnelle de la Densité | 45 |
| 2.3.3 | Pseudopotentiels | 49 |
| 2.3.4 | Fonctions de Wannier | 50 |
| 2.4 | Paramétrisation du champ de force PIM | 51 |

2.1 | Introduction

La simulation numérique telle que nous l'entendons aujourd'hui remonte aux années 50. Depuis plus d'un demi-siècle, les méthodes de simulations classiques et quantiques se développent et se perfectionnent au sein des équipes de recherches de divers secteurs scientifiques, tels que : la chimie, la physique, la biologie, etc., afin d'étudier différentes propriétés physico-chimiques de

matériaux et de composés chimiques. La simulation numérique a été récemment mise en avant par le prix Nobel 2013 Martin Karplus, Michael Levitt et Arieh Warshel pour le développement de modèles multi-échelles pour les systèmes chimiques complexes.

Au cours de cette étude nous avons utilisé une méthode de simulation classique, la Dynamique Moléculaire classique (DM), et une méthode de simulation quantique, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). La dynamique moléculaire classique permet, dans des conditions thermodynamiques données, de générer au cours du temps des configurations d'atomes et de molécules en phase condensée ou en phase gaz, afin d'analyser leur évolution temporelle, et de déterminer leurs propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques. La théorie de la fonctionnelle de la densité permet d'étudier la structure électronique de systèmes composés d'atomes et de molécules. A cette échelle, une représentation simplifiée de la molécule en boules-et-bâtonnets est utilisée. Les boules représentent les atomes (chacune des boules ayant une dimension spécifique en fonction de l'élément chimique qu'elle représente, une masse et une charge atomique) et les bâtonnets représentent les liaisons (elles peuvent être covalentes, chimiques, ioniques, etc.). Au cours de ce chapitre nous décrirons en détail les deux méthodes de simulations utilisées.

2.2 | Dynamique Moléculaire Classique

2.2.1 | Principe de la Dynamique Moléculaire

Le principe de la dynamique moléculaire classique consiste à simuler la trajectoire d'un système de particules (atomes et/ou molécules) au cours du temps [109–111]. Il repose sur trois approximations :

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

Dans un système isolé, les particules constituant le système sont traitées comme des particules ponctuelles décrites par un Hamiltonien classique composé de deux termes : un terme d'énergie cinétique et un terme d'énergie potentielle (Eq. 2.1).

$$H_{(\mathbf{p},\mathbf{r})} = E_{\text{cinétique}} + E_{\text{potentielle}},$$

$$H_{(\mathbf{p},\mathbf{r})} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \times \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + V(\mathbf{r}_i), \quad (2.1)$$

avec N le nombre de particules, \mathbf{p}_i le moment de la particule i , m_i sa masse et \mathbf{r}_i sa position. Le terme d'énergie potentielle décrit entre autre l'interaction entre les particules et dépend de leurs positions. En différenciant l'équation 2.1, les équations de Hamilton (aussi appelées équations canoniques du mouvement) sont obtenues :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\partial H}{\partial \mathbf{p}_i} \quad \text{et} \quad \dot{\mathbf{p}}_i = -\frac{\partial H}{\partial \mathbf{r}_i}, \quad (2.2)$$

De ces équations du mouvement découle la seconde loi de Newton qui met en relation la force totale d'une particule i et son accélération à un instant t donné (Eq. 2.3) :

$$-\frac{\partial V_{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N}}{\partial \mathbf{r}_i} = \mathbf{F}_i(t) = m_i \times \mathbf{a}_i = m_i \times \frac{d^2 \mathbf{r}_i(t)}{dt^2}, \quad (2.3)$$

avec \mathbf{r}_i la position, \mathbf{a}_i l'accélération et $\mathbf{F}_i(t)$ la force totale s'appliquant sur i l'instant t . En dynamique moléculaire classique, les équations de Newton sont intégrées numériquement. La position et la vitesse d'une particule à l'instant $(t + \Delta t)$ sont déduites de la position et de la vitesse aux temps précédents (Δt est le pas de temps).

2.2.2 | Intégration des équations du mouvement

2.2.2.1 | Algorithme de Verlet

Lorsque les forces sont connues, l'équation 2.3 peut être intégrée. Un développement de Taylor au voisinage de $\mathbf{r}_i(t)$ est effectué tel que :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 + \frac{1}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} (\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4), \quad (2.4)$$

$$\mathbf{r}_i(t - \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) - \mathbf{v}_i(t)\Delta t + \frac{1}{2!} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i} (\Delta t)^2 - \frac{1}{3!} \frac{d^3 \mathbf{r}_i(t)}{dt^3} (\Delta t)^3 + \mathcal{O}((\Delta t)^4), \quad (2.5)$$

avec \mathbf{r}_i les positions, \mathbf{v}_i les vitesses de chacune des particules i . La somme des équations 2.4 et 2.5 donne :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) + \mathbf{r}_i(t - \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^4), \quad (2.6)$$

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = 2\mathbf{r}_i(t) + \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}(\Delta t)^2 - \mathbf{r}_i(t - \Delta t) + \mathcal{O}((\Delta t)^4). \quad (2.7)$$

L'équation 2.7 est à la base de l'algorithme de Verlet [109, 112].

L'algorithme de Verlet permet d'intégrer numériquement les équations de Newton, de déterminer les nouvelles positions des particules avec une erreur commise sur ces nouvelles positions de l'ordre de $(\Delta t)^4$. Nous pouvons remarquer que le pas de temps choisi joue un rôle important sur la qualité des résultats. Il faut donc choisir un pas de temps suffisamment grand pour effectuer des trajectoires explorant convenablement l'espace des phases en un minimum de temps mais utiliser un pas de temps suffisamment petit pour ne pas perturber la physique du système. Nous aborderons le choix du pas de temps dans la prochaine sous-section.

Il existe d'autres algorithmes pour intégrer les équations du mouvement, tel que : le Verlet vitesse [113] « Velocity Verlet », le Saute-Mouton [114] « Leap Frog », le Beeman [115], ... ou encore des algorithmes permettant d'augmenter la précision des trajectoires en calculant des dérivées d'ordre supérieur, tel que l'algorithme de Runge-Kutta [116]. Chacun d'eux possède ses avantages et ses inconvénients. L'intégrateur numérique utilisé au cours de cette thèse pour réaliser les simulations de dynamique moléculaire est l'algorithme du Verlet Vitesse. Les équations de l'intégration du mouvement sont :

$$\mathbf{r}_i(t + \Delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)(\Delta t) + \frac{1}{2} \frac{\mathbf{F}_i(t)}{m_i}(\Delta t)^2 + \mathcal{O}((\Delta t)^3), \quad (2.8)$$

$$\mathbf{v}_i(t + \Delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \left[\frac{\mathbf{F}_i(t) + \mathbf{F}_i(t)(t + \Delta t)}{2m_i} \right] (\Delta t). \quad (2.9)$$

Ainsi, connaissant « \mathbf{r} » et « \mathbf{v} » à l'instant « t », ceux-ci peuvent être déterminés à l'instant « $t + \Delta t$ ». L'algorithme du Verlet Vitesse a l'avantage de calculer les positions et les vitesses de chacune des particules du système à chaque pas de temps et d'être stable numériquement.

2.2.2.2 | Choix du pas de temps

Pour réaliser une simulation de dynamique moléculaire, il faut trouver le meilleur compromis entre le temps de calcul et la stabilité numérique, i.e. déterminer un pas de temps (Δt) qui

permet de réaliser une longue simulation en un minimum de temps en donnant des résultats réalistes. Plus Δt est petit, plus les résultats sont précis mais plus le temps de calcul pour réaliser une trajectoire représentative est long. Inversement, plus Δt est grand, plus des instabilités numériques sont observées. L'énergie totale du système n'est alors pas conservée donnant lieu à des résultats non physiques. Lorsque Δt est bien choisi, les résultats sont représentatifs et le temps de calcul pour réaliser la trajectoire est optimal. Le choix du pas de temps peut être représenté schématiquement comme sur la Figure 2.1.

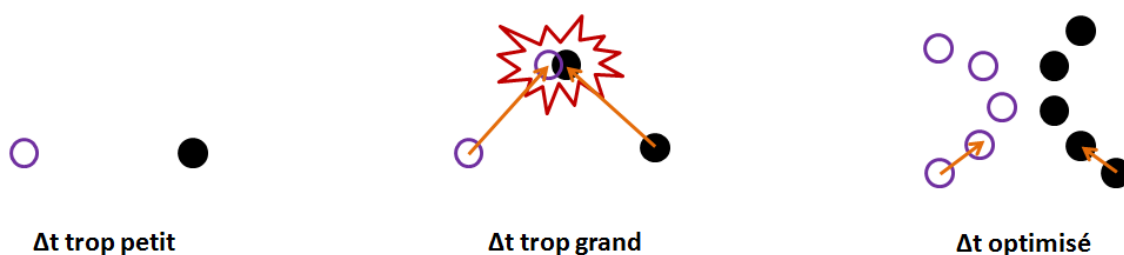


Figure 2.1 – Choix du pas de temps. Les cercles violets et noirs représentent deux particules distinctes au cours du temps, les flèches orange représentent la distance parcourue par les particules après un pas de temps et le trait rouge signale une collision entre deux particules.

Un pas de temps raisonnable est environ égal à $\frac{1}{10}$ de la période de vibration la plus rapide du système. Par exemple, pour une liaison CH de période de vibration connue ($\lambda_{\text{CH}} = 1.10^{-14}$ s), un Δt égal à 1.10^{-15} s (1 femtoseconde (fs)) est obtenu. Si une simulation de 1 nanoseconde est réalisée, soit $1.10^6 \Delta t$, et qu'il faut 1 seconde pour réaliser un pas de temps, alors la simulation durerait environ une semaine et demi. Cet exemple met en évidence l'une des difficultés majeures de la dynamique moléculaire : le temps de calcul.

Un pas de temps adéquat assurera la stabilité numérique de l'intégrateur numérique et permettra de réaliser de longues simulations afin d'échantillonner au maximum l'espace des phases. Dans ce cas, la moyenne temporelle sera équivalente à la moyenne d'ensemble (la moyenne d'ensemble correspond à la moyenne de toutes les configurations possibles du système). Le principe d'ergodicité est alors respecté, les grandeurs thermodynamiques (énergie, pression, température, ...) extraites de la simulation sont alors représentatives de l'échantillonnage réalisé.

Les équations du mouvement données dans la sous-section « Principe de la Dynamique Moléculaire » de la section 2.2 sont celles d'un système isolé, où le nombre de particules, le volume du système ainsi que l'énergie totale du système sont constants. L'intégration des équations du mouvement varie avec l'ensemble thermodynamique utilisé. Nous allons voir à présent les différents ensembles thermodynamiques utilisés lors de cette thèse et leur conséquences sur les propriétés du système.

2.2.3 | Ensembles thermodynamiques

Divers ensembles thermodynamiques peuvent être simulés en simulation de dynamique moléculaire. Chacun de ces ensembles est caractérisé par des grandeurs thermodynamiques, telles que : le nombre de particule (N), le volume (V), l'énergie totale du système (E_{Totale}), la température (T), la pression (P), etc. qui peuvent être fixées au cours de la simulation.

L'ensemble thermodynamique est choisi de façon à reproduire les conditions expérimentales. Les ensembles thermodynamiques utilisés lors de cette thèse sont : l'ensemble NVE, l'ensemble NVT et l'ensemble NPT.

2.2.3.1 | Dynamique Moléculaire dans l'ensemble micro-canonique

Dans l'ensemble micro-canonique (ou ensemble isolé), communément appelé l'ensemble NVE, les grandeurs thermodynamiques « N », « V » et « E_{Totale} » sont conservées. Les variables conjuguées à ces grandeurs fluctuent tout au long de la simulation, il s'agit des grandeurs thermodynamiques : « μ » (variable conjuguée du nombre de particule), « P » (variable conjuguée du volume) et « T » (variable conjuguée de l'énergie). L'Hamiltonien du système, dont la valeur est conservée tout au long de la simulation, est défini par :

$$H_{\text{NVE}} = \sum_{i=1}^N \frac{1}{2} \times \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} + V(\mathbf{r}_i), \quad (2.10)$$

avec le premier et le deuxième terme correspondant respectivement à l'énergie cinétique et l'énergie potentielle du système. Cependant, cet ensemble n'est pas l'ensemble représentatif des divers observables expérimentaux. Les autres ensembles, dans lesquels les équations du mouvement sont modifiées, sont alors utilisés.

2.2.3.2 | Dynamique Moléculaire dans l'ensemble canonique

Dans l'ensemble canonique (ou ensemble NVT) les grandeurs thermodynamiques « N », « V » et « T » sont conservées tout au long de la simulation. Dans un tel ensemble, afin de maintenir la température « T » constante, le système est couplé à un thermostat. Lors d'une simulation dans l'ensemble NVT, chaque point de l'espace des phases doit être échantillonné avec une probabilité proportionnelle au facteur de Boltzmann $e^{-\beta E_i}$ avec $\beta = \frac{1}{k_b T}$ où « k_b » est la constante de Boltzmann, « T » la température et « E_i » l'énergie du micro-état « i ». Pour un grand nombre de particules, les grandeurs moyennes dans les ensembles micro-canonique et

canonique doivent être identiques. Afin de pouvoir reproduire les conditions expérimentales, les équations de Newton sont modifiées. La méthode utilisée est celle proposée par Martyna [117]. Elle est issue de la méthode proposée par Hoover [118] qui est elle-même reprise de Nosé [119,120]. Dans la version initiale de Nosé, les équations du mouvement sont modifiées par un degré de liberté supplémentaire couplé à l'énergie cinétique du système, directement liée à la température instantanée du système par :

$$\sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} = \frac{3Nk_b T}{2}. \quad (2.11)$$

Dans cette méthode, le degré de liberté supplémentaire agit comme une force externe sur le système. Les moments des particules sont modifiés dès que la température instantanée dévie de la température voulue. Dans la méthode de Martyna, plusieurs degrés de libertés sont ajoutés. Les équations du mouvement deviennent :

$$\dot{\mathbf{r}}_i = \frac{\mathbf{p}_i}{m_i} \quad (2.12)$$

$$\dot{\mathbf{p}}_i = \frac{-\partial V_{\mathbf{r}_i}}{\partial \mathbf{r}_i} - \mathbf{p}_i \frac{p_{\eta_1}}{Q_{\eta_1}} \quad (2.13)$$

$$\dot{\eta}_j = \frac{p_{\eta_j}}{Q_{\eta_j}} \quad (2.14)$$

$$\dot{p}_{\eta_1} = \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{m_i} - 3Nk_b T - p_{\eta_1} \frac{p_{\eta_2}}{Q_{\eta_2}} \quad (2.15)$$

$$\dot{p}_{\eta_j} = \frac{p_{\eta_{j-1}}^2}{Q_{\eta_{j-1}}} - k_b T - p_{\eta_j} \frac{p_{\eta_{j+1}}}{Q_{\eta_{j+1}}} \quad (2.16)$$

...

$$\dot{p}_{\eta_M} = \frac{p_{\eta_{M-1}}^2}{Q_{\eta_{M-1}}} - k_b T \quad (2.17)$$

avec « η_j » et « p_{η_j} » les degrés de libertés supplémentaires et leurs moments, et « Q_j » les masses des différents thermostats. Dans l'équation 2.13, « $\dot{\mathbf{p}}_i$ » est modifié par le premier thermostat dont les degrés de liberté varient avec la différence entre la température instantanée du système et la température cible (équation 2.15). Chaque thermostat est ensuite thermalisé par un autre thermostat. Martyna *et al* [117] ont montré que la dynamique de Nosé-Hoover avec un seul thermostat n'était pas ergodique pour les petits systèmes et les systèmes rigides. La mise en place de cette chaîne de thermostats rend ergodique la dynamique de ces systèmes. La masse

« Q » détermine la vitesse des échanges de chaleur entre le système et le thermostat. Elle est choisie de façon à ce qu'elle soit environ égale à $\frac{Nk_b T}{\omega^2}$, avec « ω » la fréquence des fluctuations de la température. Au final, l'Hamiltonien du système est défini comme :

$$H_{NVT} = V(\mathbf{r}_i) + \sum_{i=1}^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \sum_{j=1}^M \frac{p_{\eta_j}^2}{2Q_j} + 3Nk_b T_{\eta_1} + \sum_{j=2}^M k_b T_{\eta_j}, \quad (2.18)$$

Les équations du mouvement additionnelles des M thermostats n'entraînent pas une augmentation importante du coût du calcul du fait que le couplage entre les thermostats est linéaire et que seul le premier thermostat interagit directement avec le système.

2.2.3.3 | Dynamique Moléculaire dans l'ensemble isotherme-isobare

Dans l'ensemble isotherme-isobare (ou ensemble NPT) les grandeurs thermodynamiques N , P et T sont conservées pendant toute la durée de la simulation. Dans un tel ensemble la conservation de la pression P du système est réalisée via un barostat qui est couplé au système. Dans ce genre de simulations, le barostat (en interaction avec le système) agit sur le système afin de faire varier le volume total du système. Le changement du volume peut s'effectuer de deux façons : i) de façon isotrope, i.e. la variation du volume est la même dans les trois directions de l'espace, ou ii) de façon anisotrope, i.e. la variation du volume peut évoluer librement dans chacune des trois directions de l'espace. L'ensemble isotherme-isobare est bien adapté pour étudier la distance basale et les propriétés d'hydratation des systèmes argileux dans des conditions de P et T données.

La méthode que nous avons utilisée au cours de cette thèse est celle développée par Martyna *et al.* [121]. Elle permet de coupler une méthode à température constante à une méthode à pression constante afin de générer des trajectoires échantillonnant l'espace des phases. Comme dans la méthode développée par Parrinello et Rahman [122, 123], la méthode de Martyna prend en compte les possibles déformations de la boîte de simulation.

2.2.4 | Calcul des interactions

En dynamique moléculaire, les interactions composant le système se trouvent dans le terme d'énergie potentielle (ou potentiel d'interaction ou champ de force). Ce terme est la clef principale de la réussite d'une bonne simulation de dynamique moléculaire classique car il reflète la nature des interactions composant le système. Il doit être rapide à calculer et donner des résultats proches des données expérimentales. Cependant, les simulations sont réalisées sur des systèmes

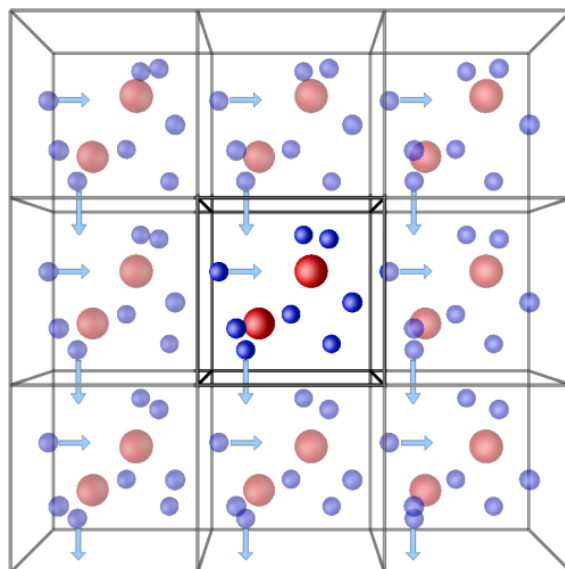


Figure 2.2 — Représentation des Conditions aux Limites Périodiques dans un espace à deux dimensions.

de taille finie comprenant de plusieurs dizaines de particules à plusieurs centaines de milliers de particules pour garder des temps de calcul raisonnables. Pour de telles tailles, les systèmes simulés ne sont pas représentatifs des systèmes expérimentaux macroscopiques et les propriétés calculées sont en partie dues aux effets de surface. Pour palier aux effets de bord et à la petite taille des systèmes, les simulateurs utilisent les « Conditions aux Limites Périodiques » (CLP).

2.2.4.1 | Conditions aux limites périodiques

Le principe des CLP est simple : la boîte de simulation est répliquée à l'infini dans toutes les directions de l'espace. Les nouvelles boîtes sont appelées « boîtes images » tandis que la boîte principale est appelée « boîte primitive ». Le principe est représenté sur la Figure 2.2.

Dès qu'une particule quitte la boîte primitive par une face, elle est aussitôt remplacée dans la boîte primitive par son image entrant par la face opposée avec la même vitesse. Les particules n'interagissent donc plus seulement avec uniquement les particules de la boîte primitive mais aussi avec celles des boîtes images. L'utilisation des CLP implique donc qu'il existe une infinité de particules dans le système simulé et donc, une infinité d'interactions de paires à calculer. Pour remédier à ce problème, les interactions au-delà d'une certaine distance ne sont pas calculées. Cette distance est nommée distance de troncation (ou rayon de coupure) et se note « $r_{\text{cut-off}}$ ». Les interactions au sein du système périodique sont alors divisées en deux contributions : les

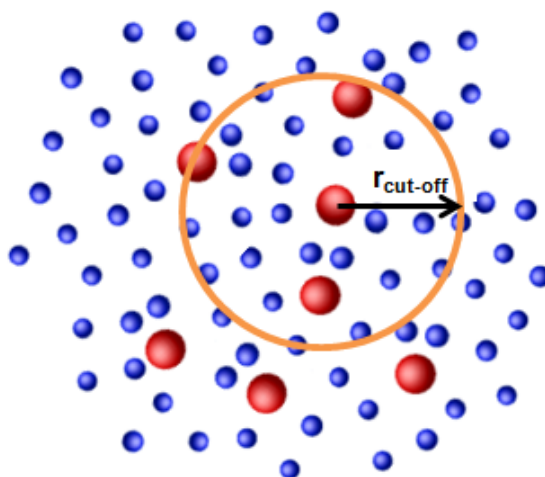


Figure 2.3 – Application du rayon de coupure. Les forces qui s'exercent sur la particule centrale sont calculées uniquement avec les particules qui se trouvent dans le rayon de coupure.

interactions de courte portée (interactions devenant négligeables au-delà du rayon de coupure) et les interactions de longue portée (interactions non négligeables au-delà du rayon de coupure).

2.2.4.2 | Interactions de courte portée

Les interactions sont dites de courte portée lorsqu'elles décroissent rapidement avec la distance entre particules, i.e. que la décroissance est supérieure à $\frac{1}{r_{ij}^3}$. Les interactions de courte portée sont calculées entre les atomes séparés d'une distance inférieure au rayon de coupure. Elles ne sont pas calculées au-delà. Le rayon de coupure est représenté sur la Figure 2.3.

Le rayon de coupure est choisi inférieur à la moitié du plus petit côté de la boîte primitive, ce qui permet de calculer une seule fois l'interaction entre deux atomes en respectant le principe de l'image minimum. Le temps de calcul est ainsi optimisé.

2.2.4.3 | Interactions de longue portée

Les potentiels ayant une décroissance inférieure ou égale à $\frac{1}{r_{ij}^3}$ sont considérés de longue portée [124]. La méthode utilisée pour les simulations réalisées au cours de cette thèse est la méthode de la sommation d'Ewald [125].

Nous allons expliciter la méthode de la sommation d'Ewald à travers un exemple d'un ensemble de charges ponctuelles, dans une boîte de côté « \mathbf{L} », où \mathbf{L}_x , \mathbf{L}_y et \mathbf{L}_z sont les trois côtés de la boîte. A travers cet exemple, nous ne détaillerons pas les fonctions mathématiques qu'utilise cette méthode. Comme nous le verrons par la suite, le potentiel coulombien a une

énergie qui varie en $\frac{1}{r}$ (avec « r » la distance entre deux particules). Ce potentiel converge très lentement vers zéro lorsque « r » augmente. L'application des conditions aux limites périodiques impose que la boîte principale soit répliquée à l'infini dans les trois directions de l'espace, et que chacune des particules interagisse avec toutes les particules de la boîte principale ainsi que celles des boîtes images. Une boîte image est caractérisée par un vecteur « \mathbf{n} » définissant la position de la boîte image par rapport à la boîte principale, tel que : $\mathbf{n} = n_x \mathbf{L}_x + n_y \mathbf{L}_y + n_z \mathbf{L}_z$, avec n_x , n_y et n_z des entiers. Dans ces conditions, le potentiel d'interaction électrostatique « $V_{\text{Elec.}}$ » s'écrit tel que :

$$V_{\text{Elec.}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{n}}^* \sum_{i=1} \sum_{j=1} \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}|}. \quad (2.19)$$

avec « ϵ_0 » la permittivité du vide ($\epsilon_0 = 8,854 \times 10^{-12} \text{C}^2 \text{N}^{-1} \text{m}^{-2}$), $\mathbf{r}_{ij} = \mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j$, q_i et q_j respectivement les charges ponctuelles des particules « i » et « j », et « $*$ » devant la première somme signifiant que si $\mathbf{n} = 0$ alors $i \neq j$. L'équation 2.19 converge très lentement. La méthode d'Ewald est une astuce mathématique qui consiste à diviser le potentiel d'interaction électrostatique en deux sommes distinctes plus faciles à calculer : (i) une première somme qui converge rapidement dans l'espace réel et (ii) une seconde somme qui converge rapidement dans l'espace réciproque. Pour ce faire, la densité de charge totale du système est exprimée en deux termes de densités de charge : le premier terme correspondant à la densité de charge dans l'espace réel et le second terme correspondant à la densité de charge dans l'espace réciproque (Figure 2.4). Dans le premier terme, chacune des charges ponctuelles « q_j » est écrantée par une distribution gaussienne diffuse de charge opposée « $-q_j$ », de sorte que la charge totale du nuage électronique annule exactement la charge ponctuelle de la particule. Ce nouveau potentiel électrostatique (charge + nuage de charges écran), tendant rapidement vers zéro, est de courte portée et peut être calculé dans l'espace réel. Dans le seconde terme, des charges diffuses de signe opposé à celles déjà introduites dans le premier terme sont ajoutées afin d'obtenir un système électriquement équivalent au système initial (Figure 2.4). L'interaction d'une charge ponctuelle avec la nouvelle distribution de charges est exprimée par une somme convergente dans l'espace réciproque, pour laquelle il est possible d'introduire un rayon de coupure défini dans l'espace réciproque.

Dans la deuxième somme, l'interaction de chacune des particules avec elle-même est prise en compte. Un terme d'énergie appelé "self" doit alors être soustrait pour corriger cette interaction. Le potentiel d'interaction électrostatique total « $V_{\text{Elec. Total}}$ » s'écrit alors [124, 126] :

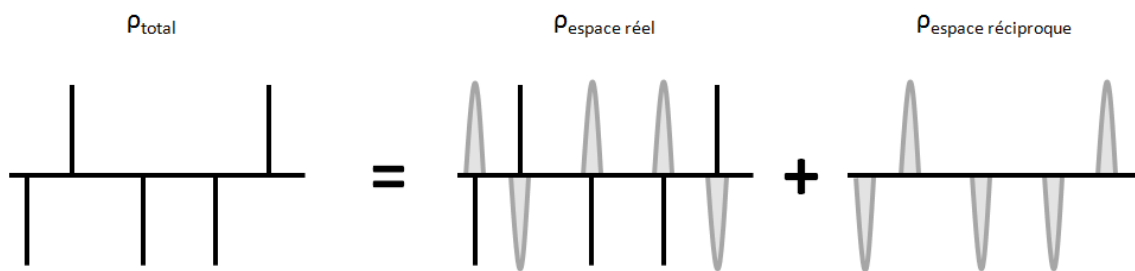


Figure 2.4 – Représentation de la méthode de séparation pour les interactions de longue portée.

$$V_{\text{Elec. Total}} = V_{\text{Réel}} + V_{\text{R  eciproque}} - V_{\text{Self}} + V_{\text{Polarisation}}. \quad (2.20)$$

Cette méthode de séparation peut être réalisée avec des multip  les d'ordre supérieur [126, 127] en suivant le même raisonnement que celui utilisé sur l'exemple des charges ponctuelles.

2.2.5 | Champ de Force

La dynamique moléculaire classique utilise des potentiels empiriques faisant intervenir un jeu de paramètres ajustés sur les résultats expérimentaux et/ou les simulations *ab initio* afin de pouvoir calculer l'énergie potentielle du système. L'ajustement du potentiel d'interaction est une étape cruciale qui joue un rôle essentiel sur le calcul des forces d'interactions entre les atomes, et par extension sur la justesse des résultats obtenus. D'un point de vue global, le potentiel d'interaction classique V_{Total} peut être décomposé en deux termes :

$$V_{\text{Total}} = V_{\text{Liant}} + V_{\text{Non-liant}}. \quad (2.21)$$

Le potentiel d'interaction correspondant aux termes liants (V_{Liant}) représente l'énergie des différents termes intramoléculaires comme les énergies : de liaison, angulaire, de torsion, etc. Le potentiel d'interaction correspondant aux termes non-liants ($V_{\text{Non-liant}}$) détermine l'énergie des différents termes d'énergie coulombienne, van der Waals, et polarisation. Au cours de cette thèse, nous avons utilisé deux champs de force différents contenant uniquement des termes non-liants. C'est pourquoi nous ne détaillerons pas le terme liant dans ce manuscrit. Le potentiel d'interaction total est donc égal au terme non-liant qui peut être décomposé en plusieurs termes :

$$V_{\text{Total}} = V_{\text{Non-liant}} = V_{\text{Charge}} + V_{\text{Dispersion}} + V_{\text{Répulsion}} + V_{\text{Polarisation}}. \quad (2.22)$$

Dans le cas des champs de force classiques non-polarisables, le terme $V_{\text{Polarisation}}$ est nul.

2.2.5.1 | Potentiel de charges

Le potentiel de charges est déterminé par le potentiel de Coulomb :

$$V_{\text{Charge}} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (2.23)$$

avec q^i et q^j la charge de chacune des particules i et j et r_{ij} la distance entre ces deux particules. La loi de Coulomb (Eq. 2.23) permet de calculer la force électrostatique qui s'exerce entre la particule i et la particule j . Lorsque les charges des particules i et j sont de même signe, les particules se repoussent. Inversement, lorsqu'elles sont de signe opposé, les particules s'attirent.

2.2.5.2 | Potentiel de Dispersion et de Répulsion

Le potentiel de dispersion et le potentiel de répulsion à courte portée sont souvent calculés via le potentiel de Lennard-Jones (LJ) (aussi appelé potentiel 12-6) :

$$V_{\text{Répulsion}} + V_{\text{Dispersion}} \approx V_{\text{LJ}} = 4 \times \epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right], \quad (2.24)$$

avec ϵ_{ij} la profondeur du puits de potentiel et σ_{ij} la distance à laquelle l'énergie potentielle est égale à zéro, et r_{ij} la distance entre les deux particules. Les paramètres ϵ_{ij} et σ_{ij} sont des constantes qui dépendent de la paire de particules considérée. Ce potentiel est représenté en Figure 2.5. Le terme en $\frac{1}{r^6}$ donne la forme asymptotique correcte de l'interaction de dispersion ($V_{\text{Dispersion}}$) contrairement à l'interaction de répulsion ($V_{\text{Répulsion}}$) en $\frac{1}{r^{12}}$ qui n'a pas de justification physique et dont le choix est fait de façon empirique [128].

Il existe une autre façon de calculer les potentiels de dispersion et de répulsion : celle de Born Huggins et Meyer [129–131]. Le potentiel de dispersion est tel que :

$$V_{\text{Dispersion}} = - \sum_{i<j} \left[f_6^{ij}(r_{ij}) \frac{C_6^{ij}}{(r_{ij})^6} + f_8^{ij}(r_{ij}) \frac{C_8^{ij}}{(r_{ij})^8} \right]. \quad (2.25)$$

Les termes C_6^{ij} et C_8^{ij} sont respectivement les coefficients de dispersion dipolaire-dipolaire et dipolaire-quadripolaire. Lorsque r_{ij} tend vers 0, les termes en $\frac{1}{r^6}$ et $\frac{1}{r^8}$ tendent vers moins l'infini, autrement dit, ils atteignent des valeurs non physiques à très courte portée (faibles valeurs

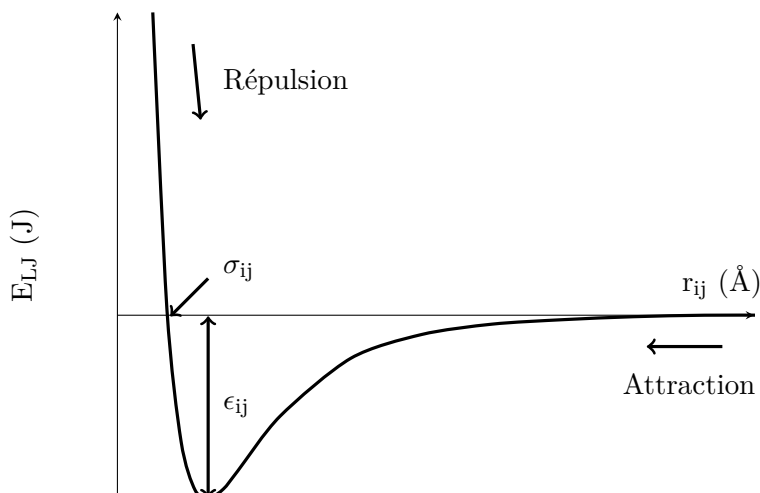


Figure 2.5 – Potentiel de Lennard-Jones

de r_{ij}). Pour que l'expression du potentiel devienne physiquement viable à courte portée, une fonction d'amortissement est ajoutée à chacun des termes du potentiel. C'est la fonction de Tang-Toennies [132] :

$$f_n^{ij}(r_{ij}) = 1 - e^{-b_n^{ij} r_{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b_n^{ij} r_{ij})^k}{k!}, \quad (2.26)$$

avec $\frac{1}{b_n^{ij}}$ la portée de la fonction d'amortissement. La fonction de Tang-Toennies vaut 1 pour des valeurs élevées de r_{ij} et tend vers 0 lorsque r_{ij} est inférieur à b_n^{ij} . Cette correction n'affecte donc que les interactions de très courte portée.

Quant au potentiel de répulsion, il est alors donné par :

$$V_{\text{Répulsion}} = \sum_{i < j} A_{ij} e^{-B_{ij} r_{ij}}, \quad (2.27)$$

avec A^{ij} and B^{ij} deux paramètres représentant respectivement l'intensité et la portée de l'interaction.

2.2.5.3 | Potentiel de Polarisation

Dans le cas des systèmes composés d'ions multivalents [133], des solutions concentrées [134], des systèmes à plusieurs interfaces [135], etc. les propriétés des ions composant ces systèmes sont très influencées par leur environnement. Décrire les interactions uniquement via des potentiels de paire devient alors insuffisant. Des potentiels tenant compte des effets à plusieurs corps sont

nécessaires pour calculer précisément l'énergie potentielle du système.

Pour tenir compte des effets à plusieurs corps, le potentiel de polarisation est pris non nul dans le potentiel d'interaction total du système (Equation 2.22). Le terme de polarisation permet de prendre en compte le déplacement et la déformation du nuage électronique d'un ion ou d'une molécule subissant l'effet d'un champ électrique extérieur. Sous l'effet de ce champ électrique, la densité électronique [136, 137] de l'ion ou de la molécule est modifiée. Son nuage électronique est alors déplacé, faisant apparaître un moment multipolaire induit et polarisant ainsi l'ion ou la molécule. Dans le cadre de notre étude, nous nous sommes limité aux termes dipolaires. La valeur du moment dipolaire induit est proportionnelle à l'intensité du champ électrique, noté « $E_{\text{Ext.}}$ », et à un coefficient, noté « α », nommé la polarisabilité [30, 138–141]. La polarisabilité traduit la capacité du nuage électronique de l'ion ou de la molécule à se déformer sous l'effet du champ électrique extérieur. À champ constant, plus la molécule ou l'ion est polarisable, plus son nuage électronique est sensible à l'environnement dans lequel il se trouve et plus il peut se déformer. Ce moment dipolaire induit s'exprime tel que [142] :

$$\mu_i^{\text{ind.}} = \alpha_i E_{\text{ext.}}(\mathbf{r}_i). \quad (2.28)$$

Ce phénomène est illustré sur la Figure 2.6, sur laquelle nous pouvons observer que les nuages électroniques de chacune des molécules d'eau et de l'ion se déforment lorsqu'ils sont en interaction.

Le modèle des ions polarisables (PIM) que nous utilisons dans ce travail considère chacune des particules du système comme une charge ponctuelle polarisable dont les interactions électroniques à plusieurs corps sont prises en compte avec le potentiel de polarisation. Dans notre modèle, la charge d'un ion est égale à son degré d'oxydation. Le potentiel de polarisation est défini par :

$$V_{\text{Polarisation}} = \sum_{i < j} \left[\frac{q_i \mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{q_j \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} + \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3(\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_i)(\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j)}{r_{ij}^5} \right] + \sum_i \frac{|\boldsymbol{\mu}_i|^2}{2\alpha_i}, \quad (2.29)$$

avec « α_i » la polarisabilité de l'ion « i », « μ_i » et « μ_j » les dipôles induits des ions « i » et « j ». Les deux premiers termes désignent les interactions charge-dipôle, les deux suivants les interactions dipôle-dipôle et le dernier terme est le coût énergétique pour déformer le nuage électronique de l'ion « i » et ainsi créer le dipôle induit. Cette description est adéquate pour

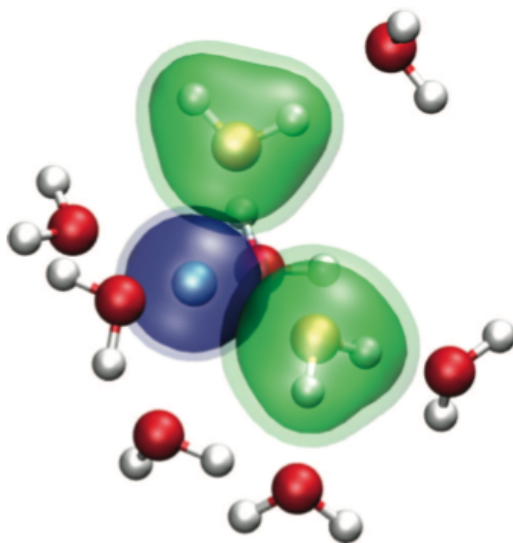


Figure 2.6 – Illustration des nuages électroniques des molécules d'eau et d'un ion. En rouge et en blanc respectivement les atomes d'oxygènes et d'hydrogènes des molécules d'eau, en bleu clair un ion, en vert et bleu foncé respectivement le nuage électronique d'une molécule d'eau et de l'ion.

les interactions à longues distances mais elle ne prend pas en compte les effets de pénétration électronique qui interviennent à proximité des noyaux (interaction de courte portée). A courte distance, lorsque les interactions entre les dipôles induits sont couplées, un phénomène dit de « catastrophe de polarisation » peut se produire. Ce phénomène a été mis en évidence pour la première fois par Thole [143] et Applequist *et al.* [138]. Plusieurs approches existent pour remédier à ce phénomène, telles que celles de Thole [143], Jensen [144], Tang-Toennies [132, 145, 146], etc. Nous avons choisi d'utiliser la même fonction d'amortissement que pour le potentiel de dispersion : la fonction d'amortissement de Tang-Toennies (Eq. 2.30). Cette fonction d'amortissement et le potentiel de polarisation sont tels que :

$$g_n^{ij}(r_{ij}) = 1 - c_{ij} e^{-b_D^{ij} r_{ij}} \sum_{k=0}^n \frac{(b_D^{ij} r_{ij})^k}{k!}, \quad (2.30)$$

$$V_{\text{Polarisation}} = \sum_{i < j} \left[\frac{q_i \mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} g_n^{ij}(r_{ij}) - \frac{q_j \boldsymbol{\mu}_i \cdot \mathbf{r}_{ij}}{r_{ij}^3} g_n^{ji}(r_{ij}) + \frac{\boldsymbol{\mu}_i \cdot \boldsymbol{\mu}_j}{r_{ij}^3} - \frac{3 (\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_i) (\mathbf{r}_{ij} \cdot \boldsymbol{\mu}_j)}{r_{ij}^5} \right] + \sum_i \frac{|\boldsymbol{\mu}_i|^2}{2\alpha_i}. \quad (2.31)$$

2.2.6 | Champs de Force pour les argiles

Dans la partie que nous venons de présenter, nous avons montré qu'un champ de force était une addition de divers potentiels, eux-mêmes constitués de fonctions mathématiques et de paramètres ajustables. La véracité des résultats dépend fortement de la forme et des paramètres utilisés pour calculer les interactions entre les atomes. La simulation doit décrire correctement les interactions entre la matière minérale et le fluide interfacial, afin de reproduire les propriétés expérimentales.

D'un champ de force à un autre, les potentiels utilisés et les expressions des fonctions mathématiques le composant changent. Aujourd'hui, il n'existe pas de champ de force universel qui, sur n'importe quel système, donnerait des résultats très proches de ceux expérimentaux. C'est pourquoi depuis plusieurs années, les champs de force se multiplient dans tous les secteurs scientifiques, tels que ReaxFF [75], Heinz [26], Skipper [23], ClayFF [25], etc., cette liste n'est pas exhaustive. Ces champs de force ont notamment permis aux simulations moléculaires de décrire la structure [4, 5, 64, 105], la thermodynamique et la dynamique des argiles [5, 13, 83, 105], leur propriétés hydrophile/hydrophobe [3] ou la sorption des ions [73, 147, 148] au sein des systèmes argileux.

Notre attention se portera sur trois d'entre eux : Heinz, Skipper et Cygan, qui sont des champs de force non-polarisables, plus spécifiquement celui de Cygan que nous avons utilisé lors de cette thèse. Concernant les champs de force polarisables, nous présenterons le champ de force de Madden, champ de force que nous avons étendu aux phyllosilicates.

2.2.6.1 | Champ de force développé par Heinz

En 2005, Heinz *et al.* [26] ont développé un champ de force qui se cantonnait à l'étude des phyllosilicates et notamment la pyrophyllite, la montmorillonite et le mica. Toutefois, en raison de sa non transférabilité, ce champ de force a été très peu utilisé et donc peu testé. En 2013, Heinz *et al.* [27] ont développé un champ de force se nommant INTERFACE pour modéliser plusieurs silicates (pyrophyllite, montmorillonite et mica), aluminates, métaux, oxydes, sulfates et apatites. Il a notamment été développé pour étudier les interfaces molécules organique/matériau inorganique et matériau inorganique/bio-molécule. L'expression de son potentiel d'interaction est basée sur les termes du champ de force PCFF [149] « Polymer Consistent Force Field ». Ces termes sont : l'énergie de liaison (E_{Liaisons}), les énergies angulaires (E_{Angles}) (ces deux énergies correspondent aux interactions entre les atomes d'un même feuillet), l'énergie coulombienne

(E_{Coulomb}) (Eq. 2.23) et l'énergie de Lennard-Jones de type (9-6) (E_{LJ}) (Eq. 2.24 modifiée). Les paramètres de ce champ de force ont été ajustés sur des résultats expérimentaux : Infra-Rouge (IR), Résonance Magnétique Nucléaire (RMN), Diffraction des Rayons-X (DRX), etc. Une particularité de ce champ de force est que les paramètres sont compatibles avec d'autres champs de force : PCFF, CVFF « Consistent Valence Force Field », CHARMM « Chemistry at HARvard Macromolecular Mechanics » et GROMACS « GRONingen MACHine for Chemical Simulations ». Heinz *et al.* ont montré que leur champ de force est capable de reproduire de façon convenable la structure, les propriétés thermodynamiques, et les tensions de surface de ces argiles en présence ou non d'un composé organique.

2.2.6.2 | Champ de force développé par Skipper

Le champ de force développé par Skipper *et al.* [23] est utilisé pour étudier des systèmes phyllosilicatés hydratés ou anhydres. Le terme d'énergie potentielle de ce champ de force est constitué d'un premier terme basé sur le potentiel de Buckingham ($V_{\text{Buckingham}}(r_{ij}) = A_{ij} \times e^{-B_{ij}r_{ij}} - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$) et un second terme basé sur le potentiel de Coulomb (Eq. 2.23). Les paramètres « A_{ij} », « B_{ij} », « C_{ij} » et « $q_i q_j$ » sont les paramètres d'interactions entre une paire d'atomes « i » et « j ». Dans ce modèle, la structure du feuillet d'argile est représentée comme un réseau rigide dont les coordonnées atomiques proviennent de résultats expérimentaux de DRX. Le modèle d'eau que Skipper *et al.* ont utilisé est le modèle de Matsuoka-Clementi-Yoshimine [150] « MCY ». Ce champ de force est capable de reproduire correctement l'énergie d'adsorption de l'eau à la surface du talc [151], les distances basales entre deux smectites sodique et magnésique [151], mais il reproduit mal les propriétés dynamiques des systèmes [13]. Ce champ de force se cantonne à l'étude des systèmes phyllosilicatés.

2.2.6.3 | Champ de force développé par Cygan

Le champ de force développé par Cygan *et al.* [25] (ClayFF) est le champ de force le plus utilisé aujourd'hui pour étudier les diverses propriétés (structures, thermodynamiques, dynamiques, etc.) de systèmes de minéraux argileux [3, 20, 21, 25, 70, 105, 147, 148, 152–162]. Le potentiel de ce champ de force est constitué de deux termes non-liants : le potentiel de Coulomb (Eq. 2.23) et le potentiel de Lennard-Jones de types (12-6) (Eq. 2.24). Dans ce modèle, aucune liaison covalente n'existe entre les différents atomes constituant le feuillet d'argile. La cohésion structurale est assurée par les interactions électrostatiques et les interactions de van der Waals. Cette absence de liaison permet à la structure du feuillet d'argile d'être flexible et de pouvoir imiter les transferts

| Atomes | Symboles | ϵ (kJ.mol ⁻¹) | σ (Å) | Charge (e) |
|----------------------------------|----------|------------------------------------|--------------|------------|
| Al _{Octa.} | ao | 5.563883 10 ⁻⁶ | 4.271236 | +1.5750 |
| Si _{Tétra.} | st | 7.700652 10 ⁻⁶ | 3.302027 | +2.1000 |
| Mg _{Octa.} | mgo | 3.778068 10 ⁻⁶ | 5.264321 | +1.3600 |
| O _{Surface feuillet} | ob | 0.650194 | 3.165541 | -1.0500 |
| O _{Liaison couche} | oa | 0.650194 | 3.165541 | -1.0500 |
| O _{Octa. substitué} | obos | 0.650194 | 3.165541 | -1.18083 |
| O _{Hydroxyle} | oh | 0.650194 | 3.165541 | -0.9500 |
| O _{Hydroxyle substitué} | ohs | 0.650194 | 3.165541 | -1.08084 |
| H _{Hydroxyle} | ho | - | - | +0.4250 |
| Na _{ion aqueux} | Na | 0.54434 | 2.350013 | +1.0000 |
| Ca _{ion aqueux} | Ca | 0.41834 | 2.871990 | +2.0000 |
| Sr _{ion aqueux} | Sr | 0.41384 | 3.314143 | +2.0000 |
| Cs _{ion aqueux} | Cs | 0.41834 | 3.831043 | +1.0000 |

Tableau 2.1 – Paramètres du champ de force ClayFF.

d'énergie et de quantité de mouvement entre les phases liquide et solide. Néanmoins, dans ce modèle il existe une liaison covalente, celle du groupement hydroxyle. Elle est traitée comme la liaison oxygène-hydrogène d'une molécule d'eau (dans notre cas, la liaison oxygène-hydrogène du groupement hydroxyle est considérée comme rigide). Les paramètres de ce champ de force ont été ajustés à partir de données expérimentales structurales et spectroscopiques issues de différents types de minéraux [25] : les minéraux hydroxylés (boehmite et portlandite) et les phyllosilicates (pyrophyllite et kaonilite) ce qui lui assure une très bonne transférabilité.

Une des particularités de ce champ de force est l'attribution des charges aux différents atomes. Lorsqu'une substitution est effectuée au sein du feuillet d'argile, par exemple le remplacement d'un silicium par un aluminium, une charge négative apparaît. Ce déficit de charge est réparti sur les atomes d'oxygènes adjacents à l'atome substitué. Ces atomes d'oxygène sont plus électronégatifs que les autres oxygènes de la structure. Tous les paramètres du champ de force ClayFF utilisés lors de cette thèse sont reportés dans le Tableau 2.1. Les règles de mélange utilisées pour déterminer les termes croisés ϵ_{ij} and σ_{ij} sont celles de Lorentz-Berthelot, telles que :

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_i \times \epsilon_j} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2} (\sigma_i + \sigma_j), \quad (2.32)$$

Le modèle d'eau que Cygan *et al.* ont utilisé est un modèle d'eau nommé « Simple Point Charge/Flexible » (SPC/F). Ce modèle d'eau est composé de 3 sites et sa structure est flexible. Il a été mis au point par Teleman *et al* [163] à partir du modèle d'eau « Simple Point Charge » (SPC). Pour mettre en place ce modèle d'eau, Teleman *et al* ont ajouté des fonctions harmoniques au modèle d'eau SPC afin de tenir compte de la flexibilité de la molécule d'eau : élongation de la liaison oxygène-hydrogène et déformation de l'angle hydrogène-oxygène-hydrogène.

2.2.6.4 | Champs de force développés par Madden

Les champs de force classiques destinés à l'étude des argiles et de leurs interfaces que nous venons de voir ne prennent pas en compte la polarisabilité des molécules [23, 25, 26], même si nous savons que les effets de polarisation peuvent jouer un rôle important, en particulier en présence d'un champ électrique à l'interface [31]. La prise en compte du terme de polarisation devient cruciale dans le cas de l'étude des solutions ioniques avec des ions multivalents ou à l'interface entre les argiles et les molécules d'eau, pour rendre compte des effets de taille ionique et de la polarisation des molécules d'eau par des ions, en raison des effets multi-corps [3, 28–30].

Madden *et al.* [142, 164–166] ont développé deux modèles de champs de force pour les matériaux d'oxyde pur : le Modèle d'Ion Polarisable « Polarizable Ion Model » (PIM) et le Modèle d'Ion Asphérique « Aspherical Ion Model » (AIM). Ces deux modèles ont été paramétrés à partir de simulations issues de calculs *ab initio*. Jahn *et al.* [71] ont déterminé un ensemble complet de paramètres pour le modèle AIM pour étudier le système Ca-Mg-Al-Si-O (CMAS), qui est le composant principal de la croûte et du manteau terrestre. Cependant, ce champ de force ne peut pas être facilement étendu à des solutions aqueuses car à l'heure actuelle aucun modèle d'eau n'existe pour ce champ de force. Il a été montré récemment que les effets de polarisation jouent un rôle important sur les propriétés physico-chimiques des ions dissouts dans l'eau [107, 108, 167]. Etant donné que nous voudrions décrire le plus correctement possible l'équilibre des interactions entre le feuillet d'argile et la solution aqueuse interfaciale, les effets de taille ionique, ainsi que la polarisation des molécules d'eau par des ions, nous avons choisi d'étendre le modèle PIM à nos systèmes argileux.

Le terme d'énergie potentielle du champ de force PIM est constitué de quatre termes : charge-charge, dispersion, répulsion et polarisation. Comme pour le modèle ClayFF, aucune

liaison covalente n'existe (sauf la liaison hydroxyle) entre les différents atomes constituant le feuillet d'argile. La structure du système est complètement flexible et peut imiter les transferts d'énergie et de quantité à l'interface liquide-solide. Au sein du modèle PIM, chacun des atomes du système est considéré comme une charge ponctuelle polarisable et les charges atomiques sont entières et correspondent à l'état d'oxydation de l'ion. Les interactions charge-charge sont traitées par le potentiel de Coulomb (Eq. 2.23), les interactions de dispersion et de répulsion sont prises en compte via les potentiels de Born Huggins et Meyer (respectivement Eq. 2.25 et Eq. 2.27), et les interactions électroniques à plusieurs corps sont prises en compte via le potentiel de polarisation (Eq. 2.29). L'obtention des paramètres des potentiels de répulsion et de polarisation est réalisée via des calculs *ab initio* issus de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Les différentes phases de détermination des paramètres sont explicitées ci-dessous dans la section « Paramétrisation du champ de force PIM ».

Par ailleurs, la paramétrisation du champ de force PIM a déjà commencé avec une étude antérieure menée par M. Sami TAZI [106–108] au sein du laboratoire. Il a développé les potentiels d'interactions entre le modèle d'eau polarisable Dang-Chang [168] et différents ions, notamment les cations Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cs^+ , cations présents dans nos systèmes argileux. Nous utiliserons ces potentiels dans notre nouveau champ de force.

2.3 | La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité « DFT »

Dans le cadre de cette thèse, nous avons utilisé les outils de la chimie quantique pour ajuster le plus exactement possible les paramètres des potentiels de répulsion (Eq. 2.27) et de polarisation (Eq. 2.29) du champ de force PIM pour les argiles. En chimie quantique, plusieurs méthodes (ou niveaux d'approximation) existent pour résoudre les problèmes au niveau électronique [169–172].

La Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT) est l'une de ces méthodes. Aujourd'hui elle est largement reconnue et utilisée parmi la communauté scientifique de la chimie théorique. Elle donne des résultats précis avec des temps de calculs raisonnables. Après une brève description de l'équation de Schrödinger, le formalisme de Kohn, Sham et Hohenberg ainsi que les différentes générations de fonctionnelles seront brièvement présentés. Pour finir, les fonctions de Wannier seront introduites.

2.3.1 | Equation de Schrödinger et approximation

En chimie quantique, l'Hamiltonien (\hat{H}) d'un système moléculaire s'écrit :

$$\hat{H} = \hat{T}_N + \hat{T}_e + \hat{V}_{NN} + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}, \quad (2.33)$$

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_{A=1}^P \frac{\hbar^2}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_{i=1}^N \frac{\hbar^2}{2m_e} \nabla_i^2 + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^P \sum_{A \neq B}^P \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \\ & + \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{i \neq j}^N \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \frac{e^2}{4\pi\epsilon_0} \sum_{A=1}^P \sum_{i=1}^N \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|}, \end{aligned} \quad (2.34)$$

avec \hbar , P , N , Z_A , m_A , e et m_e respectivement la constante de Planck, le nombre de noyaux, le nombre d'électrons, les charges et les masses des noyaux, les charges et les masses des électrons, et \mathbf{R} et \mathbf{r} respectivement les coordonnées des noyaux et les coordonnées des électrons. Les termes de l'équation 2.34 correspondent respectivement à : l'énergie cinétique des noyaux (\hat{T}_N), l'énergie cinétique des électrons (\hat{T}_e), la répulsion coulombienne entre les noyaux (\hat{V}_{NN}), la répulsion coulombienne entre les électrons (\hat{V}_{ee}), et l'attraction coulombienne entre les électrons et les noyaux (\hat{V}_{Ne}). A partir de cet Hamiltonien, les propriétés du système sont obtenues en résolvant l'équation de Schrödinger indépendante du temps. L'équation de Schrödinger s'écrit :

$$\hat{H}\Psi_n = E_n\Psi_n, \quad (2.35)$$

avec Ψ_n la fonction d'onde du n -ième état du système et E_n l'énergie de l'état décrit par Ψ_n . Dans la pratique, résoudre exactement l'équation de Schrödinger est analytiquement impossible, sauf dans le cas de l'atome d'hydrogène (un seul électron) où l'interaction électron-électron est nulle. Dans tous les autres cas, l'équation de Schrödinger doit être approximée afin de pouvoir résoudre et trouver les fonctions propres et les valeurs propres de l'opérateur Hamiltonien.

2.3.1.1 | Approximation de Born-Oppenheimer

Pour simplifier la lecture de l'Hamiltonien du système, celui-ci peut être réécrit en unités atomiques (avec $\hbar = m_e = e = 4\pi\epsilon_0 = 1$) :

$$\begin{aligned} \hat{H} = & - \sum_A \frac{1}{2m_A} \nabla_A^2 - \sum_i \frac{1}{2} \nabla_i^2 + \sum_A \sum_{A \neq B} \frac{Z_A Z_B}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{R}_B|} \\ & + \sum_i \sum_{i \neq j} \frac{1}{|\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j|} - \sum_A \sum_i \frac{Z_A}{|\mathbf{R}_A - \mathbf{r}_i|}, \end{aligned} \quad (2.36)$$

Nous observons alors que l'Hamiltonien est constitué de deux parties : une première partie dépendante des électrons et une seconde partie dépendante uniquement des noyaux. En 1927, Born et Oppenheimer démontrent que le mouvement des électrons peut être découplé de celui des noyaux. Les électrons étant environ 1800 fois moins massifs qu'un nucléon, ils se déplacent beaucoup plus vite que les noyaux. Ainsi, les noyaux peuvent être considérés comme fixes vis-à-vis des électrons dans l'étude des mouvements des électrons de la molécule. L'énergie cinétique des noyaux peut donc être négligée vis-à-vis de celle des électrons ($\hat{T}_N \approx 0$) et le potentiel de répulsion inter-nucléaire devient une constante. Cette approximation est appelée approximation de Born-Oppenheimer. L'Hamiltonien du système se résume à un Hamiltonien électronique. L'équation de Schrödinger s'écrit alors :

$$\hat{H}_{\text{élec.}} \Psi_{\text{élec.}} = E_{\text{élec.}} \Psi_{\text{élec.}} \quad (2.37)$$

avec $\hat{H}_{\text{élec.}} = \hat{T}_e + \hat{V}_{ee} + \hat{V}_{Ne}$, équation qui se résout pour une position fixe des noyaux.

2.3.2 | Théorie de la Fonctionnelle de la Densité

En chimie quantique, il existe différentes méthodes pour résoudre l'équation de Schrödinger électronique (Eq. 2.37). Ces méthodes de calculs peuvent être séparées en deux grandes familles : les méthodes utilisant la fonction d'onde (méthode Hartree-Fock (HF) et méthodes post-HF) et les méthodes utilisant la densité électronique (méthodes de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)). La méthode HF a été développée par Hartree [173] dans les années 1920 et aux débuts des années 1930. Elle permet de déterminer les orbitales et les énergies associées à un atome ou à une molécule tout en tenant compte des interactions électrostatiques répulsives entre les électrons. Elle est basée sur la résolution de l'équation de Schrödinger dans laquelle la fonction d'onde s'écrit sous la forme d'un déterminant de Slater afin de respecter le principe d'antisymétrie^a. Les calculs au niveau Hartree-Fock fournissent, la plupart du temps, de bonnes prédictions de la structure électronique mais ils ne prennent pas en compte la corrélation électronique. Les méthodes post-HF, telles que : Cluster Couplé « Coupled Cluster », Interaction de Configuration « Configuration Interaction », Møller-Plesset, etc. prennent en compte cette corrélation électronique et fournissent des résultats de très bonne qualité. Toutefois, ces méthodes sont très coûteuses en temps de calcul. Face à cette première famille de méthodes, la Théorie de

a. Le principe d'antisymétrie se nomme aussi le principe de Pauli. Il consiste en ce que deux électrons de spin identique ne puissent pas être en même temps au même endroit.

la Fonctionnelle de la Densité est une méthode qui allie des résultats qualitatifs et quantitatifs de bonne qualité avec un temps de calcul raisonnable.

2.3.2.1 | Principe des théorèmes de Kohn, Sham et Hohenberg

La DFT a vu ses débuts en 1964, lorsque Kohn, Sham et Hohenberg énoncent leurs théorèmes : « Un système à l'état fondamental, avec toutes ses propriétés observables, est entièrement déterminé par la donnée de sa densité électronique totale $\rho(x, y, z)$ en tout point de l'espace ». Autrement dit, ils démontrent que la densité électronique d'un système dans son état fondamental $n_0(\mathbf{r})$ correspond à un unique potentiel $V_{\text{ext.}}(\mathbf{r})$. La grandeur fondamentale de la résolution de l'équation Schrödinger n'est donc plus la fonction d'onde Ψ en tout point \mathbf{r} de l'espace mais la densité électronique $\rho(\mathbf{r})$. La densité électronique est définie telle que :

$$\rho(\mathbf{r}) = |\Psi(\mathbf{r})|^2. \quad (2.38)$$

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

$$E[\rho(\mathbf{r})] = T_e[\rho(\mathbf{r})] + V_{\text{Ne}}[\rho(\mathbf{r})] + J[\rho(\mathbf{r})] + E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.39)$$

avec $T_e[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie cinétique des électrons sans interaction, $V_{\text{Ne}}[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie d'interaction de Coulomb entre les noyaux et les électrons, $J[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie d'interaction de Coulomb entre les électrons et $E_{\text{xc}}[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie d'échange-corrélation (l'énergie d'échange-corrélation comprend toutes les interactions de nature multiélectronique). Le problème essentiel de la méthode de la DFT est que l'énergie d'échange-corrélation nous est inconnue. Des approximations doivent donc être utilisées pour pouvoir utiliser cette méthode. Plusieurs sortes de fonctionnelles existent en fonction du type d'approximation considéré.

2.3.2.2 | Fonctionnelles d'échange et de corrélation

L'approximation la plus simple est : l'Approximation de Densité Locale « Local Density Approximation » (LDA). Dans ce formalisme, la densité électronique est supposée varier lentement dans l'espace, de sorte que l'énergie d'échange-corrélation peut être calculée à partir de la densité d'un gaz homogène d'électrons. La fonctionnelle d'échange-corrélation est telle que :

$$E_{xc}^{LDA} = \int \rho(\mathbf{r}) \epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.40)$$

avec $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie d'échange-corrélation. La fonction $\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ peut être décomposée en une somme de deux termes :

$$\epsilon_{xc}^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = \epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] + \epsilon_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})], \quad (2.41)$$

avec $\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ la contribution d'échange et $\epsilon_c^{LDA}[\rho(\mathbf{r})]$ la contribution de corrélation. La contribution d'échange, pour un gaz d'électrons homogène, est donnée par la formule de Dirac ($\epsilon_x^{LDA}[\rho(\mathbf{r})] = -\frac{3}{4} \left(\frac{3}{\pi}\right)^{\frac{1}{3}} \rho^{\frac{1}{3}}(\mathbf{r})$) alors que la contribution de corrélation nous est inconnue. Cette dernière peut prendre différentes expressions en fonction de son implémentation dans les codes de calculs de chimie théorique. La méthode LDA donne de bons résultats pour des systèmes dont la densité électronique varie lentement ou lorsque la densité est très élevée. Cependant, la méthode LDA est connue pour surestimer la délocalisation du nuage électronique et la force des liaisons hydrogènes.

La densité électronique des systèmes moléculaires n'est pas uniforme dans l'espace, limitant ainsi l'usage de la méthode de l'approximation de la LDA. Afin de tenir compte de la déformation du nuage électronique, une deuxième génération de fonctionnelle a été créée. Cette approximation est appelée : Approximation du Gradient Généralisé [174] « Generalized Gradient Approximation » (GGA). Elle dépend de la densité électronique mais aussi de son gradient $\nabla\rho$. La fonctionnelle d'échange-corrélation s'écrit alors :

$$E_{xc}^{GGA} = \sum_{\rho} \int \rho(\mathbf{r}) F_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})] d\mathbf{r}, \quad (2.42)$$

avec $F_{xc}^{GGA}[\rho(\mathbf{r}), \nabla\rho(\mathbf{r})]$ l'énergie d'échange-corrélation. Il existe différentes fonctionnelles pour calculer cette énergie, telles que : la fonctionnelle B88 [175] (développée par Becke), la fonctionnelle BLYP [176] (développée par Becke puis modifiée par Lee, Yang et Parr), la fonctionnelle PBE [177] (développée par Perdew, Burke et Ernzerhof), etc. Les fonctionnelles BLYP et PBE ont été utilisées dans ce travail en raison de leur caractère purement local qui leur permet de ne pas prendre en compte les effets non locaux tels que la dispersion. Dans notre cas, cette caractéristique est importante parce que nous souhaitons ajuster uniquement les paramètres des

potentiels de répulsion et de polarisation du champ de force PIM.

Il existe une dernière famille de fonctionnelle, appelée Fonctionnelle Hybride, que nous n'utiliserons pas dans cette étude. Cette famille de fonctionnelles intègre une partie d'échange de façon exacte (via des calculs Hartree-Fock).

2.3.2.3 | Base d'ondes planes

Lors d'un calcul de chimie quantique, le choix de la base est une étape très importante car celle-ci influence fortement la précision des calculs, les ressources informatiques nécessaires et le temps de calcul. Plus la base utilisée est petite et moins les ressources informatiques impliquées seront importantes. Toutefois, plus la base utilisée est petite et plus la précision des résultats obtenus est mauvaise.

Les fonctions d'ondes monoélectroniques $\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R})$, qui interviennent dans l'expression de la fonction d'onde, sont appelées orbitales de Kohn et Sham (KS) en DFT. Elles s'écrivent sous la forme d'une « Combinaison Linéaire d'Orbitales Atomiques » (CLOA). Les équations décrivant la structure électronique sont résolues numériquement en décomposant les orbitales moléculaires par un nombre restreint de fonctions de base f_ν tel que :

$$\phi_i(\mathbf{r}, \mathbf{R}) = \sum_{\nu} c_{i\nu}(\mathbf{R}) f_\nu(\mathbf{r}, \mathbf{R}). \quad (2.43)$$

avec $c_{i\nu}$ le coefficient CLOA. Généralement, les fonctions de base f_ν sont choisies afin que leur forme analytique simplifie les calculs. Elles sont très souvent définies par rapport à un jeu de fonctions centrées sur chacun des atomes composant le système et forment ainsi une base d'orbitales atomiques. Les plus utilisées sont les fonctions de type Slater ou Gaussienne qui présentent une partie radiale et une partie angulaire de type harmonique sphérique. Cependant, pour les systèmes condensés, tels que les systèmes argileux, la périodicité du système doit être prise en compte lors des calculs. Les fonctions de base atomiques ne sont pas bien adaptées. Celles-ci ne décrivent pas correctement les états électroniques ayant une forte délocalisation et elles introduisent des termes supplémentaires dans le calcul des forces, induisant un coût supplémentaire non-négligeable en terme de temps de calcul.

Pour remédier à ces problèmes, une base fixe peut être utilisée parce qu'elle tient compte de la périodicité du système et décrit avec précision les états électroniques fortement délocalisés. Les bases d'ondes planes utilisées lors de cette étude sont des bases fixes. Les ondes planes s'écrivent :

$$f_{\mathbf{k}}(\mathbf{r}) = \frac{1}{\sqrt{V}} e^{i(\mathbf{k} \cdot \mathbf{r})}, \quad (2.44)$$

avec V le volume de la boîte de simulation et \mathbf{k} un vecteur de la maille dans l'espace réciproque. Les ondes planes sont réparties sur tout l'espace du système. Cette caractéristique leur permet de décrire la densité électronique du système dans tout son espace avec une grande précision. La qualité du calcul dépend du nombre d'ondes planes utilisées. Le nombre d'ondes est défini via un rayon de coupure qui fixe l'énergie maximale qu'une onde plane peut prendre. L'énergie de coupure est telle que : $E_{\text{coupure}} \geq \frac{\|\mathbf{k}\|^2}{2}$. Plus la valeur de troncation sera élevée, plus les calculs seront précis, mais plus le temps de calcul sera long. Pour réduire les temps de calcul tout en conservant une bonne précision des calculs, des pseudopotentiels atomiques sont utilisés. Au cours de cette étude nous avons utilisé le code Cp2k/QuickStep [178] afin de réaliser les calculs avec la méthode DFT et les bases d'ondes planes. Contrairement au code CPMD^b ou VASP^c, Cp2k utilise lors des calculs DFT des bases nommées MOLOPT [179] qui sont une combinaison [180] d'ondes planes et de gaussiennes pour optimiser la vitesse des calculs.

2.3.3 | Pseudopotentiels

Les pseudopotentiels ont été mis en place suite au constat que les fonctions d'onde ont des comportements disparates suivant la région dans laquelle elles sont considérées. Proches des noyaux, les fonctions d'onde présentent des variations très rapides tandis que loin de ceux-ci elles ont un comportement plus monotone. Pour bien décrire ces fonctions d'onde, un grand nombre d'ondes planes est nécessaire pour représenter convenablement les fonctions d'ondes proches du noyau en raison du nombre accru d'électrons de cœur. Les pseudopotentiels sont utilisés pour contourner ce problème.

L'idée du pseudopotentiel est de considérer le noyau de chaque atome comme un ion possédant une charge effective telle que : $Z_{\text{total}} = Z_{\text{valence}} + Z_{\text{cœur}}$. Autrement dit, les électrons de cœur sont séparés des électrons de valence. La chimie d'un atome est essentiellement due à ses électrons de valence et non à ses électrons de cœur étant donné que les électrons de cœur sont des électrons

b. <http://www.cpmid.org/>

c. <https://www.vasp.at/>

des couches internes. Ils sont peu sensibles à l'environnement chimique de l'atome et ils sont considérés comme gelés (cette approche est dite « cœur gelé »).

Toutefois, les électrons de cœur ne peuvent pas être négligés parce qu'ils sont toujours présents implicitement. L'idée sous-jacente des pseudopotentiels est donc de construire des potentiels pour les électrons de valence de telle sorte que les pseudofonctions d'onde associées varient le moins possible dans la région de cœur. Pour tenir compte des effets des électrons des couches internes sur les électrons des couches externes, les électrons de cœur sont pris en compte via le pseudopotentiel effectif. Le pseudopotentiel effectif permet donc : (i) de ne plus devoir décrire explicitement les électrons de cœur et (ii) de remplacer les orbitales de valence par des pseudoorbitales qui varient lentement lorsque $r < r_{\text{coupure cœur}}$ et qui reproduisent les orbitales réelles lorsque $r > r_{\text{coupure cœur}}$. Les propriétés attendues du pseudopotentiel sont l'additivité et la transférabilité. Les pseudopotentiels utilisés lors de cette étude pour les calculs DFT sur les systèmes argileux sont ceux de Goedecker-Teter-Hutter [181–183]. Ils appartiennent à la classe des pseudopotentiels à norme conservée « Norm Conserving », c'est-à-dire que la norme des pseudoorbitales est égale à celle des orbitales réelles correspondantes.

2.3.4 | Fonctions de Wannier

Suite aux calculs DFT, les orbitales de Kohn-Sham utilisées respectent la symétrie du système. Elles sont par nature délocalisées sur l'ensemble du système. La détermination des propriétés atomiques ou moléculaires de chacun des atomes du système est alors difficile. L'objectif est donc de trouver une méthode permettant de localiser les orbitales autour de chacun des atomes du système afin de pouvoir calculer leurs moments multipolaires (dans notre cas les moments dipolaires). Pour cela, nous avons utilisé les Fonctions de Wannier de Localisation Maximale « Maximally Localized Wannier Functions » (MLWF) [183–186].

Les fonctions de Wannier de localisation maximale sont obtenues en réalisant une transformation unitaire des vecteurs propres de Kohn-Sham dans laquelle un critère de localisation est appliqué. Celui-ci consiste à optimiser la distance entre les centres de chacune des orbitales afin de fournir des orbitales très localisées (appelées « orbitales de Wannier ») autour des particules du système, soit une image de la distribution électronique autour de chacun des atomes du système impliqués dans une liaison chimique ou autour des ions polarisés. Le centre de chacune de ces orbitales (appelé « centre de Wannier ») est ensuite calculé afin de déterminer la position la plus localisée possible du doublet électronique qui lui est associé. Nous pouvons ainsi attribuer à chaque ion les centres de Wannier qui représentent la position des doublets d'électrons de

sa couche de valence. Le dipôle de chacun des ions est alors calculé à partir du barycentre des centres de Wannier et de la position du noyau.

Une théorie complète sur la polarisation dans les diélectriques cristallins a été développée au cours des dernières années [187–189]. Cette théorie valide le calcul des moments dipolaires des molécules ou des ions simples à partir du centre de charge du sous-ensemble de MLWFs qui sont localisés dans leur voisinage [189–192]. La Figure 2.7 représente les centres de Wannier autour d’une molécule d’eau.

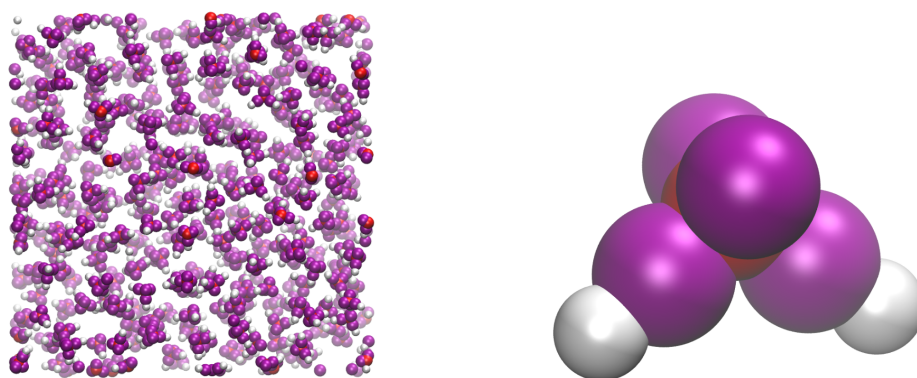


Figure 2.7 – Représentation des centres de Wannier autour de molécules d’eau. L’image de gauche représente de l’eau liquide. L’image de droite représente une molécule d’eau isolée. Les atomes d’oxygène, d’hydrogène et les centres de Wannier sont respectivement de couleur rouge, blanc et violet.

2.4 | Paramétrisation du champ de force PIM

La procédure d’ajustement des paramètres des potentiels que nous utilisons dans le champ de force PIM est celle développée par Madden *et al.* [126, 193]. Cette procédure d’ajustement est un processus itératif qui consiste à faire varier les paramètres du potentiel souhaité pour reproduire le plus exactement possible des résultats obtenus avec des systèmes modèles issus de calculs avec la méthode DFT. Pour réaliser ce processus itératif le programme Minuit [194] est utilisé. Dans notre cas, nous nous intéressons aux paramètres « A_{ij} » et « B_{ij} » du potentiel de répulsion (Eq. 2.27) et aux paramètres « c_{ij} » et « b_D^{ij} » de la fonction de Tang-Toennies (Eq. 2.30) du potentiel de polarisation (Eq. 2.29). Au cours du processus d’ajustement, les paramètres de ces potentiels vont varier afin de pouvoir reproduire le plus exactement possible les forces et les dipôles calculés avec la méthode DFT. Cette procédure d’optimisation est basée uniquement sur l’utilisation des calculs DFT (Chapitre 2, section 2.3), ce qui permet de ne pas ajuster les paramètres sur des résultats expérimentaux. Les paramètres du potentiel de dispersion (Eq. 2.25)

sont pris égaux à ceux déterminés par Jahn *et al.* [71]. Ce choix se justifie par le fait que leurs systèmes de minéraux et CMAS fondus sont proches des nôtres. Le processus de paramétrisation du champ de force se décompose en trois étapes.

La première étape consiste à générer une trajectoire de dynamique moléculaire classique permettant d'obtenir un système à l'équilibre thermodynamique. Pour cela, un champ de force classique déjà existant et viable est utilisé. Une fois la trajectoire réalisée, diverses configurations, à l'équilibre thermodynamique et suffisamment espacées pour être indépendantes l'une de l'autre, sont sélectionnées.

Puis, les forces et les dipôles, de chacun des atomes de chacune des configurations, sont calculés avec la méthode DFT. C'est la partie la plus coûteuse en temps de calcul car elle prend en compte la structure électronique de chacun des éléments constituant le système. Pour accélérer les calculs, l'usage de supercalculateurs est nécessaire. Nous avons pour cela eu recours aux ressources informatiques de la « Direction des Systèmes d'Information »^d de l'Université Pierre et Marie Curie (DSI - UPMC) via le supercalculateur « GNOME » ainsi qu'aux ressources informatiques du « Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur »^e (CINES) via le supercalculateur « Occigen ». La photo du supercalculateur « Occigen » est exposée sur la Figure 2.8.

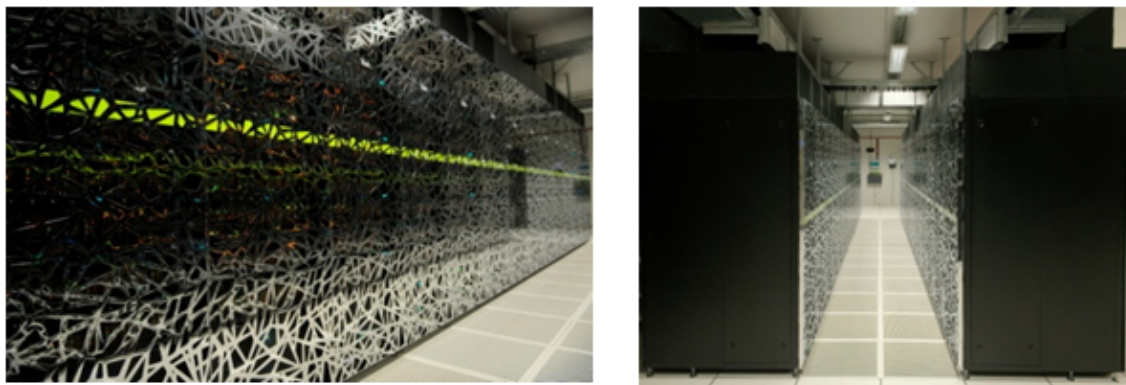


Figure 2.8 – Photo du supercalculateur « Occigen » du « Centre Informatique National de l'Enseignement Supérieur » (CINES). La photo provient du site internet : <https://www.cines.fr/wp-content/uploads/2014/12/occigen-genci-cines.png>.

La dernière étape consiste à faire varier les paramètres « A_{ij} » et « B_{ij} » du potentiel de répulsion (Eq. 2.27) et les paramètres « c_{ij} » et « b_D^{ij} » de la fonction de Tang-Toennies (Eq. 2.30) du potentiel de polarisation (Eq. 2.29) pour que les forces et les dipôles classiques reproduisent le plus possible ceux obtenus avec les calculs DFT. Le coût de cette étape varie en fonction du

d. http://dsi.upmc.fr/fr/calcul_scientifique2.html

e. <https://www.cines.fr/calcul/>

nombre de paramètres à optimiser. Plusieurs itérations peuvent s'avérer nécessaires pour obtenir le jeu de paramètres optimal. La première phase consiste à minimiser la fonction d'erreur des dipôles qui permet d'ajuster les paramètres « c_{ij} » et « b_D^{ij} » de la fonction de Tang-Toennies (Eq. 2.30) du potentiel de polarisation (Eq. 2.29). La fonction d'erreur utilisée est :

$$\chi_{\text{Dipoles}}^2(b_D^{ij}, c_{ij}) = \frac{1}{N_{\text{conf.}}} \frac{1}{N_{\text{atome}}} \sum_{\text{conf.}} \sum_{\text{atome}} \frac{\|\boldsymbol{\mu}^{\text{classique}} - \boldsymbol{\mu}^{\text{DFT}}\|^2}{\|\boldsymbol{\mu}^{\text{DFT}}\|^2}, \quad (2.45)$$

avec $N_{\text{conf.}}$ le nombre de configurations sur lesquelles les calculs DFT ont été réalisés, N_{atome} le nombre d'atomes par configuration, et $\boldsymbol{\mu}^{\text{classique}}$ et $\boldsymbol{\mu}^{\text{DFT}}$ les dipôles obtenus respectivement par dynamique moléculaire classique et par DFT (via les MLWFs). La seconde phase consiste à minimiser la fonction d'erreur des forces qui permet d'ajuster les paramètres « A_{ij} » et « B_{ij} » du potentiel de répulsion (Eq. 2.27) tout en tenant compte, mais sans les ajuster, des paramètres « c_{ij} » et « b_D^{ij} » de la fonction de Tang-Toennies du potentiel de polarisation. La fonction d'erreur utilisée est telle que :

$$\chi_{\text{Forces}}^2(A_{ij}, B_{ij}, b_D^{ij}, c_{ij}) = \frac{1}{N_{\text{conf.}}} \frac{1}{N_{\text{atome}}} \sum_{\text{conf.}} \sum_{\text{atome}} \frac{\|\mathbf{F}^{\text{classique}} - \mathbf{F}^{\text{DFT}}\|^2}{\|\mathbf{F}^{\text{DFT}}\|^2}, \quad (2.46)$$

avec $\mathbf{F}^{\text{classique}}$ et \mathbf{F}^{DFT} les forces obtenues respectivement par dynamique moléculaire classique et par DFT. Comme indiqué dans la section 2.3, nous ajustons uniquement les paramètres du potentiel de répulsion (Eq. 2.27) et ceux de la fonction de Tang-Toennies (Eq. 2.30) du potentiel de polarisation (Eq. 2.29). La dernière phase consiste à affiner les résultats obtenus en ajustant tous les paramètres à la fois. Pour cela, les fonctions d'erreur sont minimisées en même temps. Pour chacune des trois phases citées ci-dessus, un processus de minimisation itératif est réalisé via le programme Minuit [194]. La procédure d'optimisation des paramètres peut être résumée comme suit :

1. Générer par DM classique une série de configurations représentatives du système étudié
2. Réaliser des calculs DFT sur chacune des configurations
 - (i) Déterminer l'état fondamental de la fonction d'onde de chacun des systèmes afin d'obtenir les forces via la méthode de la DFT
 - (ii) Localiser les centres de Wannier afin de pouvoir calculer les dipôles via la méthode de la DFT

3. Minimiser les fonctions d'erreur sur les dipôles (χ_{Dipole}^2) et sur les forces (χ_{Force}^2) afin d'obtenir respectivement les paramètres du potentiel de répulsion (Eq. 2.27) et de la fonction de Tang-Toennies (Eq. 2.30) du potentiel de polarisation (Eq. 2.29).

Cependant, il existe de nombreux jeux de paramètres pouvant minimiser ces fonctions. Afin de trouver le jeu de paramètres permettant de minimiser au maximum ces fonctions, plusieurs ajustements sont réalisés de manière itérative. C'est-à-dire, une fois qu'un jeu de paramètres est obtenu, celui-ci est implémenté dans le champ de force pour générer une nouvelle trajectoire sur laquelle la procédure d'optimisation sera effectuée de nouveau et ceci à plusieurs reprises. Chaque jeu de paramètres est ainsi testé en comparant les résultats issus de trajectoires de dynamique moléculaire classique et les résultats expérimentaux.

Ce qu'il faut retenir

Dans ce chapitre nous avons décrit en détail les méthodes de simulations utilisées pour paramétrer le champ de force polarisable : la méthode de la Dynamique Moléculaire classique (DM) et la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT). Nous avons aussi explicité la procédure à suivre pour paramétrer le champ de force PIM.

La méthode de la DM classique est basée sur les équations de la seconde loi de Newton qui, via un intégrateur numérique tel que l'algorithme du Verlet vitesse, nous permet de générer des trajectoires afin de pouvoir analyser au cours du temps l'évolution et les différentes propriétés physico-chimiques du système étudié. La méthode de la DFT est basée sur les calculs de structure électronique. Elle permet, via la résolution approchée de l'équation de Schrödinger, de déterminer la structure électronique de l'état fondamental du système.

La procédure d'ajustement des paramètres du champ de force classique polarisable a été développée par Madden *et al.* [126, 193]. Elle est entièrement basée sur le calcul des forces et des dipôles atomiques par DFT, c'est-à-dire qu'elle ne fait appel à aucun résultat expérimental.

Argiles neutres et sèches : Pyrophyllite et Talc

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 3.1 | Introduction | 56 |
| 3.2 | Systèmes étudiés : Pyrophyllite et Talc | 57 |
| 3.3 | Paramétrisation du champ de force PIM | 58 |
| 3.3.1 | Conditions de simulation | 58 |
| 3.3.2 | Paramétrisation du champ de force PIM | 60 |
| 3.4 | Validation des paramètres du champ de force PIM | 65 |
| 3.4.1 | Conditions de simulation | 65 |
| 3.4.2 | Structures de la maille élémentaire | 65 |
| 3.4.3 | Structure des feuillets | 67 |
| 3.4.4 | Spectres Infra-Rouges | 78 |

3.1 | Introduction

Le développement du champ de force PIM pour les argiles neutres constitue une première étape avant de le développer aux argiles chargées. Dans le cadre de notre étude, les argiles neutres étudiées sont : la pyrophyllite et le talc. La structure des feuillets de la pyrophyllite est la structure de base des feuillets d'argiles chargées de montmorillonites tandis que celle des feuillets du talc est la structure de base des feuillets d'argiles chargées d'hectorites. L'étude structurale de la pyrophyllite et du talc est le premier test du potentiel, les propriétés structurales étant rapides à obtenir et demandant relativement peu de temps de calcul. Dans un but comparatif,

les simulations ont été réalisées en parallèle avec le champ de force le plus utilisé aujourd'hui pour étudier les minéraux argileux : le champ de force ClayFF [25]. Les données simulées ont ensuite été comparées aux données expérimentales afin de valider les potentiels du champ de force PIM. Ce travail a donné lieu à une publication parue en janvier 2016 dans la revue scientifique « Journal of Physical Chemical Chemistry C » intitulée « A Classical Polarizable Force Field for Clays : Pyrophyllite and Talc ».

3.2 | Systèmes étudiés : Pyrophyllite et Talc

La pyrophyllite est un phyllosilicate d'alumine de formule chimique : $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Elle appartient à la famille des phyllosilicates dioctaédriques composées de feuillets de type TOT (Chapitre 1, section 1.1). Elle est représentée sur la Figure 3.1. Dans la nature, la pyrophyllite

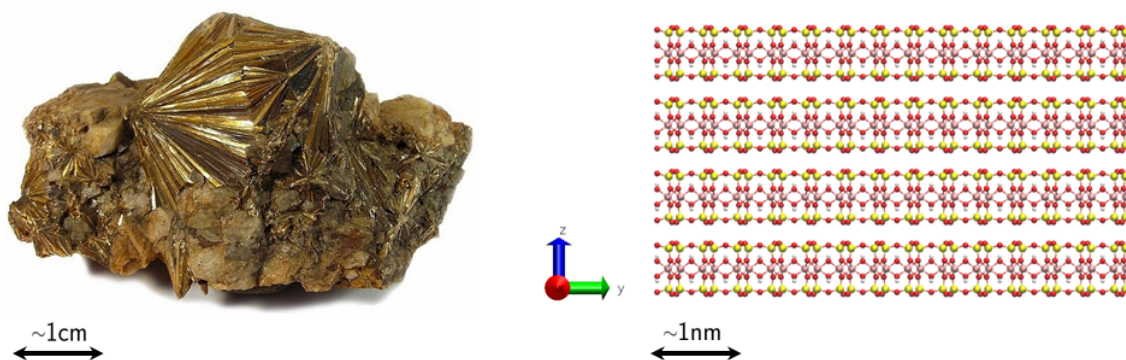


Figure 3.1 – Représentation de la pyrophyllite. La photo de gauche est une pyrophyllite provenant de l'état de Californie aux Etats-Unis. L'image de droite est une représentation des feuillets d'argile de pyrophyllite à l'échelle atomique. La photo provient du site internet : <http://www.mindat.org/photo-65720.html>.

ne se trouve pas à l'état de cristaux isolés mais elle est associée à de la phyllite, du schiste, des roches volcaniques, etc. La pyrophyllite existe sous différentes couleurs : blanche, grise, jaune, verte, etc. Elle a la particularité d'être facilement débitable en feuillets, d'où l'étymologie de son nom provenant des termes grec « πυρ, pyros » et « φύλλον, phyllon » signifiant respectivement le « feu » et le « feuillet ». Les principaux gisements de pyrophyllite se trouvent en Russie, aux Etats-Unis, au Brésil et en Australie. Aujourd'hui, la pyrophyllite est une argile très utilisée dans l'industrie. Elle sert notamment à fabriquer des poudres insecticides, des briques, des lubrifiants, des papiers, des peintures, etc.

Le talc est un phyllosilicate de magnésium de formule chimique : $\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Il appartient à la famille des argiles trioctaédriques composées de feuillets de type TOT (Chapitre 1,

section 1.1). Il est représenté sur la Figure 3.2. A l'état naturel, contrairement à la pyrophyllite,

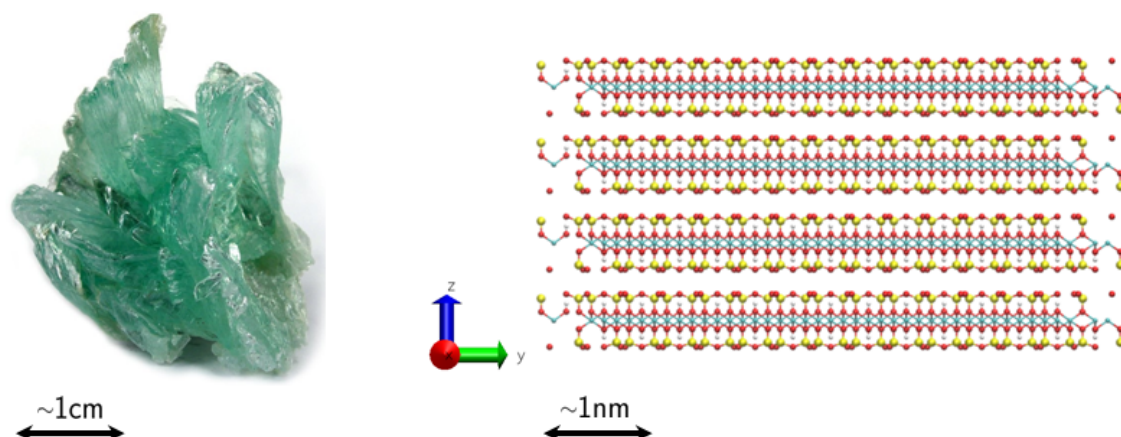


Figure 3.2 – Représentation du talc. La photo de gauche est un talc provenant de la région du Vermont aux Etats-Unis. L'image de droite est une représentation des feuillets d'argile de talc à l'échelle atomique. La photo provient du site internet : <http://www.mindat.org/photo-177586.html>.

le talc se trouve à l'état de cristaux isolés. Il existe sous différentes couleurs : blanc, bleu pâle, jaune, vert, etc. Il a la particularité d'être facilement sécable. L'étymologie de son nom provient de l'arabe « talq ». Les principaux gisements de talc se trouvent en France, aux Etats-Unis, au Canada et en Australie. De nos jours, le talc est considérablement utilisé dans l'industrie. Il sert notamment à fabriquer : des plastiques, des anti-agglomérants, des lubrifiants, des céramiques, des peintures, etc.

3.3 | Paramétrisation du champ de force PIM

3.3.1 | Conditions de simulation

La boîte de simulation utilisée pour le système de pyrophyllite contient deux feuillets dont les dimensions latérales sont égales à $20,72 \times 26,94 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond à 12 mailles élémentaires^a pour chacun des feuillets. La boîte de simulation utilisée pour simuler le système de talc contient deux feuillets dont les dimensions latérales sont égales à $15,87 \times 18,36 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond à 6 mailles élémentaires pour chacun des feuillets. La dimension « C » est fixée sur des données expérimentales. Elle est égale à $9,192 \text{ \AA}$ pour le système de pyrophyllite [43] et à $9,381 \text{ \AA}$ pour le

a. La maille élémentaire représente la plus petite entité cristallographique que nous avons utilisée pour nos systèmes. Pour la pyrophyllite et le talc, $\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ et $\text{Mg}_6\text{Si}_8\text{O}_{20}(\text{OH})_4$ sont les mailles élémentaires que nous avons utilisées pour chacune de nos argiles.

système du talc [42]. Toutes les données concernant les boîtes de simulations sont reportées dans le Tableau 3.1.

| Systèmes | Dimensions supercellule | A (Å) | B (Å) | C (Å) |
|--------------|----------------------------|----------|----------|----------|
| Pyrophyllite | 4×3×2 | 20,72 | 26,94 | 18,69 |
| Talc | 3×2×2 | 15,87 | 18,36 | 18,92 |

Tableau 3.1 – Boîte de simulation du système de pyrophyllite et de talc. Les dimensions de la supercellule définissent le nombre de fois que la cellule élémentaire a été répliquée dans les trois directions de l’espace (par exemple, la dimension « 4×3×2 » de la supercellule de pyrophyllite signifie que la cellule élémentaire a été dupliquée 4, 3 et 2 fois respectivement selon les axes x, y et z), A, B et C sont les dimensions initiales de la boîte.

Les simulations de dynamique moléculaire classique ont été effectuées sur des machines internes au laboratoire (machine Linux) avec la version 2.4 du code de simulation Cp2k [195] parallélisé. Elles ont été réalisées dans l’ensemble NVT (Chapitre 2, section 2.2, rubrique « Ensembles thermodynamiques ») à une température de 300 K. La trajectoire permettant d’obtenir les premières configurations a été générée à partir de paramètres déjà obtenus lors d’une étude préliminaire pour le champ de force PIM [108]. Les conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les trois directions de l’espace. Les interactions électrostatiques ont été prises en compte via la sommation d’Ewald [125–127] avec une tolérance de 1.10^{-7} . Le rayon de coupure utilisé a été de 8 Å. La température a été contrôlée via le thermostat de Martyna *et al* [117] avec une constante de rappel de 1 picoseconde (ps). Les systèmes utilisés s’équilibrent rapidement en raison de leur petite dimension. Pour chacun des systèmes, une phase d’équilibration de 25 ps suivie d’une phase de production de 25 ps ont été réalisées avec un pas de temps de 0,5 femtosecondes (fs).

Les calculs DFT ont été effectués sur le supercalculateur « GNOME » avec la version 2.2.141 du code de simulation Cp2k [195] parallélisé. Ils ont été réalisés en utilisant les fonctionnelles BLYP [176] et PBE [177] ainsi que les bases nommées : « Double Zeta pour les électrons de Valence plus la Polarisation » (DZVP) et « Triple Zeta pour les électrons de Valence plus la Polarisation » (TZVP). Le pseudopotentiel utilisé a été celui de Goedecker-Teter-Hutter [181–183]. Le rayon de coupure était de 280 Rayleigh (Ry). Les dipôles obtenus en DFT ont été calculés via la méthode des MLWFs [183, 185, 186] (Chapitre 2, section 2.3, rubrique « Fonctions de Wannier de Localisation Maximale "MLWFs" »). Le processus de minimisation (Chapitre 2, section 2.4)

des forces (Eq. 2.46) et des dipôles (Eq. 2.45) a été réalisé via le programme Minuit [194] sur une machine interne au laboratoire (machine Mac ; calcul monoprocesseur).

3.3.2 | Paramétrisation du champ de force PIM

L'objectif est de déterminer les paramètres « A_{ij} » et « B_{ij} » du potentiel de répulsion (Eq. 2.27) et les paramètres « c_{ij} » et « b_D^{ij} » de la fonction de Tang-Toennies (Eq. 2.30) du potentiel de polarisation (Eq. 2.29). Pour cela, le processus décrit dans la section 2.4 du chapitre 2 a d'abord été utilisé sur la pyrophyllite puis sur le talc.

Dans le cas des argiles, comme nous l'avons vu dans le chapitre 1 (section 1.1), il existe trois positions limites pour l'agencement des cavités hexagonales entre les surfaces des feuillets de l'espace interfoliaire (Chapitre 1, Figure 1.8). Chacune de ces trois positions limites a été utilisée pour générer une trajectoire avec le système de pyrophyllite et de talc. A l'état d'équilibre, la position d'un feuillet par rapport à l'autre, au niveau de l'espace interfoliaire, a été regardé. Il s'est avéré que les trois trajectoires, pour les systèmes de pyrophyllite d'un côté et les systèmes de talc de l'autre, ont donné une position finale identique (Figure 3.3). Ainsi, les configurations utilisées pour les calculs DFT sont issues de la même trajectoire. Ces configurations sont choisies à l'équilibre thermodynamique et suffisamment espacées pour qu'elles puissent être indépendantes l'une de l'autre. Dans notre cas, chacune des configurations choisies est espacée de 10 000 pas de temps, soit 5 ps.

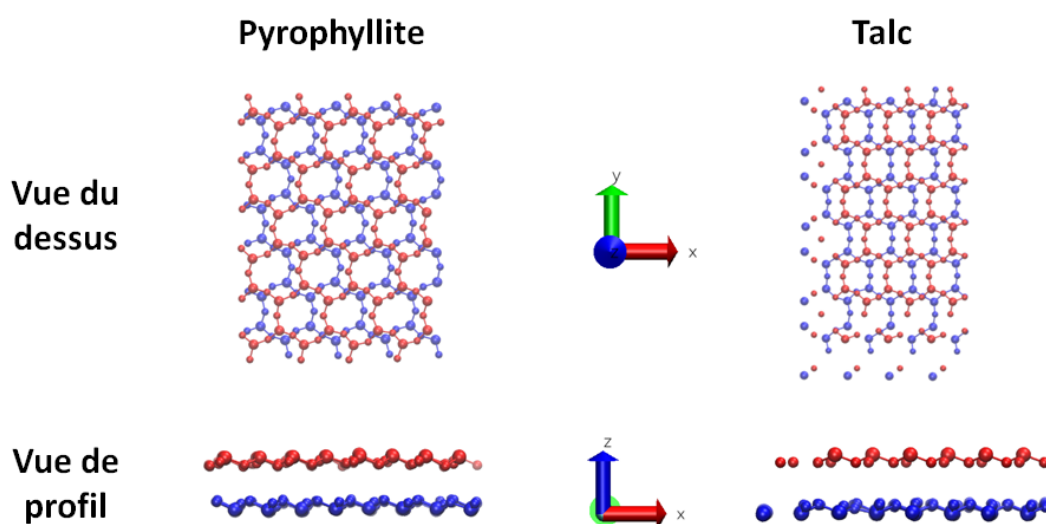


Figure 3.3 – Vues du dessus et de profil de l'agencement des cavités hexagonales entre les surfaces des feuillets d'argile de pyrophyllite et de talc au niveau de l'espace interfoliaire. En bleu correspond la surface du feuillet inférieur et en rouge celle du feuillet supérieur.

Une question se pose : combien de configurations issues de la trajectoire faut-il garder pour réaliser avec précision la procédure d'ajustement des paramètres ? La minimisation des fonctions d'erreurs sur les forces (Eq. 2.46) et sur les dipôles (Eq. 2.45) est coûteuse en temps de calcul. Le temps de calcul varie en fonction du nombre et de la dimension des configurations utilisées. Il faut trouver le meilleur compromis entre précision et temps de calcul. Pour cela, nous avons réalisé une première fois la procédure d'ajustement avec un nombre de configurations différentes allant de 2 à 10 configurations par système. Il s'est avéré qu'au delà de 3 configurations les résultats étaient extrêmement peu influencés par le nombre de configurations utilisées mais qu'en revanche le temps de calcul augmentait considérablement. Nous avons donc gardé 3 configurations pour le système de pyrophyllite et 3 configurations pour le système de talc afin de réaliser la procédure d'ajustement des potentiels.

Avant de réaliser la procédure d'ajustement des paramètres des potentiels, les forces et les dipôles de chacun des atomes de chacune des configurations sont calculés via la méthode de la DFT. La Figure 3.4 montre la localisation des centres de Wannier sur une des configurations. Nous observons que quatre centres de Wannier sont attribués à chacun des atomes d'oxygène alors qu'aucun centre de Wannier n'est situé sur les atomes d'aluminium, de silicium, de magnésium ou d'hydrogène. Ceci est dû à la forte localisation de la densité électronique autour des atomes d'oxygène du système. Ce phénomène, que nous observons sur nos systèmes de pyrophyllite et de talc, est en accord avec les calculs de dynamique moléculaire *ab initio* réalisés par Vuilleumier *et al* [196].

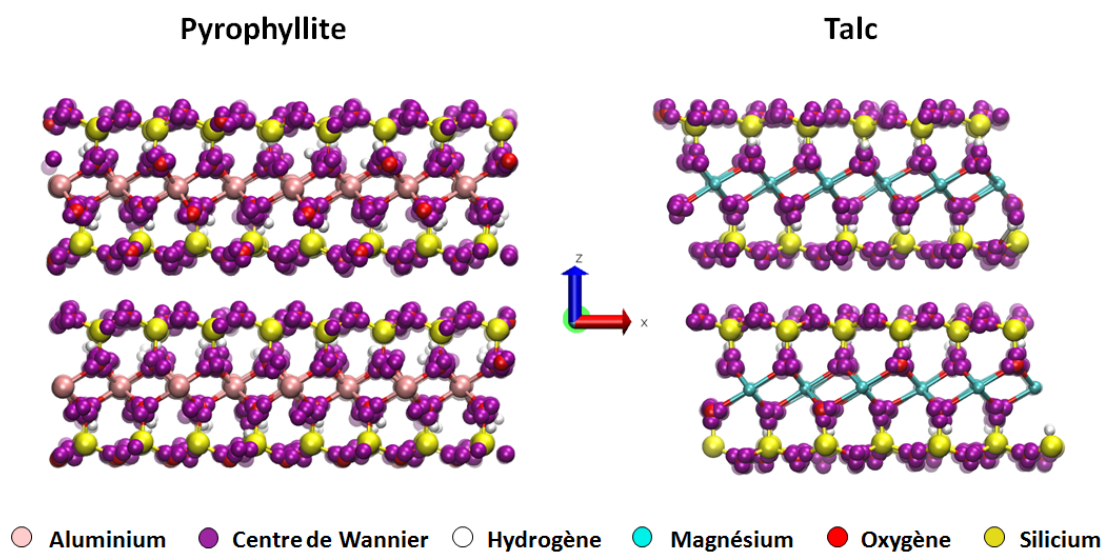


Figure 3.4 – Localisation des centres de Wannier pour une configuration de pyrophyllite et de talc.

Comme nous l'avons vu dans le chapitre 2 (section 2.4), la procédure d'ajustement des paramètres s'effectue en trois phases : ajustement des forces, puis des dipôles, et enfin des forces et des dipôles en même temps. Nous avons testé cette procédure mais nous avons aussi essayé de supprimer les deux premières phases afin de gagner en temps de calcul. Nous avons constaté que cette méthode donnait des résultats similaires à la méthode citée dans le chapitre 2 (section 2.4). Nous avons donc choisi d'utiliser cette méthode (ajustement de tous les paramètres en même temps) pour paramétrer les potentiels du champ de force PIM et ainsi gagner en temps de calcul.

Mais le jeu de paramètres obtenu après le premier cycle d'ajustement est-il vraiment le meilleur jeu de paramètres ? En effet, différentes combinaisons de paramètres peuvent donner des valeurs proches des minima des fonctions d'erreurs. Nous avons donc réalisé plusieurs fois tout le processus d'ajustement afin d'obtenir le meilleur jeu de paramètres. Les trajectoires générées après le premier cycle de paramétrisation sont réalisées avec les nouveaux jeux de paramètres obtenus après chacun des cycles de paramétrisation. Après trois cycles complets, nous avons obtenu un jeu de paramètres qui minimise un maximum les fonctions d'erreurs (Eq. 2.45 et Eq. 2.46). Les résultats sont reportés dans les Tableaux 3.2 et 3.3 ainsi que sur la Figure 3.5.

| Systèmes | $\chi^2_{\text{Dipôles}}$ | $\delta_{\chi^2_{\text{Dipôles}}} (\%)$ | χ^2_{Forces} | $\delta_{\chi^2_{\text{Forces}}} (\%)$ |
|--------------|---------------------------|---|--------------------------|--|
| Pyrophyllite | 0,02981 | 17 | 0,25643 | 50 |
| Talc | 0,03609 | 19 | 0,29764 | 54 |

Tableau 3.2 – χ^2 et erreurs relatives des dipôles et des forces pour la pyrophyllite et le talc.

La Figure 3.5 illustre, pour une configuration de pyrophyllite et de talc, la comparaison entre les forces et les dipôles calculés avec le champ de force classique PIM et la méthode DFT. Nous observons que les erreurs relatives, reportées dans le Tableau 3.2, sur les forces et les dipôles sont d'environ 17 % pour la pyrophyllite et de 19 % pour le talc. Les erreurs relatives sur les forces sont proches de 50 % pour la pyrophyllite et de 54 % pour le talc. La majorité de ces erreurs est dominée par de très petites valeurs des forces et des dipôles. Les dénominateurs des équations 2.46 et 2.45 étant élevés aux carrés, les fonctions d'erreurs croissent d'autant plus vite que la valeur de la force ou du dipôle obtenus en DFT est petite. Les forces et les dipôles classiques reproduisent bien celles et ceux obtenus en DFT. Les résultats peuvent être considérés comme concluants. Les paramètres des potentiels de répulsion (Eq. 2.27) et de la fonction de Tang-Toënnies (Eq. 2.30) du potentiel de polarisation (Eq. 2.29) ainsi que les paramètres de polarisabilité du champ de force PIM sont respectivement reportés dans le Tableau 3.3 et dans le Tableau 3.4.

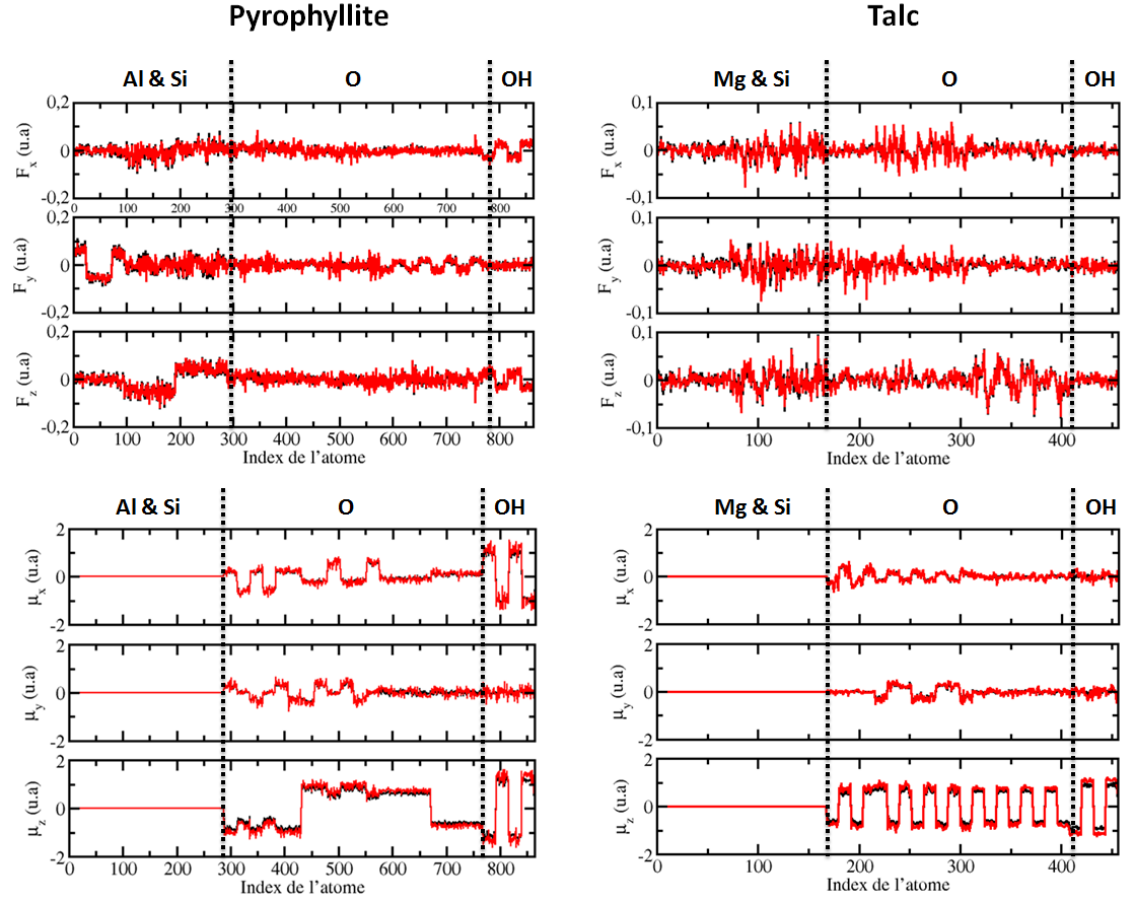


Figure 3.5 – Représentation des trois composantes des forces (F_x , F_y and F_z), en haut, et des trois composantes des dipôles (μ_x , μ_y and μ_z), en bas, pour chacun des atomes d’une configuration de pyrophyllite et de talc. Les traits noirs et rouges correspondent respectivement aux résultats obtenus avec le champ de force classique PIM et avec les calculs DFT. Les résultats de la pyrophyllite ont été obtenus avec la fonctionnelle BLYP [176] et la base DZVP, ceux du talc avec la fonctionnelle PBE [177] et la base DZVP.

| Systèmes | Paire d'ions (ij) | A_{ij} (Ha) | B_{ij} (\AA^{-1}) | C_6^{ij} (Ha. \AA^6) | C_8^{ij} (Ha. \AA^8) | b_H^{ij} (\AA^{-1}) | b_D^{ij} (\AA^{-1}) | c_{ij} (-) |
|----------------------------|---|---------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| Pyrophyllite et Talc | $O^{2-}-O^{2-}$ | 28,375 | 5,486 | 1,326 | 7,346 | 2,718 | 5,385 | 4,999 |
| | $O^{2-}-Al^{3+}$ | 60,001 | 3,326 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 4,755 | 4,733 |
| | $O^{2-}-Mg^{2+}$ | 86,277 | 3,661 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 4,471 | 4,996 |
| | $O^{2-}-Si^{4+}$ | 29,402 | 2,835 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 5,057 | 3,165 |
| | $O^{2-}-H_{OH}^{(1-\delta)+}$ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 2,002 | 1,861 |
| | $O_{OH}^{(2-\delta)-}-O^{2-}$ | 99,000 | 3,600 | 0,974 | 5,247 | 2,718 | 3,370 | 2,440 |
| | $O_{OH}^{(2-\delta)-}-Si^{4+}$ | 979,802 | 4,825 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 3,849 | 4,269 |
| | $O_{OH}^{(2-\delta)-}-Al^{3+}$ | 20,272 | 3,146 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 3,367 | 1,623 |
| | $O_{OH}^{(2-\delta)-}-Mg^{2+}$ | 35,623 | 3,485 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 3,062 | 1,455 |
| | $O_{OH}^{(2-\delta)-}-O_{OH}^{(2-\delta)-}$ | 79,477 | 3,300 | 0,974 | 5,247 | 2,718 | 3,229 | 4,982 |
| | $O_{OH}^{(2-\delta)-}-H_{OH}^{(1-\delta)+}$ | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 0,000 | 2,105 | 0,124 |

Tableau 3.3 – Paramètres du champ de force PIM pour les argiles neutres. δ est la charge transférée ($\delta = +0,8983$) entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène du groupement hydroxyle [197]. Les paramètres C_6^{ij} , C_8^{ij} et b_H^{ij} sont ceux déterminés par Jahn *et al.* [71]. Au cours de notre étude, les paramètres C_6^{ij} et C_8^{ij} de la paire d'ions $O^{2-}-O^{2-}$ ont été ajustés de manière empirique afin de reproduire l'espace interfoliaire des argiles chargées de type montmorillonite, c'est pour cela qu'ils diffèrent de ceux que nous avons précédemment publiés [197]. La liaison entre les atomes d'hydrogène et d'oxygène du groupement hydroxyle est rigide.

| Ions | O ²⁻ | OH ⁻ |
|------------------------------|-----------------|-----------------|
| α^i (Å ³) | 0,91 | 2,39 |

Tableau 3.4 – Paramètres de polarisabilité du champ de force PIM.

3.4 | Validation des paramètres du champ de force PIM

Nous venons d’obtenir un jeu de paramètres pour notre champ de force classique PIM qui reproduit correctement les forces et les dipôles calculés avec la méthode DFT. A présent, l’objectif est de valider le jeu de paramètres obtenu en comparant les propriétés données par ce champ de force avec les expériences. En parallèle, les mêmes simulations ont été réalisées avec le champ de force ClayFF afin d’observer si le nouveau champ de force classique polarisable PIM améliore la comparaison avec les résultats expérimentaux.

3.4.1 | Conditions de simulation

Afin d’observer d’éventuels effets de taille de boîte, nous avons utilisé des boîtes de pyrophyllite et de talc de différentes dimensions. Elles sont reportées dans le Tableau 3.5. Les simulations ont été effectuées sur des machines internes au laboratoire avec la version 2.4 du code de simulation Cp2k [195] parallélisé. L’ensemble thermodynamique NVT a été utilisé pendant 50ps pour équilibrer les systèmes, puis les simulations on été effectuées avec l’ensemble NPT_{anisotrope} (Chapitre 2, section 2.2, rubrique « Ensembles thermodynamiques ») pendant 200 ps, avec une phase d’équilibration de 50 ps suivie d’une phase de production de 150 ps, avec un pas de temps de 0,5 fs. Dans l’ensemble NPT_{anisotrope} les angles et les dimensions évoluent indépendamment les uns des autres. Les conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les trois directions de l’espace. La température et la pression valent respectivement 300 K et 1 bar et sont respectivement contrôlées via le thermostat et le barostat de Martyna *et al* [117] avec une constante de rappel de 1 ps pour le thermostat et de 9 ps pour le barostat. Les interactions électrostatiques ont été prises en compte via la sommation d’Ewald [125–127] avec une tolérance de 1.10^{-7} . Le rayon de coupure utilisé a été de 8 Å.

3.4.2 | Structures de la maille élémentaire

Générer une longue trajectoire a été le premier pas pour la validation du jeu de paramètres. Cependant, un facteur d’environ 10 de temps de calcul est observé entre les simulations réalisées

| Systèmes | Dimensions supercellule | A (Å) | B (Å) | C (Å) | Nombre d'atomes |
|--------------|----------------------------|----------|----------|----------|--------------------|
| Pyrophyllite | 5×5×2 | 25,800 | 44,830 | 18,694 | 2000 |
| | 6×6×2 | 30,960 | 53,796 | 18,694 | 2880 |
| | 7×7×2 | 36,120 | 62,762 | 18,694 | 3920 |
| Talc | 5×5×2 | 26,450 | 45,865 | 18,920 | 2100 |
| | 6×6×2 | 31,740 | 55,038 | 18,920 | 3024 |
| | 7×7×2 | 37,030 | 64,211 | 18,920 | 4116 |

Tableau 3.5 – Boîtes de simulation du système de pyrophyllite et de talc. Les paramètres A, B et C sont les dimensions initiales de la boîte.

avec le champ de force polarisable et non-polarisable. Cette différence provient de la complexité des potentiels utilisés dans le champ de force polarisable et notamment du terme de polarisation qui prend en compte les effets électrostatiques à plusieurs corps depuis les dipôles induits, ceux-ci étant calculés à chaque pas de temps de la simulation via un processus de minimisation (Chapitre 2, section 2.2, rubrique « Champ de force »).

| Systèmes | Dimensions supercellule | « PIM » Temps de calcul (h) | « ClayFF » Temps de calcul (h) | PIM vs ClayFF |
|--------------|----------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|---------------|
| | | | | |
| Pyrophyllite | 5×5×2 | 149 | 15 | ~10 |
| | 6×6×2 | 242 | 25 | |
| | 7×7×2 | 348 | 32 | |
| Talc | 5×5×2 | 146 | 14 | ~10 |
| | 6×6×2 | 238 | 24 | |
| | 7×7×2 | 352 | 31 | |

Tableau 3.6 – Temps de calcul moyen pour les simulations effectuées dans les deux ensembles (NVT (100000 pas de simulation soit 50ps de temps de simulation) et NPT_{anisotrope} (400000 pas de simulation soit 200ps de temps de simulation)) en fonction de la taille de boîte. Chacune des simulations a été réalisée sur 8 processeurs sur des machines de type Linux interne au laboratoire.

Nous nous intéressons maintenant à la structure de la maille élémentaire. Tous les résultats sont reportés dans les Tableaux 3.7 et 3.8. Les propriétés étudiées (distances, angles, et densités), pour chacun des systèmes de pyrophyllite et de talc, varient très faiblement en fonction de la dimension de la supercellule. La taille de la boîte n'influence donc pas les résultats obtenus sur les

propriétés de la structure de la maille élémentaire. Nous pouvons donc concentrer notre attention sur les lignes où la moyenne de tous les systèmes pour chacun des champs de force a été effectuée. Les résultats obtenus avec le champ de force PIM sont similaires à ceux obtenus avec le champ de force ClayFF sauf pour les paramètres « c » et « h ». Les deux champs de force donnent des résultats en très bon accord avec les résultats expérimentaux pour les dimensions (« a » et « b ») et les angles (« $\alpha_{cellule}$ », « $\beta_{cellule}$ » et « $\gamma_{cellule}$ ») de la maille élémentaire de chacune des argiles : pyrophyllite et talc. Les densités de chacun des systèmes sont aussi en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, les dimensions « c » et « h » sont légèrement mieux reproduites avec le champ de force polarisable qu’avec le champ de force non-polarisable. PIM et ClayFF sont donc deux champs de force adéquats pour étudier la structure globale des systèmes de pyrophyllite et de talc. Néanmoins, le fait que le champ de force PIM puisse reproduire avec succès la structure de la maille élémentaire de chacune des argiles est une très grande réussite. En effet, contrairement au champ de force ClayFF, le champ de force PIM est presque entièrement paramétré sur des calculs DFT (au cours de notre étude, les paramètres C_6^{ij} et C_8^{ij} de la paire d’ions $O^{2-}-O^{2-}$ ont été ajustés de manière empirique afin de reproduire l’espace interfoliaire des argiles chargées de type montmorillonite, c’est pour cela qu’ils diffèrent de ceux que nous avons précédemment publiés [197]). Afin d’affiner la validation du champ de force PIM, nous allons à présent regarder en détails la structure des feuillets.

3.4.3 | Structure des feuillets

Nous nous intéressons à présent à la structure des feuillets d’argile et à la structure des plus petites unités cristallographiques les composant : le tétraèdre de silicium SiO_4 et les octaèdres d’aluminium $AlO_4(OH)_2$ et de magnésium $MgO_4(OH)_2$. Tous les résultats sont reportés dans les Tableaux 3.9 et 3.10. L’épaisseur du feuillet ($\Delta_{Feuille}$) obtenue par simulation est en accord avec les résultats expérimentaux (Tableau 3.11). Expérimentalement [42, 43, 198], les dimensions latérales de la couche tétraédrique sont souvent plus grandes que celles de la couche octaédrique. Pour pallier ces différences, les couches tétraédriques et la couche octaédrique ajustent leurs dimensions latérales. Ces ajustements engendrent des déformations des distances et des angles des tétraèdres et des octaèdres. Ces déformations provoquent notamment une ré-organisation des atomes d’oxygène basaux changeant ainsi la forme idéale hexagonale des cavités en une forme ditrigonale (Figure 3.6).

| Systèmes de pyrophyllite | | | | | | | | | |
|--------------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Champ de force | Dimensions supercellule | a (Å) | b (Å) | c (Å) | h (Å) | α_{cellule} (°) | β_{cellule} (°) | γ_{cellule} (°) | ρ (g.cm ⁻³) |
| PIM | 5×5×2 | 5,240 | 8,951 | 9,364 | 9,197 | 94,89 | 100,09 | 89,91 | 2,7 |
| | 6×6×2 | 5,242 | 8,953 | 9,361 | 9,194 | 94,99 | 100,08 | 89,89 | 2,7 |
| | 7×7×2 | 5,242 | 8,949 | 9,365 | 9,196 | 94,95 | 100,07 | 89,84 | 2,7 |
| | Moyenne | 5,241 | 8,951 | 9,363 | 9,196 | 94,94 | 100,08 | 89,88 | 2,7 |
| ClayFF | 5×5×2 | 5,214 | 8,997 | 9,524 | 9,313 | 95,24 | 101,81 | 90,01 | 2,7 |
| | 6×6×2 | 5,218 | 9,006 | 9,518 | 9,311 | 95,21 | 101,86 | 90,07 | 2,7 |
| | 7×7×2 | 5,216 | 9,009 | 9,525 | 9,315 | 95,23 | 101,86 | 90,02 | 2,7 |
| | Moyenne | 5,216 | 9,004 | 9,522 | 9,313 | 95,25 | 101,86 | 90,03 | 2,7 |
| Valeurs Exp. [43, 198] | | 5,160 | 8,966 | 9,347 | 9,192 | 91,18 | 100,46 | 89,64 | 2,7 |

Tableau 3.7 – Structure de la maille élémentaire de la pyrophyllite. a, b et c sont les paramètres de la maille élémentaire, h est la distance entre les plans des milieux des feuillets, α_{cellule} , β_{cellule} et γ_{cellule} sont les angles de la cellule élémentaire et ρ est la densité du système. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc « Error Block Averaging » [110, 199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 3, 8 et 1 pour les distances, les angles et les densités.

3.4.3.1 | Couche octaédrique

Expérimentalement [42, 43, 198] et par simulation (Figure 3.7, Tableaux 3.9 et Tableaux 3.10), la couche octaédrique est celle qui subit le moins de transformations structurales. Les hexagones formés par les atomes d'aluminium, dans le cas de la pyrophyllite, et ceux formés par les atomes de magnésium, dans le cas du talc, gardent leur forme hexagonale malgré l'ajustement des dimensions latérales de la couche octaédrique (voir les traits en pointillés bleu-ciel sur la Figure 3.7). L'épaisseur de la couche octaédrique ($\Delta_{\text{Octa.}}$) ainsi que l'orientation des groupements hydroxyles obtenus par simulation sont en accord avec les résultats expérimentaux (Tableau 3.11 et Figure 3.7).

Localement, la structure de l'octaèdre est légèrement déformée. Cette déformation est observée sur la Figure 3.7. Les distances et les angles entre les cations (Al^{3+} et Mg^{2+}) et les atomes d'oxygènes (O_{OH} et O_{a}) composant l'octaèdre (Tableaux 3.9 et 3.10) sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant, avec le champ de force ClayFF, des divergences entre

| Systèmes de talc | | | | | | | | | |
|-------------------|-------------------------|-------|-------|-------|-------|-------------------------------|------------------------------|-------------------------------|------------------------------|
| Champ de force | Dimensions supercellule | a (Å) | b (Å) | c (Å) | h (Å) | α_{cellule} (°) | β_{cellule} (°) | γ_{cellule} (°) | ρ (g.cm ⁻³) |
| PIM | 5×5×2 | 5,275 | 8,148 | 9,409 | 9,245 | 90,28 | 98,52 | 89,94 | 2,8 |
| | 6×6×2 | 5,283 | 9,153 | 9,413 | 9,244 | 90,33 | 98,48 | 89,98 | 2,8 |
| | 7×7×2 | 5,278 | 9,150 | 9,416 | 9,247 | 90,35 | 98,51 | 90,05 | 2,8 |
| | Moyenne | 5,279 | 9,150 | 9,413 | 9,245 | 90,32 | 98,50 | 89,99 | 2,8 |
| ClayFF | 5×5×2 | 5,310 | 9,186 | 9,350 | 9,229 | 92,05 | 95,30 | 90,07 | 2,8 |
| | 6×6×2 | 5,307 | 9,192 | 9,348 | 9,235 | 92,07 | 95,29 | 90,05 | 2,8 |
| | 7×7×2 | 5,313 | 9,188 | 9,354 | 9,227 | 92,01 | 95,36 | 90,08 | 2,8 |
| | Moyenne | 5,310 | 9,189 | 9,351 | 9,230 | 92,04 | 95,32 | 90,07 | 2,8 |
| Valeurs Exp. [42] | | 5,293 | 9,179 | 9,469 | 9,381 | 90,57 | 98,91 | 90,03 | 2,8 |

Tableau 3.8 – Structure de la maille élémentaire du talc. a, b et c sont les paramètres de la maille élémentaire, h est la distance entre les plans des milieux des feuillets, α_{cellule} , β_{cellule} et γ_{cellule} sont les angles de la cellule élémentaire et ρ est la densité du système. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc « Error Block Averaging » [110, 199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 3, 8 et 1 pour les distances, les angles et les densités.

les résultats expérimentaux et simulés peuvent aller jusqu'à 12 % contre 8 % avec le champ de force PIM. Dans le cas de la pyrophyllite et du talc, les résultats expérimentaux montrent que les distances $d_{\text{Al-O}_{\text{OH}}}$ et $d_{\text{Mg-O}_{\text{OH}}}$ sont respectivement légèrement inférieures aux distances $d_{\text{Al-O}_a}$ et $d_{\text{Mg-O}_a}$. Cette différence est due à la structure électronique des différentes liaisons des groupes : « M-O-X » et « M-O_{OH}-H » (avec M = Al ou Mg et X = Al ou Mg ou Si). Dans le cas du groupe « M-O-X », lorsque M = X, l'atome d'oxygène est autant attiré par l'atome « M » que par l'atome « X ». Lorsque M = Si, l'atome d'oxygène est légèrement plus attiré par l'atome de silicium que par l'atome « M ». Dans le cas du groupe « M-O_{OH}-H », l'atome d'oxygène est plus attiré par l'atome « M » que par l'atome d'hydrogène. De plus, les distances $d_{\text{M-O}_a}$ et $d_{\text{M-O}_{\text{OH}}}$ sont respectivement influencées par la répulsion entre les atomes d'oxygène basaux et les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles. Les cations (Al^{3+} et Mg^{2+}) sont donc plus attirés par les oxygènes du groupement hydroxyle que par les oxygènes apicaux d'où $d_{\text{Al-O}_a} > d_{\text{Al-O}_{\text{OH}}}$ et $d_{\text{Mg-O}_a} > d_{\text{Mg-O}_{\text{OH}}}$). Ces propriétés sont mieux reproduites avec le champ de

| Pyrophyllite | PIM | ClayFF | Exp. [43] |
|--|-------------|-------------|-----------|
| <u>Tétraèdre</u> | | | |
| Longueur de liaison (Å) | | | |
| Si-O _a | 1,63 (0,2) | 1,64 (0,1) | 1,63 |
| Si-O _b | 1,62 (0,6) | 1,57 (2,9) | 1,61 |
| O _a -O _a | 3,03 (0,7) | 3,02 (0,4) | 3,01 |
| O _a -O _b | 2,67 (0,6) | 2,55 (3,9) | 2,65 |
| O _b -O _b | 2,69 (1,9) | 2,61 (1,0) | 2,63 |
| Angles (°) | | | |
| O _a -Si-O _b (1 ou 3) | 108,1 (0,5) | 105,7 (2,7) | 108,7 |
| O _a -Si-O _b (2) | 110,5 (0,0) | 110,8 (0,3) | 110,5 |
| O _b -Si-O _b | 109,3 (0,3) | 112,9 (3,0) | 109,6 |
| Si(1)-O _b (1 ou 3)-Si(2) | 130,5 (0,9) | 143,7 (9,2) | 131,7 |
| Si(1)-O _b (2)-Si(2) | 140,1 (3,2) | 144,7 (0,0) | 144,7 |
| <u>Octaèdre</u> | | | |
| Longueur de liaison (Å) | | | |
| Al-O _a | 1,97 (2,2) | 2,00 (3,8) | 1,92 |
| Al-O _{OH} | 1,85 (2,1) | 2,00 (6,0) | 1,89 |
| O _a (1)-O _a (2 ou (1) ^b) | 2,81 (1,0) | 2,85 (2,7) | 2,78 |
| O _a (2) ^b -O _a (2 ou (1) ^b) | | | |
| O _{OH} -O _a (1, (1) ^b ou 2) | 2,66 (5,2) | 3,10 (10,4) | 2,80 |
| O _{OH} ^b -O _a ((1) ^b , (2) ou (2) ^b) | | | |
| O _a (1)-O _a (2) ^b | 2,92 (0,6) | 2,70 (7,9) | 2,93 |
| O _{OH} -O _{OH} ^b | 2,30 (1,8) | 2,63 (12,3) | 2,34 |
| Angles (°) | | | |
| O _a (1)-Al-O _a ((1) ^b ou 2) | 94,3 (0,5) | 94,6 (0,1) | 94,8 |
| O _a (2) ^b -Al-O _a ((1) ^b ou 2) | | | |
| O _{OH} (1)-Al-O _a ((1) ^b ou 2) | 96,6 (0,8) | 97,2 (1,5) | 95,8 |
| O _{OH} (2) ^b -Al-O _a ((1) ^b ou 2) | | | |
| O _a (1)-Al-O _{OH} | 93,4 (0,7) | 92,3 (0,5) | 92,7 |
| O _a (2) ^b -Al-O _{OH} ^b | | | |
| O _a (1)-Al-O _a (2) ^b | 78,0 (0,2) | 86,2 (10,8) | 77,8 |
| O _{OH} -Al-O _{OH} ^b | 77,7 (1,5) | 84,8 (10,8) | 76,5 |

Tableau 3.9 – Longueurs de liaison et angles moyens des tétraèdres et octaèdres de la pyrophyllite. Les différences relatives entre les résultats expérimentaux et obtenus par simulation sont données en pourcentages entre parenthèses. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110, 199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 4 et 8 pour les distances et les angles.

| Talc | PIM | ClayFF | Exp. [42] |
|--|-------------|-------------|-----------|
| <u>Tétraèdre</u> | | | |
| Longueur de liaison (Å) | | | |
| Si-O _a | 1,63 (0,4) | 1,58 (2,3) | 1,62 |
| Si-O _b | 1,63 (0,3) | 1,58 (2,7) | 1,62 |
| O _a -O _a | 3,01 (-) | 3,06 (-) | — |
| O _a -O _b | 2,67 (-) | 2,67 (-) | — |
| O _b -O _b | 2,69 (-) | 2,63 (-) | — |
| Angles (°) | | | |
| O _a -Si-O _b (1 ou 3) | 108,3 (0,7) | 108,9 (0,2) | 109,1 |
| O _a -Si-O _b (2) | 110,2 (0,8) | 110,3 (0,9) | 109,4 |
| O _b -Si-O _b | 109,0 (0,7) | 112,1 (2,1) | 109,8 |
| Si(1)-O _b (1 ou 3)-Si(2) | 130,8 (-) | 143,6 (-) | — |
| Si(1)-O _b (2)-Si(2) | 140,5 (-) | 144,5 (-) | — |
| <u>Octaèdre</u> | | | |
| Longueur de liaison (Å) | | | |
| Mg-O _a | 2,06 (0,8) | 2,10 (1,0) | 2,08 |
| Mg-O _{OH} | 2,06 (0,0) | 2,19 (6,3) | 2,06 |
| O _a (1)-O _a (2 ou (1) ^b) | 2,77 (5,4) | 2,75 (5,9) | 2,92 |
| O _a (2) ^b -O _a (2 ou (1) ^b) | | | |
| O _{OH} -O _a (1, (1) ^b ou 2) | 3,02 (2,9) | 3,12 (6,3) | 2,93 |
| O _{OH} ^b -O _a ((1) ^b , (2) ou (2) ^b) | | | |
| O _a (1)-O _a (2) ^b | 2,75 (0,1) | 2,69 (2,2) | 2,75 |
| O _{OH} -O _{OH} ^b | 2,80 (1,3) | 2,75 (0,2) | 2,76 |
| Angles (°) | | | |
| O _a (1)-Mg-O _a ((1) ^b ou 2) | 94,5 (0,1) | 91,7 (2,9) | 94,5 |
| O _a (2) ^b -Mg-O _a ((1) ^b ou 2) | | | |
| O _{OH} (1)-Mg-O _a ((1) ^b ou 2) | 97,7 (2,4) | 92,0 (3,6) | 95,4 |
| O _{OH} (2) ^b -Mg-O _a ((1) ^b ou 2) | | | |
| O _a (1)-Mg-O _{OH} | 93,3 (1,8) | 91,3 (4,0) | 95,0 |
| O _a (2) ^b -Mg-O _{OH} ^b | | | |
| O _a (1)-Mg-O _a (2) ^b | 78,2 (8,5) | 90,5 (6,0) | 85,5 |
| O _{OH} -Mg-O _{OH} ^b | 77,4 (8,0) | 90,2 (7,3) | 84,1 |

Tableau 3.10 – Longueurs de liaison et angles moyens des tétraèdres et octaèdres du talc. Les différences relatives entre les résultats expérimentaux et obtenus par simulation sont données en pourcentages entre parenthèses. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110, 199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 4 et 8 pour les distances et les angles.

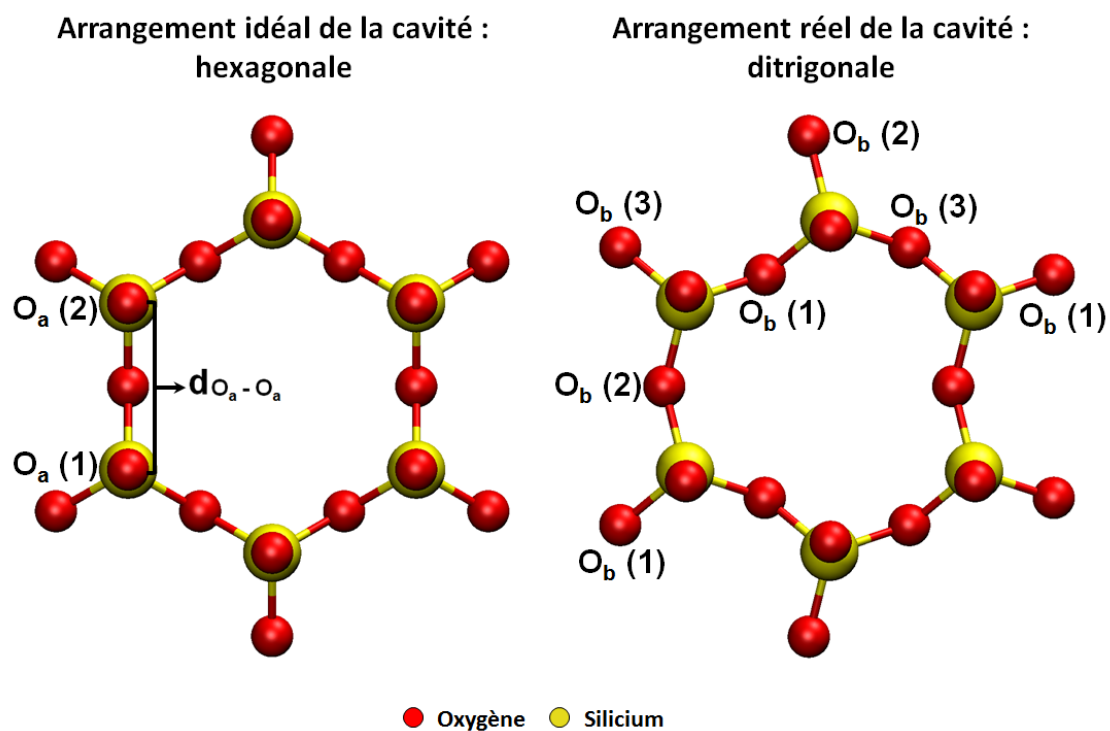


Figure 3.6 – Arrangement idéal et réel d’une cavité de la surface des feuillets de pyrophyllite et de talc. La vue de la cavité est orientée de l’intérieur vers la surface du feuillet.

force PIM qu’avec le champ de force ClayFF Tableaux 3.9 et 3.10). Cette différence est due à la nature du champ de force. Le champ de force PIM permettrait une plus grande flexibilité de la couche octaédrique que le champ de force ClayFF. Autrement dit, les ions composant la couche octaédrique peuvent se déplacer plus librement avec le champ de force PIM qu’avec le champ de force ClayFF. La légère déformation des octaèdres entraîne des changements structuraux de la couche tétraédrique.

3.4.3.2 | Couche tétraédrique

Expérimentalement [42,43,198] et par simulation (Figure 3.7, Tableaux 3.9 et Tableaux 3.10), la couche tétraédrique ajuste ses dimensions latérales. Ces ajustements changent la structure idéale de la couche tétraédrique. Les cavités hexagonales deviennent di-trigonales. Ce changement de structure est représenté sur la Figure 3.6. L’épaisseur de la couche tétraédrique ($\Delta_{\text{Tet.}}$) obtenue par simulation est en accord avec les résultats expérimentaux (Tableau 3.11). Les déformations de la couche tétraédrique sont dues à trois différents mécanismes [37–39,42–44] : i) les oxygènes apicaux (O_a) s’inclinent suivant un angle $\gamma_{\text{Inc.}}$ (Figure 3.8 (a)), ii) les tétraèdres tournent suivant un angle $\alpha_{\text{Rot.}}$ (i.e., diminution ou augmentation de chacun des angles de l’hexagone par rapport

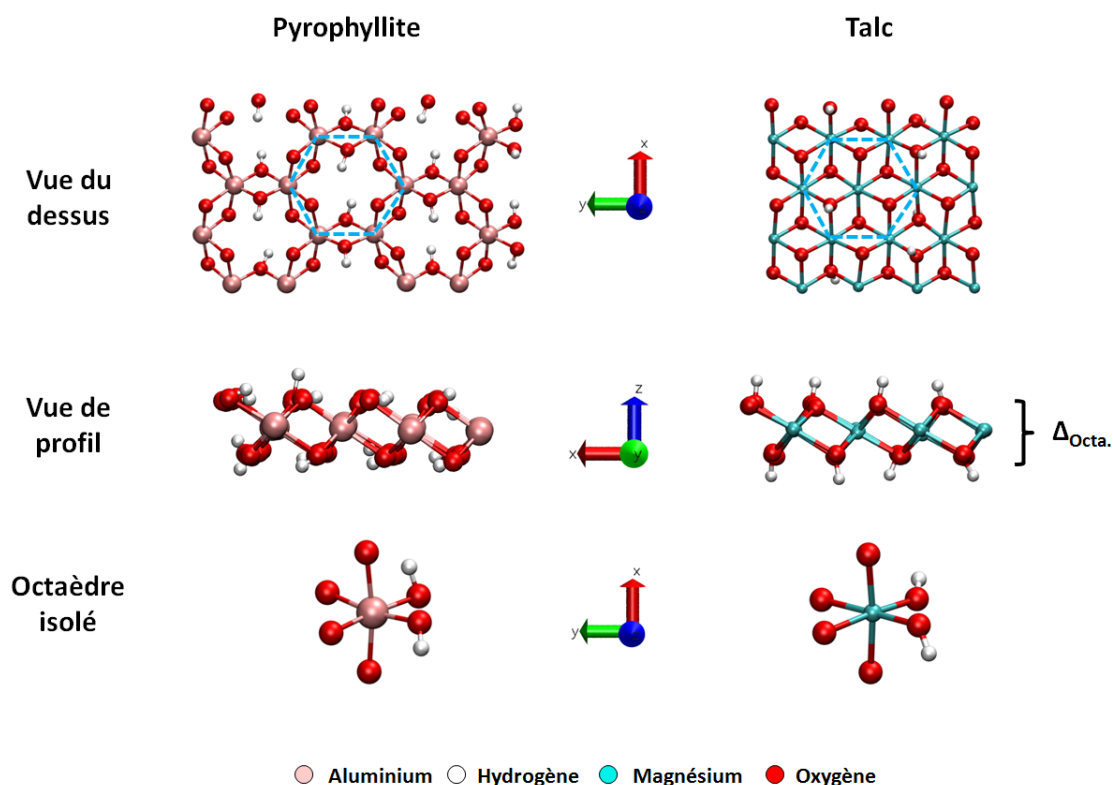


Figure 3.7 – Représentation de deux vues de la couche octaédrique et d’un octaèdre déformé de la pyrophyllite et du talc. Les traits en pointillés bleu-ciel représentent les hexagones formés par les atomes d’aluminium et ceux formés par les atomes de magnésium.

à l’angle idéal de 120° , Figure 3.8 (b) et (c)) et iii) augmentation de l’épaisseur de la couche tétraédrique en raison de l’augmentation d’un des angles O_a-Si-O_b du tétraèdre (Figure 3.8 (a)).

Dans le cas de la couche tétraédrique, les distances caractéristiques à prendre en considération sont celles comprises entre deux oxygènes apicaux $d_{O_a-O_a}$, comme illustré sur la Figure 3.6. En effet, une légère augmentation ou diminution de ces distances provoque les déformations de la couche tétraédrique (rotation et inclinaison des tétraèdres et augmentation de l’épaisseur de la couche tétraédrique). La Figure 3.6 illustre l’arrangement idéal et réel des cavités de la surface des feuillets d’argiles de pyrophyllite et de talc. Idéalement, un hexagone parfait composé d’unités cristallographiques SiO_4 possède des distances $d_{O_a-O_a}$ égales à $3,05 \text{ \AA}$. Dans le cas de la pyrophyllite [43] et du talc [42], deux distances $d_{O_a-O_a}$ sur trois sont inférieures à la distance idéale et la troisième distance est supérieure à la distance idéale. Pour la pyrophyllite [43], les distances moyennes $d_{O_a(1)-O_a(2)}$ passant respectivement par les atomes $O_b(1)$ et $O_b(3)$ valent $2,78 \text{ \AA}$ et sont donc inférieures à la valeur idéale (Figure 3.6 et Tableaux 3.12). La troisième distance $d_{O_a(1)-O_a(2)}$ passant par l’atome $O_b(2)$ vaut $3,46 \text{ \AA}$, elle est donc supérieure à la valeur idéale. Pour le talc [42], les deux plus petites et la plus longue distances valent respectivement

| Systèmes | Champ de force | $\Delta_{\text{Tet.}}$ (Å) | $\Delta_{\text{Octa.}}$ (Å) | Δ_{Feuillet} (Å) | $\Delta_{\text{Sep. feuillet}}$ (Å) |
|--------------|-------------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|
| Pyrophyllite | PIM | 2,15 | 2,25 | 6,52 | 2,87 |
| | | (0,1) | (8,1) | (-) | (3,9) |
| | ClayFF | 2,04 | 2,29 | 6,46 | 2,86 |
| | | (5,3) | (10,1) | (-) | (3,6) |
| | Valeurs Exp. [43] | 2,15 | 2,08 | - | 2,76 |
| | | | | | |
| Talc | PIM | 2,16 | 2,13 | 6,44 | 2,93 |
| | | (-) | (-) | (-) | (-) |
| | ClayFF | 2,00 | 2,32 | 6,34 | 2,89 |
| | | (-) | (-) | (-) | (-) |
| | Valeurs Exp. [42] | - | - | - | - |
| | | | | | |

Tableau 3.11 – Epaisseur moyenne de la couche tétraédrique $\Delta_{\text{Tet.}}$ et octaédrique $\Delta_{\text{Octa.}}$, du feuillet Δ_{Feuillet} et de l'espace interfoliaire $\Delta_{\text{Sep. Feuillet}}$ (voir Chapitre 1, Figure 1.6). Les différences relatives entre les résultats expérimentaux et obtenus par simulation sont données en pourcentage entre parenthèses. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc « Error Block Averaging » [110,199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 7 et 5 pour les valeurs obtenues avec le champ de force PIM et ClayFF.

3,05 Å et 3,31 Å. Les résultats obtenus par simulation avec les deux champs de force sont reportés dans le Tableau 3.12.

Les résultats obtenus par simulations avec le champ de force polarisable PIM sont plus en accord avec les résultats expérimentaux que ceux obtenus avec le champ de force ClayFF pour la pyrophyllite. Pour le talc, les deux champs de force donnent des résultats cohérents avec ceux expérimentaux. Les distances $d_{\text{O}_a(1)-\text{O}_a(2)}$ passant respectivement par les atomes $\text{O}_b(1)$ et $\text{O}_b(3)$ sont inférieures à la valeur idéale tandis que la distance $d_{\text{O}_a(1)-\text{O}_a(2)}$ passant par $\text{O}_b(2)$ est supérieure à la distance idéale. Cette déformation provoque une variation structurale du pont $\text{O}_a(1)-\text{Si}(1)-\text{O}_b(2)-\text{Si}(2)-\text{O}_a(2)$ (Figure 3.8 (a)). Les tétraèdres s'inclinent et pivotent changeant ainsi les dimensions latérales de la couche tétraédrique.

Les trois angles $\text{O}_a-\text{Si}-\text{O}_b$ des tétraèdres des phyllosilicates de type 2/1 ne sont pas égaux. L'angle $\text{O}_a-\text{Si}-\text{O}_b(2)$ est légèrement plus grand que les angles $\text{O}_a-\text{Si}-\text{O}_b(1)$ et $\text{O}_a-\text{Si}-\text{O}_b(3)$. Cette différence est due à l'élongation suivant l'axe z du tétraèdre et à sa compression suivant les axes x et y, produisant ainsi un angle $\text{O}_a-\text{Si}-\text{O}_b(2)$ supérieur à l'idéal ($109,47^\circ$) [43]. Expérimentalement,

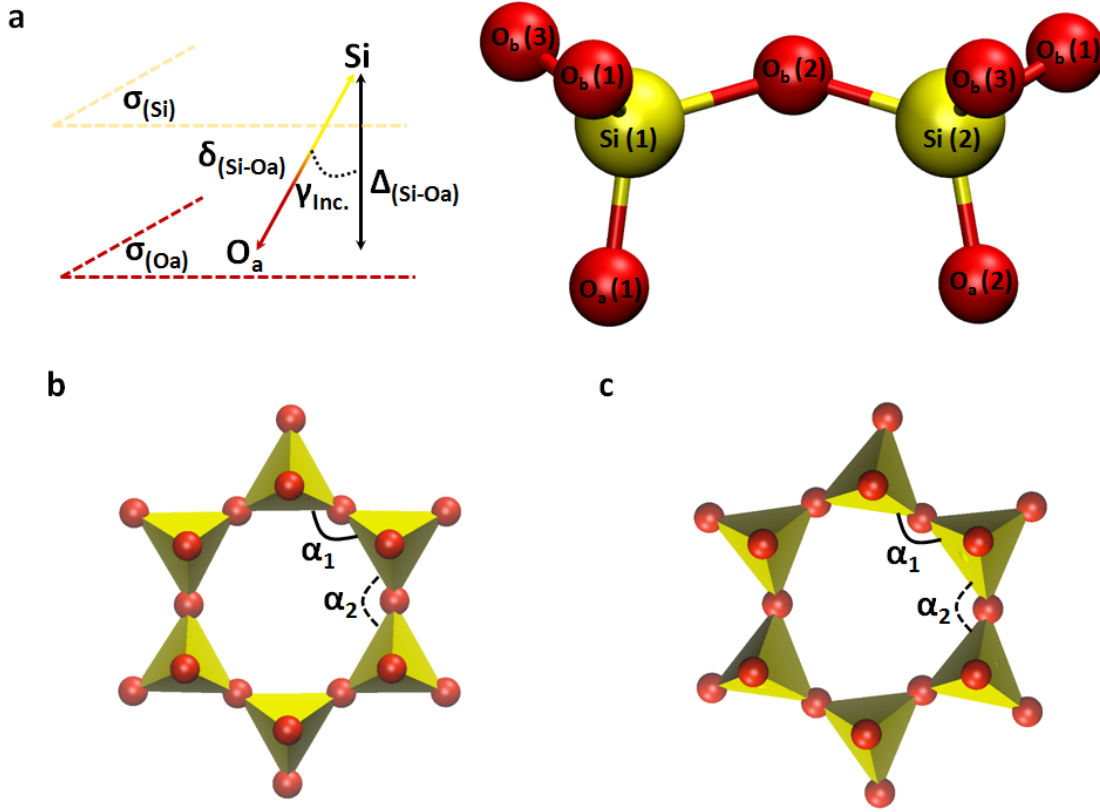


Figure 3.8 – Représentation de la transformation de la cavité hexagonale. (a) déformation locale du pont $O_a(1)-Si(1)-O_b(2)-Si(2)-O_a(2)$, (b) et (c) respectivement la vue en contre-plongée de la cavité idéale et di-trigonale; $\alpha_1 = 120 + 2 \times \alpha_{Rot.}$ and $\alpha_2 = 120 - 2 \times \alpha_{Rot.}$.

l'angle $O_a-Si-O_b(2)$ vaut $110,5^\circ$ pour la pyrophyllite [43] et Rayner *et al.* [42] indiquent un angle moyen de $109,2^\circ$ pour les trois angles O_a-Si-O_b . Par simulation, l'angle moyen $O_a-Si-O_b(2)$ des tétraèdres de pyrophyllite vaut $110,5^\circ$ avec le champ de force PIM et $110,8^\circ$ avec le champ de force ClayFF, ce qui est en bon accord avec les résultats expérimentaux. Pour le talc, l'angle moyen des trois angles O_a-Si-O_b est égal à $108,9^\circ$ et $109,4^\circ$ respectivement avec le champ de force PIM et ClayFF, ce qui est aussi en bon accord avec les résultats expérimentaux. L'augmentation de l'angle $O_a-Si-O_b(2)$ a pour conséquence de rapprocher les deux oxygènes apicaux partagés par deux octaèdres. L'angle d'inclinaison $\gamma_{Inc.}$ des oxygènes apicaux (O_a) quantifie la déviation angulaire du tétraèdre par rapport au plan des oxygènes apicaux (Figure 3.8 (a)). Il est calculé via l'équation :

$$\gamma_{Inc.} = \arccos \frac{\Delta_{Si-O_a}}{\delta_{Si-O_a}}, \quad (3.1)$$

avec Δ_{Si-O_a} la distance moyenne entre le plan formé par les atomes de silicium et celui formé

| Systèmes | Champ de force | $d_{O_a(1)-O_a(2)}$ via $O_b(3)$ (Å) | $d_{O_a(1)-O_a(2)}$ via $O_b(2)$ (Å) |
|--------------|-------------------|--------------------------------------|--------------------------------------|
| | | $d_{O_a(1)-O_a(2)}$ via $O_b(1)$ (Å) | |
| Pyrophyllite | ClayFF | 2,93 | 3,29 |
| | PIM | 2,81 | 3,45 |
| | Valeurs Exp. [43] | 2,78 | 3,46 |
| Talc | ClayFF | 3,03 | 3,11 |
| | PIM | 2,92 | 3,20 |
| | Valeurs Exp. [42] | 3,05 | 3,31 |

Tableau 3.12 – Distance entre deux oxygènes apicaux ($d_{O_a-O_a}$). Voir Figure 3.6 pour revoir la définition des différents oxygènes. Les déviations standard des valeurs simulées sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110, 199]. Les déviations standard sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 8 et 7 pour les valeurs obtenues avec le champ de force PIM et ClayFF.

par les atomes d'oxygène apicaux, et δ_{Si-O_a} la distance moyenne entre un atome de silicium et un oxygène apical. L'angle d'inclinaison expérimental est de 6.0° pour la pyrophyllite [43]. Par simulation, avec le champ de force PIM et ClayFF, l'angle d'inclinaison obtenu est respectivement de 6.6° et 4.6° (Tableau 3.13). Contrairement au champ de force ClayFF qui sous-estime l'angle d'inclinaison des tétraèdres, celui-ci est bien reproduit avec le champ de force PIM. Nous n'avons pas trouvé de données expérimentales sur l'angle d'inclinaison des tétraèdres dans le cas du talc. Nous pouvons émettre l'hypothèse que dans le cas d'une argile trioctaédrique, telle que le talc, l'angle d'inclinaison sera plus petit (voire inexistant) que dans le cas d'une argile dioctaédrique comme la pyrophyllite, en raison de l'occupation par les cations de tous les sites de la couche octaédrique.

Associée aux déformations mentionnées ci-dessus, une rotation d'un angle $\alpha_{Rot.}$ de chacun des tétraèdres est nécessaire pour ajuster les dimensions latérales de la couche tétraédrique. Cette rotation engendre une diminution de la symétrie de la couche tétraédrique et plus précisément le passage de la cavité hexagonale à la cavité ditrigonale [41, 200] (Figure 3.6). L'angle de rotation moyen est obtenu via l'équation :

$$\alpha_{Rot.} = \frac{|\alpha_1 - 120| + |\alpha_2 - 120|}{4}, \quad (3.2)$$

avec $\alpha_{Rot.}$ l'angle de rotation des tétraèdres et α_1 et α_2 les angles moyens $O_b(2)-O_b(3)-O_b(1)$ et $O_b(1)-O_b(2)-O_b(3)$ respectivement. Les résultats obtenus avec le champ de force PIM et

| Systèmes | Champ de force | $\Delta_{\text{Si-O}_a}$ (Å) | $\gamma_{\text{Inc.}}$ (°) | α_1 (°) | α_2 (°) | $\alpha_{\text{Rot.}}$ (°) |
|--------------|----------------|---------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|
| Pyrophyllite | PIM | 1,62 | 6,6 | 143,5 | 96,2 | 11,8 |
| | | (-) | (9,1) | (-) | (-) | (15,7) |
| | ClayFF | 1,63 | 4,6 | 122,7 | 118,1 | 1,1 |
| | | (-) | (23,4) | (-) | (-) | (88,8) |
| | Exp. [43] | - | 6,0 | - | - | 10,2 |
| | Talc | PIM | 1,63 | 3,5 | 129,5 | 110,2 |
| (-) | | | (-) | (-) | (-) | (42,1) |
| ClayFF | | 1,58 | 2,9 | 121,9 | 118,1 | 0,9 |
| | | (-) | (-) | (-) | (-) | (73,5) |
| Exp. [42] | | - | - | - | - | 3,4 |

Tableau 3.13 – Distance moyenne entre le plan des siliciums et le plan des oxygènes apicaux $\Delta_{\text{Si-O}_a}$, les angles de la cavité α_1 et α_2 (Figure 3.8 (b) et (c)), l’angle d’inclinaison $\gamma_{\text{Inc.}}$ des oxygènes apicaux (O_a) quantifiant la déviation angulaire du tétraèdre par rapport au plan des oxygènes apicaux (Figure 3.8 (a)), et l’angle de rotation des tétraèdres $\alpha_{\text{rot.}}$ (Figure 3.8 (b) et (c)). Les différences relatives entre les résultats expérimentaux et obtenues par simulation sont données en pourcentage entre parenthèses. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l’Erreur par Bloc [110, 199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont respectivement estimées à 8, 5, 6 et 3 pour les distances obtenues avec le champ de force PIM, les distances obtenues avec le champ de force ClayFF, les angles obtenus avec le champ de force PIM et les angles obtenus avec le champ de force ClayFF.

ClayFF sont reportés dans le Tableau 3.13. Nous observons que les résultats obtenus avec le champ de force PIM reproduisent bien mieux l’angle de rotation expérimentalement (11,8° pour la pyrophyllite et 4,8° pour le talc) que ceux obtenus avec le champ de force ClayFF (1,1° pour la pyrophyllite et 0,9° pour le talc). Le champ de force PIM a tendance à surestimer légèrement l’angle de rotation, tandis que le champ de force ClayFF sous-estime clairement la distorsion des hexagones.

Dans l’ensemble, le traitement des effets à plusieurs corps via le champ de force polarisable PIM donne une meilleure prise en compte de la flexibilité de la structure des argiles neutres de pyrophyllite et de talc. Ceci est d’autant plus important que les caractéristiques structurales discutées ici sont également présentes dans les argiles chargées (telles que les montmorillonites, les hectorites, etc.) et qu’elles ont un impact crucial sur la structure locale des feuillets d’argile : les déformations sont connues pour influencer les propriétés locales du fluide à la surface

du feuillet, par exemple la position des cations ou des molécules d'eau à côté des cavités hexagonales/ditrigonales, ce que nous verrons dans les prochains chapitres.

3.4.4 | Spectres Infra-Rouges

En complément de l'étude structurale de la pyrophyllite et du talc, nous avons voulu compléter la validation du champ de force polarisable PIM en regardant les différents modes de vibrations existant au sein de ces argiles au travers de leurs spectres Infra-Rouges (IR). Expérimentalement, la spectroscopie IR est l'étude des vibrations des liaisons interatomiques. Concrètement, l'échantillon est irradié par une radiation IR entraînant la vibration de la molécule ou de la particule étudiée. Il existe deux sortes de vibrations : les vibrations d'élongations (changements des longueurs des liaisons) et les vibrations de rotations (changements angulaires). Une vibration d'élongation peut être de nature symétrique ou antisymétrique. Une vibration de rotation peut avoir lieu dans le plan de la molécule (vibration de type ciseau « Scissoring » ou de type Balancement « Rocking ») ou en dehors du plan de la molécule (vibration de type balancement « Wagging » ou de torsion « Twisting »). Chacune de ces vibrations se caractérise par son nombre d'ondes (quantité d'énergie absorbée par l'échantillon). Les différentes régions du spectre IR sont présentées sur la Figure 3.9.

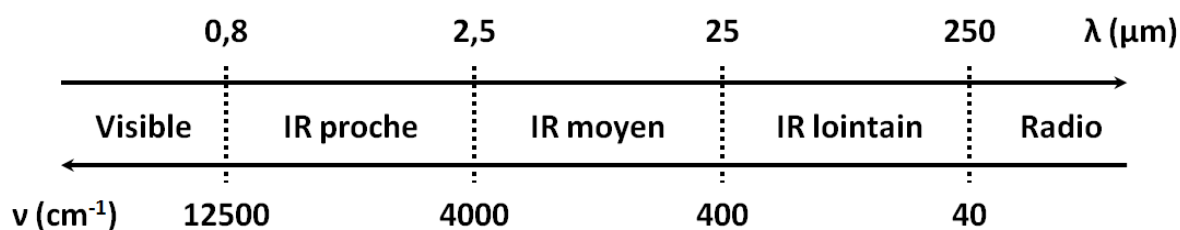


Figure 3.9 – Représentation des différentes régions du spectre Infra-Rouge. L'échelle est indiquée en nombre d'onde « ν (μm) » et en longueur d'onde « λ (cm^{-1}) ».

Les simulations ont été réalisées avec les paramètres que nous avons publiés [197], c'est-à-dire avec les paramètres C_6^{ij} et C_8^{ij} de la paire d'ions O^{2-} - O^{2-} équivalents à ceux déterminés par Jahn *et al.* [71]. Une trajectoire de dynamique moléculaire classique dans l'ensemble NVE (Chapitre 2, section 2.2, rubrique « Ensembles thermodynamiques ») a été réalisée pour chacun de nos systèmes. Au cours de la trajectoire, les vitesses et les dipôles induits de chacun des atomes ont été imprimés à chacun des pas de la simulation ($\Delta t = 0,5$ fs) pendant 120 ps. Ceci afin d'avoir la meilleure variation possible des vitesses et des dipôles induits pour pouvoir générer le spectre IR le plus exact possible. Les spectres IRs de nos matériaux ont été générés à partir de la partie imaginaire de la fonction diélectrique totale provenant des fluctuations de polarisations

et du mouvement des charges atomiques. Les spectres IRs ont été créés via la formule de Caillol, Levesque et Weiss [201, 202] qui est, telle que :

$$\epsilon_\omega - \epsilon_\infty = \frac{\beta}{3V\epsilon_0} \left[\langle \mathbf{M}(0)^2 \rangle + 2i\omega\pi \langle \mathbf{M} \cdot \mathbf{M} \rangle_\omega + 2\langle \mathbf{M} \cdot \mathbf{J} \rangle_\omega + \frac{i}{2\pi\omega} \langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \rangle_\omega \right], \quad (3.3)$$

$$\text{ou} \quad \langle \mathbf{J} \cdot \mathbf{J} \rangle_\omega = \int_0^\infty e^{2\pi i\omega t} \langle \mathbf{J}(t) \cdot \mathbf{J}(0) \rangle dt, \quad (3.4)$$

avec $\mathbf{J}(t) = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{v}_i(t)$ le courant de charge et $\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^N \mu_i(t)$ le moment dipolaire induit total du système. Les spectres IRs représentés sur les Figures 3.10 et 3.11 ont été obtenus via un programme écrit par Mathieu Salanne (théoricien du laboratoire). Les spectres IRs ainsi que les bandes de vibrations obtenus par simulation et expérimentalement sont représentés sur la Figure 3.10 et le Tableau 3.14 pour la pyrophyllite et sur la Figure 3.11 et le Tableau 3.15 pour le talc.

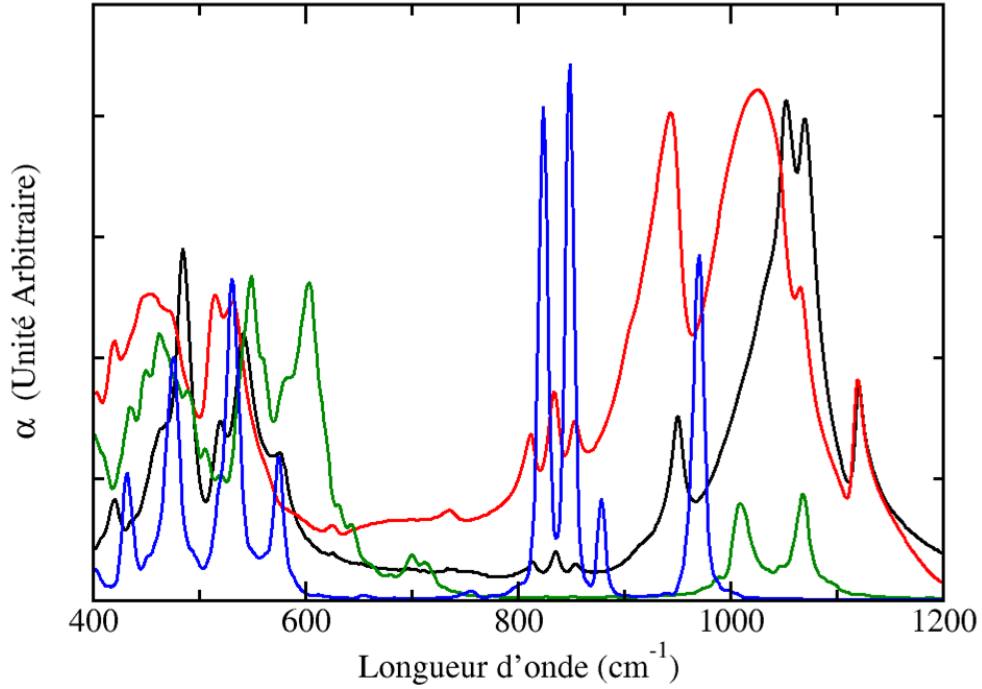


Figure 3.10 – Représentation de spectres Infra-Rouges de la pyrophyllite. Le spectre rouge (<http://rruff.info/Pyrophyllite/R050108>) et le spectre noir (réalisé par Laurent Michot, expérimentateur du laboratoire) sont des spectres expérimentaux. Le spectre bleu et le spectre vert ont été générés respectivement à partir de la trajectoire issue du champ de force PIM et du champ de force ClayFF.

Nous observons qu'expérimentalement, pour la pyrophyllite (Figure 3.10), il est difficile de produire deux spectres IRs identiques (cette condition est aussi vraie pour le talc), notamment

| Système | Méthodes | Si-O (bending) | Si-O-Al (bending) | O-H (bending) | Si-O (stretching) |
|--------------|--------------------|-------------------|-----------------------|-----------------------|----------------------|
| Pyrophyllite | Exp. spectre rouge | 418, 472 | 514, 531, 625, 734 | 812, 834, 854, 944 | 1025, 1065, 1118 |
| | Exp. spectre noir | 422, 485 | 519, 542, 575, 737 | 814, 835, 855, 950 | 1052, 1070, 1120 |
| | Sim. PIM | 432, 475 | 531, 575, 655, 757 | 824, 848 | 879, 971 |
| | Sim. ClayFF | 463 | 550, 604 700, 715 | (-) | 1010, 1069 |
| | | | | | |

Tableau 3.14 – Bandes de vibrations de la pyrophyllite.

pour les bandes de vibrations de hautes longueurs d’onde (faible énergie). Ces différences peuvent provenir de la nature de l’échantillon analysé, des conditions atmosphériques, de l’appareillage, etc. qui changent pour chacune des expériences. Nous observons, pour les faibles longueurs d’ondes (haute énergie), que l’emplacement des raies est assez bien respecté avec le champ de force PIM par rapport aux résultats expérimentaux alors qu’avec le champ de force ClayFF ces raies sont décalées. Cependant, c’est l’inverse pour les raies de hautes longueurs d’ondes « Si-O (stretching) », les résultats issus du champ de force ClayFF reproduisent mieux les résultats expérimentaux que les résultats issus du champ de force PIM. Sur l’ensemble de chacun des spectres, la position des raies est mieux reproduite avec le champ de force PIM qu’avec le champ de force ClayFF dans le cas des argiles dioctaédriques (la pyrophyllite). Dans le cas des argiles trioctaédriques (le talc), les deux champs de force reproduisent assez bien la position des pics. Le modèle PIM et le modèle ClayFF ont du mal à reproduire les intensités de toutes les raies des spectres de la pyrophyllite et du talc. Notamment les raies faisant appel aux vibrations des liaisons entre la couche tétraédrique et octaédrique. Cette différence peut être due à la coalescence de plusieurs modes de vibrations dans cette région du spectre. Farmer *et al.* [203] ont montré que pour les matériaux argileux l’attribution des raies à un mode de vibration précis n’était pas trivial car chacune des raies pouvait être la conjugaison de plusieurs modes de vibrations. Les résultats obtenus par simulations avec les deux champs de force donnent des résultats cohérents avec les résultats expérimentaux. Cependant, pour pouvoir analyser et interpréter avec précision les résultats issus des simulations, il faudrait refaire les spectres IRs de

la pyrophyllite et du talc en considérant l'ajustement des paramètres C_6^{ij} et C_8^{ij} de la paire d'ions $O^{2-}-O^{2-}$. De plus, pour améliorer les spectres simulés, nous pourrions peut-être utiliser un pas de temps plus petit et un temps d'analyse plus conséquent.

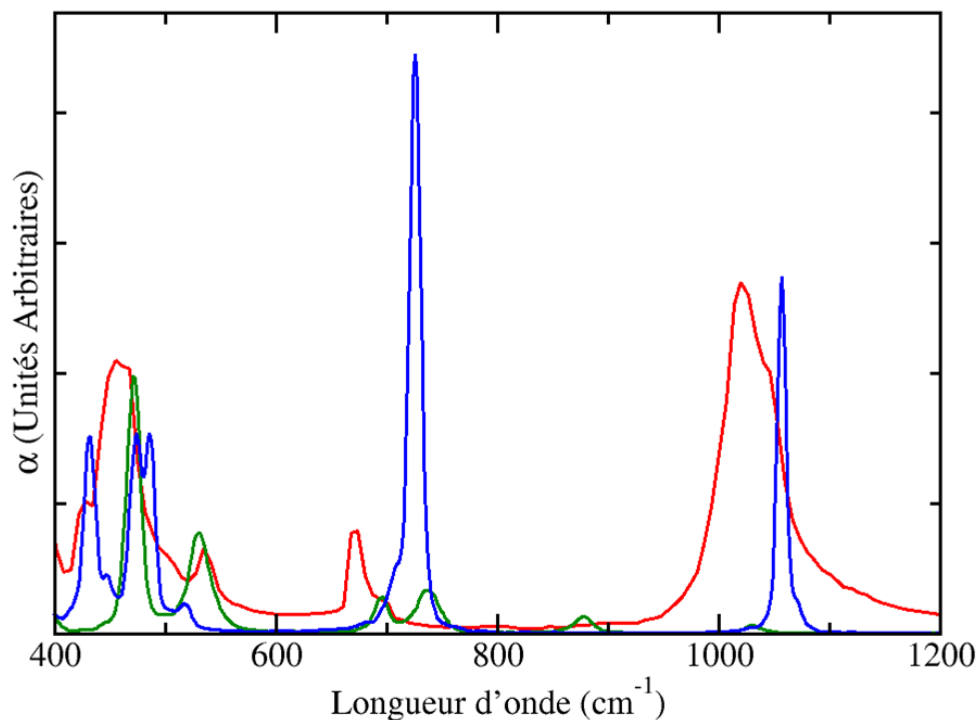


Figure 3.11 – Représentation de spectres Infra-Rouges du talc. Le spectre rouge (<http://rruff.info/talc/display=default/R050058>) est un spectre expérimental. Le spectre bleu a été généré à partir de la trajectoire issue du champ de force PIM.

| Système | Méthodes | Si-O (bending) | Si-O-Mg (bending) | Si-O (stretching) |
|---------|--------------------|-------------------|----------------------|----------------------|
| Talc | Exp. spectre rouge | 416, 451 | 674 | 971, 1075 |
| | | 466, 513 | | |
| | Sim. PIM | 421, 464 | 715 | 1047 |
| | | 475, 508 | | |
| | Sim. ClayFF | 471, 532 | 696, 738 | 879, 1031 |

Tableau 3.15 – Bandes de vibrations du talc.

Ce qu'il faut retenir

La méthode de calculs DFT nous a permis de déterminer les paramètres des potentiels de répulsion et de polarisation du champ de force PIM. La première étape de validation du champ de force PIM a consisté à utiliser les nouveaux paramètres pour générer de longues trajectoires de dynamique moléculaire classique afin de pouvoir analyser les propriétés structurales et vibrationnelles de deux argiles neutres : la pyrophyllite et le talc. Afin de valider les résultats des simulations obtenus, ceux-ci ont été comparés aux résultats expérimentaux accessibles et aux résultats issus de simulations réalisées avec le champ de force le plus utilisé pour étudier les phyllosilicates : le champ de force ClayFF.

Les analyses structurales issues des simulations avec le champ de force ClayFF et PIM montrent que les dimensions de chacune des couches (tétraédrique et octaédrique) et la géométrie des octaèdres et des tétraèdres sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. La différence majeure entre les résultats obtenus avec le champ de force polarisable et non-polarisable se situe à la surface des feuillets : la forme de la cavité hexagonale. En effet, avec le champ de force polarisable, la forme expérimentale ditrigonale de la cavité est bien obtenue contrairement au champ de force non-polarisable qui produit des cavités parfaitement hexagonales. Les analyses vibrationnelles ont montré que les deux champs de force reproduisent assez bien les résultats expérimentaux. Toutefois, la position des raies est mieux reproduite avec le champ de force PIM qu'avec le champ de force ClayFF dans le cas des argiles dioctaédriques (la pyrophyllite). Dans le cas des argiles trioctaédriques (le talc), les deux champs de force reproduisent assez bien la position des raies issues des résultats expérimentaux. Le champ de force polarisable PIM donne donc une meilleure prise en compte de la flexibilité de la structure de ces argiles neutres. Cette caractéristique est d'autant plus importante que nous savons qu'elle existe dans les argiles chargées et qu'elle joue un rôle crucial dans l'interaction surface-espèces interfoliaires.

Argiles chargées et sèches : Na-, Ca-, Sr- et Cs-montmorillonite

Sommaire

| | | |
|------------|--|-----------|
| 4.1 | Introduction | 84 |
| 4.2 | Systèmes étudiés : montmorillonites sèches | 85 |
| 4.2.1 | Descriptions et provenances | 85 |
| 4.2.2 | Caractéristiques structurales | 85 |
| 4.3 | Paramétrisation du champ de force PIM | 88 |
| 4.3.1 | Conditions de simulation | 88 |
| 4.3.2 | Paramétrisation du champ de force PIM | 89 |
| 4.4 | Validation des paramètres du champ de force PIM | 94 |
| 4.4.1 | Conditions de simulation | 94 |
| 4.4.2 | Dimensions de la maille élémentaire | 97 |
| 4.4.3 | Structure du feuillet | 98 |
| 4.4.4 | Adsorption des cations à la surface du feuillet | 106 |

4.1 | Introduction

Elargir le champ de force PIM aux argiles chargées et sèches constitue la deuxième étape du développement du champ de force polarisable. Les argiles chargées étudiées sont les montmorillonites. Elles appartiennent au même groupe d'argiles que la pyrophyllite : le groupe des argiles dioctaédriques. Ce qui différencie la pyrophyllite de la montmorillonite est la charge portée par chacun des feuillets. Dans le cas de la pyrophyllite celle-ci est nulle alors que pour les

montmorillonites la charge des feuillets est non-nulle (Chapitre 1, section 1.1). La charge portée par les feuillets est compensé par la présence de contre-ions (i.e. sodium (Na^+), calcium (Ca^{2+}), strontium (Sr^{2+}), etc.) dans l'espace interfoliaire. La procédure d'optimisation des paramètres est exactement la même que celle expliquée dans le chapitre précédent. Générer de longues trajectoires, étudier la structure des feuillets ainsi que la localisation des contre-ions de l'espace interfoliaire constituent les tests effectués pour valider les nouveaux potentiels du champ de force polarisable. Pour s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus, des simulations ont été réalisées en parallèle avec le champ de force ClayFF [25]. Les données simulées ont ensuite été comparées aux données expérimentales afin de valider les potentiels du champ de force PIM.

4.2 | Systèmes étudiés : montmorillonites sèches

4.2.1 | Descriptions et provenances

Le nom « Montmorillonite » a été donné à ce type d'argile en l'honneur du village de Montmorillon (département de la Vienne, France) où un gisement a été découvert pour la première fois en 1847. Comme nous l'avons vu dans la section 1.1 du Chapitre 1, la montmorillonite appartient au groupe des phyllosilicates, sa formule chimique est $(\text{Cation}_{\frac{x+y}{k}}, (\text{H}_2\text{O})_n)(\text{Si}_{8-x}\text{Al}_x)[(\text{Al}, \text{Fe})_{4-y}\text{Mg}_y]\text{O}_{20}(\text{OH})_4$, et elle est composée de feuillets de type TOT dioctaédriques. Les atomes de fer^{III} peuvent être présents dans la couche octaédrique en une infime quantité. Dans un premier temps, afin de simplifier nos systèmes, nous ne les avons pas pris en compte dans nos simulations numériques. Ainsi, dans notre cas, les feuillets d'argiles ne contiennent pas de fer^{III}. Une montmorillonite est représentée sur la Figure 4.1. Elles existent sous différentes couleurs, telles que : blanche, grise, rose, jaune, etc. Elles ont la particularité de pouvoir absorber de l'eau dans les espaces interfoliaires. Aujourd'hui, les principaux gisements de montmorillonites se trouvent aux Etats-Unis, au Brésil, en Australie, en Chine, etc. Les montmorillonites sont beaucoup utilisées dans l'industrie pharmaceutique, cosmétique, médicale, pétrolière, nucléaire etc.

4.2.2 | Caractéristiques structurales

La structure du feuillet de montmorillonite, et particulièrement la structure de la couche octaédrique, varie en fonction de la charge portée par le feuillet [204, 205]. Il existe deux sortes de feuillets [204] : les feuillets purs nommés « trans-vacant » (*tv*-) (feuillets très chargés comme ceux qui composent la montmorillonite Otay [206]) et les feuillets altérés appelés « cis-vacant »

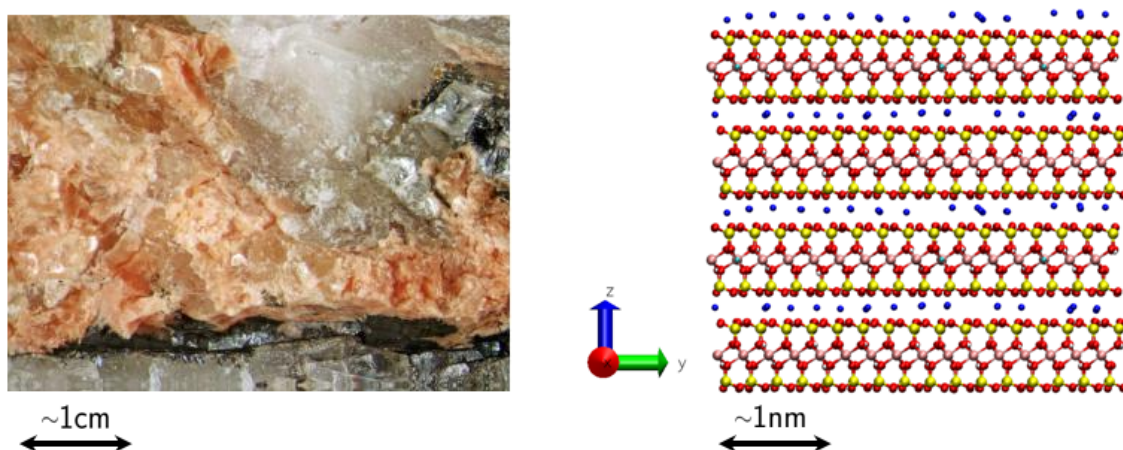


Figure 4.1 – Représentation de la montmorillonite. La photo de gauche est une montmorillonite provenant de l'état du Maine aux Etats-Unis. L'image de droite est une représentation des feuillets d'argile d'une montmorillonite sodique sèche à l'échelle atomique. La photo provient du site internet : <http://www.mindat.org/photo-436017.html>.

(*cv*-) (feuillets peu chargés comme ceux de la montmorillonite Wyoming [207]). Il existe aussi des montmorillonites possédant les deux sortes de feuillets [204]. Les différents sites sont représentés sur la Figure 4.2. Lorsque le cation en site « trans » est substitué, les deux cations métalliques

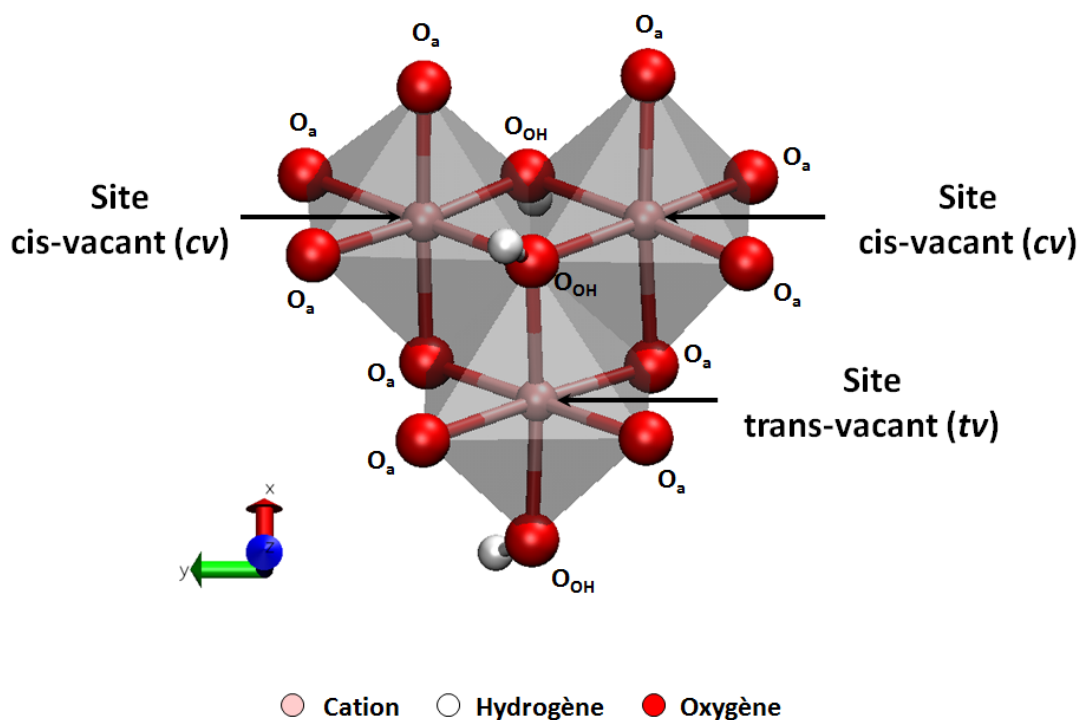


Figure 4.2 – Représentation d'une couche octaédrique avec les différents sites de cations possiblement vacants. O_a et O_{OH} sont respectivement les oxygènes apicaux et les oxygènes des groupements hydroxyles.

restant sont alors positionnés dans les sites « cis ». Dans ce cas, les octaèdres ont une structure équivalente et ont en commun l'arête possédant les groupements hydroxyles (Figure 4.2 et Figure 4.3). Lorsque le cation est vacant dans l'un des sites « cis », alors l'un des deux cations métalliques est positionné en site « cis » tandis que l'autre est situé en site « trans ». Les octaèdres ont alors une structure non-équivalente et ont en commun une arête composée d'un groupement hydroxyle et d'un atome d'oxygène apical (Figure 4.2 et Figure 4.3). Ces substitutions donnent lieu au nom des argiles trans- et cis-vacante, respectivement. Dans notre cas, les argiles utilisées sont nommées *tv*-montmorillonite et *cv*-montmorillonite. Dans le cas des argiles *cv*-montmorillonite, la substitution du cation aluminium par le cation magnésium peut avoir lieu en site « trans » ou en site « cis ». Vantelon *et al* [208] ont montré que la substitution avait majoritairement lieu dans les sites cis pour une montmorillonite de type Wyoming. Cette argile est celle que nous utiliserons pour nos systèmes *cv*-montmorillonite, à ceci près que nous avons légèrement simplifié le système en substituant uniquement des sites cis.

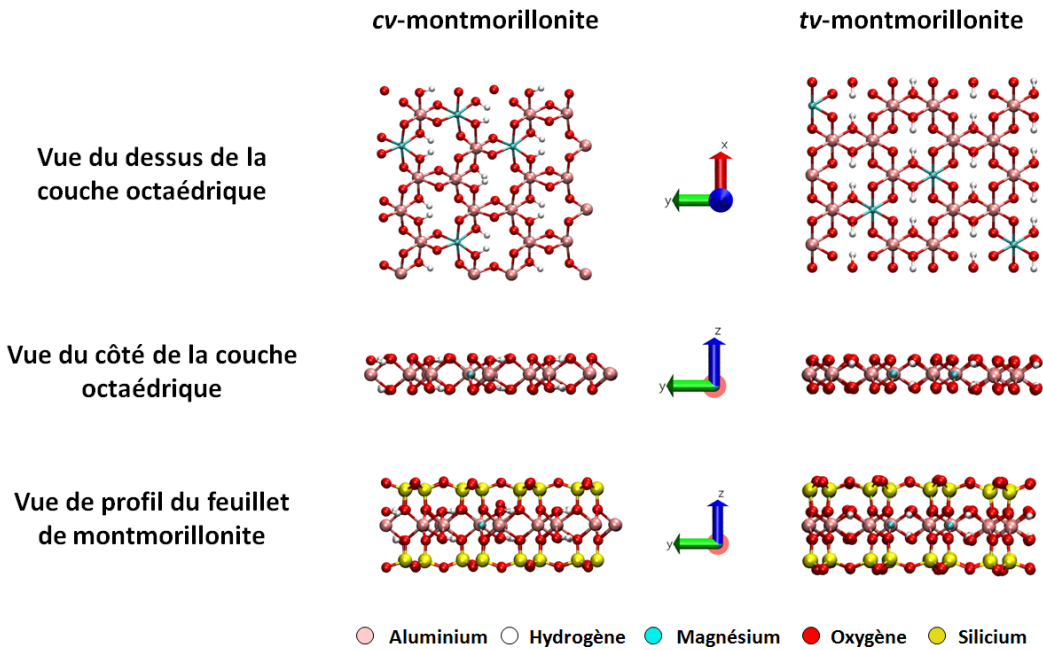


Figure 4.3 – Vue du dessus et de profil de la couche octaédrique des argiles *cv*-montmorillonite et *tv*-montmorillonite ainsi que la vue de profil de leur feuillet.

4.3 | Paramétrisation du champ de force PIM

4.3.1 | Conditions de simulation

Nous avons utilisé pour chacun des cations étudiés (sodium, calcium, strontium et césium) des boîtes de simulation de *tv*-montmorillonite et de *cv*-montmorillonite afin que le champ de force polarisable soit facilement transférable d'un système à l'autre. Chacune des boîtes contient deux feuillets dont les dimensions latérales sont égales à $20,72 \times 17,96 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond à 8 mailles élémentaires pour chacun des feuillets. La distance « h » séparant le plan des milieux de chacun des feuillets a été fixée sur des valeurs expérimentales. Elle est respectivement à 9,7 Å, 9,5 Å, 9,5 Å et 10,80 Å pour les systèmes sodiques [54], calciques [55], stronciques [55] et césiques [54]. Toutes les données concernant les boîtes de simulations sont reportées dans le Tableau 4.1.

| Systèmes | Dimensions | A | B | h |
|--------------------|--------------|-------|-------|-------|
| Trans- et Cis- | supercellule | (Å) | (Å) | (Å) |
| Na-montmorillonite | | | | 19,40 |
| Ca-montmorillonite | 4×2×2 | 20,72 | 17,96 | 19,00 |
| Sr-montmorillonite | | | | 19,00 |
| Cs-montmorillonite | | | | 21,60 |

Tableau 4.1 – Caractéristiques des boîtes de simulation des systèmes de Montmorillonite utilisées pour paramétrer les potentiels du champ de force polarisable. Les boîtes ont été réalisées pour les deux types de montmorillonites : *tv*- et *cv*-montmorillonite.

Les simulations de dynamique moléculaire classique ont été effectuées sur des machines internes au laboratoire avec la version 2.4 du code de simulation Cp2k [195] parallélisé. Elles ont été réalisées dans l'ensemble NVT (Chapitre 2, section 2.2, rubrique « Ensembles thermodynamiques ») à une température de 300 K. La première trajectoire a été générée avec les paramètres issus du Tableau 3.3 pour les interactions interfeuillets. Les interactions « Cation-Oxygène de surface » et « Cation-Oxygène du groupement hydroxyle » ont été respectivement choisies de façon empirique et prises équivalentes à celle de l'interaction « Cation-Oxygène de l'eau » [107, 108]. Les interactions de répulsion à courte portée et les interactions de van der Waals Cation-Cation ont été traitées via le potentiel de LJ [108]. Les trajectoires suivantes ont été réalisées avec les nouveaux jeux de paramètres obtenus successivement après chacun des cycles de paramétrisation.

Les conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les trois directions de l'espace. La température a été contrôlée via le thermostat de Martyna *et al* [117] avec une constante de rappel de 1 ps. Les interactions électrostatiques ont été prises en compte via la sommation d'Ewald [125–127] avec une tolérance de 1.10^{-7} . Le rayon de coupure utilisé a été de 8 Å. Pour chacun des systèmes, une phase d'équilibration de 50 ps suivie d'une phase de production de 50 ps ont été réalisées avec un pas de temps de 0,5 fs.

Les calculs DFT ont été effectués sur le supercalculateur « GNOME » avec la version 2.2.141 du code de simulation Cp2k [195] parallélisé. Ils ont été réalisés en utilisant la fonctionnelle BLYP [176] ou la fonctionnelle PBE [177], chacune d'elle couplée à la base DZVP. Le pseudopotentiel utilisé a été celui de Goedecker-Teter-Hutter [181–183]. Le rayon de coupure utilisé était de 400 Ry. Les dipôles obtenus en DFT ont été calculés via la méthode des MLWFs [183,185,186] (Chapitre 2, section 2.3, rubrique « Fonctions de Wannier de Localisation Maximale "MLWFs" »). Le processus de minimisation (Chapitre 2, section 2.4) des forces (Eq. 2.46) et des dipôles (Eq. 2.45) a été réalisé via le programme Minuit [194] sur une machine interne au laboratoire.

4.3.2 | Paramétrisation du champ de force PIM

Comme pour les argiles neutres et sèches, l'objectif est de déterminer les paramètres « A_{ij} » et « B_{ij} » du potentiel de répulsion (Eq. 2.27) et les paramètres « c_{ij} » et « b_D^{ij} » de la fonction de Tang-Toennies (Eq. 2.30) du potentiel de polarisation (Eq. 2.29). Pour cela, nous avons utilisé exactement le même processus que celui décrit pour la pyrophyllite et le talc (chapitre 3 (section 3.3)). Les paramètres ajustés sont ceux des interactions entre les cations et le feuillet d'argile. Les autres paramètres proviennent des ajustements du Chapitre 3, les interactions « Cation-Cation » sont prises à partir d'une étude préliminaire menée au sein du laboratoire [108].

Dans un premier temps, les trois positions limites (Chapitre 1, Figure 1.1) ont été utilisées pour générer une trajectoire avec chacun des systèmes de montmorillonite. A l'état d'équilibre, la position finale d'un feuillet par rapport à l'autre, pour les argiles *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites, est identique pour un cation donné. La position d'équilibre pour chacun des cations est représentée sur la Figure 4.4. Trois configurations par trajectoire issue des systèmes *cv*-montmorillonite et *tv*-montmorillonite, soit 6 configurations par cation, ont été utilisées pour les calculs DFT. Elles ont été choisies à l'équilibre thermodynamique et suffisamment espacées pour qu'elles puissent être indépendantes les unes des autres. Dans notre cas, chacune des configurations choisies est espacée de 10 000 pas de temps, soit 5 ps.

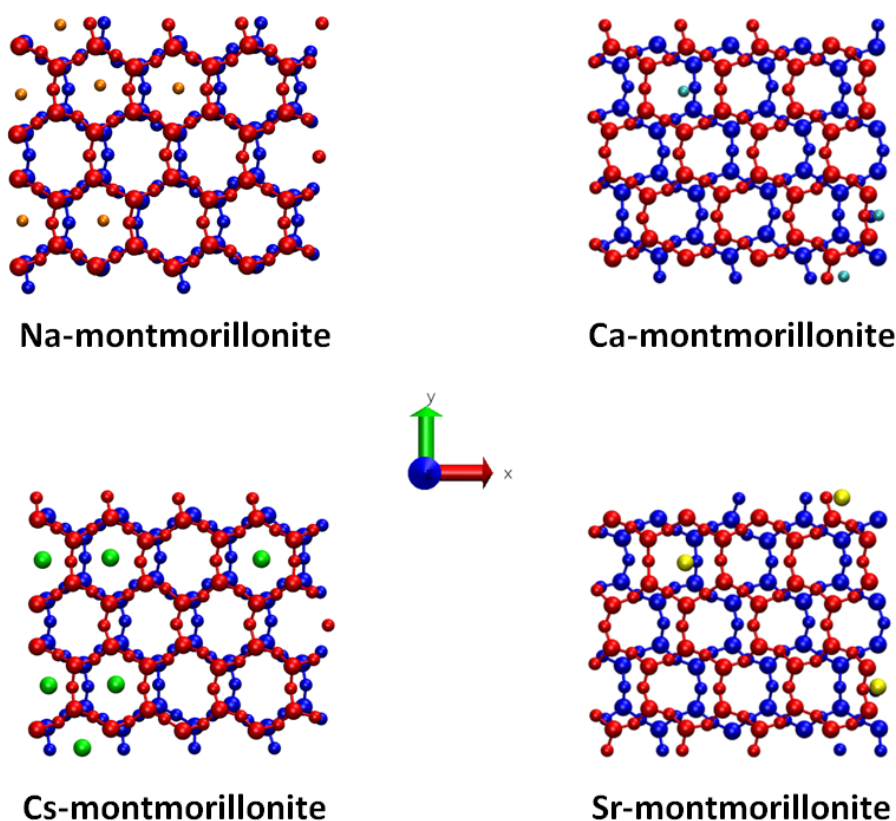


Figure 4.4 – Vue du dessus de l’agencement des cavités hexagonales entre les surfaces des feuillets d’argile de montmorillonite au niveau de l’espace interfoliaire. Le feuillet inférieur et le feuillet supérieur sont respectivement en bleu et en rouge. Les cations Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cs^+ sont représentés respectivement en orange, en cyan, en jaune et en vert.

Puis, les forces et les dipôles de chacun des atomes de chacune des configurations ont été calculés via la méthode de la DFT. La Figure 4.5 montre la localisation des centres de Wannier sur une des configurations de *tv*-Na-Montmorillonite utilisée. Comme attendu, quatre centres de Wannier sont attribués à chacun des atomes polarisables (oxygènes et cations).

Pour finir, comme nous l’avons vu dans le chapitre précédent, la procédure d’ajustement des paramètres a été réalisée en ajustant en même temps tous les paramètres des interactions argile-cation. Celle-ci a été répétée plusieurs fois afin d’obtenir différents jeux de paramètres. Après plusieurs cycles d’ajustements, nous avons obtenu un jeu de paramètres qui minimise les fonctions d’erreurs (Eq. 2.45 et Eq. 2.46). Les résultats sont reportés dans les Tableaux 4.2, 4.3 et 4.4 ainsi que sur les Figures 4.6 et 4.7. Les Figures 4.6 et 4.7 illustrent, pour une configuration de montmorillonite, le bon accord entre les forces et les dipôles obtenus avec le champ de force polarisable classique PIM et la méthode DFT. Nous observons que les erreurs relatives, reportées dans le Tableau 4.2, sont comprises entre 89 % et 94 % sur les forces et entre 25 %

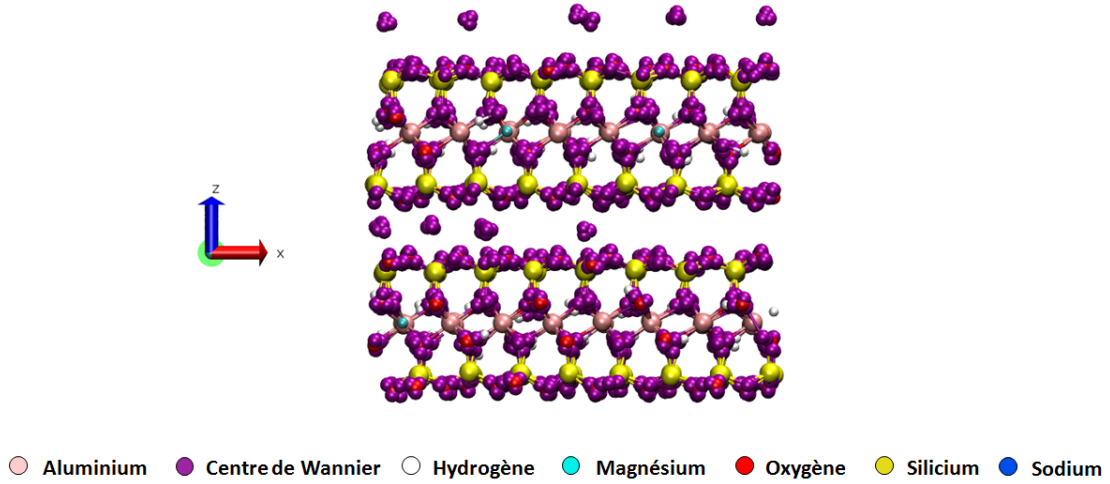


Figure 4.5 – Localisation des centres de Wannier pour une configuration de *tv*-Na-Montmorillonite.

| Systèmes | $\chi_{\text{Dipôles}}^2$ | $\delta_{\chi_{\text{Dipôles}}^2}$ (%) | χ_{Forces}^2 | $\delta_{\chi_{\text{Forces}}^2}$ (%) |
|--------------------|---------------------------|--|--------------------------|---------------------------------------|
| Na-montmorillonite | 0,229 | 48 | 0,787 | 89 |
| Ca-montmorillonite | 0,073 | 27 | 0,815 | 90 |
| Sr-montmorillonite | 0,061 | 25 | 0,790 | 89 |
| Cs-montmorillonite | 0,076 | 28 | 0,887 | 94 |

Tableau 4.2 – χ^2 et erreurs relatives des dipôles et des forces pour les montmorillonites sèches.

et 48 % sur les dipôles pour les diverses montmorillonites. La globalité des erreurs sur les forces provient des forces s'exerçant sur les atomes d'aluminium, de silicium, de magnésium et d'oxygène apical. La globalité des erreurs observées sur les dipôles provient des dipôles provenant des atomes d'oxygène des groupements hydroxyles. Cela peut s'expliquer par le fait que les paramètres obtenus au Chapitre 3 pour les argiles neutres (la pyrophyllite qui est une argile de type dioctaédrique dont la couche octaédrique est composée d'atomes d'aluminium, et le talc qui est une argile de type trioctaédrique dont la couche octaédrique est composée d'atomes de magnésium) ont été gardés afin que le champ de force soit transférable. Pour améliorer le χ_{Forces}^2 et le $\chi_{\text{Dipôles}}^2$ de chacune des montmorillonites, il faudrait ré-ajuster les paramètres intra-argile. Effectuer un tel ré-ajustement améliorerait peut-être les résultats obtenus sur les montmorillonites mais pourrait modifier les très bons résultats obtenus sur les deux argiles neutres. De plus, la majeure partie de ces erreurs sont dues à de très petites valeurs des forces et des dipôles. Une petite variation entre la valeur « classique » et la valeur « DFT » engendre une variation importante de la fonction d'erreur sur les forces (Eq. 2.46) et sur la fonction d'erreur

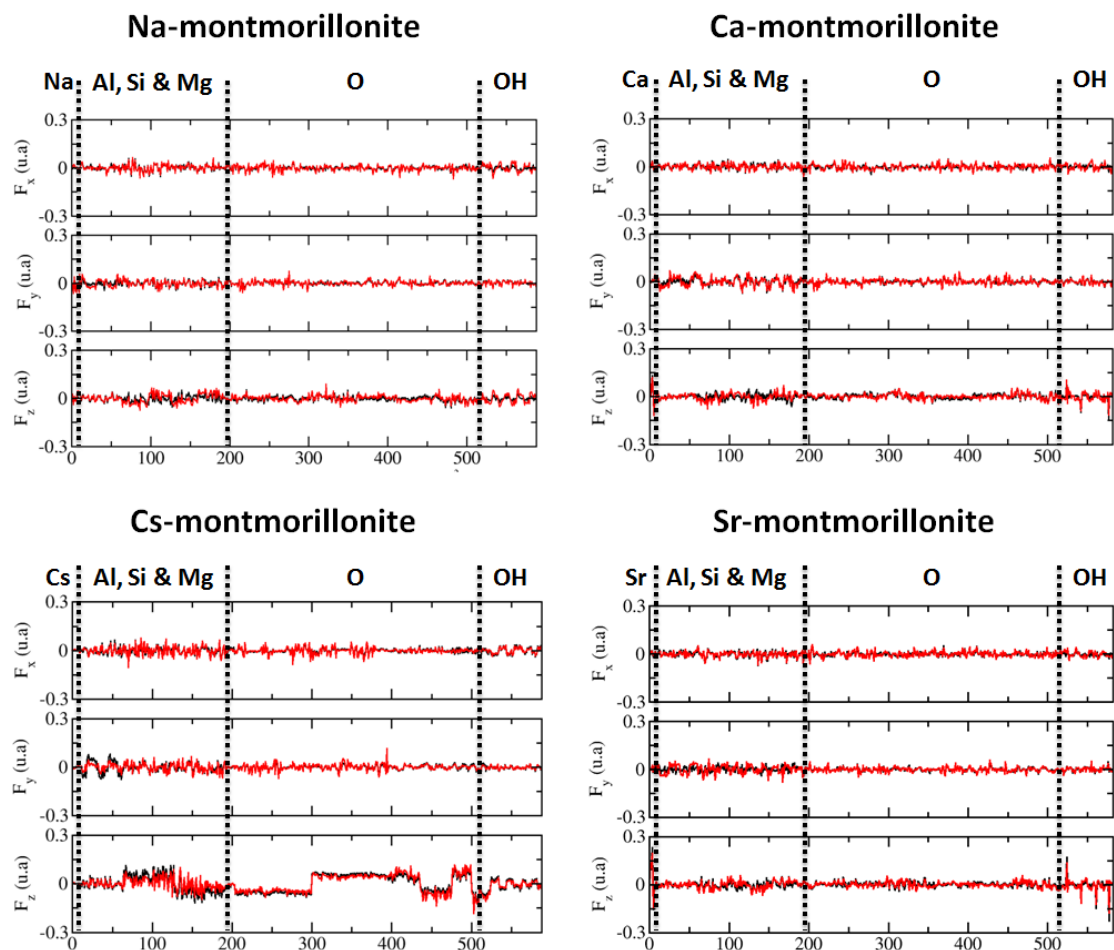


Figure 4.6 – Représentation des trois composantes des forces (F_x , F_y and F_z) pour chacun des atomes d’une configuration de montmorillonite. Les résultats présentés sur cette figure ont été obtenus avec la fonctionnelle PBE [177] et la base DZVP. Les traits noirs et rouges correspondent aux résultats obtenus respectivement avec le champ de force classique PIM et avec les calculs DFT.

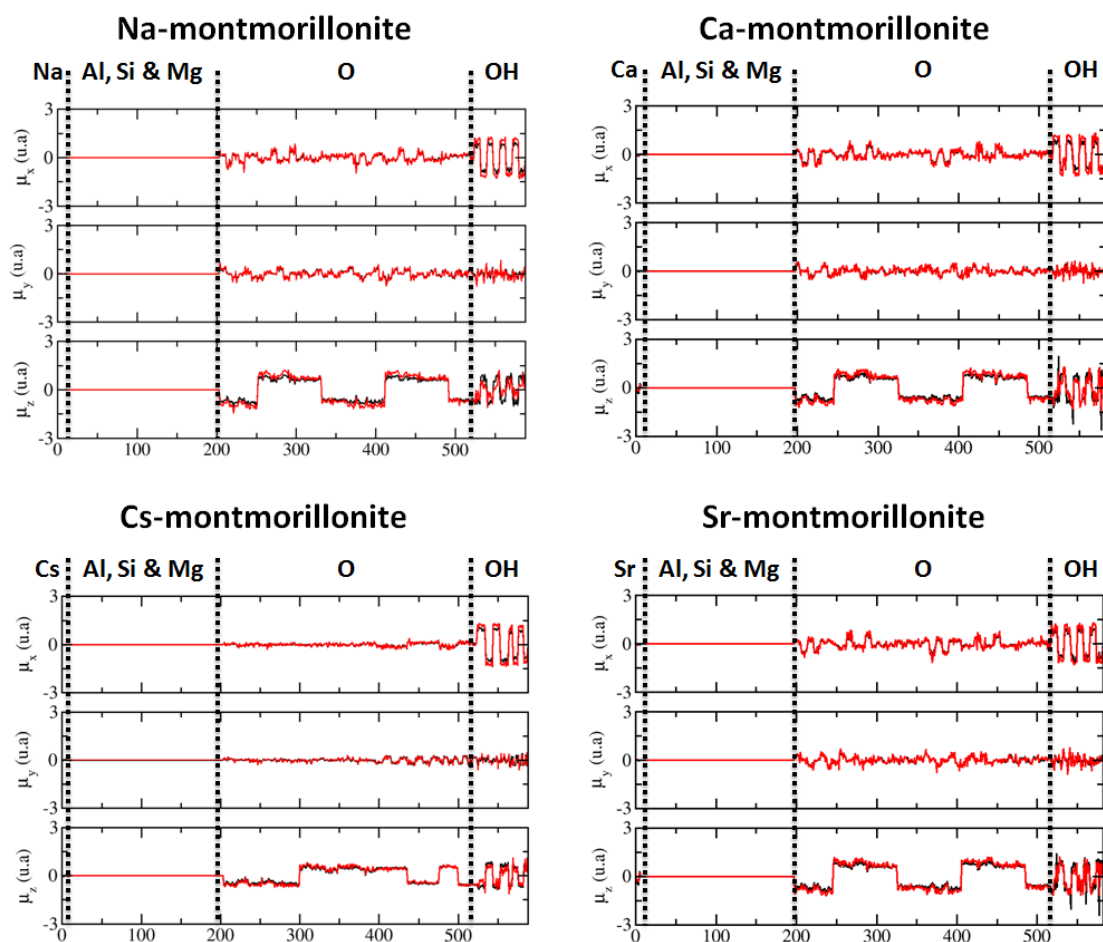


Figure 4.7 – Représentation des trois composantes des dipôles (μ_x , μ_y and μ_z) pour chacun des atomes d'une configuration de montmorillonite. Les résultats présentés sur cette figure ont été obtenus avec la fonctionnelle PBE [177] et la base DZVP. Les traits noirs et rouges correspondent aux résultats obtenus respectivement avec le champ de force classique PIM et avec les calculs DFT.

sur les dipôles (Eq. 2.45). Les résultats sur les forces et les dipôles peuvent être considérés comme concluants parce qu'ils reproduisent assez bien les résultats obtenus en DFT. Les paramètres des potentiels de répulsion (Eq. 2.27) et de la fonction de Tang-Toennies (Eq. 2.30) du potentiel de polarisation (Eq. 2.29) ainsi que les paramètres électrostatiques du champ de force PIM sont reportés respectivement dans le Tableau 4.3, le Tableau 4.4 et dans le Tableau 4.5.

4.4 | Validation des paramètres du champ de force PIM

Nous venons d'étendre le champ de force classique PIM aux argiles montmorillonites homoioniques : sodique, calcique, stroncique et césique. L'objectif à présent est de valider les paramètres obtenus à travers différentes analyses structurales et dynamiques. Les simulations réalisées avec le champ de force polarisable sont aussi réalisées avec le champ de force non-polarisable ClayFF afin d'observer si le nouveau champ de force PIM améliore la compréhension des résultats expérimentaux. Tous les résultats issus des simulations sont comparés avec les données expérimentales. A l'heure actuelle, les champs de force classiques tels que ClayFF sont incapables de faire une différence structurale entre une argile *tv*-montmorillonite et une argile *cv*-montmorillonite alors que la position relative des groupements hydroxyles au sein du feuillet est différente [209]. Avec le champ de force PIM, sommes-nous en mesure de pouvoir différencier une structure *tv*-montmorillonite d'une structure *cv*-montmorillonite ?

4.4.1 | Conditions de simulation

Comme pour les argiles neutres, différentes tailles de boîtes ont été utilisées afin d'observer d'éventuels effets dus à la dimension de la boîte de simulation. Les dimensions de chacune des boîtes sont reportées dans le Tableau 4.6. Les simulations ont été effectuées sur des machines internes au laboratoire avec la version 2.4 du code de simulation Cp2k [195] parallélisé. Elles ont été réalisées dans l'ensemble thermodynamique NVT pendant 100ps pour équilibrer les systèmes, puis les simulations ont été effectuées dans l'ensemble NPT_{anisotrope} (Chapitre 2, section 2.2, rubrique « Ensembles thermodynamiques ») pendant 300 ps, décomposées en une phase d'équilibration de 150 ps suivie d'une phase de production de 150ps, avec un pas de temps de 1 fs. Les conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les trois directions de l'espace. La température et la pression ont été prises respectivement à 300 K et 1 bar et ont été contrôlées respectivement via le thermostat et le barostat de Martyna *et al* [117] avec une constante de rappel de 1 ps pour le thermostat et de 2 ps pour le barostat. Les interactions

| Paire d'ions (ij) | A_{ij} (Ha) | B_{ij} (\AA^{-1}) | C_6^{ij} (Ha. \AA^6) | C_8^{ij} (Ha. \AA^8) | b_n^{ij} (\AA^{-1}) | b_D^{ij} (\AA^{-1}) | c_{ij} (—) |
|--------------------------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|--------------|
| $O^{2-}-Na^+$ | 30,002 | 3,300 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 4,330 | 2,133 |
| $O^{2-}-Ca^{2+}$ | 20,004 | 2,543 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 5,999 | 0,028 |
| $O^{2-}-Sr^{2+}$ | 20,064 | 2,520 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 5,769 | 2,178 |
| $O^{2-}-Cs^+$ | 20,001 | 2,748 | 0,048 | 1,156 | 4,168 | 5,943 | 0,219 |
| $O_{OH}^{(2-\delta)-}-Na^+$ | 4019,112 | 5,998 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 5,678 | 3,468 |
| $O_{OH}^{(2-\delta)-}-Ca^{2+}$ | 4998,674 | 5,654 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 5,999 | 0,001 |
| $O_{OH}^{(2-\delta)-}-Sr^{2+}$ | 4994,966 | 5,419 | 0,048 | 0,156 | 4,168 | 5,992 | 0,001 |
| $O_{OH}^{(2-\delta)-}-Cs^+$ | 4000,000 | 5,100 | 0,048 | 1,156 | 4,168 | 5,686 | 0,005 |

Tableau 4.3 – Paramètres des potentiels de répulsion et de polarisation du champ de force PIM pour les interactions « Argile-Cations » des argiles chargées homoioniques *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites. δ est la charge transférée ($\delta = +0,8983$) entre les atomes d'oxygène et d'hydrogène du groupement hydroxyle [197]. Les paramètres C_6^{ij} , C_8^{ij} et b_n^{ij} ont été pris équivalents à ceux des interactions Oxygène-X (avec $X = Al, Mg, Si, O$ ou O_{OH}).

| Ion (i) | Ion (j) | b_{D}^{ij} (\AA^{-1}) | c_{ij} (-) |
|------------------|---|--|---------------------|
| Na ⁺ | Al ³⁺ | 3,702 | 3,344 |
| | Si ⁴⁺ | 3,663 | 3,774 |
| | Mg ²⁺ | 2,150 | 0,013 |
| | O ²⁻ | 3,648 | 1,762 |
| | O _{OH} ^{(2-δ)-} | 3,009 | 4,870 |
| | H _{OH} ^{(1-δ)+} | 2,716 | 3,916 |
| Ca ²⁺ | Al ³⁺ | 2,956 | 4,919 |
| | Si ⁴⁺ | 5,399 | 2,581 |
| | Mg ²⁺ | 5,774 | 3,652 |
| | O ²⁻ | 5,479 | 4,770 |
| | O _{OH} ^{(2-δ)-} | 4,153 | 4,983 |
| | H _{OH} ^{(1-δ)+} | 3,630 | 4,996 |
| Sr ²⁺ | Al ³⁺ | 2,765 | 4,999 |
| | Si ⁴⁺ | 4,504 | 4,789 |
| | Mg ²⁺ | 5,669 | 4,516 |
| | O ²⁻ | 4,461 | 2,112 |
| | O _{OH} ^{(2-δ)-} | 2,957 | 1,828 |
| | H _{OH} ^{(1-δ)+} | 2,058 | 4,994 |
| Cs ⁺ | Al ³⁺ | 2,001 | 0,932 |
| | Si ⁴⁺ | 3,383 | 3,609 |
| | Mg ²⁺ | 2,007 | 3,901 |
| | O ²⁻ | 2,865 | 0,599 |
| | O _{OH} ^{(2-δ)-} | 2,449 | 4,945 |
| | H _{OH} ^{(1-δ)+} | 5,872 | 2,404 |

Tableau 4.4 – Paramètres des potentiels de polarisation du champ de force PIM pour les interactions « Cations-Argile » des argiles chargées homoioniques *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites. δ est la charge transférée ($\delta = +0,8983$) entre les atomes d’oxygène et d’hydrogène du groupement hydroxyle [197].

| Ions | Na ⁺ | Ca ²⁺ | Sr ²⁺ | Cs ⁺ |
|------------------------------|-----------------|------------------|------------------|-----------------|
| α^i (Å ³) | 0,18 | 0,44 | 0,81 | 2,02 |

Tableau 4.5 – Paramètres électrostatiques du champ de force PIM pour les argiles chargées homoioniques *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites.

électrostatiques ont été prises en compte via la sommation d’Ewald [125–127] avec une tolérance de 1.10^{-7} . Le rayon de coupure utilisé a été de 8 Å.

| Systèmes | Dimensions | A | B | C | Nombre |
|--------------------|--------------|-------|-------|-------|----------|
| Trans- et Cis- | supercellule | (Å) | (Å) | (Å) | d’atomes |
| Na-montmorillonite | 8×4×2 | 41,28 | 35,88 | 19,40 | 2608 |
| | 8×5×2 | 41,28 | 44,85 | 19,40 | 3260 |
| | 8×6×2 | 41,28 | 53,82 | 19,40 | 3912 |
| Ca-montmorillonite | 8×4×2 | 41,28 | 35,88 | 19,00 | 2584 |
| | 8×5×2 | 41,28 | 44,85 | 19,00 | 3230 |
| | 8×6×2 | 41,28 | 53,82 | 19,00 | 3876 |
| Sr-montmorillonite | 8×4×2 | 41,28 | 35,88 | 19,00 | 2584 |
| | 8×5×2 | 41,28 | 44,85 | 19,00 | 3230 |
| | 8×6×2 | 41,28 | 53,82 | 19,00 | 3876 |
| Cs-montmorillonite | 8×4×2 | 41,28 | 35,88 | 21,60 | 2608 |
| | 8×5×2 | 41,28 | 44,85 | 21,60 | 3260 |
| | 8×6×2 | 41,28 | 53,82 | 21,60 | 3912 |

Tableau 4.6 – Boîtes de simulation des systèmes de *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites. Les paramètres A, B et C sont les dimensions initiales de la boîte.

4.4.2 | Dimensions de la maille élémentaire

Nous nous intéressons tout d’abord à la structure de la maille élémentaire. Comme dans le cas des argiles neutres, les dimensions de la boîte de simulation influencent très peu les résultats de la structure de la maille élémentaire. Les résultats sont reportés dans les Tableaux 4.7 et 4.8. Les résultats obtenus sur les dimensions « a », « b », « α_{cellule} », « β_{cellule} » et « γ_{cellule} » de la maille élémentaire avec le champ de force PIM sont similaires à ceux obtenus avec le champ de force ClayFF. Ils sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. La dimension « c »

dépend fortement de la valeur de la dimension « h », or les résultats obtenus sur la dimension « h », distance entre les plans des milieux des feuillets (figure du Tableau 4.7), sont différents d'un champ de force à l'autre (Tableau 4.8). Les résultats montrent que le champ de force polarisable reproduit mieux la dimension « h » que le champ de force non-polarisable pour les cations de petite et de moyenne taille, tels que : Na^+ , Ca^{2+} et Sr^{2+} . Nous verrons dans la suite du chapitre que la différence de valeurs de « h » obtenues avec PIM par rapport à ClayFF peut provenir de la structure des cavités qui diffère d'un champ de force à l'autre. D'autre part, les résultats obtenus avec les deux champs de force sur les montmorillonites césiques, gros cations, sont équivalents et en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Le champ de force PIM serait donc plus adéquat que le champ de force ClayFF pour reproduire la dimension « h » des systèmes de montmorillonites homoioniques, notamment pour les montmorillonites sodiques, calciques et stronciques.

4.4.3 | Structure du feuillet

Nous nous intéressons à présent à la structure interne des feuillets d'argile et plus particulièrement à la structure des différentes couches (tétraédrique et octaédrique). Tous les résultats sont reportés dans les Tableaux 4.9, 4.10 et 4.11. L'épaisseur du feuillet (Δ_{Feuillet}) obtenue par simulation avec le champ de force PIM est proche de la valeur expérimentale trouvée par Tzipursky et Drits [204] sur des micas ($\Delta_{\text{Feuillet}} = 6.57 \text{ \AA}$). La valeur obtenue par simulation avec le champ de force ClayFF est légèrement sous-estimée.

4.4.3.1 | Couche tétraédrique

Comme dans le cas des argiles neutres, la couche tétraédrique ajuste ses dimensions latérales. Le changement de structure est observé pour tous les systèmes obtenus par simulation avec le champ de force polarisable (i.e. rotation et inclinaisons des tétraèdres, et les cavités ont une forme di-trigonale). La forme di-trigonale des cavités est représentée sur la Figure 4.8. L'épaisseur moyenne de la couche tétraédrique ($\Delta_{\text{Tet.}}$) obtenue par simulation est en accord avec les résultats expérimentaux de Tzipursky *et al.* [204] ($\Delta_{\text{Tet.}} = 2,20\text{-}2,26 \text{ \AA}$).

Dans le cas des *cv*-montmorillonites comme dans le cas des *tv*-montmorillonites, les trois angles $\text{O}_a\text{-Si-O}_b$ des tétraèdres ne sont pas égaux (Tableaux 4.10 et 4.11). L'angle $\text{O}_a\text{-Si-O}_b(2)$ est légèrement plus grand que les angles $\text{O}_a\text{-Si-O}_b(1)$ et $\text{O}_a\text{-Si-O}_b(3)$. Cette différence provient de l'élongation du tétraèdre suivant l'axe z et à sa compression suivant les axes x et y. Ce phénomène a pour effet de produire un angle $\text{O}_a\text{-Si-O}_b(2)$ supérieur à celui idéalement attendu

| Champ de force | Cation | a (Å) | b (Å) | c (Å) | α_{cellule} (°) | β_{cellule} (°) | γ_{cellule} (°) |
|--------------------|------------------|----------|----------|----------|----------------------------------|---------------------------------|----------------------------------|
| PIM | Na ⁺ | 5,19 | 9,00 | 9,77 | 89,9 | 98,9 | 90,1 |
| | Ca ²⁺ | 5,21 | 8,97 | 10,08 | 88,8 | 97,2 | 90,2 |
| | Sr ²⁺ | 5,22 | 9,01 | 10,15 | 90,0 | 98,3 | 90,1 |
| | Cs ⁺ | 5,22 | 8,96 | 10,94 | 89,9 | 98,5 | 90,0 |
| ClayFF | Na ⁺ | 5,20 | 9,00 | 9,54 | 88,5 | 97,2 | 90,0 |
| | Ca ²⁺ | 5,21 | 9,04 | 9,59 | 90,8 | 98,6 | 89,8 |
| | Sr ²⁺ | 5,20 | 9,04 | 9,82 | 90,8 | 99,0 | 90,1 |
| | Cs ⁺ | 5,19 | 9,00 | 10,98 | 90,0 | 99,5 | 90,0 |
| Valeurs Exp. [204] | | 5,18 | 8,98 | (-) | 90,0 | 99,5 | 90,0 |

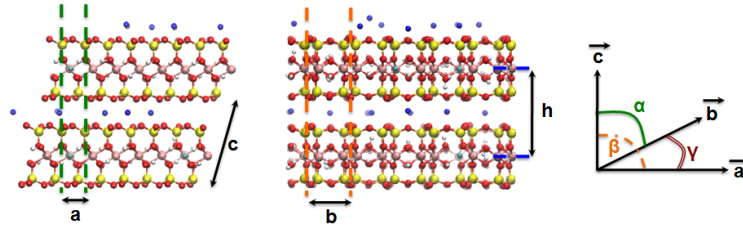


Tableau 4.7 – Dimensions moyennes de la maille élémentaire pour les argiles homoioniques *tv*- et *cv*-montmorillonites. a , b et c sont les paramètres de la maille élémentaire, α_{cellule} , β_{cellule} et γ_{cellule} sont les angles de la cellule élémentaire et ρ est la densité du système. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110, 199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont estimées respectivement à 4 et 8 pour les distances et les angles.

pour un tétraèdre parfait (dans le cas d'un tétraèdre parfait $\text{O}_a\text{-Si-O}_b = 109,47^\circ$). L'angle moyen $\text{O}_a\text{-Si-O}_b(2)$ des tétraèdres de *cv*-montmorillonites et de *tv*-montmorillonites obtenu par simulation est compris entre 111° et 115° , avec un angle $\text{O}_a\text{-Si-O}_b(2)$ légèrement supérieur dans le cas des *cv*-montmorillonites. Cette différence de quelques degrés peut provenir de la déformation de la couche octaédrique. Les résultats obtenus par simulation sont en bon accord avec les résultats précédents obtenus sur l'argile neutre de pyrophyllite.

Tsipursky *et al.* [204] trouvent un angle d'inclinaison γ_{inc} (Figure 3.8 (a)) compris entre $6,6^\circ$ et $7,8^\circ$. Par simulation, avec les champs de force PIM et ClayFF, que ce soit pour une argile de type *cv*-montmorillonites ou *tv*-montmorillonites, l'angle d'inclinaison obtenu est respectivement

| Systèmes <i>tu-</i> et <i>cv-</i> | Valeurs issues de ce travail PIM (Å) | ClayFF (Å) | Valeurs issues de simulations (Å) | Valeurs Exp. (Å) |
|--------------------------------------|---|------------|--------------------------------------|-------------------------------|
| Na-montmorillonite | 9,61 | 9,41 | 10,24 [74] | 9,50 [52] |
| | | | 10,30 [79] | 9,60 [210] |
| | | | 9,80 [68] | 9,55 [54] |
| | | | 10,07 [211] 10,80 [213] | 9,60 [56, 212] 9,70 [214] |
| Ca-montmorillonite | 10,00 | 9,41 | 9,93 [74] | 9,50 [52] |
| | | | 9,68 [211] | 11,65 [210] |
| | | | 9,80 [94] 10,40 [215] | 10,00 [56, 212] 9,80 [55] |
| Sr-montmorillonite | 10,04 | 9,59 | 9,93 [74] | 9,50 [52] |
| | | | 10,54 [216] | 10,00 [56, 212] 10,00 [55] |
| Cs-montmorillonite | 10,69 | 10,75 | 10,80 [213] | 10,7–11,5 [54] |
| | | | 10,80 [85] | 12,0 [212] |
| | | | 10,70 [68] | 10,90 [217] |

Tableau 4.8 – Valeurs moyennes de la distance « h », distance entre les plans des feuillets (figure du Tableau 4.7), pour les argiles homoioniques *tu-* et *cv-* montmorillonites. La déviation standard est calculée à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110, 199]. La déviation standard est appliquée sur le dernier chiffre des nombres de la colonne « Valeurs issues de ce travail », elle est estimée à 4.

| Champ de force | $\Delta_{\text{Tet.}}$ (Å) | $\Delta_{\text{Octa.}}$ (Å) | Δ_{Feuillet} (Å) | $\Delta_{\text{Sep. feuillet}}$ (Å) | $\Delta_{\text{Si-O}_a}$ (Å) | $\gamma_{\text{Inc.}}$ (°) | α_1 (°) | α_2 (°) | $\alpha_{\text{Rot.}}$ (°) |
|----------------|-------------------------------|--------------------------------|-----------------------------------|--|---------------------------------|-------------------------------|-------------------|-------------------|-------------------------------|
| PIM | 2,16 | 2,22 | 6,54 | 3,06 | 1,58 | 7 | 110 | 132 | 11 |
| ClayFF | 2,10 | 2,27 | 6,47 | 2,94 | 1,58 | 4 | 119 | 121 | 1 |

Tableau 4.9 – Epaisseur moyenne de la couche tétraédrique $\Delta_{\text{Tet.}}$, octaédrique $\Delta_{\text{Octa.}}$, du feuillet Δ_{Feuillet} , de l'espace interfoliaire $\Delta_{\text{Sep. Feuillet}}$, distance moyenne entre le plan des siliciums et le plan des oxygènes apicaux $\Delta_{\text{Si-O}_a}$, angle moyen d'inclinaison des tétraèdres $\gamma_{\text{Inc.}}$, α_1 et α_2 respectivement les angles moyens $\text{O}_b(2)\text{--O}_b(3)\text{--O}_b(1)$ et $\text{O}_b(1)\text{--O}_b(2)\text{--O}_b(3)$, et $\alpha_{\text{Rot.}}$ l'angle moyen de rotation des tétraèdres (voir Chapitre 1, Figure 1.6, 1.5 et Figure 3.8 (b) et (c)). Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110, 199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont estimées respectivement à 7 et 1 pour les distances et les angles.

de 7° et 4°. Le passage de la cavité hexagonale à la cavité de forme di-trigonale est engendré par la rotation des tétraèdres, les angles de rotation (Tableau 4.9) sont très similaires à ceux trouvés dans le cas de l'argile neutre de pyrophyllite (Tableau 3.13). La forme des cavités de la surface des feuillets des argiles chargées *tv*- et *cv*-montmorillonites sont expérimentalement de forme di-trigonale [39, 54, 204, 218, 219]. La rotation des tétraèdres d'un angle d'environ 11° [204, 219] est obtenue avec les simulations issues du champ de force PIM alors qu'il est très sous-estimé avec celles issues du champ de force non-polarisable. Cette différence se traduit par une déformation très marquée de la structure de la surface des feuillets, elle est représentée sur la Figure 4.8.

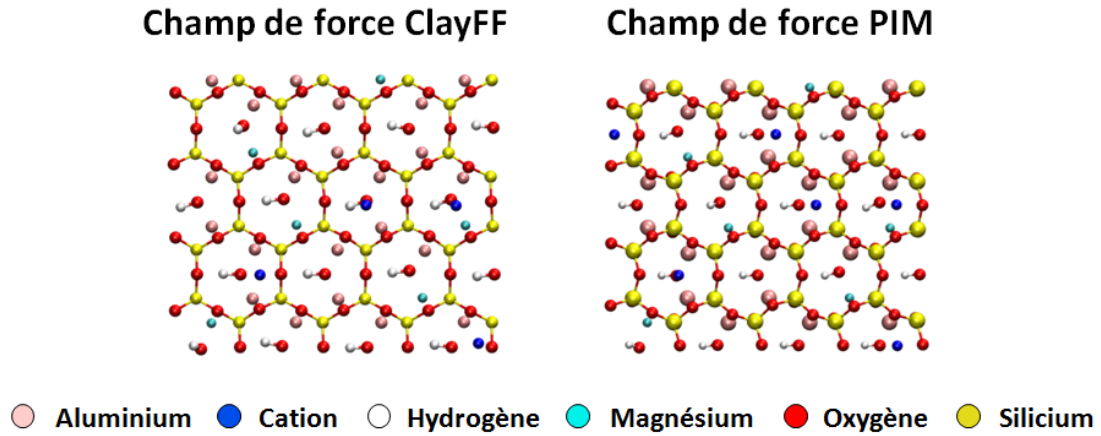


Figure 4.8 – Arrangement des cavités de la surface des feuillets des *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites.

Tout comme dans le cas des argiles neutres, le champ de force polarisable permet une meilleure prise en compte de la flexibilité de la structure de la surface des feuillets. Les diverses

| <i>tv</i> -montmorillonite | PIM | ClayFF |
|--|--------------|--------------|
| <u>Tétraèdre</u> | | |
| Longueur de liaison (Å) | | |
| Si-O _a | 1,64 | 1,58 |
| Si-O _b | 1,62 | 1,57 |
| O _a -O _a | 2,99 | 2,97 |
| O _a -O _b | 2,68 | 2,55 |
| O _b -O _b | 2,65 | 2,59 |
| Angles (°) | | |
| O _a -Si-O _b (1 ou 3) | 108 | 108 |
| O _a -Si-O _b (2) | 111 | 111 |
| O _b -Si-O _b | 110 | 110 |
| Si(1)-O _b (1 ou 3)-Si(2) | 130 | 137 |
| Si(1)-O _b (2)-Si(2) | 139 | 142 |
| <u>Octaèdre</u> | | |
| Longueur de liaison (Å) | | |
| Al-O _a // Mg-O _a | 1,96 // 2,07 | 1,97 // 2,16 |
| Al-O _{OH} // Mg-O _{OH} | 1,84 // 2,00 | 1,94 // 2,12 |
| O _a (1)-O _a (2 ou (1) ^b) | 2,66 | 2,87 |
| O _a (2) ^b -O _a (2 ou (1) ^b) | | |
| O _{OH} -O _a (1, (1) ^b ou 2) | 3,08 | 3,06 |
| O _{OH} ^b -O _a ((1) ^b , (2) ou (2) ^b) | | |
| O _a (1)-O _a (2) ^b | 2,80 | 2,84 |
| O _{OH} -O _{OH} ^b | 2,42 | 2,85 |
| Angles (°) | | |
| O _a (1)-(Al ou Mg)-O _a ((1) ^b ou 2) | 91 | 88 |
| O _a (2) ^b -(Al ou Mg)-O _a ((1) ^b ou 2) | | |
| O _{OH} (1)-(Al ou Mg)-O _a ((1) ^b ou 2) | 97 | 94 |
| O _{OH} (2) ^b -(Al ou Mg)-O _a ((1) ^b or 2) | | |
| O _a (1)-(Al ou Mg)-O _{OH} | 94 | 91 |
| O _a (2) ^b -(Al ou Mg)-O _{OH} ^b | | |
| O _a (1)-(Al ou Mg)-O _a (2) ^b | 95 | 93 |
| O _{OH} -(Al ou Mg)-O _{OH} ^b | 77 | 85 |

Tableau 4.10 – Longueurs de liaison et angles moyens des tétraèdres et octaèdres des *tv*-montmorillonites. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110, 199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont estimées respectivement à 4 et 1 pour les distances et les angles.

| <i>cv</i> -montmorillonite | PIM | ClayFF |
|--|--------------|--------------|
| <u>Tétraèdre</u> | | |
| Longueur de liaison (Å) | | |
| Si-O _a | 1,64 | 1,61 |
| Si-O _b | 1,62 | 1,58 |
| O _a -O _a | 2,99 | 2,97 |
| O _a -O _b | 2,69 | 2,55 |
| O _b -O _b | 2,63 | 2,60 |
| Angles (°) | | |
| O _a -Si-O _b (1 ou 3) | 110 | 108 |
| O _a -Si-O _b (2) | 115 | 112 |
| O _b -Si-O _b | 109 | 111 |
| Si(1)-O _b (1 ou 3)-Si(2) | 130 | 156 |
| Si(1)-O _b (2)-Si(2) | 140 | 146 |
| <u>Octaèdre</u> | | |
| Longueur de liaison (Å) | | |
| Al-O _a // Mg-O _a | 1,96 // 2,08 | 1,96 // 2,16 |
| Al-O _{OH} // Mg-O _{OH} | 1,85 // 2,01 | 1,91 // 2,13 |
| O _a (1)-O _a (2 ou (1) ^b) | 2,85 | 2,88 |
| O _a (2) ^b -O _a (2 ou (1) ^b) | | |
| O _{OH} -O _a (1, (1) ^b ou 2) | 3,00 | 3,03 |
| O _{OH} ^b -O _a ((1) ^b , (2) ou (2) ^b) | | |
| O _a (1)-O _a (2) ^b | 2,82 | 2,88 |
| O _{OH} -O _{OH} ^b | 2,89 | 2,92 |
| Angles (°) | | |
| O _a (1)-(Al ou Mg)-O _a ((1) ^b ou 2) | 95 | 93 |
| O _a (2) ^b -(Al ou Mg)-O _a ((1) ^b ou 2) | | |
| O _{OH} (1)-(Al ou Mg)-O _a ((1) ^b ou 2) | 86 | 88 |
| O _{OH} (2) ^b -(Al ou Mg)-O _a ((1) ^b or 2) | | |
| O _a (1)-(Al ou Mg)-O _{OH} | 89 | 92 |
| O _a (2) ^b -(Al ou Mg)-O _{OH} ^b | | |
| O _a (1)-(Al ou Mg)-O _a (2) ^b | 90 | 89 |
| O _{OH} -(Al ou Mg)-O _{OH} ^b | 93 | 87 |

Tableau 4.11 – Longueurs de liaison et angles moyens des tétraèdres et octaèdres des *cv*-montmorillonites. Les déviations standards sont calculées à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110, 199]. Les déviations standards sont appliquées sur le dernier chiffre de chacune des valeurs du tableau, elles sont estimées respectivement à 5 et 1 pour les distances et les angles.

substitutions de la couche octaédrique (Al^{3+} par Mg^{2+}) ainsi que la nature du cation se trouvant dans l'espace interfoliaire n'influencent quasiment pas la structure fine de la couche tétraédrique.

4.4.3.2 | Couche octaédrique

Comme nous venons de le voir, les données de la structure de la maille élémentaire et celles des couches tétraédriques ne permettent pas de différencier une argile *cv*-montmorillonite d'une argile *tv*-montmorillonites. Pour cela, il faut analyser la structure de la couche octaédrique et notamment les distances $d_{\text{M}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ [204, 219] ($\text{M} = \text{Al}$ ou Mg), la distance $d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}}$ [209] et l'angle d'inclinaison des octaèdres $\psi_{\text{Oct.}}$ [219] (Figure 4.9).

Expérimentalement [204, 219], il a été montré que la distance $d_{\text{Al}-\text{O}}$ est en moyenne supérieure à $d_{\text{Al}-\text{O}_{\text{OH}}}$ et que la distance $d_{\text{Al}-\text{O}}$ est inférieure à $d_{\text{Mg}-\text{O}}$. Dans le cas des micas, Tsipursky *et al.* [204] ont montré que les distances moyennes $d_{\text{Al}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ et $d_{\text{Mg}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ étaient respectivement égales à 1,93 Å et 2,08 Å. Dans le cas des illites, Drits *et al.* [219] ont montré que la distance $d_{\text{M}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ valait 1,92 Å. Des résultats analogues sont obtenus par simulation. Avec le champ de force polarisable, les distances moyennes $d_{\text{Al}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ et $d_{\text{Mg}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ valent respectivement 1,92 Å et 2,06 Å (dans le cas des *tv*-montmorillonites, les distances moyennes $d_{\text{Al}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ et $d_{\text{Mg}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ valent respectivement 1,92 Å et 2,05 Å). Avec le champ de force non-polarisable, les distances moyennes $d_{\text{Al}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ et $d_{\text{Mg}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ valent respectivement 1,94 Å et 2,15 Å (dans le cas des *tv*-montmorillonites, les distances moyennes $d_{\text{Al}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ et $d_{\text{Mg}-(\text{O},\text{O}_{\text{OH}})}$ valent respectivement 1,96 Å et 2,15 Å). Les résultats obtenus par simulation sur les systèmes d'argile *cv*-montmorillonites sont proches de ceux trouvés par Tsipursky *et al.* [204] et Drits *et al.* [219] sur des systèmes analogues et ils respectent les variations des différentes distances entre le cation de l'octaèdre (aluminium ou magnésium) et ses atomes voisins (oxygènes apicaux ou oxygènes du groupement hydroxyle).

De plus, expérimentalement [209], il a été montré que la distance $d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}}$ entre les oxygènes des groupements hydroxyles appartenant à la même arête d'un octaèdre varie d'une argile *tv*-montmorillonite à une argile *cv*-montmorillonite. Cette différence pourrait possiblement être due à l'orientation de ces groupements hydroxyles. Dans le cas d'une argile *tv*-montmorillonite ces groupements hydroxyles ne sont pas orientés vers le centre de la même cavité alors que dans le cas d'une argile *cv*-montmorillonite ils sont orientés vers le centre de la même cavité (Figures 4.2 et 4.3). Afin de minimiser l'interaction entre ces deux groupements hydroxyles, la distance $d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}}$ d'une argile *cv*-montmorillonite est supérieure à celle trouvée dans une argile *tv*-montmorillonite ($d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}} \text{ tv-montmorillonite} < d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}} \text{ cv-montmorillonite}$).

Wilson *et al.* [209] ont montré que $d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}}$ *tv*-montmorillonite et *cv*-montmorillonite valaient respectivement entre 2,40-2,50 Å et 2,85-2,88 Å. Par simulation, les distances $d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}}$ sont bien reproduites avec le champ de force polarisable ($d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}} = 2,42$ Å et $d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}} = 2,89$ Å respectivement pour les argiles *tv*-montmorillonite et *cv*-montmorillonite) alors qu'elles sont sur-estimées avec le champ de force non-polarisable ($d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}} = 2,85$ Å et $d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}} = 2,92$ Å respectivement pour les argiles *tv*-montmorillonite et *cv*-montmorillonite). Le champ de force PIM permet donc de mieux reproduire la distance $d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}}$ de la couche octaédrique que le champ de force ClayFF. Ainsi le champ de force polarisable pourrait nous aider à différencier une argile *tv*-montmorillonite d'une argile *cv*-montmorillonite.

Enfin, nous pouvons noter qu'au sein de la couche octaédrique, tous les octaèdres sont inclinés suivant un angle $\psi_{\text{Oct.}}$ (Figure 4.9). Expérimentalement [204, 219], les octaèdres de la couche octaédrique d'une argile chargée *cis-vacante* sont inclinés avec un angle d'environ 57°. Par simulation, l'angle d'inclinaison moyen des octaèdres est obtenu via l'équation :

$$\psi_{\text{Oct.}} = \arccos \frac{\Delta_{\text{Octa.}}}{d_{\text{Octa.}}}, \quad (4.1)$$

avec $\Delta_{\text{Octa.}}$ l'épaisseur de la couche octaédrique et $d_{\text{Octa.}}$ la distance entre les deux sommets des pyramides formant l'octaèdre. Cet angle d'inclinaison est bien reproduit avec les deux champs de force. Pour les deux champs de force, PIM et ClayFF, il est égal à 56°.

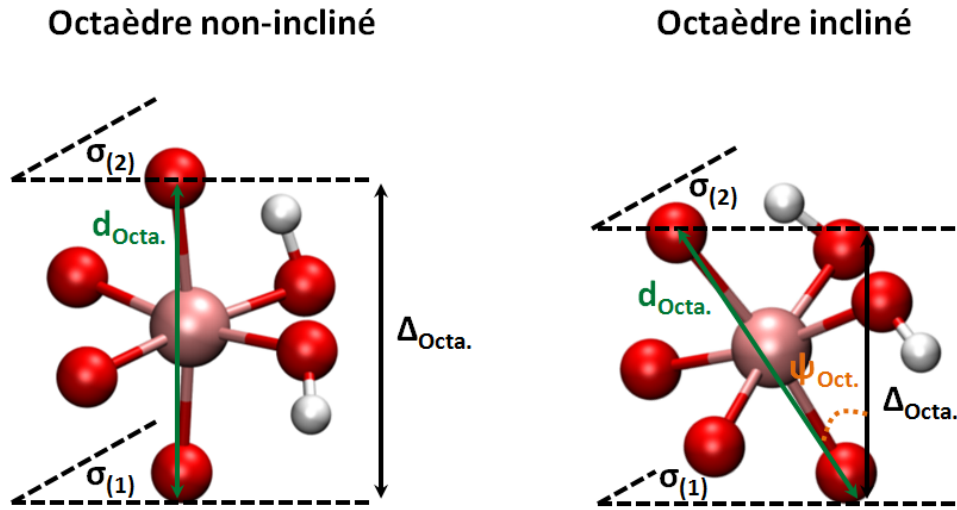


Figure 4.9 – Angle d'inclinaison des octaèdres.

Quel que soit le champ de force utilisé, les résultats obtenus par simulations sur la structure de la couche octaédrique sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Cependant,

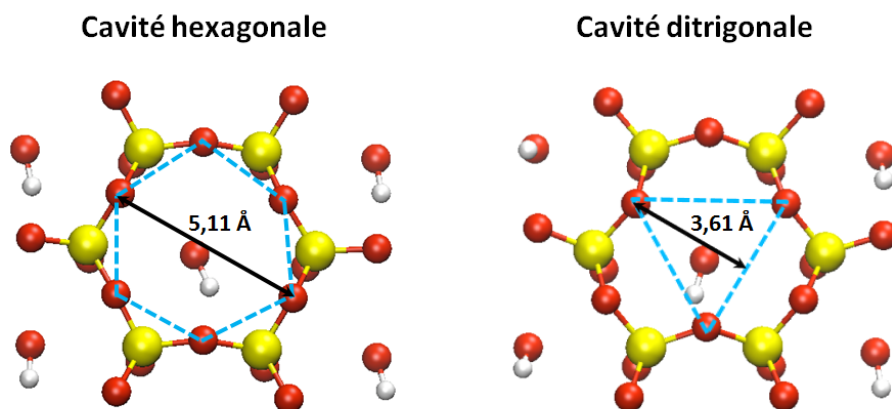


Figure 4.10 – Forme et dimension des deux sortes de cavités : hexagonale et ditrigonale. Les traits en pointillés bleu-ciel représentent le pourtour de la cavité.

la distance $d_{\text{OH-OH}}$, importante pour différencier une argile *tv*-montmorillonite d'une argile *cv*-montmorillonite, est mieux reproduite avec le champ de force PIM qu'avec le champ de force ClayFF. Intéressons-nous à présent à l'espace interfoliaire des argiles *tv*-montmorillonites et *cv*-montmorillonites sèches afin d'essayer de comprendre les différences de valeur sur la distance « h » (distance entre les plans des milieux des feuillets) entre les résultats obtenus avec ClayFF et PIM (figure du Tableau 4.7 et Tableau 4.8).

4.4.4 | Adsorption des cations à la surface du feuillet

Comme nous l'avons évoqué précédemment dans la section 4.4, la distance entre les plans des milieux des feuillets (paramètre « h ») varie selon qu'elle a été obtenue avec le champ de force PIM ou avec le champ de force ClayFF pour les petits et moyens cations (sodium, calcium et strontium). Cette différence peut être liée à la forme et à la taille des cavités ainsi qu'au rayon ionique de l'ion présent dans l'espace interfoliaire.

Les cavités de la surface du feuillet d'argile sont de forme hexagonale lorsque les simulations sont réalisées avec le champ de force ClayFF et de forme ditrigonale lorsqu'elles sont réalisées avec le champ de force PIM. Comme nous pouvons le voir sur la Figure 4.10, les cavités hexagonales sont formées par six oxygènes basaux, ce qui leur confère une taille importante avec un diamètre de $5,11 \pm 0,08$ Å. Les cavités ditrigonales, de part leur forme (trois oxygènes basaux pointant vers leur centre), possèdent une petite cavité formée par trois oxygènes basaux. Cette cavité triangulaire a une hauteur de $3,61 \pm 0,07$ Å (Figure 4.10). Or, la forme des cavités permet à l'ion présent dans l'espace interfoliaire de rentrer ou non dans la cavité.

| Systèmes | Champ de force ClayFF | Champ de force PIM |
|----------------------------|-----------------------|-----------------------|
| <i>tv</i> - et <i>cv</i> - | MSD (Å ²) | MSD (Å ²) |
| Na-montmorillonite | 0,034 | 0,053 |
| Ca-montmorillonite | 0,014 | 0,027 |
| Sr-montmorillonite | 0,012 | 0,029 |
| Cs-montmorillonite | 0,081 | 0,084 |

Tableau 4.12 – Déplacement carré moyen « Mean Square Displacement (MSD) » des différents cations pour les *tv*-montmorillonites et *cv*-montmorillonites. Ils ont tous été déterminés sur une période de 25 ps.

Les ions présents dans les montmorillonites homoioniques que nous utilisons sont : le sodium (Na^+), le calcium (Ca^{2+}), le strontium (Sr^{2+}) et le césium (Cs^+). Ils ont respectivement un rayon ionique [220] de 1,02 Å, 1,00 Å, 1,16 Å et 1,70 Å (l'anion oxygène a un rayon ionique de 1,40 Å). Les Figures 4.11 et 4.12, résultats issus des simulations, montrent à quelle hauteur le cation se positionne par rapport à la surface du feuillet dans le cas des argiles *tv*-montmorillonites et *cv*-montmorillonites sèches. La taille du cation et la dimension des cavités (Figure 4.10) jouent un rôle important sur la position du cation par rapport à la cavité. Ainsi, les cations sodiques, calciques et stronciques rentrent facilement dans les cavités hexagonales, contrairement aux cavités ditrigonales où ils se positionnent juste au dessus (Figure 4.13). Le cation césique est très volumineux, il ne peut rentrer dans aucune des cavités. Les résultats obtenus avec les deux champs de force sont similaires pour ce cation (Figure 4.11). Pour tous les systèmes, plus le cation est volumineux ($\text{Na}^+ < \text{Ca}^{2+} < \text{Sr}^{2+} < \text{Cs}^+$) plus il est loin de la surface du feuillet.

La position et la taille du cation influencent son déplacement (Tableau 4.12). Plus le cation rentre dans la cavité plus celui-ci est cantonné et moins il peut se déplacer. Ainsi, les cations sodiques, calciques et stronciques se déplacent moins dans le cas du champ de force ClayFF que dans le cas du champ de force PIM. De plus, en raison de leur taille et de leur charge, les cations calciques et stronciques se déplacent moins facilement que les cations sodiques. Les cations césiques étant positionnés bien au dessus de la surface du feuillet d'argile, ils sont plus libres de se déplacer que les autres cations. Les résultats obtenus avec les deux champs de force sont similaires pour ce cation. Le paramètre « h » est donc influencé par la forme des cavités qui facilite, dans le cas des simulations issues du champ de force ClayFF, l'entrée des cations de petite et moyenne taille dans la cavité hexagonale, permettant ainsi aux feuillets de se rapprocher les uns des autres.

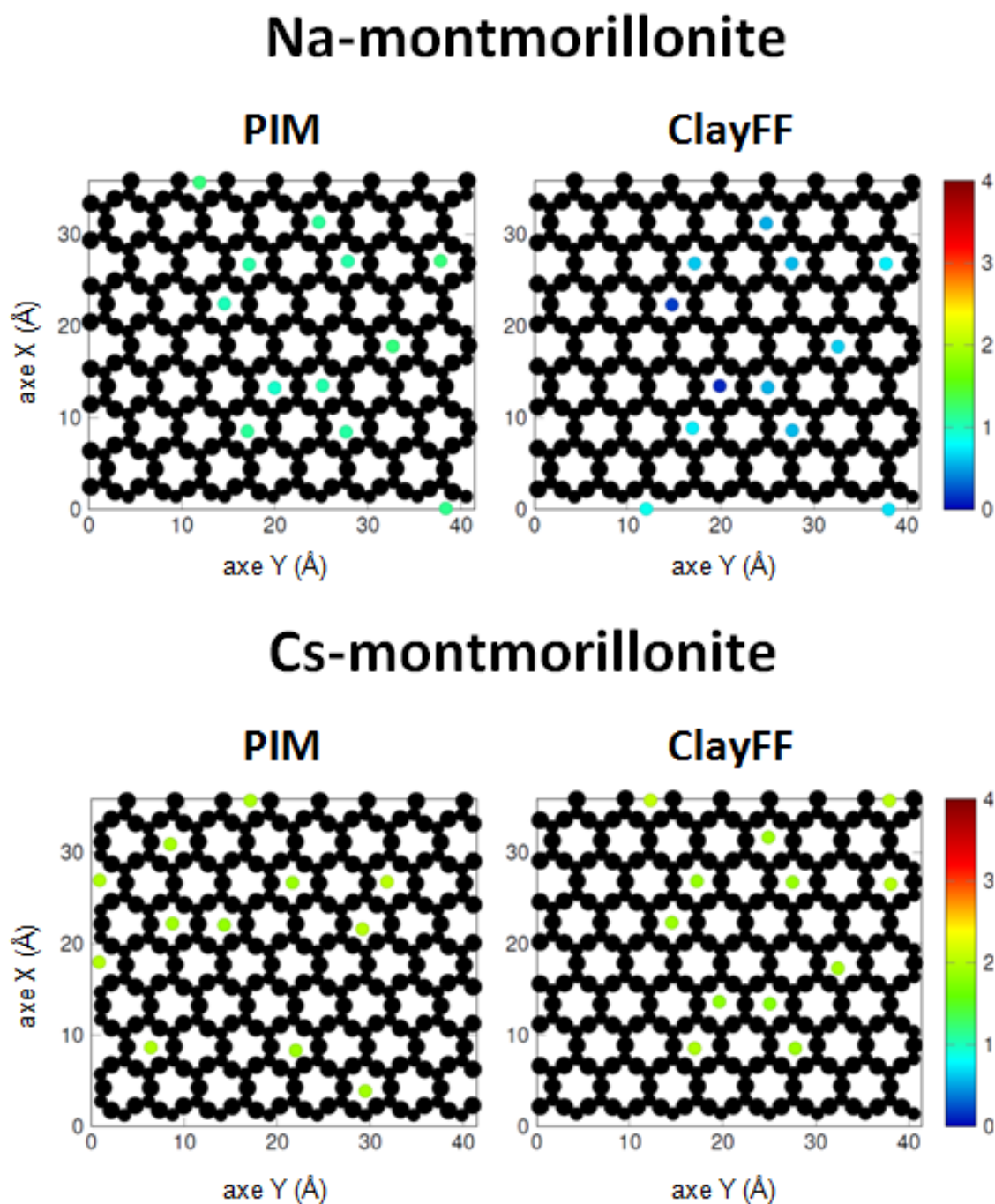


Figure 4.11 – Hauteur relative des cations monovalents par rapport à la surface du feuillet d’une argile *tv*-montmorillonites ou *cv*-montmorillonites sèche. Les points noirs et de couleurs représentent respectivement la surface du feuillet d’argile et les cations. Plus le point de couleur tend vers le bleu plus le cation est proche de la surface du feuillet. Le niveau de référence est celui du plan des oxygènes basaux.

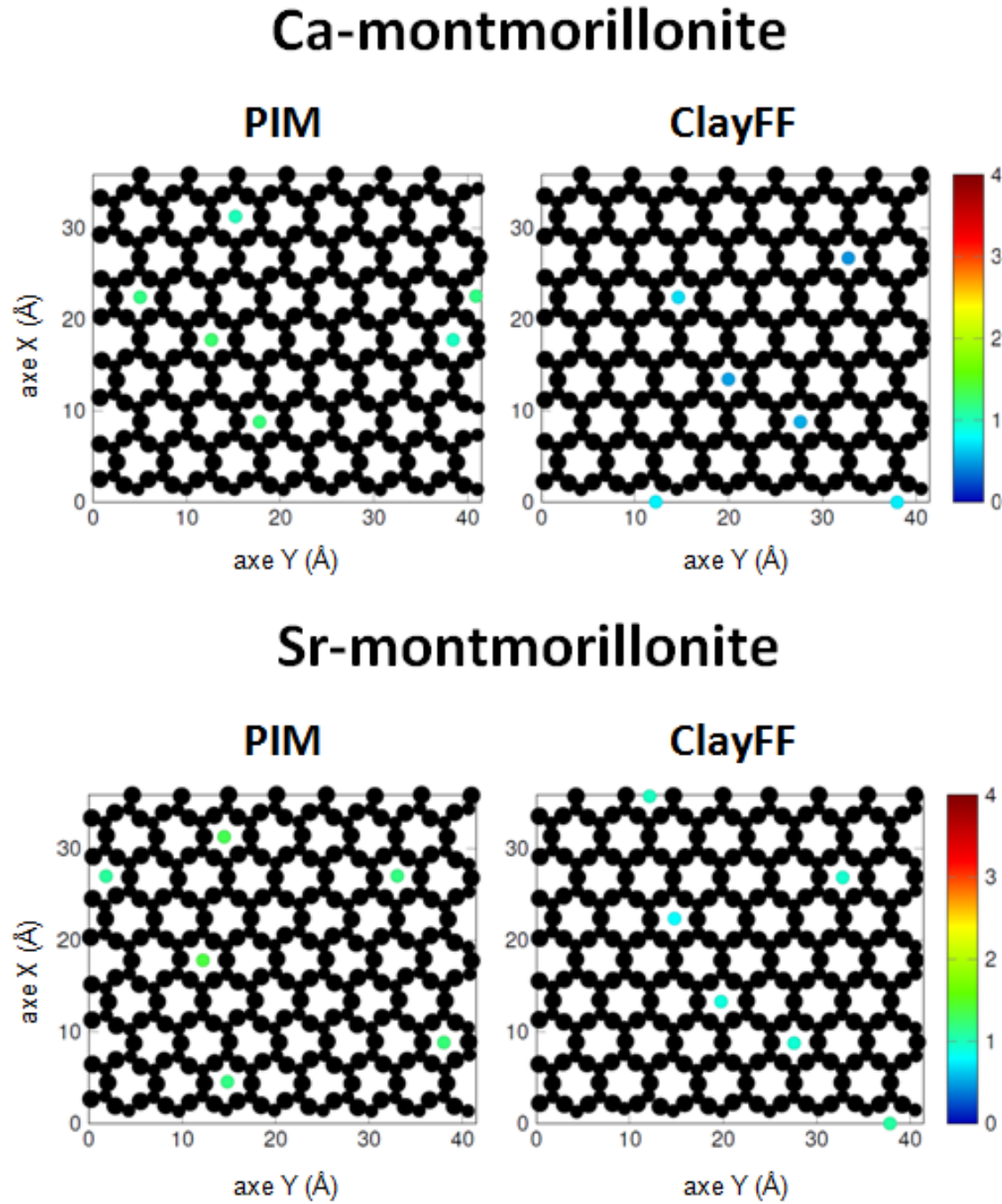


Figure 4.12 – Hauteur relative des cations bivalents par rapport à la surface du feuillet d’une argile *tv*-montmorillonites ou *cv*-montmorillonites sèche. Les points noirs et de couleurs représentent respectivement la surface du feuillet d’argile et les cations. Plus le point de couleur tend vers le bleu plus le cation est proche de la surface du feuillet. Le niveau de référence est celui du plan des oxygènes basaux.

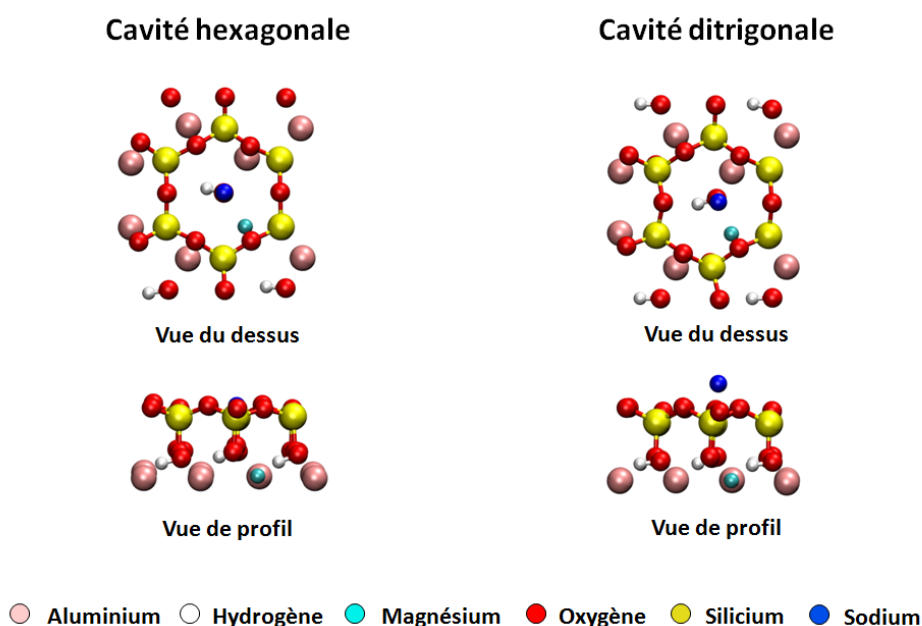


Figure 4.13 – Vue du dessus et de profil des deux sortes de cavités hexagonale et ditrigonale en présence d'un cation sodique.

Ce qu'il faut retenir

La deuxième étape de validation du champ de force PIM a consisté à étendre le champ de force PIM aux argiles chargées de type *tv*-montmorillonite et *cv*-montmorillonite en suivant le même protocole que celui utilisé pour les argiles neutres. Une fois le jeu de paramètres déterminé, nous avons généré de longues trajectoires de dynamique moléculaire classique afin de pouvoir analyser les propriétés structurales des argiles *tv*-montmorillonites et *cv*-montmorillonites, avec les contre-ions Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cs^+ . Pour valider les résultats des simulations obtenus avec le champ de force PIM, nous les avons comparés aux résultats expérimentaux accessibles et aux résultats issus de simulations réalisées avec le champ de force ClayFF.

Les analyses structurales issues des simulations avec les champs de force ClayFF et PIM montrent que les paramètres « a », « b », « α », « β » et « γ » de la maille élémentaire ainsi que les dimensions des couches tétraédrique et octaédrique sont en bon accord avec les résultats expérimentaux. Les différences majeures entre le champ de force non-polarisable et PIM se situent notamment au niveau de la structure de la surface des feuillets (forme des cavités) et de la distance $d_{\text{O}_{\text{OH}}-\text{O}_{\text{OH}}}$ de la couche octaédrique (distance caractéristique pour différencier une argile *tv*-montmorillonite d'une argile *cv*-montmorillonite). La forme de la cavité influence la position du contre-ion, en fonction de sa taille : celui-ci va plus ou moins rentrer dans la cavité, ce qui impacte fortement les paramètres « h » et « c ». Comme pour les argiles neutres, le champ de force PIM prend mieux en compte la flexibilité de la structure des argiles chargées de *tv*-montmorillonite comparées aux argiles *cv*-montmorillonite. Ces caractéristiques sont importantes parce que nous savons qu'elles ont un rôle clef dans l'interaction surface-espèces interfoliaires.

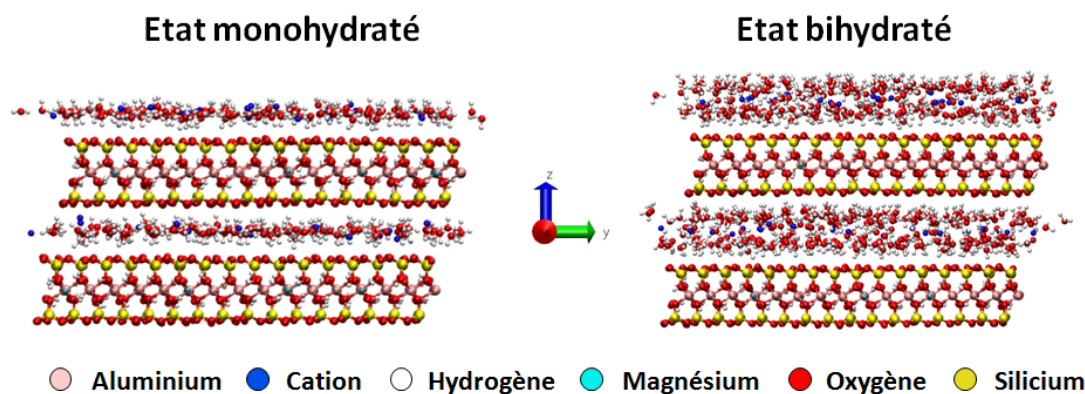
Argiles chargées et hydratées : Na-, Ca-, Sr- et Cs-montmorillonite

Sommaire

| | | |
|------------|--|------------|
| 5.1 | Introduction | 112 |
| 5.2 | Paramétrisation du champ de force PIM | 113 |
| 5.2.1 | Modèles d'eau | 113 |
| 5.2.2 | Conditions de simulations | 116 |
| 5.2.3 | Paramétrisation du champ de force PIM | 116 |
| 5.3 | Validation des paramètres du champ de force PIM | 118 |
| 5.3.1 | Calcul des propriétés | 123 |
| 5.3.2 | Bicouche d'eau dans les montmorillonites | 126 |
| 5.3.3 | Monocouche d'eau dans les montmorillonites | 143 |

5.1 | Introduction

La troisième étape du développement du champ de force polarisable consiste à étudier les argiles chargées *tv*-montmorillonite et *cv*-montmorillonite hydratées. Alors que la structure des feuillets reste identique à celle décrite dans le chapitre précédent, celle de l'espace interfoliaire évolue en fonction de l'hydratation (Figure 5.1). Les molécules d'eau sont adsorbées dans les différents pores : macropores (taille > 500 Å), mésopores (500 Å $>$ taille > 20 Å) et micropores (taille < 20 Å). Les molécules d'eau situées autour des feuillets s'infiltrent dans les espaces interfoliaires en fonction de la capacité des contre-ions à s'hydrater, provoquant ainsi le gonflement de l'argile. Comme vu dans le Chapitre 1 (section 1.1, rubrique « Comportement des smectites en



présence d'eau »), différents taux d'hydratation existent et peuvent coexister. Dans ce chapitre nous regarderons spécifiquement les états monohydraté et bihydraté des argiles *tv*-montmorillonite et *cv*-montmorillonite avec les cations Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} et Cs^+ . La procédure d'optimisation des paramètres est exactement la même que celle expliquée dans le chapitre précédent. Générer de longues trajectoires, étudier la structure et la dynamique des espaces interfoliaires constituent les tests effectués pour valider les nouveaux potentiels du champ de force polarisable. Pour s'assurer de la fiabilité des résultats obtenus, des simulations ont été réalisées en parallèle avec le champ de force ClayFF [25]. Les données simulées ont ensuite été comparées aux données expérimentales afin de valider les potentiels du champ de force PIM.

5.2 | Paramétrisation du champ de force PIM

5.2.1 | Modèles d'eau

Aujourd'hui, en dynamique moléculaire classique, il existe un grand nombre de modèles d'eau (voir http://www1.lsbu.ac.uk/water/water_models.html) afin de reproduire les propriétés physico-chimiques de l'eau dans ses différents états (solide, liquide et vapeur) et dans différents milieux (bulk ou confiné). Dans ces différents modèles, la molécule d'eau est représentée par 3 à 6 sites (Figure 5.2), sa structure peut être flexible ou rigide, et celle-ci peut être polarisable ou non-polarisable. Les « pseudo-atomes » ou « atomes virtuels », représentés en violet sur la Figure 5.2, sont des atomes portant une charge et étant dépourvus de masse.

Historiquement, le modèle d'eau utilisé avec le champ de force ClayFF est un modèle d'eau à 3 sites dont la structure est flexible. Ce modèle est un mélange entre le modèle « Simple Point Charge/Flexible » et le modèle « Simple Point Charge/Extended », respectivement appelés

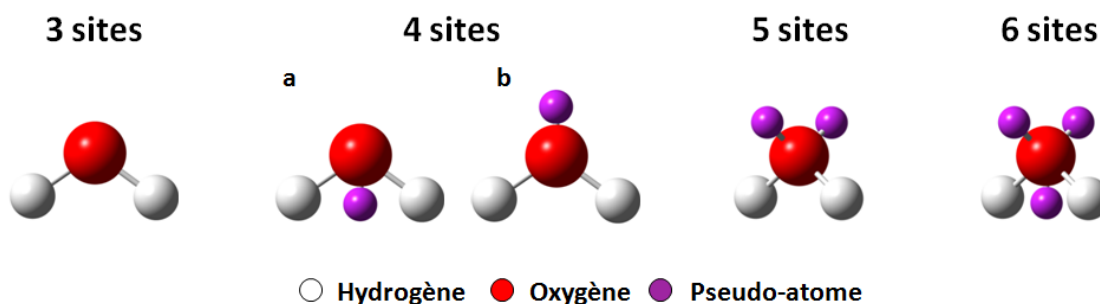


Figure 5.2 – Représentation des différentes structures possibles de modèles d'eau disponibles dans la littérature. Les boules de couleurs rouge, blanche et violette correspondent respectivement aux oxygènes, aux hydrogènes et aux sites virtuels. Ces images ont été réalisées à partir de la version 4.1.2 du logiciel GaussView [221].

SPC/F et SPC/E. Dans ce modèle, chacun des atomes porte une charge ponctuelle ($q_{OW} = -0,82e$ et $q_{HW} = +0,41e$) et la longueur de liaison d_{OW-HW} ainsi que la valeur de l'angle $\angle HWOWHW$ sont traités par un potentiel harmonique (à l'initialisation du système, d_{OW-HW} et $\angle HWOWHW$ sont respectivement fixés à 1.0 Å et 109,47°). Ce modèle n'est pas adéquat pour étudier la diffusion de l'eau. Les simulations réalisées avec ce modèle donnent des coefficients de diffusion de l'eau bulk [222–224] environ deux fois supérieurs à la valeur expérimentale ($D_{Eau\ Exp.} = 2,3 \cdot 10^{-9} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$ [225]). Ce même phénomène est aussi observé dans le cas des systèmes argile-eau [22, 162].

Dans ce travail, le modèle d'eau non-polarisable TIP4P/2005 [226] ainsi que le modèle d'eau polarisable Dang-Chang [168] ont été respectivement utilisés avec le champ de force ClayFF et le champ de force PIM. Dans ces deux modèles, les molécules d'eau sont rigides et possèdent 4 sites (Figure 5.2, 4 sites (a)). Les équations du mouvement pour ces molécules rigides sont intégrées en utilisant l'algorithme SHAKE [227]. Les interactions de van der Waals et de répulsion sont décrites par un potentiel de type Lennard-Jones, agissant uniquement sur l'atome d'oxygène. Toutes les informations structurales de ces deux modèles sont reportées dans le Tableau 5.1. Le modèle d'eau TIP4P/2005 [226] a été utilisé notamment parce qu'il reproduit très bien le diagramme de phase de l'eau bulk ainsi que le coefficient de diffusion des molécules d'eau et des ions sur une grande échelle de température [21, 106, 226, 228–230]. Le modèle d'eau Dang-Chang [168] a été utilisé parce que des études préliminaires menées au sein du laboratoire ont montré que ce modèle était capable de bien reproduire les interactions eau-ions, la diffusion de l'eau, ainsi que la forte polarisation de l'eau envers les ions multivalents [21, 29, 106–108].

| Modèle | d _{OW-HW} (Å) | d _{OW-MW} (Å) | ∠HWOWHW (°) | q _{OW} (e) | q _{HW} (e) | q _{MW} (e) | ε _{OW} (kcal.mol ⁻¹) | σ _{OW} (Å) | α (Å ³) |
|------------|---------------------------|---------------------------|----------------|------------------------|------------------------|------------------------|--|------------------------|------------------------|
| d'eau | | | | | | | | | |
| TIP4P/2005 | 0,9572 | 0,1546 | 104,52 | 0,0000 | + 0,5564 | - 1,1128 | 0,1852 | 3,1589 | – |
| Dang-Chang | 0,9572 | 0,2150 | 104,52 | 0,0000 | + 0,5190 | - 1,0380 | 0,1825 | 3,2340 | 1,44 |

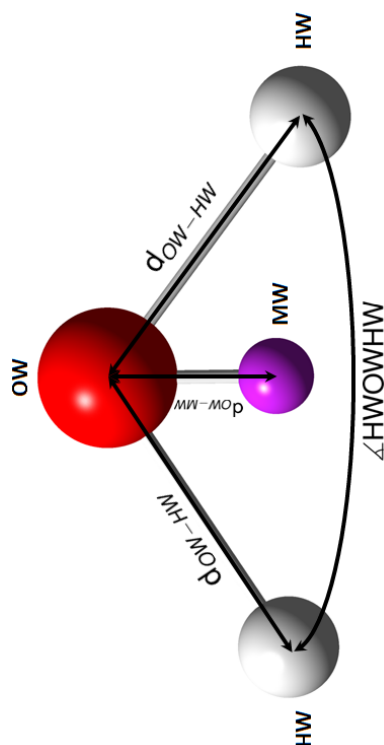


Tableau 5.1 – Structures des modèles d'eau. Les acronymes « OW », « HW » et « MW » correspondent respectivement à l'atome d'oxygène, l'atome d'hydrogène et le site virtuel.

| Systèmes | Dimensions | A (Å) | B (Å) | h (Å) |
|--------------------|--------------|-------|-------|------------------------|
| Trans- et Cis- | supercellule | | | monocouche // bicouche |
| Na-montmorillonite | 4×2×1 | 20,72 | 17,96 | 12,50 // 15,50 |
| Ca-montmorillonite | 4×2×1 | 20,72 | 17,96 | 12,50 // 15,50 |
| Sr-montmorillonite | 4×2×1 | 20,72 | 17,96 | 12,50 // 15,50 |
| Cs-montmorillonite | 4×2×1 | 20,72 | 17,96 | 12,50 // 15,50 |

Tableau 5.2 – Caractéristiques des boîtes de simulation des systèmes de Montmorillonite utilisées pour paramétrer les potentiels du champ de force polarisable. Les boîtes ont été réalisées pour les deux types de montmorillonites : *tv*- et *cv*-montmorillonite.

5.2.2 | Conditions de simulations

Comme dans le cas des argiles chargées du chapitre précédent, des boîtes de simulation de *tv*-montmorillonite et de *cv*-montmorillonite ont été utilisées avec chacun des cations étudiés (sodium, calcium, strontium et césium). Les boîtes de simulation sont composées d'un feuillet, d'ions et de molécules d'eau. Les dimensions latérales du feuillet sont égales à $20,72 \times 17,96 \text{ Å}^2$, ce qui correspond à 8 mailles élémentaires. La dimension « h » a été fixée respectivement à une valeur moyenne de 12,50 Å et 15,50 Å pour les systèmes monohydratés et bihydratés. Toutes les données concernant les boîtes de simulations sont reportées dans le Tableau 5.2. Les conditions de simulation de dynamique moléculaire ainsi que celles des calculs DFT sont identiques aux conditions de simulation explicitées dans le Chapitre 4, section 4.3, rubrique « Conditions de simulations ».

5.2.3 | Paramétrisation du champ de force PIM

Comme pour les argiles sèches neutres et chargées, l'objectif est de déterminer les paramètres « A_{ij} » et « B_{ij} » du potentiel de répulsion (Eq. 2.27) et les paramètres « c_{ij} » et « b_D^{ij} » de la fonction de Tang-Toennis (Eq. 2.30) du potentiel de polarisation (Eq. 2.29). Le même processus que celui décrit dans le Chapitre 3, section 3.3, rubrique « Paramétrisation du champ de force PIM » a été appliqué. Dans le cas des argiles hydratées, en raison de la présence des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire, le nombre d'atomes dans le système augmente fortement. Pour les calculs DFT, les systèmes sont composés d'un feuillet et des espèces interfoliaires (comme nous venons de le voir ci-dessus). Les trois positions limites n'ont donc pas été utilisées. Les paramètres ajustés sont ceux des interactions entre les molécules d'eau et le feuillet d'argile. En effet, les

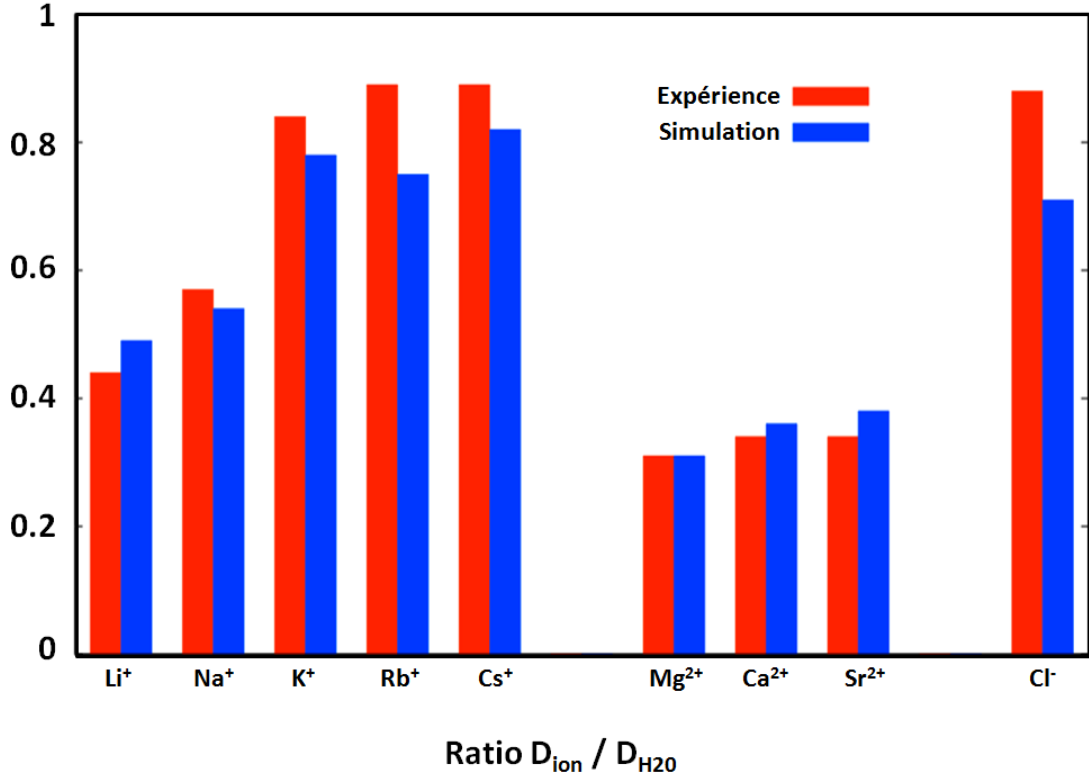


Figure 5.3 – Rapport du coefficient de diffusion des ions sur celui des molécules d’eau [108].

paramètres des interactions « Argile-Argile » et « Argile-Cation » sont tirés des ajustements des Chapitre 3 et 4, et les interactions « Eau-Eau », « Cation-Eau » et « Cation-Cation » proviennent de l’étude préliminaire menée lors de la thèse de M. Sami Tazi au laboratoire [108]. En effet, nous avons décidé d’utiliser ces paramètres parce qu’ils permettent de bien reproduire la dynamique des ions dans l’eau et la dynamique des molécules d’eau, comme nous pouvons l’observer sur la Figure 5.3 où le ratio du coefficient de diffusion de l’ion sur celui de l’eau est représenté pour différents ions. Une bonne corrélation est obtenue entre les résultats issus des simulations et ceux expérimentaux.

Comme attendu pour des calculs DFT, les centres de Wannier sont localisés autour des atomes polarisables (oxygènes et cations). La Figure 5.4 illustre la localisation des centres de Wannier sur une des configurations de *tv*-Na-Montmorillonite utilisée. Le jeu de paramètres issu de la procédure d’ajustement minimisant le plus possible les fonctions d’erreurs (Eq. 2.45 et Eq. 2.46) est reporté dans les Tableaux 5.3, 5.4 et 5.5 ainsi que sur les Figures 5.5 et 5.6.

Les Figures 5.5 et 5.6 illustrent, pour une configuration de montmorillonite bihydratée, la différence entre les forces et les dipôles obtenus avec le champ de force polarisable classique PIM et la méthode DFT. Nous observons que les erreurs relatives, reportées dans le Tableau 5.3, sont

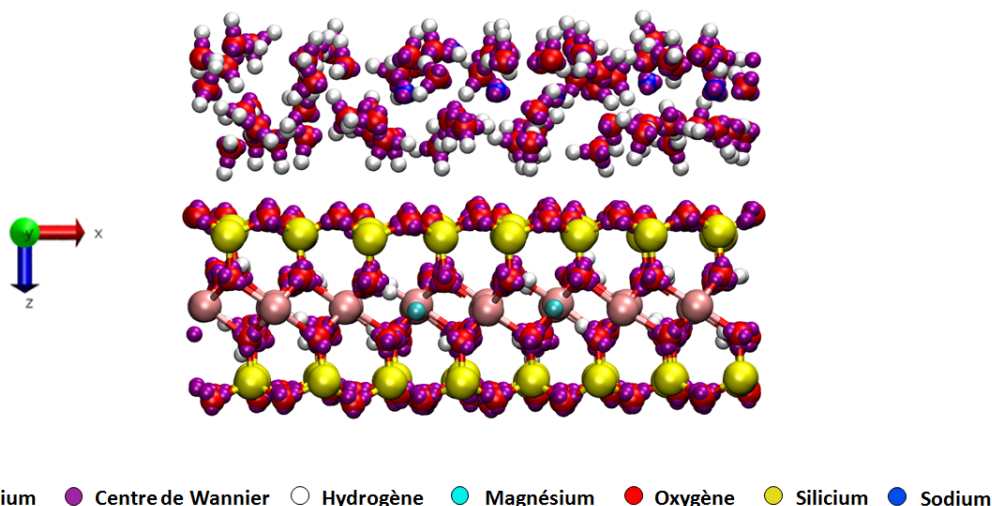


Figure 5.4 – Localisation des centres de Wannier pour une configuration de *tv*-Na-Montmorillonite.

| Systèmes | $\chi^2_{\text{Dipôles}}$ | $\delta_{\chi^2_{\text{Dipôles}}} (\%)$ | χ^2_{Forces} | $\delta_{\chi^2_{\text{Forces}}} (\%)$ |
|-----------------|---------------------------|---|--------------------------|--|
| Montmorillonite | 0,073 | 27 | 1,253 | 112 |

Tableau 5.3 – χ^2 et erreurs relatives des dipôles et des forces pour les montmorillonites hydratées.

aux alentours des 112 % sur les forces et 27 % sur les dipôles pour les diverses montmorillonites mono- et bihydratées. L'explication donnée dans le chapitre précédent est toujours valable dans le cas des argiles hydratées, c'est-à-dire que pour diminuer l'écart entre les valeurs obtenues avec le champ de force PIM et la méthode DFT il faudrait ajuster les anciens paramètres pour ces systèmes. Ces erreurs sont dominées par de très petites valeurs de forces et de dipôles, une petite variation engendre une dérive importante de la fonction d'erreur respectivement sur les forces (Eq. 2.46) et sur les dipôles (Eq. 2.45). Les résultats sur les forces et les dipôles peuvent être considérés comme concluants car les forces et les dipôles obtenus en DFT ne sont pas trop mal reproduits.

5.3 | Validation des paramètres du champ de force PIM

Nous venons d'étendre le champ de force classique PIM aux argiles *cv*- et *tv*-montmorillonites hydratées homoioniques : sodique, calcique, stroncique et césique. A présent, l'objectif de notre étude est de valider les nouveaux paramètres via différentes analyses structurales et dynamiques. Toutefois, une difficulté a eu lieu lorsque nous avons voulu réaliser des simulations dans l'ensemble $\text{NTP}_{\text{anisotrope}}$ avec nos systèmes hydratés. En raison du site virtuel présent sur les molécules d'eau

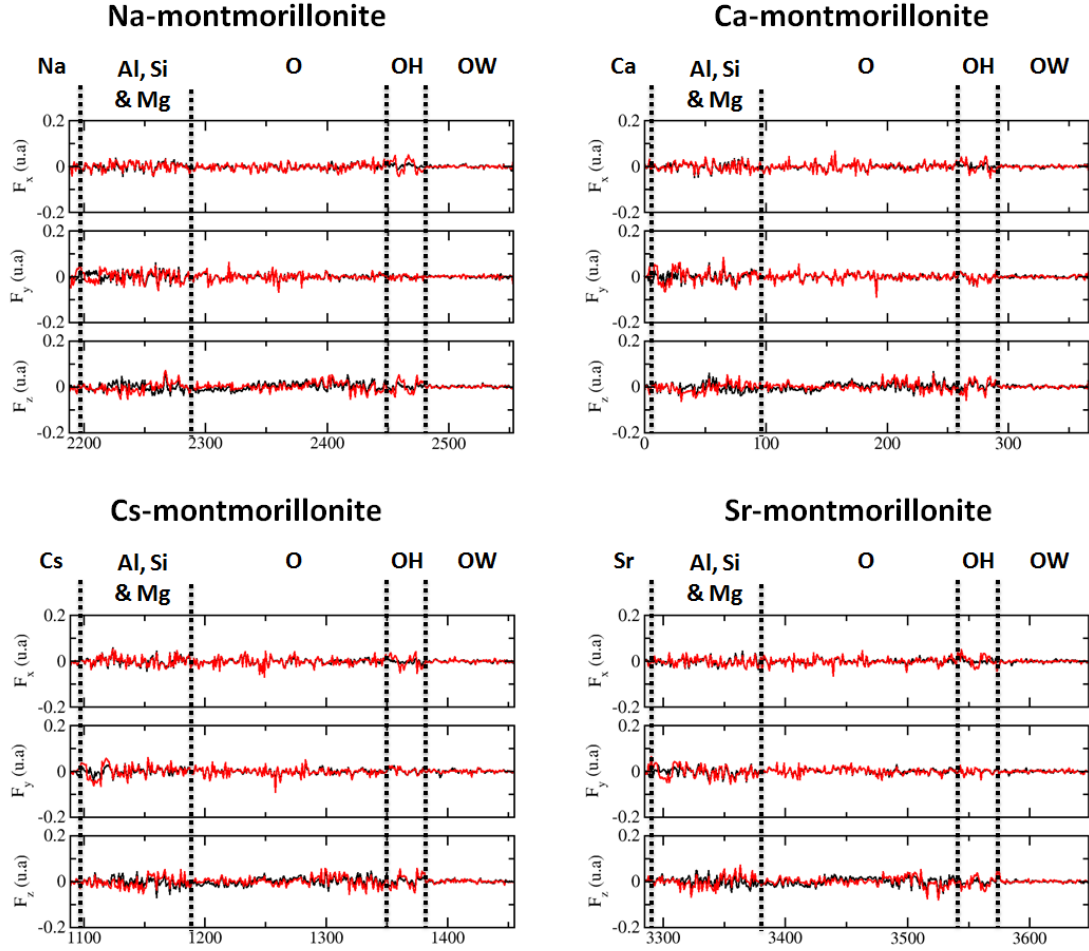


Figure 5.5 – Représentation des trois composantes des forces (F_x , F_y and F_z) pour chacun des atomes d'une configuration de montmorillonite bihydratée. Les résultats présentés sur cette figure ont été obtenus avec la fonctionnelle PBE [177] et la base DZVP. Les traits noir et rouge correspondent respectivement aux résultats obtenus avec le champ de force classique PIM et avec les calculs DFT.

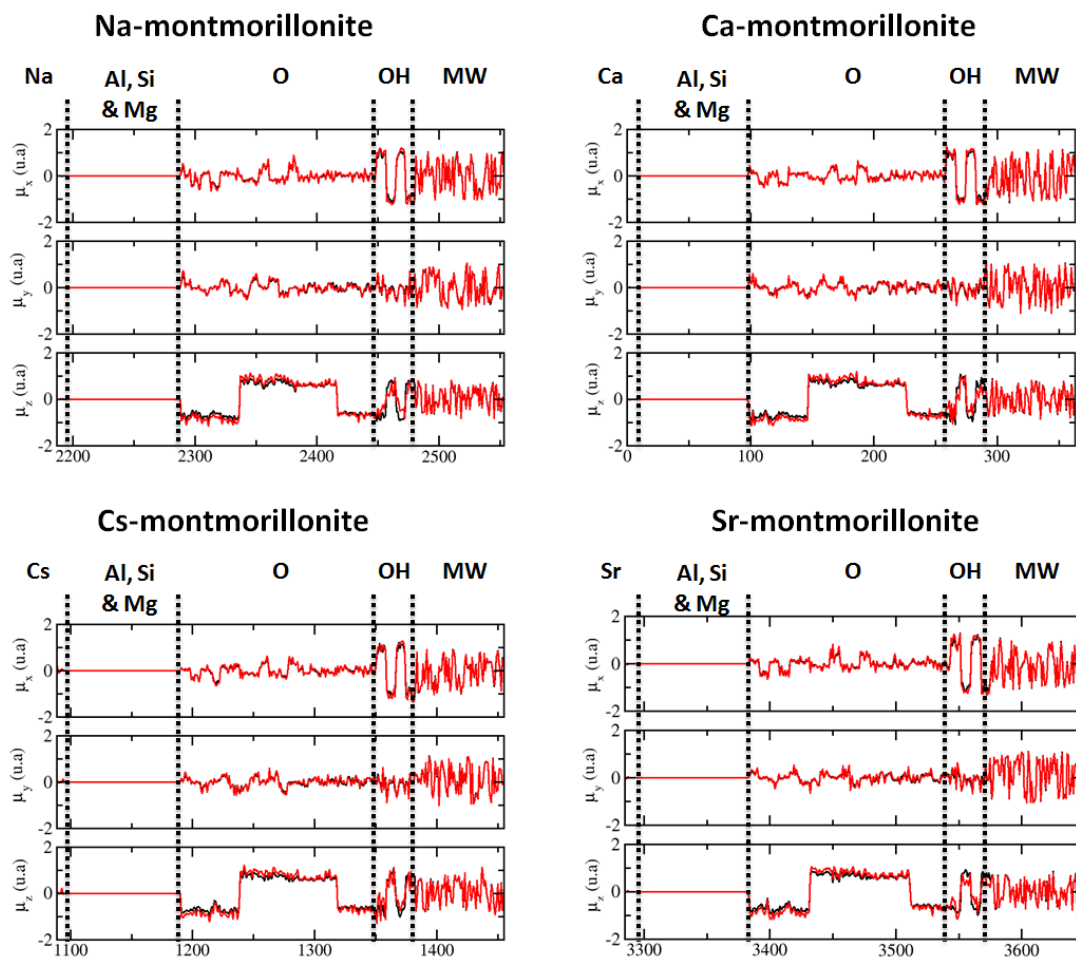


Figure 5.6 – Représentation des trois composantes des dipôles (μ_x , μ_y and μ_z) pour chacun des atomes d’une configuration de montmorillonite bihydratée. Les résultats présentés sur cette figure ont été obtenus avec la fonctionnelle PBE [177] et la base DZVP. Les traits noir et rouge correspondent respectivement aux résultats obtenus avec le champ de force classique PIM et avec les calculs DFT.

| Paire d'ions (ij) | A_{ij} (Ha) | B_{ij} (\AA^{-1}) | C_6^{ij} (Ha. \AA^6) | C_8^{ij} (Ha. \AA^8) | b_n^{ij} (\AA^{-1}) |
|--------------------|---------------|--------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|----------------------------------|
| OW-Al | 111,561 | 4,232 | 0,048 | 0,156 | 4,168 |
| OW-Mg | 150,190 | 3,170 | 0,048 | 0,156 | 4,168 |
| OW-Si | 72,061 | 5,620 | 0,048 | 0,156 | 4,168 |
| OW-O | 360,010 | 3,762 | 0,974 | 5,247 | 2,718 |
| OW-O _{OH} | 101,020 | 4,340 | 0,974 | 5,247 | 2,718 |
| OW-Na | 711,080 | 5,061 | 0,134 | 0,157 | – |
| OW-Ca | 57,943 | 3,327 | 0,506 | 0,751 | – |
| OW-Sr | 41,554 | 2,991 | 0,916 | 1,576 | – |
| OW-Cs | 269,410 | 3,635 | 2,040 | 4,645 | – |

Tableau 5.4 – Paramètres des potentiels de répulsion du champ de force PIM pour les argiles chargées et hydratées homoioniques *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites. Les paramètres C_6^{ij} , C_8^{ij} and b_n^{ij} des interactions « Eau-Argile » ont été pris égaux à ceux des interactions O_{OH}-X (avec X = Al, Mg, Si, O ou O_{OH}). Les paramètres des interactions « Eau-Cation » sont tirés d'une étude antérieure [108].

| Ion (i) | Ion (j) | b_D^{ij} (\AA^{-1}) | c_{ij} (-) |
|-----------------|-----------------|----------------------------------|--------------|
| MW | Na | 1,562 | 0,684 |
| | Ca | 3,327 | 2,999 |
| | Sr | 2,991 | 2,041 |
| | Cs | 2,524 | 2,948 |
| MW | Al | 3,336 | 1,499 |
| | Si | 5,001 | 4,996 |
| | Mg | 3,996 | 2,879 |
| | O | 5,019 | 4,999 |
| | O _{OH} | 5,040 | 2,858 |
| | H _{OH} | 1,599 | 0,738 |
| Na | HW | 1,599 | 0,060 |
| | MW | 5,010 | 4,999 |
| Ca | HW | 1,599 | 0,069 |
| | MW | 5,039 | 0,0003 |
| Sr | HW | 1,527 | 0,069 |
| | MW | 5,027 | 1,475 |
| Cs | HW | 1,509 | 0,069 |
| | MW | 5,030 | 0,0003 |
| O | HW | 1,501 | 0,070 |
| | MW | 5,156 | 1,843 |
| O _{OH} | HW | 1,599 | 0,736 |
| | MW | 5,006 | 0,486 |

Tableau 5.5 – Paramètres des potentiels de polarisation du champ de force PIM pour les argiles chargées et hydratées homoioniques *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites. Les paramètres des interactions « Eau-Cation » sont tirés d’une étude antérieure [108].

(Tableau 5.1) il a tout d’abord été impossible de réaliser des simulations dans cet ensemble, le site virtuel des molécules d’eau n’étant pas implémenté dans l’algorithme de l’ensemble $NTP_{\text{anisotrope}}$ du logiciel cp2k [195]. Nous avons donc essayé de modifier le code source du logiciel pour implémenter la prise en compte des sites virtuels dans l’algorithme de l’ensemble $NTP_{\text{anisotrope}}$ afin de pouvoir réaliser des simulations dans cet ensemble. Malheureusement, nous nous sommes heurtés à de nombreux problèmes d’instabilités des systèmes (i.e. divergences des énergies, de la pression, système déformé, etc.). Avec l’aide de M. Rodolphe Vuilleumier, nous essayons actuellement de comprendre à travers différents tests d’où proviennent ces problèmes. En attendant, afin de pouvoir faire des simulations dans l’ensemble NVT, nous avons choisi de fixer toutes les dimensions de nos boîtes de simulation ainsi que le degré d’hydratation aux données expérimentales dont nous disposons. Les simulations réalisées avec le champ de force polarisable sont aussi réalisées avec le champ de force non-polarisable ClayFF afin d’observer si le nouveau champ de force PIM améliore la compréhension des résultats expérimentaux.

5.3.1 | Calcul des propriétés

5.3.1.1 | Profils de densités atomique et électronique

Les profils de densité permettent de quantifier la répartition des particules dans le système en fonction d’une des directions de l’espace (x, y ou z). Pour réaliser un profil de densité atomique, une trajectoire suffisamment longue est réalisée. La boîte de simulation est découpée en tranches d’une épaisseur « dr ». Dans chacune des tranches un dénombrement des atomes identiques est réalisé à chaque pas de temps. Le nombre de particules identiques dans chacune des tranches est alors moyenné sur les configurations traitées. Une répartition statistique des atomes du système peut alors être représentée graphiquement. La réalisation d’un profil de densité électronique s’effectue exactement de la même façon que celui d’un profil de densité atomique à ceci près que chaque atome est pondéré par son numéro atomique « Z » et que les profils de chacune des espèces sont additionnés. La Figure 5.7 illustre un profil de densité atomique et électronique.

5.3.1.2 | Fonction de distribution de paires

La fonction de distribution de paires permet de quantifier l’ordre local d’un système. Elle se note « $g(\mathbf{r})$ ». La fonction de distribution de paires représente la probabilité de trouver un nombre de particules « j » à la distance « r » d’une particule centrale « i », à un « dz » près correspondant à l’épaisseur d’une couronne. L’espace autour de la particule « i » est divisé en

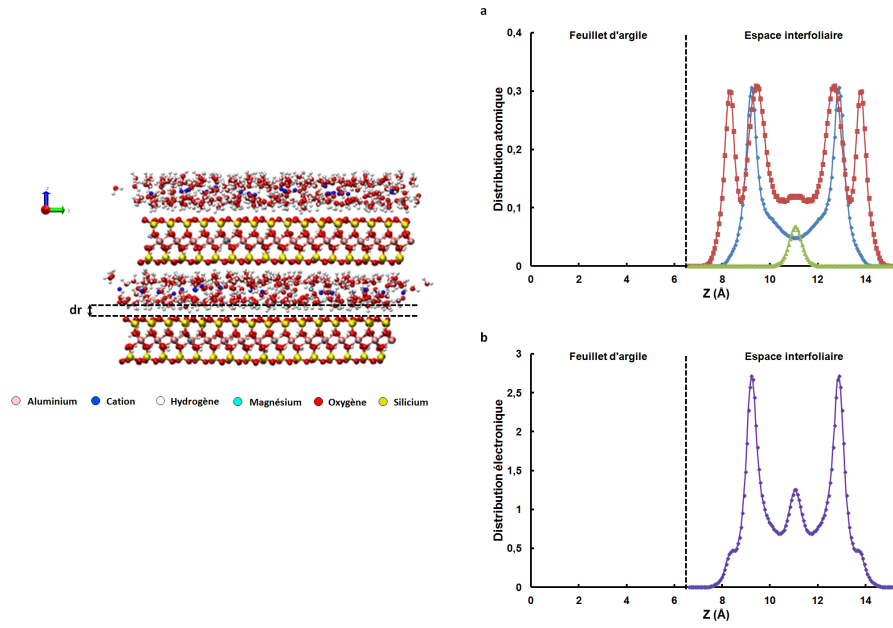


Figure 5.7 — Représentation des profils de densités atomique et électronique d'une montmorillonite sodique bihydratée. Le graphique « a » en haut à droite illustre le profil de densité atomique de l'espace interfoliaire. Les oxygènes des molécules d'eau, les hydrogènes des molécules d'eau et les cations sodiques sont respectivement représentés par le trait bleu, rouge et vert. Le graphique « b » en bas à droite illustre le profil de densité électronique de l'espace interfoliaire du même système.

sphère de rayon « $r + dz$ ». Le nombre de particules « $dN_j(\mathbf{r})$ » à une distance comprise entre « r » et « $r + dz$ » de la particule « i » est alors donné par :

$$dN_j(\mathbf{r}) = \rho 4\pi r^2 d(\mathbf{r}) g(\mathbf{r}) . \quad (5.1)$$

Lorsque « $g(\mathbf{r})$ » vaut 1, le nombre de particules distantes de « r » correspond à la densité moyenne du système. Lorsque « $g(\mathbf{r})$ » > 1 ou < 1, le nombre de particules distantes de « r » est respectivement supérieur ou inférieur à la densité moyenne du système. La Figure 5.8 illustre une fonction de distribution de paires.

5.3.1.3 | Coefficient d'autodiffusion

Le coefficient de diffusion permet de quantifier la dynamique de chacune des espèces au sein du système. Il existe deux méthodes pour calculer le coefficient de diffusion d'une espèce : celle d'Einstein, qui utilise le déplacement carré moyen (Mean Square Displacement « MSD »), et celle de Green-Kubo, qui utilise l'autocorrélation des vitesses. Au cours de cette étude nous avons utilisé l'approche d'Einstein. Le déplacement carré moyen est défini comme :

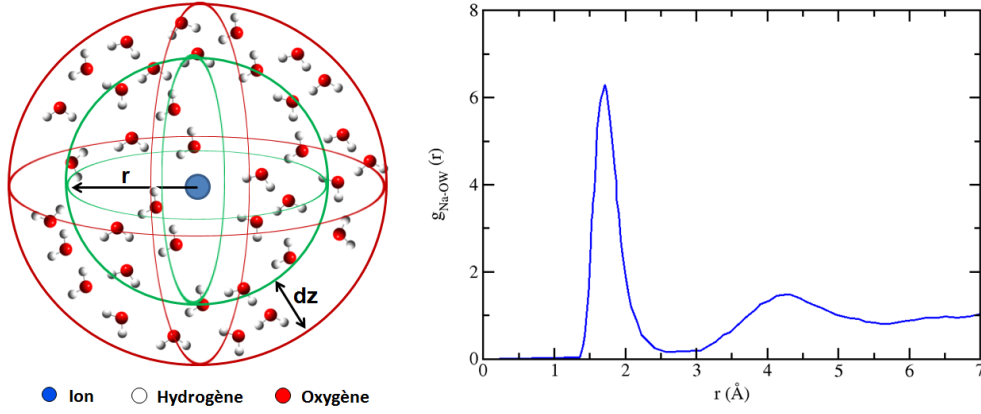


Figure 5.8 – Représentation de l’allure de la fonction « $g(\mathbf{r})$ » entre un ion sodium et les atomes d’oxygène des molécules d’eau. La fonction « $g(\mathbf{r})$ » provient du manuscrit de thèse de M. Sami Tazi [108].

$$\Delta \mathbf{r}^2(t) = \langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle, \quad (5.2)$$

avec « $\mathbf{r}(t)$ » la position de l’espèce à l’instant « t » et $\langle |\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)|^2 \rangle$ le déplacement quadratique moyen de la particule. A partir de la relation d’Einstein, le coefficient de diffusion est déterminé tel que :

$$D = \frac{\Delta \mathbf{r}^2(t)}{t2d}, \quad (5.3)$$

avec « D » le coefficient de diffusion, « d » la dimensionnalité du coefficient de diffusion ($d = 1, 2$ ou 3) et « t » le temps de simulation. Graphiquement, le coefficient de diffusion est obtenu en prenant la pente de la courbe du déplacement du carré moyen en fonction du temps. La Figure 5.9 illustre la détermination d’un coefficient de diffusion d’une espèce au sein de l’espace interfoliaire. Nous nous intéressons à la diffusion des espèces présentes dans les espaces interfoliaires. Cependant, les systèmes d’argiles étudiés sont des systèmes anisotropes (i.e. la diffusion n’est pas la même dans les trois directions de l’espace) en raison du confinement des espèces interfoliaires entre les feuillets. Dans ce cas deux composantes peuvent être distinguées : la diffusion parallèle au feuillet noté « D_{\parallel} » et la diffusion perpendiculaire au feuillet noté « D_{\perp} ». Les mouvements des particules étant très vite bornés dans la direction perpendiculaire aux feuillets, il a été montré que $D_{\perp} = 0$ en raison du confinement contrairement à la diffusion parallèle au feuillet [93, 94, 105, 231].

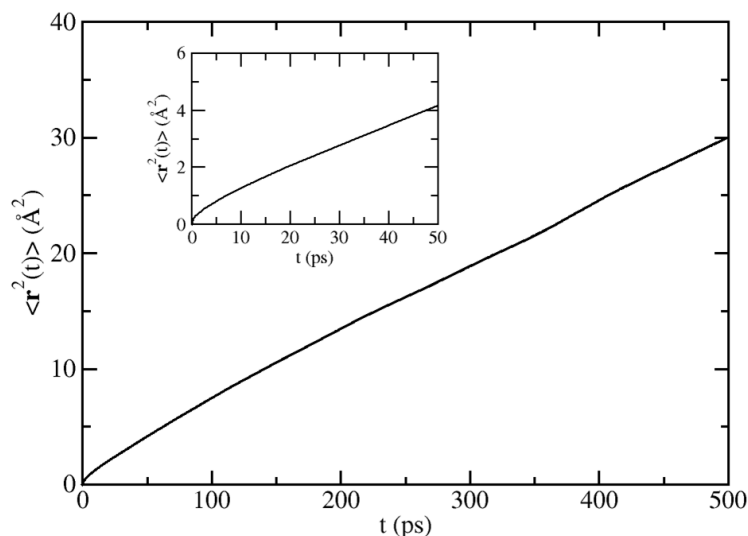


Figure 5.9 – Représentation du MSD en fonction du temps. Le coefficient de diffusion est déterminé en calculant la pente sur la partie linéaire de la courbe. La ligne noire correspond au MSD des molécules d’eau dans le cas d’une Na-Montmorillonite monohydratée.

5.3.2 | Bicouche d’eau dans les montmorillonites

Dans cette partie, les propriétés structurales et dynamiques d’une bicouche d’eau dans les espaces interfoliaires des différentes montmorillonites sont analysées. Les propriétés structurales sont étudiées via les profils de densité atomique, les profils de densité électronique, les diffractogrammes issus de la Diffraction des Rayons-X (DRX), ainsi que les fonctions de corrélation de paires. Les propriétés dynamiques des molécules d’eau et des ions sont analysées via les coefficients d’autodiffusion. Tous les résultats issus des simulations sont comparés aux résultats expérimentaux accessibles.

5.3.2.1 | Conditions de simulations

L’étude des propriétés structurales des espaces interfoliaires ainsi que l’étude des propriétés dynamiques des molécules d’eau et des ions, pour les systèmes bihydratés, n’ont pas été réalisées sur les mêmes systèmes. Cette différence est due au fait que nous nous sommes concentrés, dans un premier temps, sur les propriétés dynamiques des molécules d’eau et des ions puis, quelques temps après, nous avons décidé de compléter notre étude en analysant les propriétés structurales des espaces interfoliaires. Les systèmes pour étudier les propriétés structurales doivent être semblables à ceux expérimentaux afin de pouvoir comparer les résultats issus des simulations et ceux issus des données expérimentales. Ainsi, nous avons dû faire de nouveaux systèmes

et de nouvelles conditions de simulations pour analyser les propriétés structurales des espaces interfoliaires.

Conditions de simulations : propriétés structurales des espaces interfoliaires

Afin que nos systèmes soient le plus semblable possible à ceux expérimentaux, les systèmes simulés sont des *cv*-montmorillonites bihydratées dont les dimensions sont ajustées aux données expérimentales. Les boîtes sont composées de deux feuillets dont les dimensions latérales sont égales à $41,44 \times 35,88 \text{ \AA}^2$ pour les argiles sodique et stronçique, ce qui correspond à 32 mailles élémentaires. Pour l'argile calcique, elles sont égales à $41,44 \times 44,85 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond à 40 mailles élémentaires. La différence de dimension des systèmes est due au nombre de molécules d'eau par maille élémentaire estimé expérimentalement. La dimension « h » a été fixée à 15,52 Å pour l'argile sodique, 15,18 Å pour l'argile calcique et 15,73 Å pour l'argile stronçique [56]. Toutes les données concernant les boîtes de simulations sont reportées dans le Tableau 5.6.

| Systèmes | Dimensions | A | B | h | Nombre | Nombre de |
|--------------------|-----------------------|-------|-------|-------|----------|-----------------|
| Cis- | supercellule | (Å) | (Å) | (Å) | d'atomes | molécules d'eau |
| Na-montmorillonite | $8 \times 4 \times 2$ | 41,44 | 35,88 | 15,52 | 5040 | 608 |
| Ca-montmorillonite | $8 \times 5 \times 2$ | 41,44 | 44,85 | 15,18 | 6102 | 718 |
| Sr-montmorillonite | $8 \times 4 \times 2$ | 41,44 | 35,88 | 15,73 | 5016 | 608 |

Tableau 5.6 – Boîtes de simulation des systèmes de *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites contenant une bicouche d'eau dans les espaces interfoliaires. Les paramètres A et B sont les dimensions latérales des feuillets et h est la distance entre les plans des milieux des feuillets.

Les simulations ont été effectuées sur le supercalculateur « Occigen » du CINES avec la version 2.5.1 du code de simulation Cp2k [195] parallélisé. Elles ont été réalisées dans l'ensemble thermodynamique NVT pendant 100 ps comprenant une phase d'équilibration de 50 ps suivie d'une phase de production de 50 ps, avec un pas de temps de 1 fs. Les conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les trois directions de l'espace. Une température de 300 K contrôlée par le thermostat de Martyna *et al* [117] avec une constante de rappel de 1 ps a été utilisée. Les interactions électrostatiques ont été prises en compte via la sommation d'Ewald [125–127] avec une tolérance de 1.10^{-7} . Le rayon de coupure utilisé a été de 8 Å.

Le nombre de molécules d'eau pour le système *cv*-montmorillonite calcique bihydratée diffère de celui indiqué dans les travaux expérimentaux de Ferrage *et al.* [56]. En effet, les résultats des

simulations, avec les deux champs de force, étaient en désaccord avec les résultats expérimentaux. Après plusieurs échanges avec Eric Ferrage, nous avons constaté que le problème pourrait venir de la quantité d'eau estimée expérimentalement dans l'espace interfoliaire. Des tests ont donc été réalisés en faisant varier de $\pm 5\%$, $\pm 10\%$, $\pm 15\%$ et $\pm 20\%$ la quantité de molécules d'eau dans les systèmes. Les résultats présentés ci-dessous sont ceux obtenus avec une augmentation de la quantité d'eau de 15% par rapport à la donnée expérimentale.

Conditions de simulations : propriétés dynamiques

Les boîtes de simulation sont composées de deux feuillets dont les dimensions latérales sont égales à $41,44 \times 35,88 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond à 32 mailles élémentaires. La dimension « h » et le nombre de molécules d'eau ont été respectivement fixés à une dimension moyenne de 15,50 Å et une valeur moyenne de 9 molécules d'eau par $\text{O}_{20}(\text{OH})_4$. Toutes les données concernant les boîtes de simulations sont reportées dans le Tableau 5.7. Les simulations ont été effectuées sur le supercalculateur « Occigen » du CINES avec la version 2.5.1 du code de simulation Cp2k [195] parallélisé. Elles ont été réalisées dans l'ensemble thermodynamique NVT pendant 1 nanoseconde (ns) comprenant une phase d'équilibration de 500 ps suivie d'une phase de production de 500 ps, avec un pas de temps de 1 fs. Les conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les trois directions de l'espace. La température vaut 300 K. Elle est contrôlée par le thermostat de Martyna *et al* [117] avec une constante de rappel de 1 ps. Les interactions électrostatiques ont été prises en compte via la sommation d'Ewald [125–127] avec une tolérance de 1.10^{-7} . Le rayon de coupure utilisé a été de 8 Å.

| Systèmes | Dimensions | A | B | h | Nombre | Nombre de |
|--------------------|--------------|-------|-------|-------|----------|-----------------|
| Trans- et Cis- | supercellule | (Å) | (Å) | (Å) | d'atomes | molécules d'eau |
| Na-montmorillonite | | | | | 4912 | |
| Ca-montmorillonite | 8×4×2 | 41,44 | 35,88 | 15,50 | 4888 | 576 |
| Sr-montmorillonite | | | | | 4888 | |

Tableau 5.7 – Boîtes de simulation des systèmes de *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites contenant une monocouche d'eau dans les espaces interfoliaires. Les paramètres A et B sont les dimensions latérales des feuillets et h est la distance entre les plans des milieux des feuillets.

5.3.2.2 | Structure de l'espace interfoliaire

Les diffractogrammes expérimentaux et ceux issus des résultats de nos simulations, présentés ci-après, ont été mesurés et calculés par M. Eric Ferrage (Hydrasa, Poitiers). Les diffractogrammes expérimentaux utilisés sont issus des systèmes sodique (80%RH), calcique (40%RH) et stroncique (80%RH) de montmorillonite de type Wyoming issus des travaux de Ferrage *et al.* [56]. Les diffractogrammes issus des résultats des simulations avec le champ de force PIM ont été optimisés afin d'ajuster la qualité des raies. Les mêmes ajustements ont ensuite été appliqués aux diffractogrammes issus des simulations avec le champ de force ClayFF.

Dans ce qui suit, les distributions atomiques et électroniques des ions et des molécules d'eau ont été calculées séparément pour les deux espaces interfoliaires et ensuite moyennées. C'est pourquoi, un seul des feuillets et un seul espace interfoliaire sont représentés sur les graphiques des Figures 5.10, 5.11, 5.13, 5.14, 5.16 et 5.17.

cv-Na-montmorillonite bihydratée

Les profils de densité atomique de la Figure 5.10 montrent que les cations sodiques s'hydratent complètement. Le pic du sodium est donc positionné au centre de l'espace interfoliaire. La distribution des oxygènes des molécules d'eau est divisée en deux larges pics bien définis de part et d'autre du pic du cation. Au centre de l'espace interfoliaire, la distribution des oxygènes des molécules d'eau est faible confirmant ainsi la présence d'une double couche d'eau dans l'espace interfoliaire. Le sodium forme donc des complexes de sphères externes avec les molécules d'eau, c'est-à-dire que des molécules d'eau séparent la surface du feuillet du cation. Il est donc parfaitement hydraté. Les positions des pics des molécules d'eau issues du champ de force PIM sont décalées de $\pm 0,5 \text{ \AA}$ vers le centre de l'espace interfoliaire par rapport à ceux issus du champ de force ClayFF. Les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont donc plus localisés vers le centre de l'espace interfoliaire avec le champ de force PIM qu'avec le champ de force ClayFF. La distribution des atomes d'hydrogène est directement corrélée à celle des atomes d'oxygène. Nous observons sur les trajectoires que les molécules d'eau peuvent être orientées de différentes façons : (i) les deux hydrogènes sont orientés vers la surface, (ii) un des hydrogènes est orienté vers la surface tandis que l'autre y est parallèle, (iii) les deux hydrogènes sont orientés parallèlement à la surface, et (iv) un des hydrogènes est orienté vers la surface tandis que l'autre pointe vers le centre de l'espace interfoliaire.

Les atomes présents dans l'espace interfoliaire sont : l'hydrogène ($Z_{\text{HW}} = 1$), l'oxygène

($Z_{\text{OW}} = 8$) et le sodium ($Z_{\text{Na}} = 11$). Les deux grands pics sur les profils de densité électronique (Figure 5.11) sont surtout représentatifs de la position des atomes d'oxygène des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Les pics issus des résultats des simulations avec le champ de force PIM sont décalés de $\pm 0,5$ Å vers le centre de l'espace interfoliaire par rapport à ceux issus du champ de force ClayFF, ce que nous retrouvons sur les profils de densité atomique. Les positions des molécules dans l'espace interfoliaire diffèrent donc d'un champ de force à l'autre.

Cette différence est mise en relief par les diffractogrammes de la Figure 5.11. Dans le cas du champ de force PIM, les raies 001 à 005 sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux tandis que les raies 006 à 008 les sous-estiment légèrement. Dans le cas du champ de force ClayFF, la raie 001 est en très bon accord avec les résultats expérimentaux, les raies 002 à 005 les sous-estiment et les raies 006 à 008 sont de nouveau en accord avec les résultats expérimentaux. Les différences majeures entre les diffractogrammes issus des résultats avec le champ de force PIM et ceux avec le champ de force ClayFF sont les intensités des raies 002, 003 et 005. Les raies comprises dans la zone des moyens et grands angles ($12^\circ < 2\theta < 50^\circ$) sont des raies caractérisant la position des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire [56, 212]. Ainsi, le champ de force PIM reproduit bien la position des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires.

La Figure 5.12 illustre la première sphère de solvation et le nombre de coordination du cation sodique pour les différents systèmes de montmorillonites issus des résultats des différents champs de force. Quel que soit le champ de force utilisé et le type d'argile (*cv*- et *tv*-) la première sphère de solvation a un rayon de 3,25 Å qui contient environ 6 molécules d'eau. Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats antérieurs obtenus en simulation [147, 151, 213, 232]. De plus, les résultats obtenus sont proches de ceux obtenus dans un bulk d'eau [233, 234]. Une couche de molécules d'eau est donc présente entre la surface et les cations, ce qui est cohérent avec les résultats de la Figure 5.10.

***cv*-Ca-montmorillonite bihydratée**

La distribution atomique des cations calciques de la Figure 5.13 montre qu'ils sont positionnés au centre de l'espace interfoliaire. La distribution des oxygènes diffère d'un champ de force à l'autre. Dans le cas du champ de force ClayFF, elle est divisée en deux larges pics bien définis de part et d'autre du pic du cation confirmant la présence d'une double couche d'eau parfaitement définie dans l'espace interfoliaire. Dans le cas du champ de force PIM, la distribution des oxygènes est divisée en 2 fois 2 pics de part et d'autre du pic du cation calcique. Dans tous les cas, les

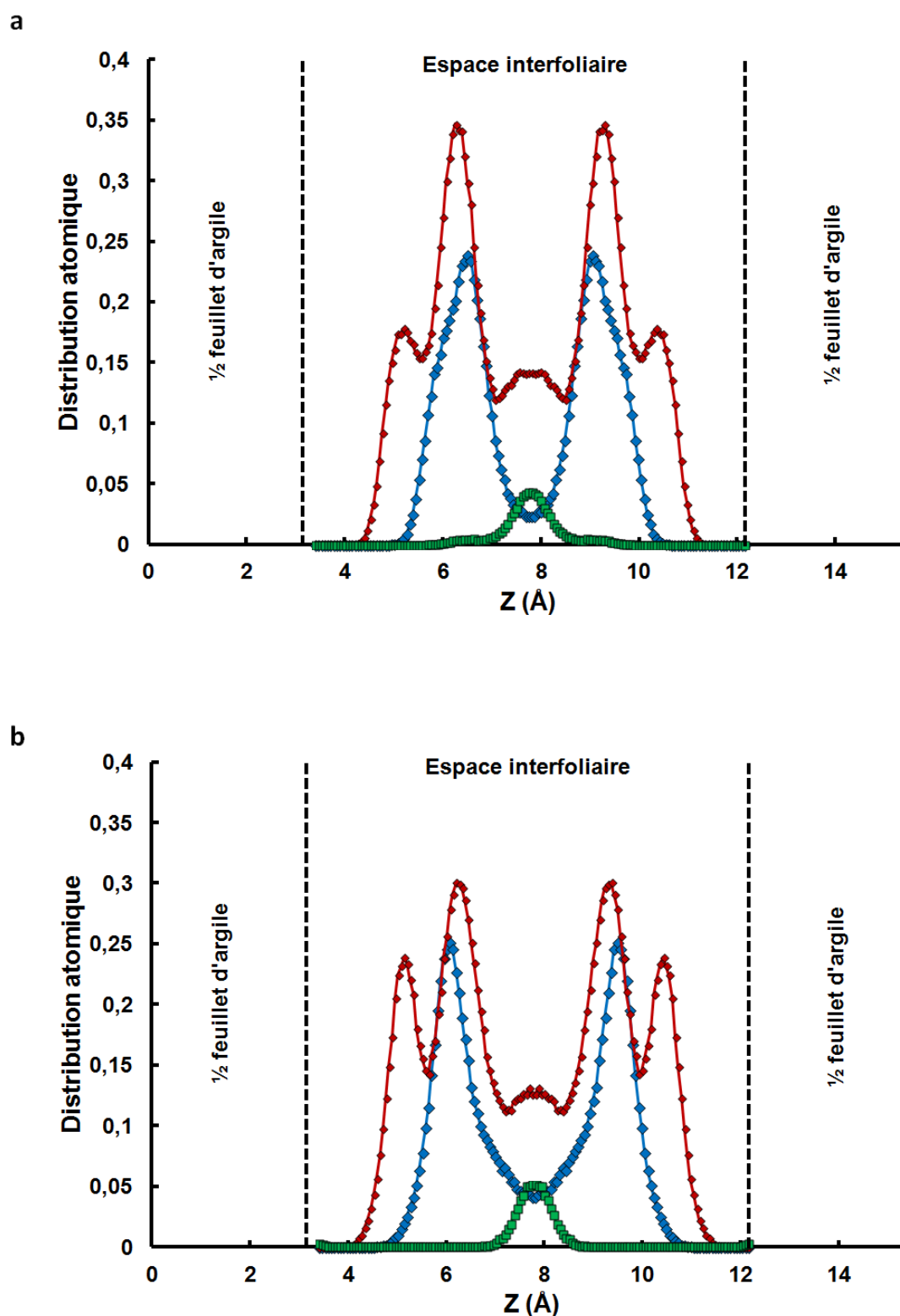


Figure 5.10 – Profils de densité atomique d’une argile *cv*-Na-montmorillonite bihydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF respectivement. Les courbes rouge, bleu et verte représentent respectivement la distribution des atomes d’hydrogène des molécules d’eau, des atomes d’oxygène des molécules d’eau et des cations sodiques dans l’espace interfoliaire.

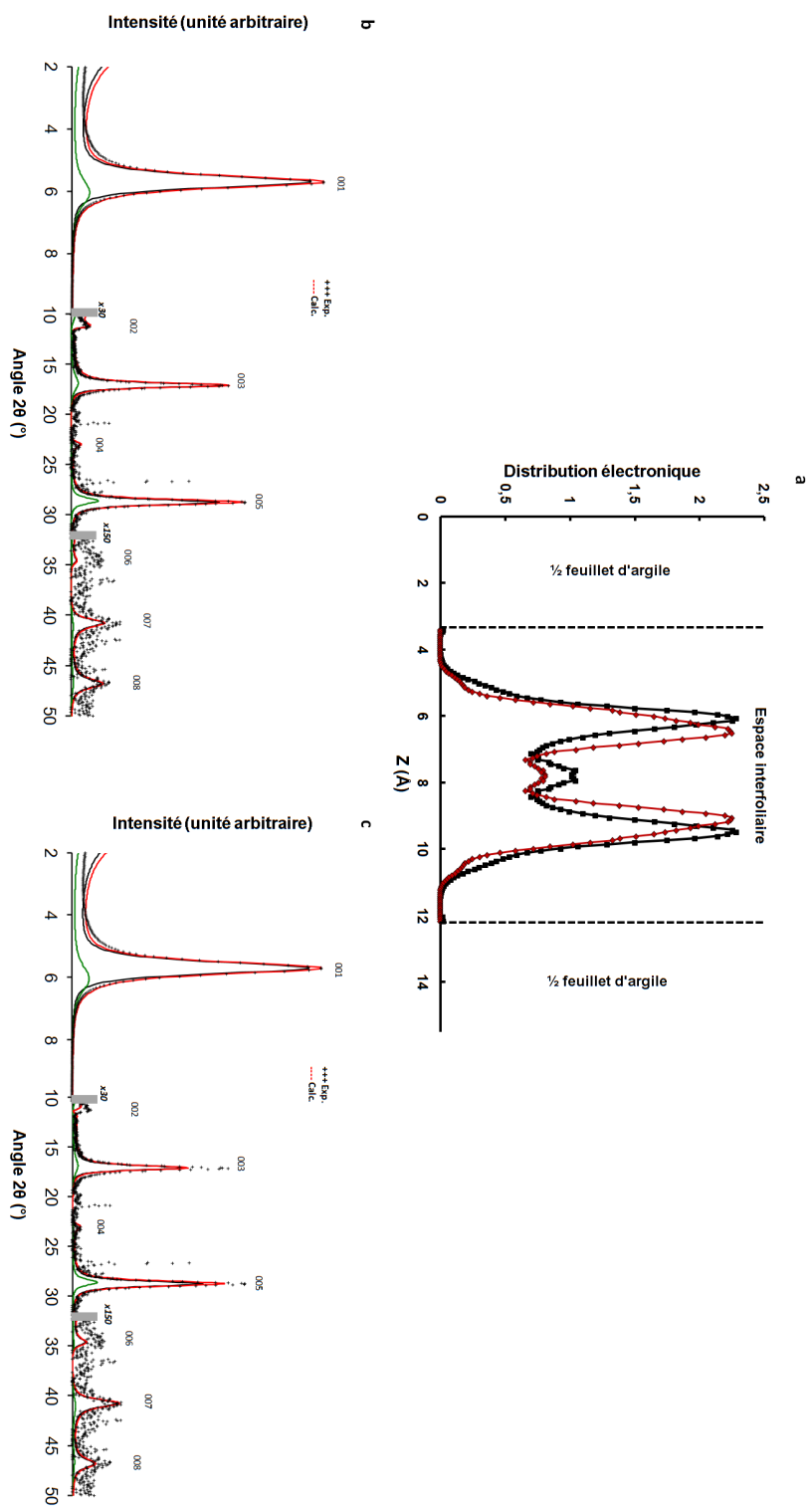


Figure 5.11 — Profils de densité électronique et diffractogrammes de la *co*-Na-montmorillonite bihydratée. Sur le graphique « a » ont été représentés respectivement en trait rouge et en trait noir les profils de densité électronique issu d'une trajectoire générée avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF. Les diffractogrammes « b » et « c » ont été obtenus à partir des profils de densité électronique respectivement avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF.

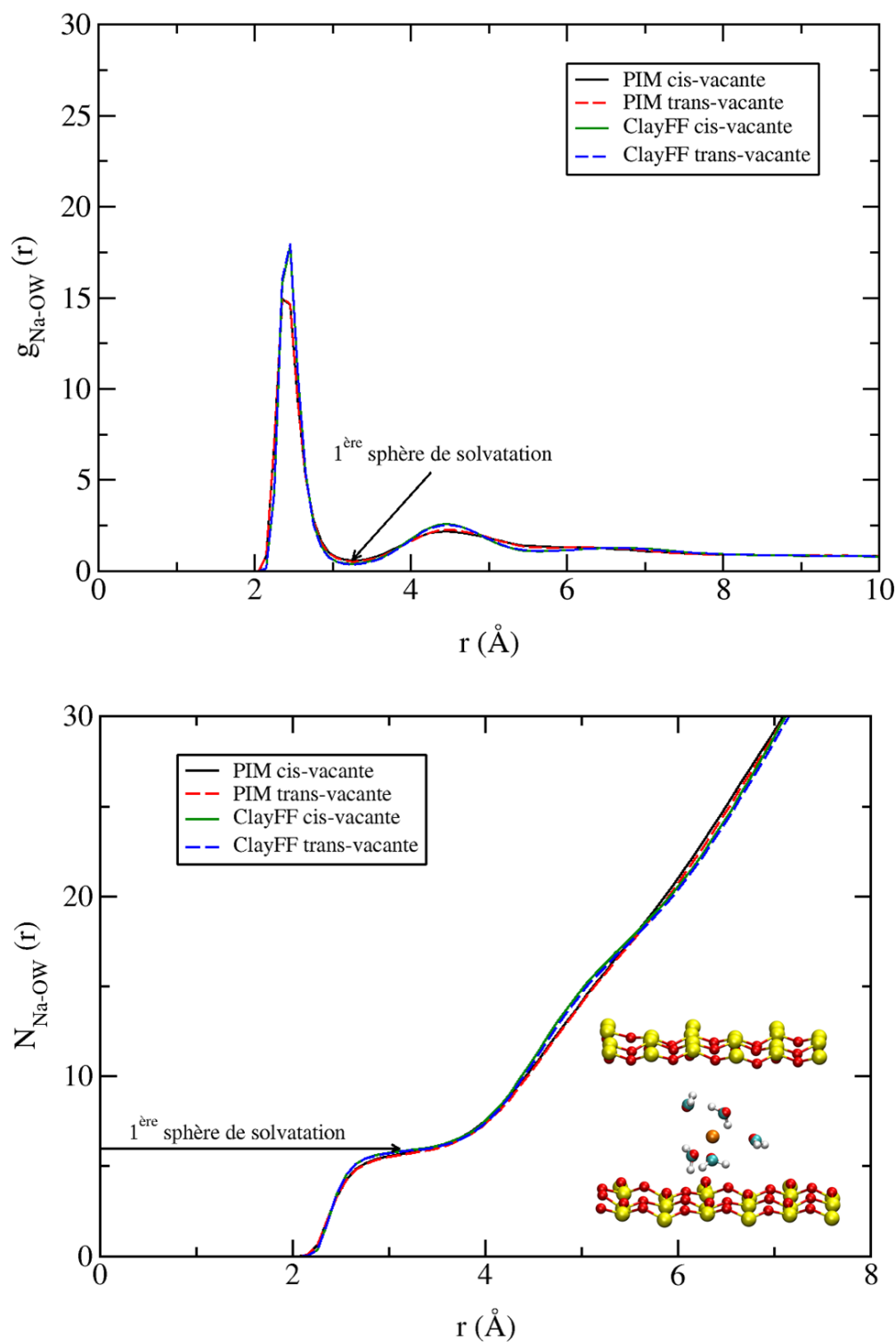


Figure 5.12 – Fonctions de corrélation de paires et nombres de coordination entre les ions Na^+ et les oxygènes des molécules d'eau (OW). Les couleurs jaune, rouge, cyan, blanc et orange, sur l'instantané de la Na-montmorillonite bihydratée, correspondent respectivement aux atomes de silicium, d'oxygène, du site virtuel, d'hydrogène et du cation sodique.

cations sont complètement hydratés et forment des complexes de sphères externes avec les deux champs de force. La distribution des atomes d'hydrogène et celle des atomes d'oxygène diffèrent d'un champ de force à l'autre. Tout comme pour la *cv*-Na-montmorillonite bihydratée, nous observons sur les trajectoires les mêmes orientations des molécules d'eau.

Les profils de densité électronique et les diffractogrammes sont illustrés sur la Figure 5.14. Les pics issus des résultats des simulations avec le champ de force PIM sont très légèrement décalés vers le centre de l'espace interfoliaire de $\pm 0,1$ Å par rapport à ceux issus du champ de force ClayFF. Cette différence est négligeable, elle impacte très légèrement les diffractogrammes. Dans le cas du champ de force PIM comme dans le cas du champ de force ClayFF, toutes les raies (001 à 008) sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux. Les deux champs de force reproduisent bien la position des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires des argiles *cv*-Ca-montmorillonites bihydratées.

La Figure 5.14 illustre la première sphère de solvation et le nombre de coordinations du cation calcique pour les différents systèmes de montmorillonites issus des résultats des différents champs de force. Une petite différence entre les résultats existe. La première sphère de solvation du cation calcique a un rayon de 3,6 Å avec PIM (*tv*- et *cv*-) et est de 3,4 Å avec ClayFF (*tv*- et *cv*-). Les sphères de solvation contiennent respectivement 7,5 et 8 molécules d'eau. Ces résultats sur-estiment légèrement les résultats expérimentaux obtenus lorsque le cation est dans l'eau bulk [233]. Entre la surface et les cations, une couche de molécules d'eau est observée, ce qui est cohérent avec les résultats de la Figure 5.14.

***cv*-Sr-montmorillonite bihydratée**

La distribution des cations strontiques de la Figure 5.16 est positionnée au centre de l'espace interfoliaire. Comme pour les cations sodiques et calciques, les cations strontiques s'hydratent complètement. La distribution des oxygènes des molécules d'eau est divisée en deux larges pics bien définis de part et d'autre du pic du strontium. Cette distribution confirme la présence d'une double couche d'eau dans l'espace interfoliaire. Une différence de distribution des oxygènes est observée d'un champ de force à l'autre. Dans le cas du champ de force ClayFF chacune des couches d'eau est plus diffuse que dans le cas du champ de force PIM (i.e. plus d'atomes d'oxygène au centre du feuillet avec le champ de force ClayFF qu'avec le champ de force PIM). Pour les deux champs de force, les observations sur la distribution des atomes d'hydrogène sont identiques à celles d'une argile *cv*-Ca-montmorillonite bihydratée.

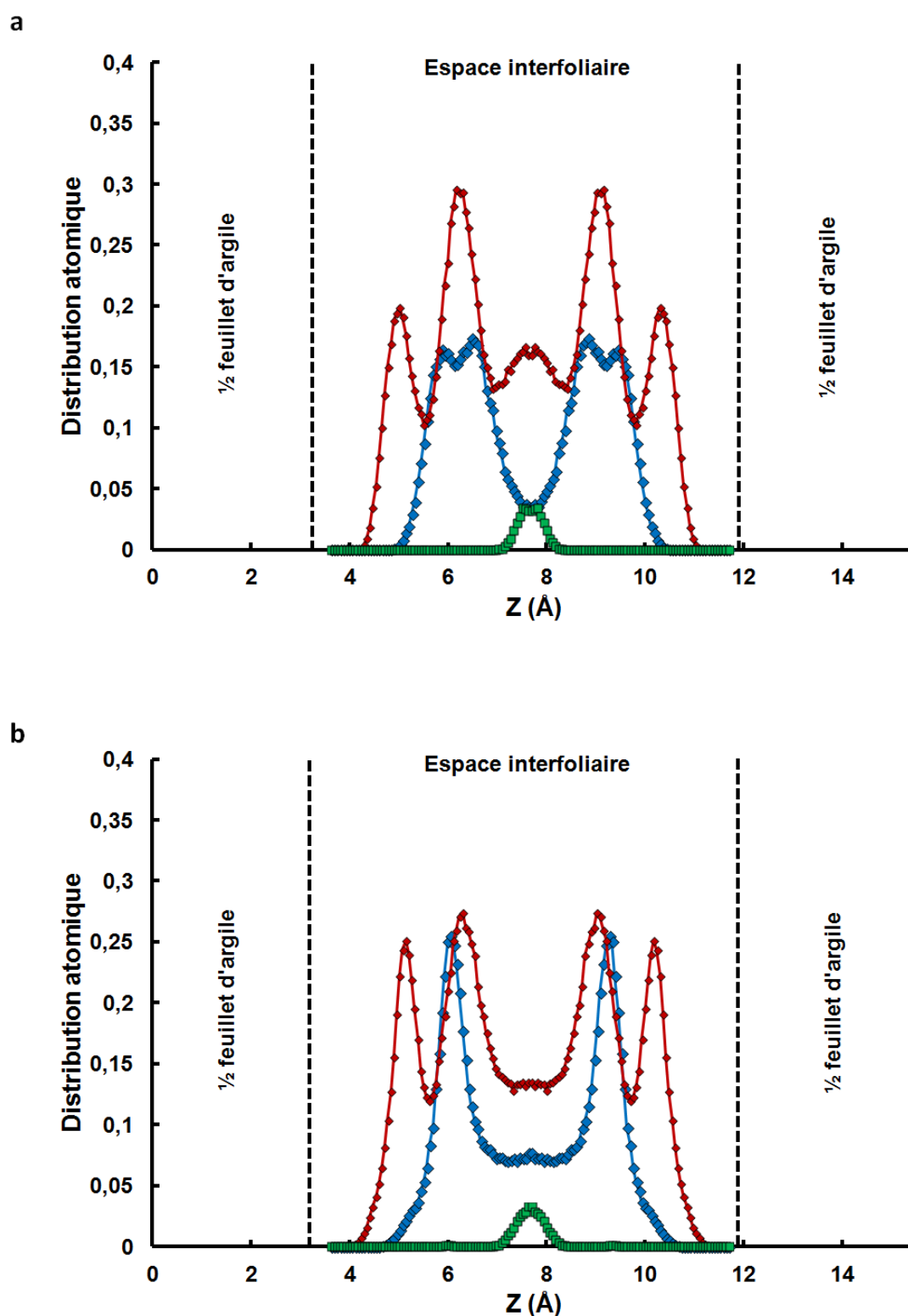


Figure 5.13 — Profils de densité atomique d’une argile *cv*-Ca-montmorillonite bihydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF respectivement. Les courbes rouge, bleu et verte représentent respectivement la distribution des atomes d’hydrogène des molécules d’eau, des atomes d’oxygène des molécules d’eau et des cations calciques dans l’espace interfoliaire.

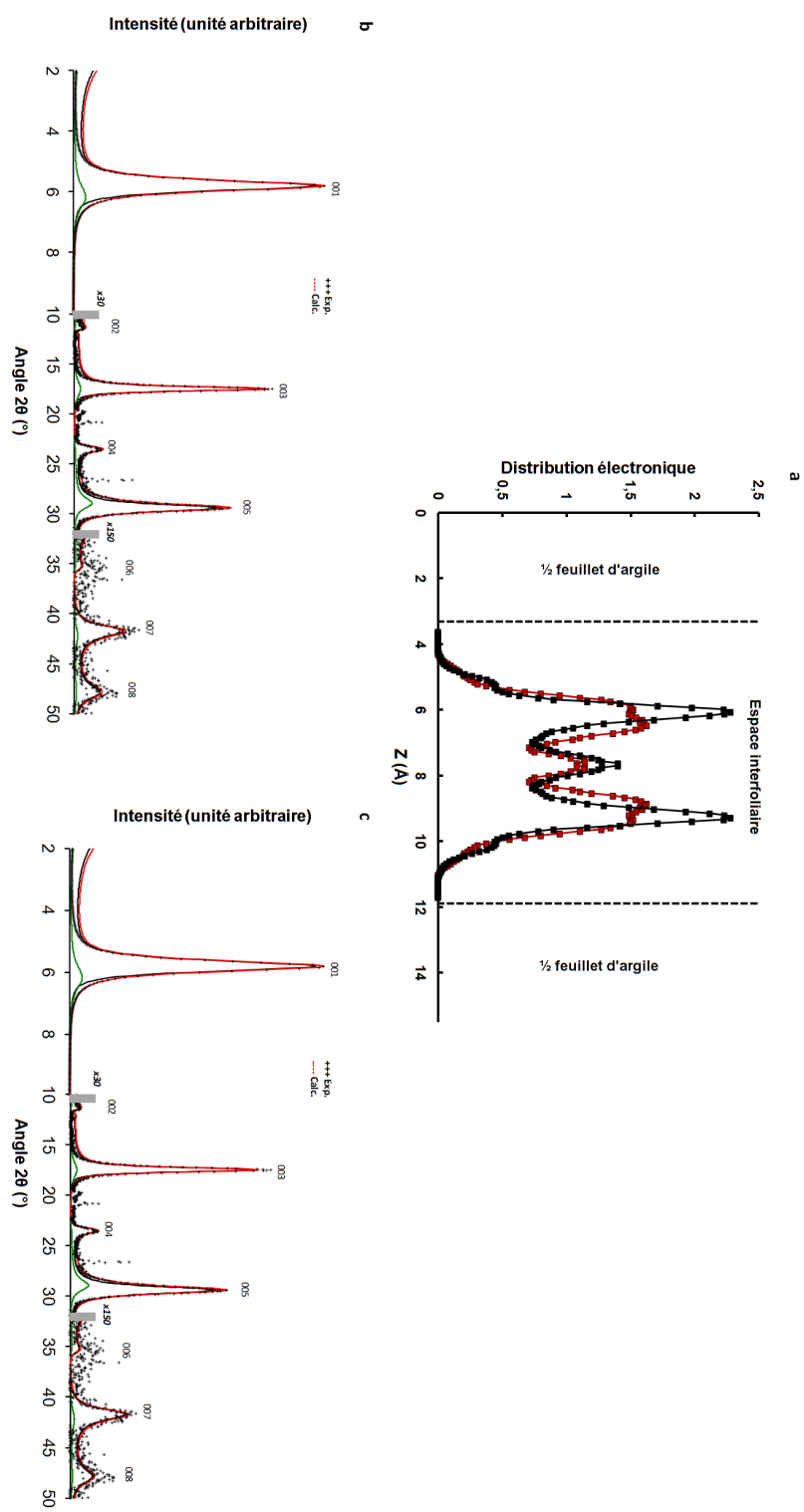


Figure 5.14 – Profil de densité électronique et diffractogrammes d'une argile *cv*-Ca-montmorillonite bilydratée. Sur le graphique « a » ont été représentés respectivement en trait rouge et en trait noir les profils de densité électronique issu d'une trajectoire générée avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF. Les diffractogrammes « b » et « c » ont été obtenus à partir des profils de densité électronique respectivement avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF.

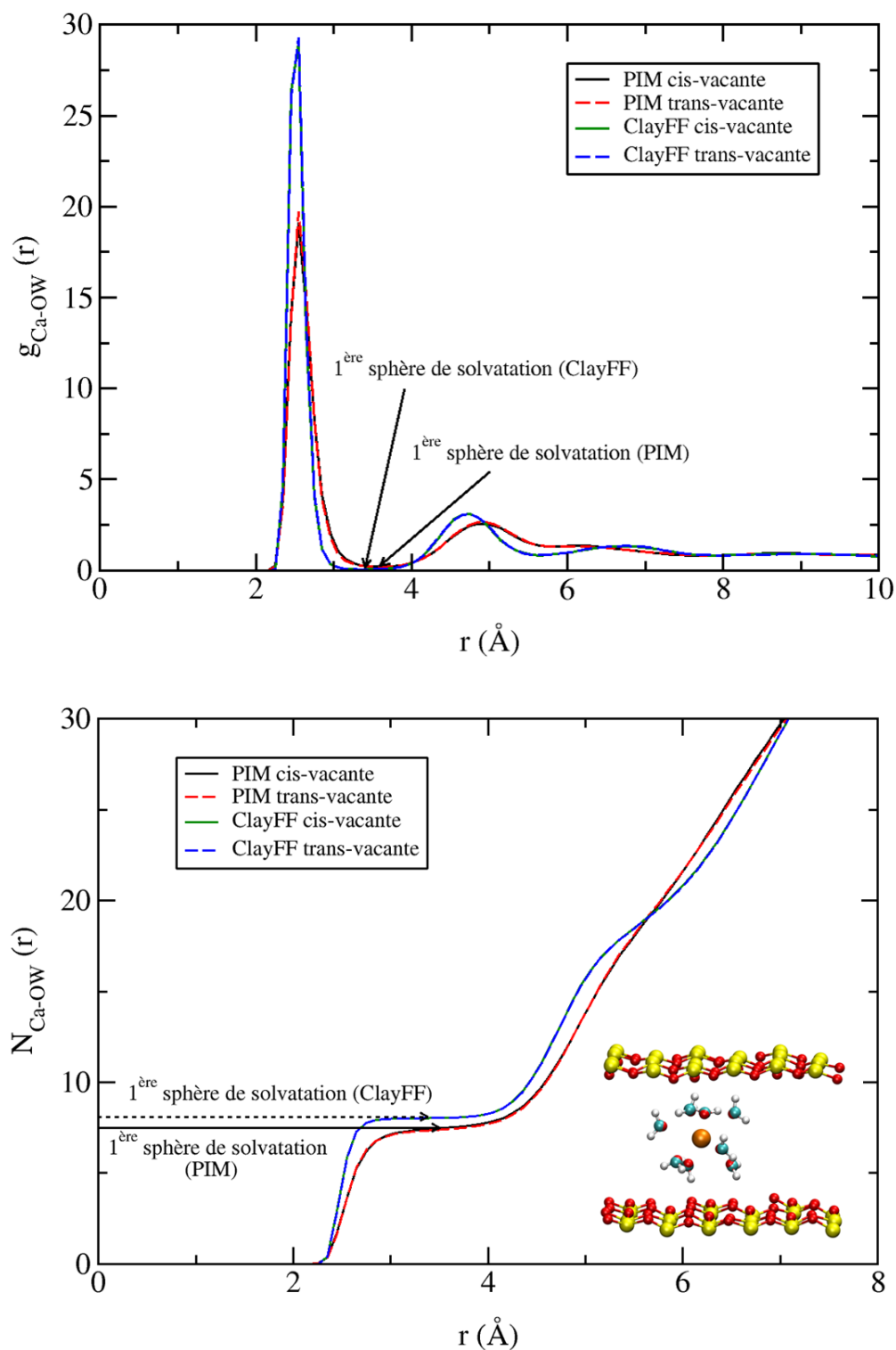


Figure 5.15 – Fonctions de corrélation de paires et nombres de coordination entre les ions Ca^{2+} et les oxygènes des molécules d'eau (OW). Les couleurs jaune, rouge, cyan, blanc et orange, sur l'instantané de la Na-montmorillonite bihydratée, correspondent respectivement aux atomes de silicium, d'oxygène, du site virtuel, d'hydrogène et du cation calcique.

Les profils de densité électronique et les diffractogrammes sont illustrés sur la Figure 5.17. Les pics issus des résultats des simulations avec le champ de force PIM sont décalés vers le centre de l'espace interfoliaire d'environ $\pm 0,5$ Å par rapport à ceux issus du champ de force ClayFF. Cette différence, comme dans le cas de la *cv*-Na-montmorillonite, impacte les diffractogrammes. Dans le cas du champ de force PIM, les raies 001 à 005 sont en très bon accord avec les résultats expérimentaux alors que les raies 006 à 008 les sous-estiment légèrement. Dans le cas du champ de force ClayFF, la raie de 001 est en très bon accord avec les résultats expérimentaux, les raies 002 à 005 les sous-estiment et les raies 006 à 008 sont en accord avec eux. Les différences majeures entre les deux diffractogrammes proviennent de l'intensité des raies 002, 003 et 005 caractérisant la position des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire. Le champ de force PIM reproduit bien la position des molécules d'eau dans les espaces interfoliaires.

La Figure 5.18 illustre la première sphère de solvatation et le nombre de coordination du cation stronciue. La première sphère de solvatation du cation stronciue a un rayon de 3,8 Å avec PIM (*tv*- et *cv*-) et est de 3,7 Å avec ClayFF (*tv*- et *cv*-). Les sphères de solvatation contiennent respectivement 7,9 et 8,8 molécules d'eau. Les résultats obtenus avec le champ de force PIM sont proches des résultats expérimentaux obtenus pour le cation dans l'eau bulk [233] tandis que ceux obtenus avec le champ de force ClayFF sont plus grands. Entre la surface et les cations, une couche de molécules d'eau existe, ce qui est cohérent avec les résultats de la Figure 5.16.

Discussion

Finalement, les Figures 5.10, 5.13 et 5.16 montrent que les cations sodiques, calciques et stronciues sont totalement hydratés et se localisent au centre de l'espace interfoliaire. Ces observations sont en accord avec celles faites dans des travaux antérieurs de simulations [22, 68, 80, 95, 96, 213] et expérimentaux [20, 56, 212]. Les largeurs et les positions des pics des profils de densité atomiques des oxygènes des molécules d'eau des Figures 5.10, 5.13 et 5.16, obtenues à partir des résultats issus du champ de force ClayFF, sont en très bon accord avec les résultats des simulations antérieures [22, 68, 80, 96, 147, 235]. Dans tous les cas, deux pics larges bien définis de part et d'autre du pic du cation sont observés, confirmant la présence d'une double couche d'eau dans l'espace interfoliaire. Toutefois, les petites différences observées peuvent provenir des modèles d'eau utilisés dans chacune des études : le modèle SPC/E pour Marry *et al* [68] et Whitley *et al* [80], le modèle SPC/F pour Greathouse *et al* [22, 147] ainsi que pour Teich *et al* [235], et le modèle TIP4P/2005 pour nous. Les résultats trouvés avec le champ de force

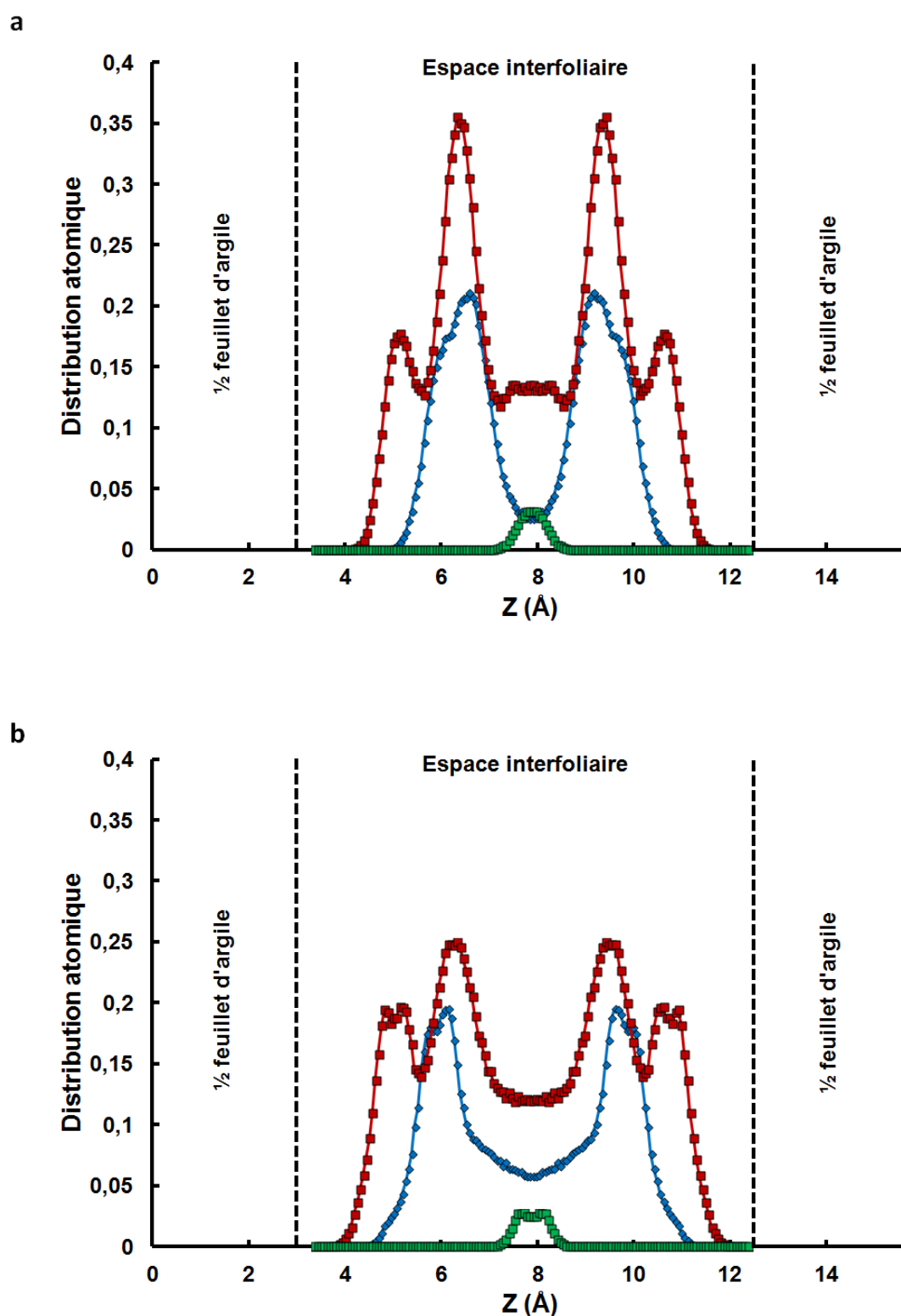


Figure 5.16 — Profils de densité atomique d’une argile *cv*-Sr-montmorillonite bihydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF respectivement. Les courbes rouge, bleu et verte représentent respectivement la distribution des atomes d’hydrogène des molécules d’eau, des atomes d’oxygène des molécules d’eau et des cations stronciques dans l’espace interfoliaire.

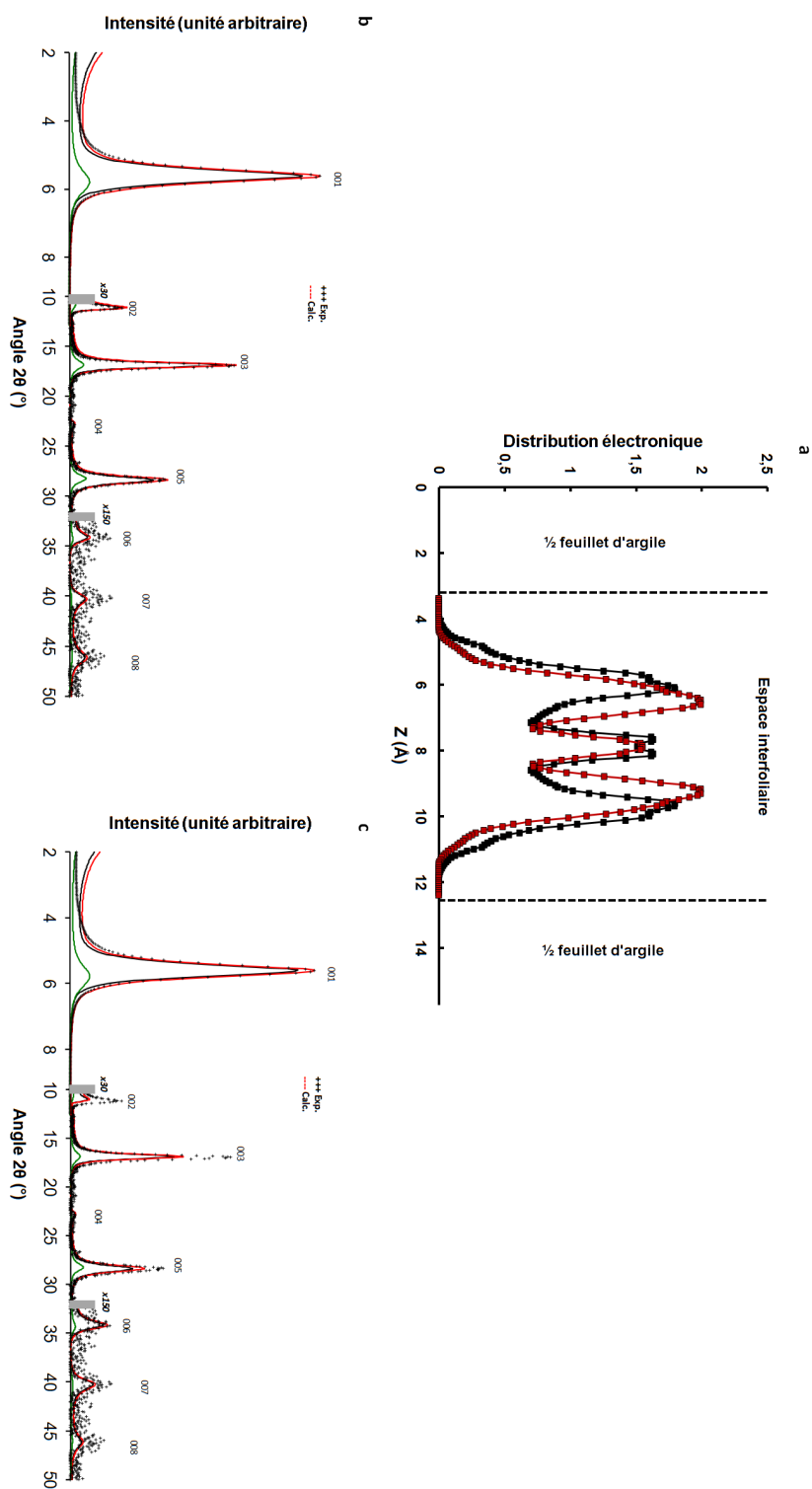


Figure 5.17 — Profil de densité électronique et diffractogrammes d'une argile *co*-Sr-montmorillonite bilydratée. Sur le graphique « a » ont été représentés respectivement en trait rouge et en trait noir les profils de densité électronique issu d'une trajectoire générée avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF. Les diffractogrammes « b » et « c » ont été obtenus à partir des profils de densité électronique respectivement avec le champ de force PIM et le champ de force ClayFF.

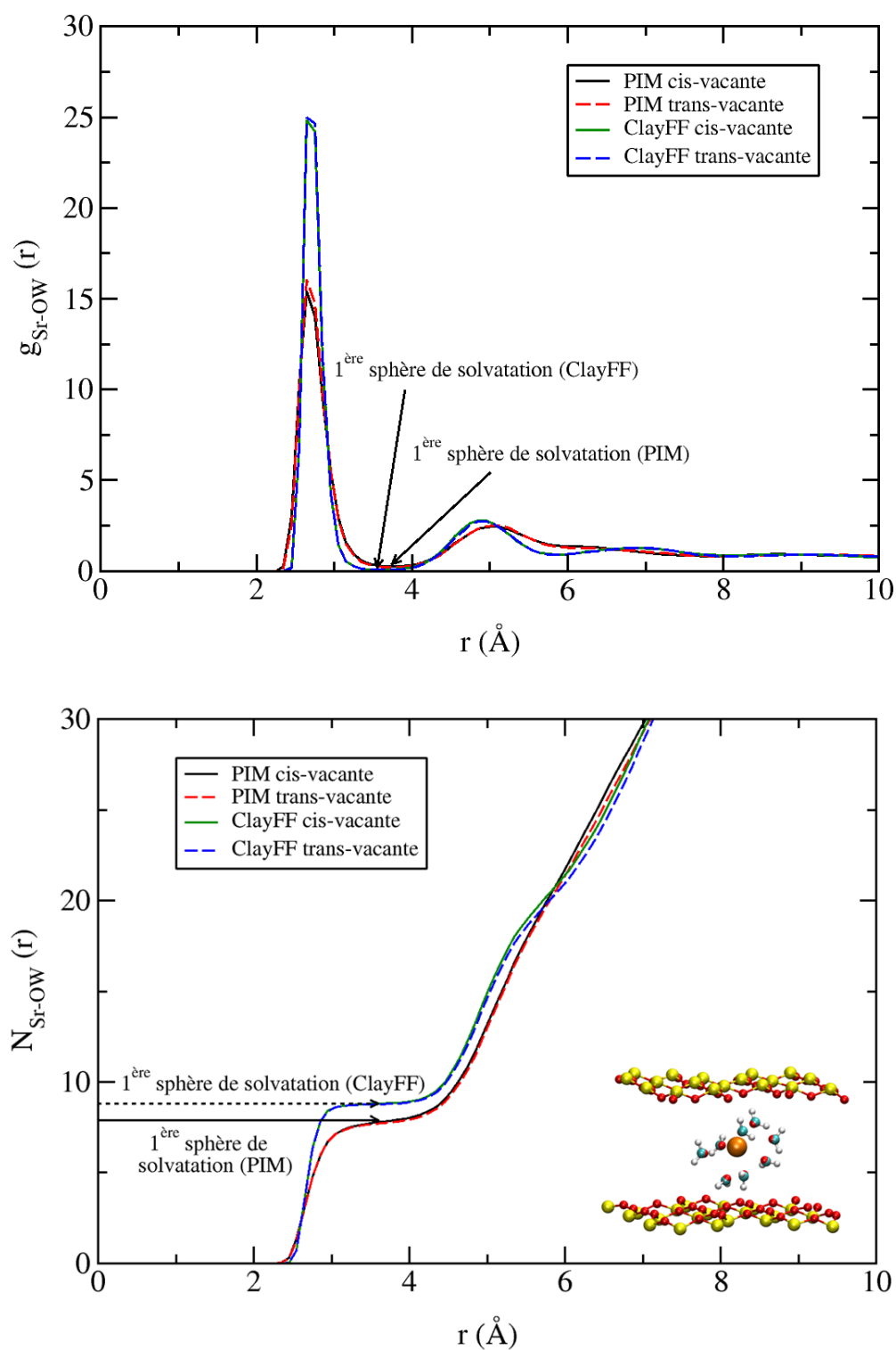


Figure 5.18 – Fonctions de corrélation de paires et nombres de coordination entre les ions Sr^{2+} et les oxygènes des molécules d'eau (OW). Les couleurs jaune, rouge, cyan, blanc et orange, sur l'instantané de la Na-montmorillonite bihydratée, correspondent respectivement aux atomes de silicium, d'oxygène, du site virtuel, d'hydrogène et du cation strontique.

PIM différent de ceux trouvés avec le champ de force ClayFF, notamment pour la position des molécules d'eau. En effet, les résultats issus du champ de force PIM montrent que les atomes d'oxygène des molécules d'eau sont positionnés plus vers le centre de l'espace interfoliaire qu'avec le champ de force ClayFF, sauf dans le cas de la *cv*-Ca-montmorillonite bihydratée. Ce phénomène a été mis en avant par les travaux de Ferrage *et al.* [20] dans lesquels sont étudiés des systèmes de saponite sodique (dans une argile saponite, les substitutions sont réalisées dans les couches tétraédriques) par DRX et simulations : ils ont montré qu'il fallait augmenter la répulsion entre les atomes d'oxygène de surface du feuillet et les molécules d'eau (augmentation de la valeur du paramètre sigma dans le potentiel de LJ (équation 2.24) afin de pousser les molécules d'eau vers le centre de l'espace interfoliaire et d'améliorer les diffractogrammes. Le champ de force PIM arrive donc à mieux reproduire la position des atomes d'oxygène des molécules d'eau dans l'espace interfoliaire que le champ de force ClayFF.

5.3.2.3 | Dynamique de l'espace interfoliaire

Dans cette partie nous souhaitons analyser la dynamique des ions et des molécules d'eau présentes dans les espaces interfoliaires. A partir des trajectoires obtenues, les coefficients d'autodiffusion des cations et des molécules d'eau de chacun de nos systèmes ont été calculés. Comme expliqué dans la rubrique « Calcul des propriétés : Coefficient d'autodiffusion » de la section 5.3, les coefficients d'autodiffusion ont été déterminés sur les régions linéaires des courbes du déplacement quadratique moyen en fonction du temps. Tous les résultats sont reportés dans les Tableaux 5.8 et 5.9. Les résultats renseignés dans les tableaux sont les coefficients de diffusion parallèles. Les résultats simulés ont été comparés aux données expérimentales issues d'expériences par diffusion de neutrons (Spectroscopie Neutronique à Echo de Spin « Neutron Spin Echo » (NSE), Temps De Vol « Time Of Flight » (TOF) et Diffusion Quasi-Elastique de Neutrons « Quasi-Elastic Neutron Scattering » (QENS)). Ces techniques expérimentales ont l'avantage de pouvoir déterminer aux temps courts les coefficients d'autodiffusion, tout comme ceux issus des simulations. Ils sont donc facilement comparables.

Les coefficients de diffusion des cations et des molécules d'eau issus de nos simulations et des simulations de la littérature ont le même ordre de grandeur que ceux expérimentaux. Toutefois, la différence observée entre nos valeurs et celles des autres simulations provient des différents champs de force et des différentes conditions de simulation utilisés.

Dans le cas de nos simulations, les résultats des systèmes trans-vacants et cis-vacants sont similaires quel que soit le champ de force utilisé. La structure interne des feuillets des

montmorillonites homoioniques aurait donc peu d'influence sur la diffusion des molécules d'eau et des cations présents dans l'espace interfoliaire des argiles montmorillonites bihydratées. Les surfaces des feuillets des argiles trans-vacantes et cis-vacantes sont similaires, nous pouvons supposer que les molécules d'eau interagissent de la même façon avec les oxygènes basaux des deux types de systèmes (trans- et cis-).

Nous constatons, pour un cation donné, que son coefficient de diffusion est le même quel que soit le champ de force utilisé. Celui-ci n'aurait donc pas d'influence sur la diffusion des cations présent dans l'espace interfoliaire pour les argiles montmorillonites bihydratées. Cependant, nous remarquons que les molécules d'eau diffusent moins vite avec le champ de force polarisable qu'avec le champ de force non-polarisable. Cette différence peut avoir plusieurs causes : la structure de la surface des feuillets avec la déformation des cavités plus ou moins prise en compte, la prise en compte de la polarisabilité, le modèle d'eau utilisé, etc. Concernant la surface des feuillets, nous avons vu dans les deux chapitres précédents que celle-ci était plus rugueuse dans le cas des résultats issus du champ de force PIM qu'avec ceux issus des simulations avec le champ de force ClayFF, ceci en raison de la forme des cavités.

5.3.3 | Monocouche d'eau dans les montmorillonites

Dans cette partie, les propriétés structurales et dynamiques d'une monocouche d'eau dans les espaces interfoliaires des différentes montmorillonites sont analysées. Les propriétés structurales sont étudiées via les profils de densité atomique et les fonctions de corrélation de paires. Les propriétés dynamiques des molécules d'eau et des ions sont analysées via les coefficients d'autodiffusion. Tous les résultats simulés sont comparés aux résultats expérimentaux accessibles.

5.3.3.1 | Conditions de simulations

Les boîtes de simulation sont composées de deux feuillets dont les dimensions latérales sont égales à $41,44 \times 35,88 \text{ \AA}^2$, ce qui correspond à 32 mailles élémentaires. La dimension « h » et le nombre de molécules d'eau par maille élémentaire ont été respectivement fixés à une dimension moyenne de $12,50 \text{ \AA}$ et une valeur moyenne de 4,5. Toutes les données concernant les boîtes de simulation sont reportées dans le Tableau 5.10. Les simulations ont été effectuées sur le supercalculateur « Occigen » du CINES avec la version 2.5.1 du code de simulation Cp2k [195] parallélisé. Elles ont été réalisées dans l'ensemble thermodynamique NVT pendant 1 nanoseconde (ns) comprenant une phase d'équilibration de 500 ps suivie d'une phase de production de 500 ps, avec un pas de temps de 1 fs. Les conditions aux limites périodiques ont été appliquées dans les

| Contre-ion | Valeurs PIM | Valeurs ClayFF | Valeurs Sim. | Valeurs Exp. |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|
| | <i>tv</i> -Mmt | <i>cv</i> -Mmt | <i>tv</i> -Mmt | <i>cv</i> -Mmt |
| Na ⁺ | 9,5 (4) | 8,7 (9) | 10,9 (4) | 11,1 (8) |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| Ca ²⁺ | 5,5 (4) | 5,7 (2) | 7,5 (2) | 7,6 (5) |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |
| Sr ²⁺ | 5,9 (4) | 5,1 (4) | 7,9 (3) | 7,6 (3) |
| | | | | |
| | | | | |
| | | | | |

Tableau 5.8 – Valeurs de coefficients de diffusion des molécules d'eau pour différents systèmes de montmorillonites bilydratées. La valeur des coefficients de diffusion est donnée en $\times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La déviation standard est calculée à partir de la méthode de la moyenne de l'erreur par bloc [110, 199]. La déviation standard est appliquée sur le dernier chiffre des nombres des colonnes « Valeurs PIM » et « Valeurs ClayFF », elle y est indiquée entre parenthèses. La valeur marquée par « * » a été calculée dans les trois dimensions de l'espace, afin de la comparer aux « D_{//} » celle-ci a été multipliée par $\frac{3}{2}$. Les acronymes « NES », « TOF » et « QENS » signifient « Neutron Spin Echo », « Time Of Flight » et « Quasi-Elastic Neutron Scattering » respectivement.

| Contre-ion | Valeurs PIM | | Valeurs ClayFF | | Valeurs Sim. | Valeurs Exp. |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|--------------|--------------|
| | <i>tv</i> -Mmt | <i>cv</i> -Mmt | <i>tv</i> -Mmt | <i>cv</i> -Mmt | | |
| Na ⁺ | 2,8 (5) | 2,6 (3) | 2,6 (2) | 2,4 (1) | 5,1 [65] | (–) |
| | | | | | 4,05* [66] | |
| | | | | | 5,40 [95] | |
| | | | | | 1,82 [96] | |
| Ca ²⁺ | 0,8 (6) | 0,6 (4) | 0,5 (4) | 0,4 (2) | 0,26 [96] | (–) |
| | | | | | 0,65 [94] | |
| | | | | | 1,2 [22] | |
| Sr ²⁺ | 0,6 (6) | 0,3 (3) | 0,7 (3) | 0,3 (2) | 0,74 [93] | (–) |

Tableau 5.9 — Valeurs de coefficients de diffusion des cations pour différents systèmes de montmorillonites bihydratées. La valeur des coefficients de diffusion est donnée en $\times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La déviation standard est calculée à partir de la méthode de la moyenne de l'erreur par bloc [110, 199]. La déviation standard est appliquée sur le dernier chiffre des nombres des colonnes « Valeurs PIM » et « Valeurs ClayFF », elle y est indiquée entre parenthèses. La valeur marquée par « * » a été calculée dans les trois dimensions de l'espace, afin de la comparer aux « D_{//} » celle-ci a été multipliée par $\frac{3}{2}$.

| Systèmes | Dimensions | A | B | h | Nombre | Nombre de |
|--------------------|--------------|-------|-------|-------|----------|-----------------|
| Trans- et Cis- | supercellule | (Å) | (Å) | (Å) | d'atomes | molécules d'eau |
| Na-montmorillonite | | | | | 3760 | |
| Ca-montmorillonite | 8×4×2 | 41,44 | 35,88 | 12,50 | 3736 | 288 |
| Sr-montmorillonite | | | | | 3736 | |
| Cs-montmorillonite | | | | | 3760 | |

Tableau 5.10 – Boîtes de simulation des systèmes de *cv*-montmorillonites et *tv*-montmorillonites contenant une monocouche d'eau dans les espaces interfoliaires. Les paramètres A et B sont les dimensions latérales des feuillets et h est la distance entre les plans des milieux des feuillets.

trois directions de l'espace. La température vaut 300 K. Elle est contrôlée par le thermostat de Martyna *et al* [117] avec une constante de rappel de 1 ps. Les interactions électrostatiques ont été prises en compte via la sommation d'Ewald [125–127] avec une tolérance de 1.10^{-7} . Le rayon de coupure utilisé a été de 8 Å.

5.3.3.2 | Structure de l'espace interfoliaire

Tous les graphiques des Figures 5.19, 5.20, 5.21 et 5.22 montrent que quel que soit le champ de force utilisé, les résultats issus des systèmes trans-vacants sont très similaires aux résultats issus des systèmes cis-vacants. La structure interne des feuillets n'a donc pas d'influence sur les propriétés des espèces présentes dans l'espace interfoliaire des argiles montmorillonites monohydratées. Cependant des différences sont observées entre les résultats obtenus avec le champ de force PIM et ClayFF.

Profils de densité atomique

Les profils de densité atomique des Figures 5.19, 5.20, 5.21 et 5.22 montrent que les cations sodique, calcique et stonique se positionnent au centre de l'espace interfoliaire avec le champ de force PIM, alors qu'avec le champ de force ClayFF les cations se trouvent de part et d'autre du centre de l'espace interfoliaire. Les cations césiques, en raison de leur taille ($r_{Cs^+} = 1,70$ Å [220]), sont localisés au milieu de l'espace interfoliaire avec les deux champs de force. Peu importe le système étudié, les distributions cationiques montrent que le champ de force PIM repousse plus les cations vers le centre de l'espace interfoliaire que le champ de force ClayFF. De plus, pour les cations monovalents Na^+ et Cs^+ , nous observons pour l'état monohydraté que le pic de distribution du césium est plus fin que celui du sodium. Hensen *et al.* [237], sur diverses

montmorillonites (Li-, Na- et K-montmorillonite), obtiennent un pic plus large dans le cas du potassium que dans celui du césium. Leur observation est en adéquation avec la nôtre, c'est-à-dire que le cation le plus petit est plus labile que le gros cation dans les espaces interfoliaires. Toutefois, cette localisation des cations au centre de l'espace interfoliaire est vraie dans le cas où les substitutions sont situées dans la couche octaédrique, ce qui est le cas pour nos systèmes, mais elles diffèrent lorsque les substitutions sont situées dans les couches tétraédriques. En effet, dans ce cas, celle-ci est plus ressentie par les contre-ions de l'espace interfoliaire : les cations se rapprochent donc de la surface du feuillet [65,66].

La distribution des oxygènes est différente d'un champ de force à l'autre. Comme observé dans le cas des argiles bihydratées, pour le champ de force PIM, la répulsion entre les oxygènes basaux et les molécules d'eau est plus importante que dans le cas du champ de force ClayFF. Les molécules d'eau se positionnent plus au centre de l'espace interfoliaire avec le champ de force PIM qu'avec le champ de force ClayFF. Dans le cas des cations bivalents, avec le champ de force ClayFF, deux petits pics apparaissent à $\pm 1,4$ Å de la surface du feuillet. Ces pics sont dus à la présence de molécules d'eau entre la surface et le cation. Ce positionnement est observé en visualisant la trajectoire et sur les Figures 5.25 et 5.27.

La distribution des atomes d'hydrogène est directement corrélée à celle des atomes d'oxygène. Dans le cas des cations monovalents (Figures 5.19 et 5.22), les atomes d'hydrogène sont légèrement plus au centre de l'espace interfoliaire ($\pm 0,1$ Å) avec le champ de force PIM qu'avec le champ de force ClayFF. Nous observons sur les trajectoires que, quel que soit le cation, les molécules d'eau sont orientées de la même façon que dans le cas des argiles bihydratées.

Les travaux menés par Marry *et al.* [68] (Na- et Cs-montmorillonite), Ngouana *et al.* [238] (Cs-montmorillonite), Holmboe *et al.* [95] (Na-montmorillonite), Loganathan *et al.* [77] (Cs-montmorillonite), Zhang *et al.* [96] (Na- et Ca-montmorillonite) et Teich-McGoldrick *et al.* [235] (Na-, Ca- et Cs-montmorillonite) sont en bon accord avec les résultats obtenus avec le champ de force ClayFF. La différence majeure entre tous ces résultats et ceux obtenus avec le champ de force PIM est la position des molécules d'eau au sein de l'espace interfoliaire. Comme nous l'avons vu avec les diffractogrammes des montmorillonites bihydratées, la position des molécules impacte fortement la structure de l'espace interfoliaire et donc la diffusion des molécules d'eau. Des différences de coefficients de diffusion de l'eau dans les montmorillonites monohydratées devraient donc être observées.

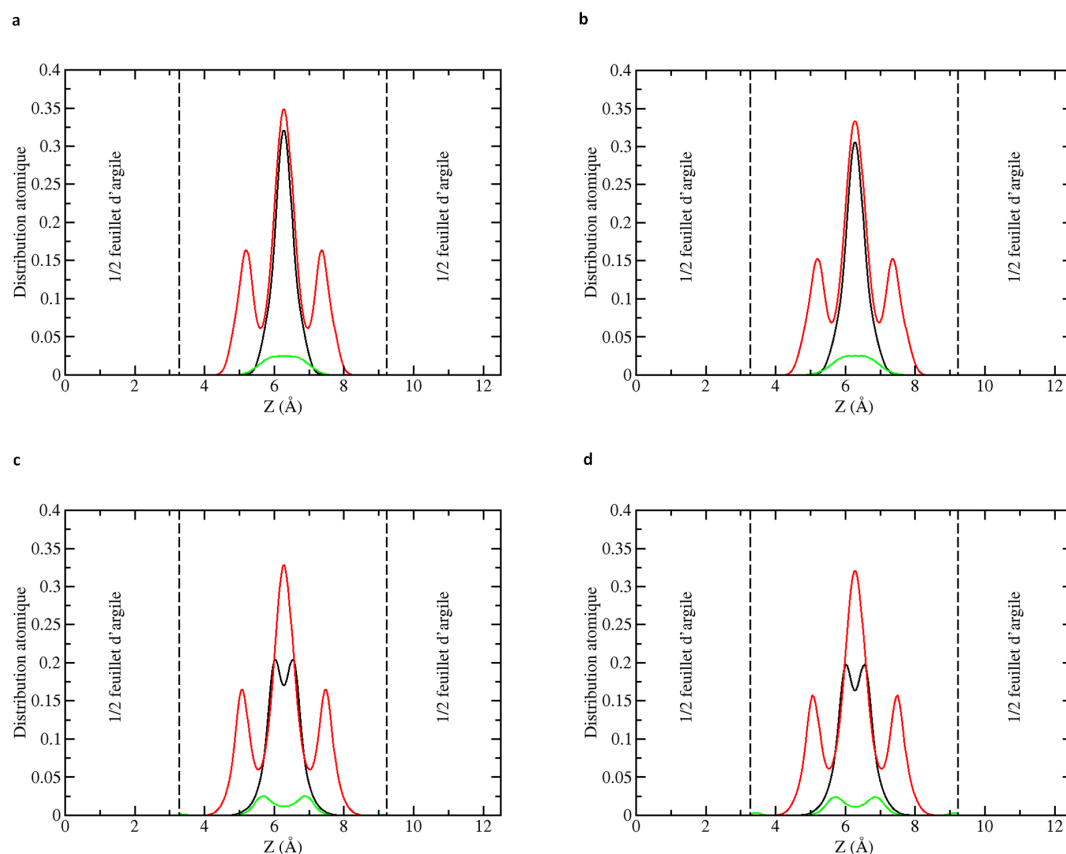


Figure 5.19 — Profils de densité atomique d’une argile *cv*-Na-montmorillonite monohydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force PIM avec respectivement un système *cv*- et *tv*-montmorillonite. Les graphiques « c » et « d » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force ClayFF avec respectivement un système *cv*- et *tv*-montmorillonite. Les courbes rouge, noire et verte représentent respectivement la distribution des atomes d’hydrogène des molécules d’eau, des atomes d’oxygène des molécules d’eau et des cations sodiques dans l’espace interfoliaire.

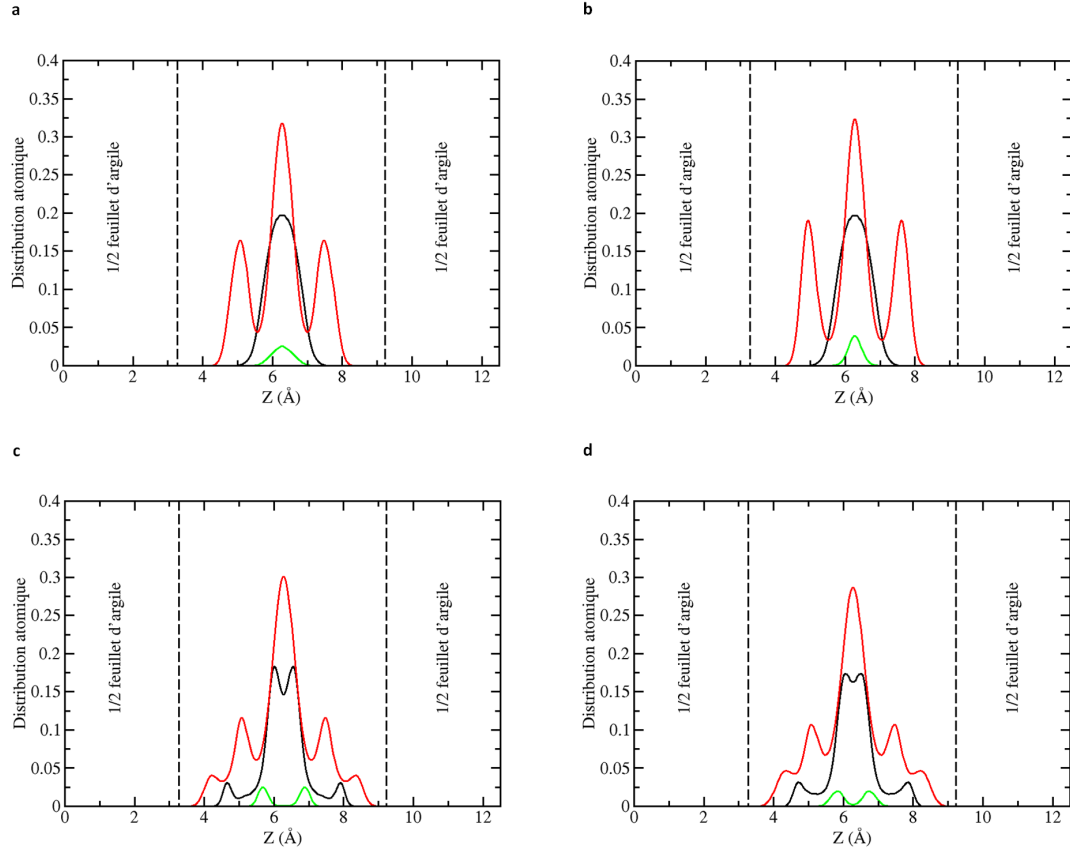


Figure 5.20 — Profils de densité atomique d’une argile *cv*-Ca-montmorillonite monohydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force PIM avec respectivement un système *cv*- et *tv*-montmorillonite. Les graphiques « c » et « d » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force ClayFF avec respectivement un système *cv*- et *tv*-montmorillonite. Les courbes rouge, noire et verte représentent respectivement la distribution des atomes d’hydrogène des molécules d’eau, des atomes d’oxygène des molécules d’eau et des cations calciques dans l’espace interfoliaire.

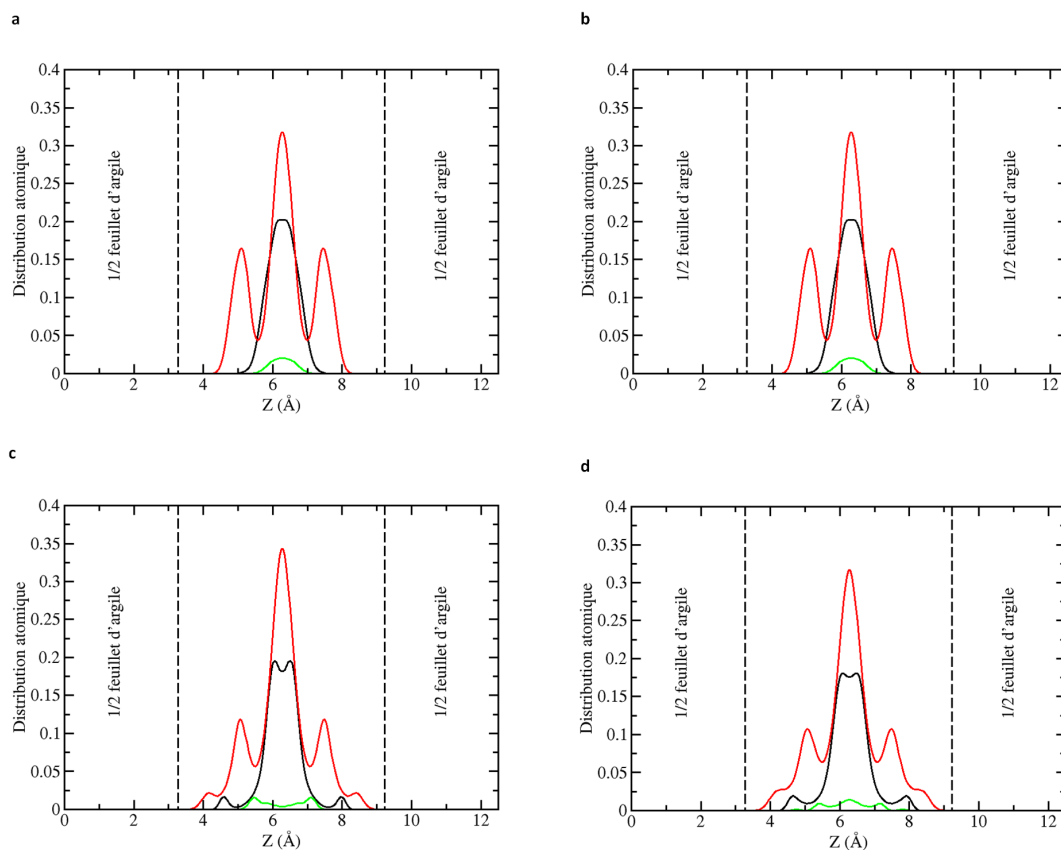


Figure 5.21 – Profils de densité atomique d’une argile *cv*-Sr-montmorillonite monohydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force PIM avec respectivement un système *cv*- et *tv*-montmorillonite. Les graphiques « c » et « d » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force ClayFF avec respectivement un système *cv*- et *tv*-montmorillonite. Les courbes rouge, noire et verte représentent respectivement la distribution des atomes d’hydrogène des molécules d’eau, des atomes d’oxygène des molécules d’eau et des cations stonchiens dans l’espace interfoliaire.

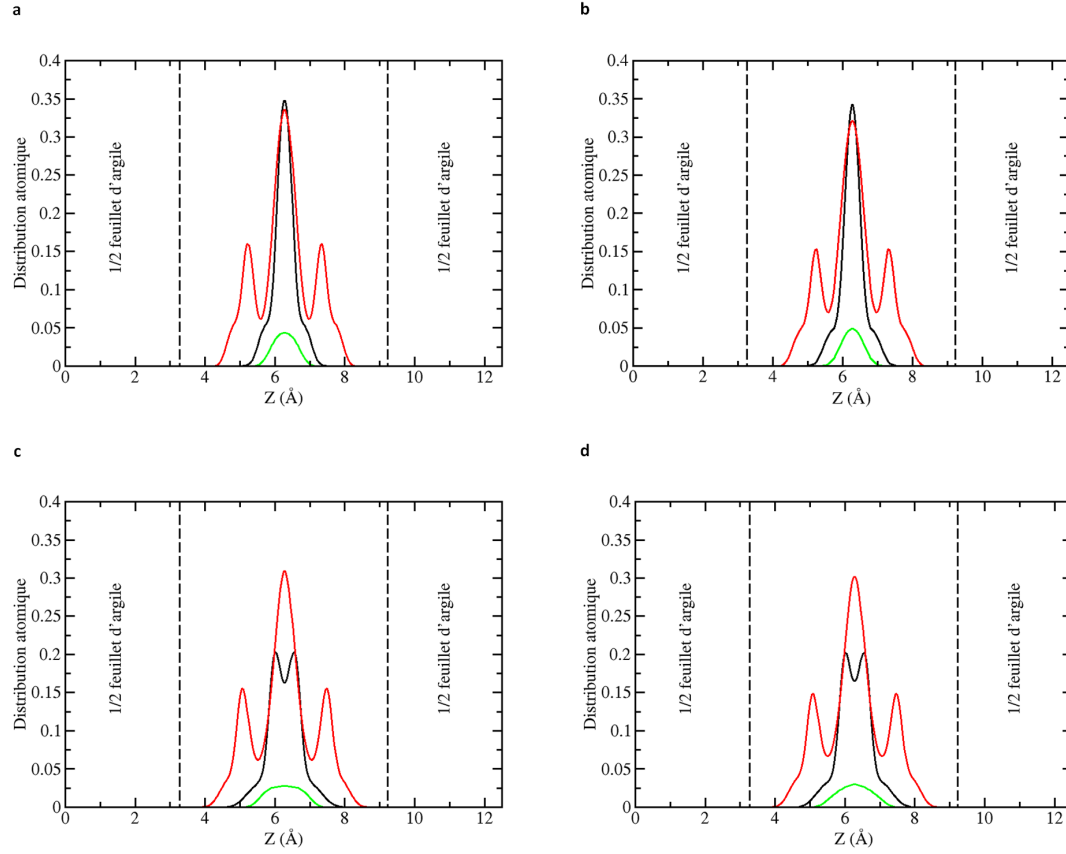


Figure 5.22 — Profils de densité atomique d’une argile *cv*-Cs-montmorillonite monohydratée. Les graphiques « a » et « b » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force PIM avec respectivement un système *cv*- et *tv*-montmorillonite. Les graphiques « c » et « d » ont été obtenus via une trajectoire générée avec le champ de force ClayFF avec respectivement un système *cv*- et *tv*-montmorillonite. Les courbes rouge, noire et verte représentent respectivement la distribution des atomes d’hydrogène des molécules d’eau, des atomes d’oxygène des molécules d’eau et des cations césiques dans l’espace interfoliaire.

Fonctions de distribution de paires

Tous les graphiques des Figures 5.19, 5.20, 5.21 et 5.22 montrent que quelle que soit la structure interne des feuillets, la structure de l'espace interfoliaire ne varie pas. Les fonctions de corrélations présentées ci-dessous sont les fonctions de corrélations moyennes des systèmes trans-vacants et cis-vacants.

La Figure 5.23 illustre la première sphère de solvation et le nombre de coordination des cations sodiques dans les argiles montmorillonites monohydratées. Avec le champ de force ClayFF comme avec le champ de force PIM la première sphère de solvation a un rayon de 3,4 Å dans laquelle 3,8 molécules d'eau sont comprises. Ces résultats sont en très bon accord avec les résultats antérieurs obtenus en simulation par Kosakowski *et al* [213] ainsi que Churakov *et al* [232] qui ont respectivement trouvé un nombre de coordination de 3,9 et de 3,5–4 molécules d'eau dans la première sphère de solvation. Comme observé sur les instantanés de la Figure 5.23, les cations interagissent aussi bien avec la surface de chacun des feuillets qu'avec les molécules d'eau. Les fonctions de corrélation de paires g_{OW-HW} , qui ne sont pas représentées graphiquement dans ce manuscrit, montrent l'existence d'un premier pic à 1,8 Å et d'un second pic à 3,2 Å. Ces deux pics mettent en avant la présence de liaisons hydrogènes au sein des systèmes. Ces liaisons hydrogènes ont été montrées expérimentalement par Pitteloud *et al.* [62] sur une montmorillonite sodique. La position qu'adoptent les feuillets l'un par rapport à l'autre se situe entre la position limite (a) et la position limite (b) (Chapitre 1, Figure 1.8). La Figure 5.24 représente les trajectoires de différents sodiums dans un espace interfoliaire. Dans le cas du champ de force PIM, les cations sodiques ont tendance à bouger de part et d'autre des cavités alors qu'avec le cas du champ de force ClayFF ceux-ci semblent être situés préférentiellement sur les bords des cavités. Ceci est en accord avec la position des pics des $g(r)$. En effet, nous observons une fonction de corrélation de paires g_{Na-Ob} plus définie avec ClayFF qu'avec le champ de force PIM (Figure 5.23).

La Figure 5.25 illustre les résultats des fonctions de corrélation de paires des cations calciques au sein d'une argile montmorillonite monohydratée. La sphère de solvation du cation calcique change avec la champ de force utilisé. Avec les deux champs de force, le premier pic à 2,5 Å est bien défini et le rayon de la première sphère de solvation est de 3,6 Å. Toutefois, une différence notable existe dans l'intensité de ces pics. En effet, le nombre de molécules d'eau dans chacune des sphères de solvation est différent : 4,2 molécules d'eau pour PIM et 5,9 pour ClayFF.

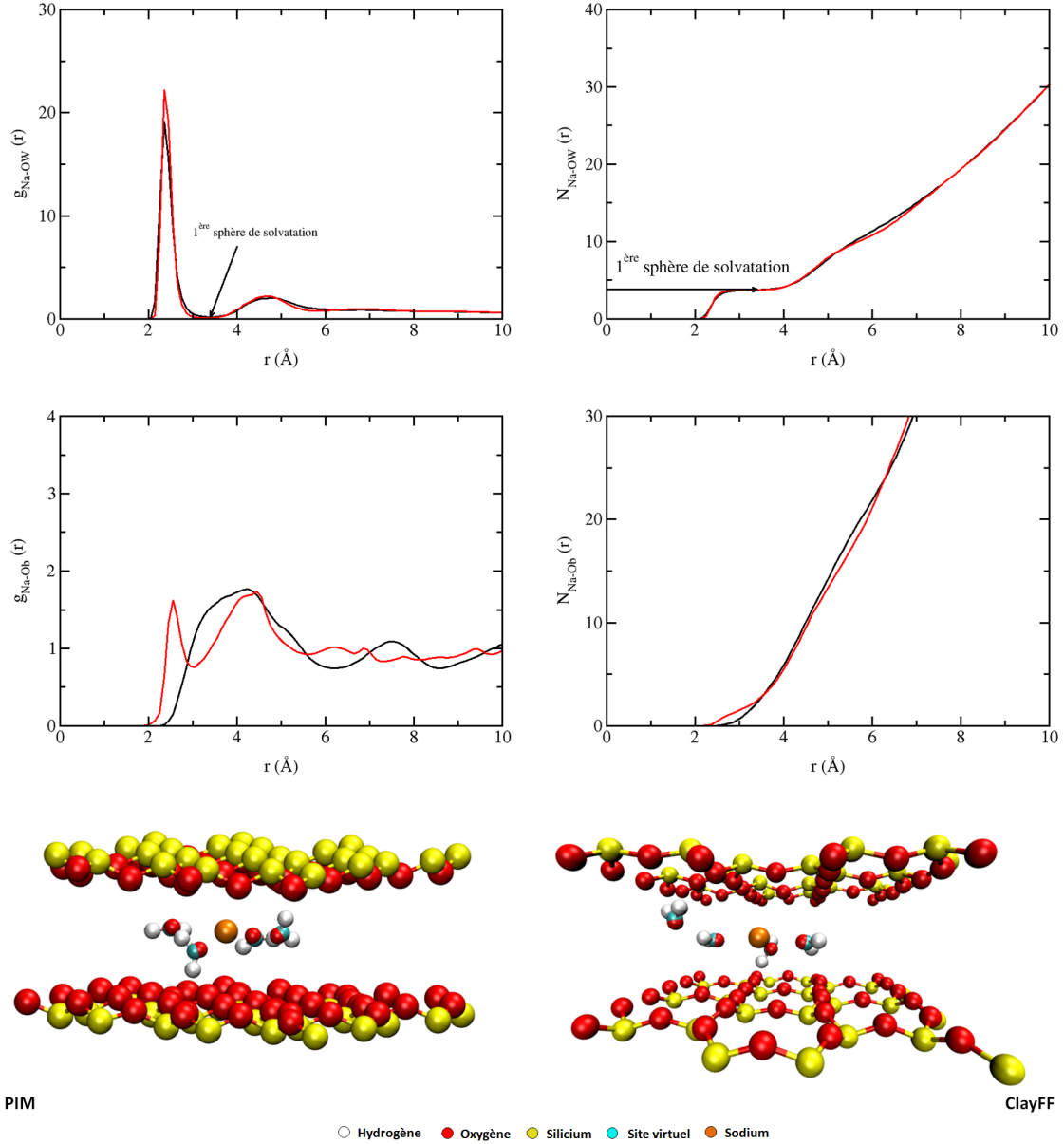


Figure 5.23 – Fonctions de corrélation de paires des ions Na^+ dans l'argile Na-montmorillonite monohydratée. Les courbes rouges et noires ont été respectivement obtenues avec les résultats issus des simulations avec le champ de force PIM et ClayFF. Les figures en bas à gauche et à droite sont des instantanés de la première sphère de solvation du cation calcique obtenus respectivement avec le champ de force PIM et ClayFF. Les atomes de surface proches sont aussi représentés.

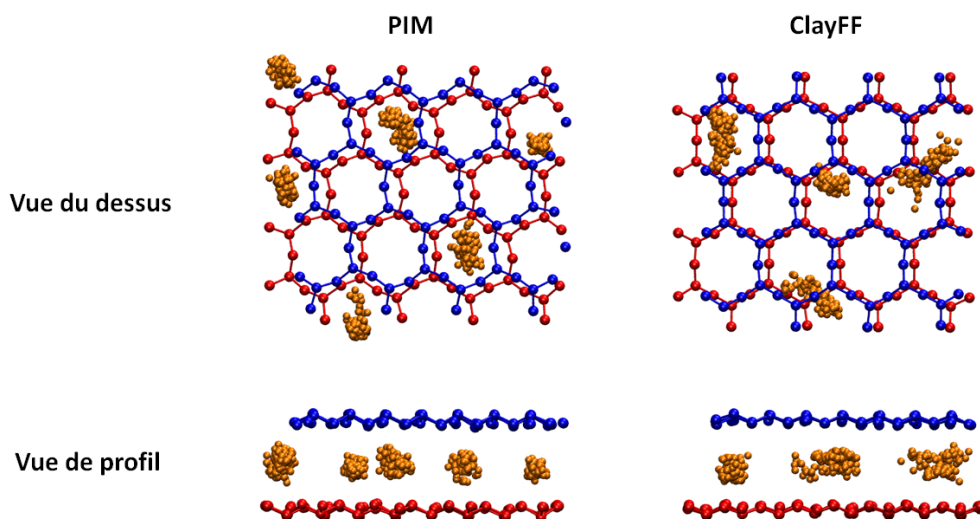


Figure 5.24 – Vues du dessus et de profil des trajectoires de cations sodiques dans un espace interfoliaire. En bleu correspond la surface du feuillet supérieur, en rouge celle du feuillet inférieur et en orange les cations.

Dans un état parfaitement solvaté, le cation sodique possède 6 molécules d'eau dans sa première sphère de solvation [233]. La Figure 5.26 représente les trajectoires de différents calciums dans un espace interfoliaire. Dans le cas du champ de force PIM, la position qu'adoptent les feuillets est proche de la position limite (b) alors que dans le cas du champ de force ClayFF ils se rapprochent plutôt de la position limite (a). Les cations calciques ont tendance à bouger proche des ponts Si-O_b-Si avec le champ de force PIM comme avec le cas du champ de force ClayFF. De plus, avec la vue de profil, nous observons qu'avec le champ de force PIM les cations sont plus au centre de l'espace interfoliaire qu'avec le champ de force ClayFF. Ceci est aussi observé sur la Figure 5.20. Dans le cas du champ de force ClayFF, les cations calciques sont ainsi légèrement décalés vers la surface des feuillets, permettant donc à une molécule d'eau de se placer entre le cation et le feuillet comme observé sur la Figure 5.25.

La Figure 5.27 illustre le cas du cation stroncique. Comme pour le calcium, la sphère de solvation du cation stroncique change suivant la champ de force utilisé. Le premier pic à 2,7 Å et à 2,8 Å pour le champ de force ClayFF et PIM de la fonction de corrélation de paires g_{Sr-Ow} respectivement, est bien défini pour ClayFF et est plus large pour PIM. Le rayon de la première sphère de solvation pour PIM et ClayFF est respectivement de 3,9 Å et de 3,6 Å. La position des molécules d'eau autour du cation stroncique dans le cas de ClayFF est la même que pour le cas du cation calcique. La Figure 5.28 représente les trajectoires de

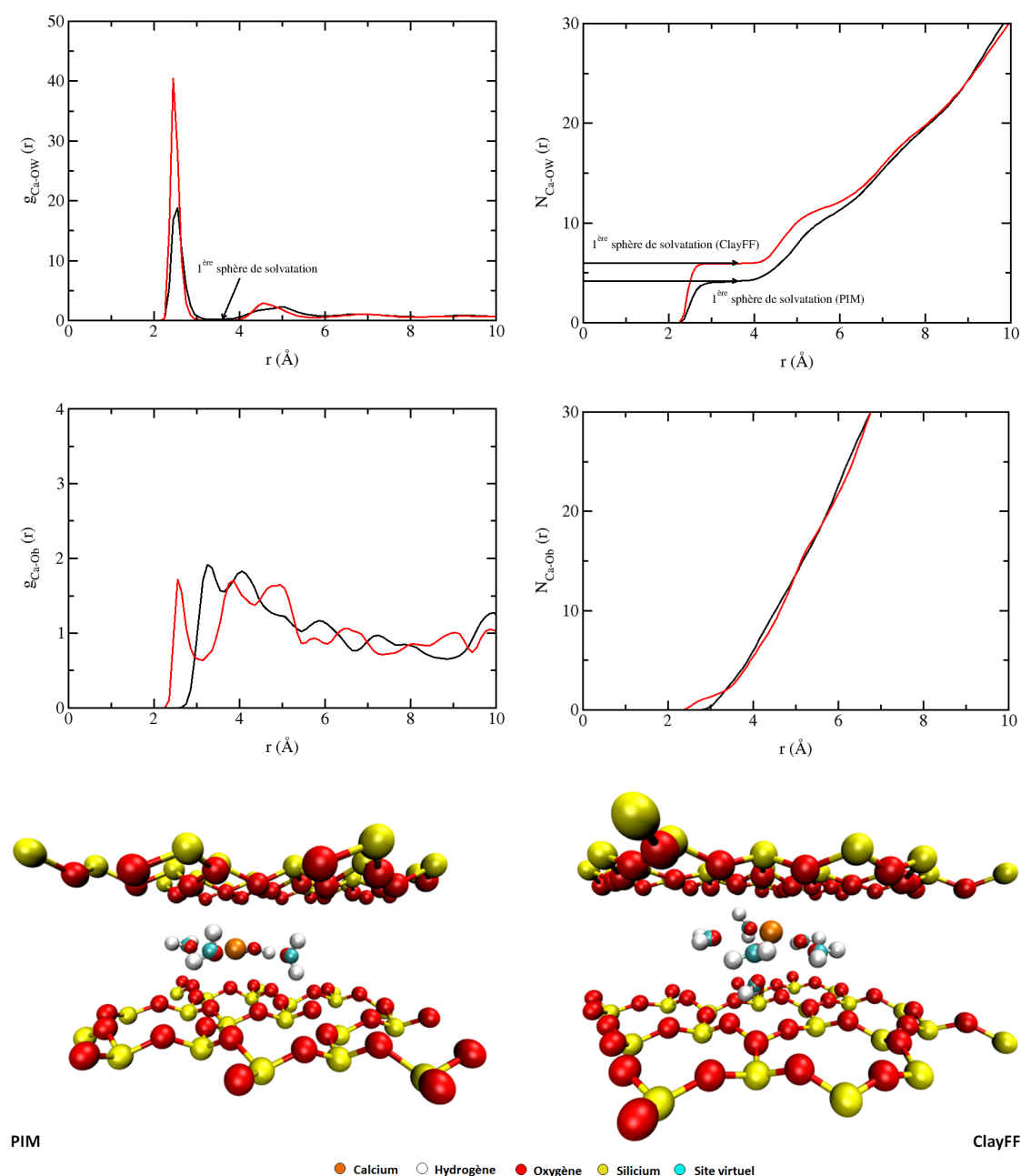


Figure 5.25 — Fonctions de corrélation de paires des ions Ca^{2+} dans l'argile Ca-montmorillonite monohydratée. Les courbes rouges et noires ont été respectivement obtenues avec les résultats issus des simulations avec le champ de force PIM et ClayFF. Les figures en bas à gauche et à droite sont des instantanés de la première sphère de solvation du cation calcique obtenus respectivement avec le champ de force PIM et ClayFF. Les atomes de surface proches sont aussi représentés.

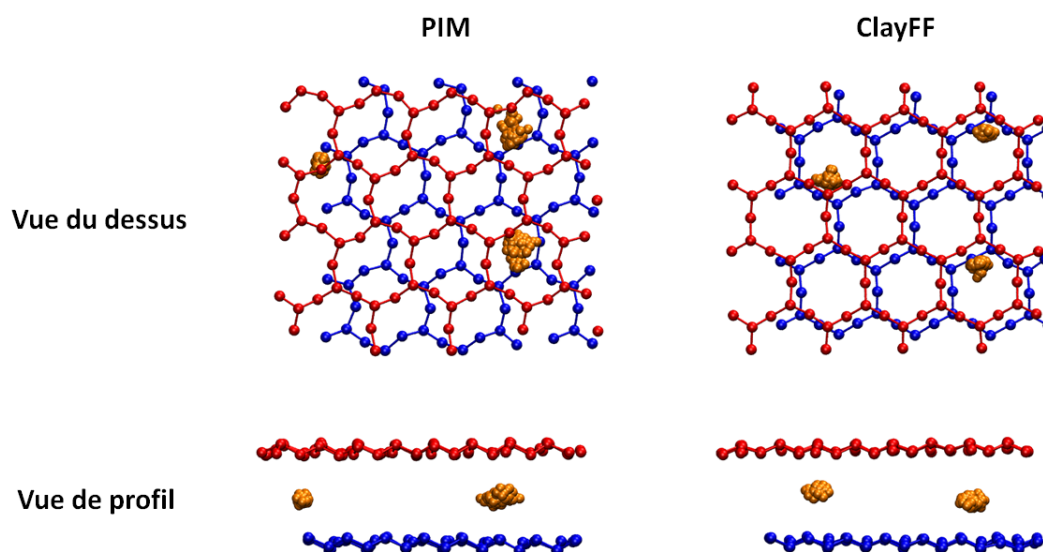


Figure 5.26 — Vues du dessus et de profil des trajectoires de cations calciques dans un espace interfoliaire. En bleu correspond la surface du feuillet supérieur, en rouge celle du feuillet inférieur et en orange les cations.

différents strontiums dans un espace interfoliaire. Dans le cas du champ de force PIM, la position qu'adoptent les feuillets est proche de la position limite (b) alors que dans le cas du champ de force ClayFF ils se rapprochent plutôt de la position limite (a). Les cations strontiques ont tendance à bouger proche des ponts Si-O_b-Si avec le champ de force PIM alors qu'avec le cas du champ de force ClayFF ceux-ci sont plutôt centrés dans les cavités. De plus, avec la vue de profil, nous observons qu'avec le champ de force PIM les cations sont plus au centre de l'espace interfoliaire qu'avec le champ de force ClayFF. Ceci est en accord avec la position des pics des $g(r)$. En effet, nous observons un premier pic à 2,9 Å et un second pic à 4,7 Å pour les résultats issus de ClayFF tandis qu'avec le champ de force PIM un pic large à 3,7 Å est observé.

La Figure 5.29 illustre les résultats obtenus pour le cation césique. Le cation césique, de part sa dimension, occupe un volume important entre les deux feuillets. Aucune molécule d'eau ne peut passer entre le cation et la surface du feuillet. Le premier pic à 3,1 Å de la fonction de corrélation de paires g_{Cs-Ow} est quasiment le même pour le champ de force ClayFF et PIM (un très léger décalage de 0,05 Å existe entre les deux pics). Celui-ci est bien défini. Le rayon de la première sphère de solvation pour PIM et ClayFF est de 4,2 Å. La position des molécules d'eau autour du cation césique est la même dans le cas de ClayFF et de PIM. Celles-ci sont au nombre de 5,6 molécules d'eau autour du cation. Le nombre de coordinations du césium est en accord avec la valeur trouvée par simulation de Kosakowski *et al.* [213] (5,7 molécules d'eau dans

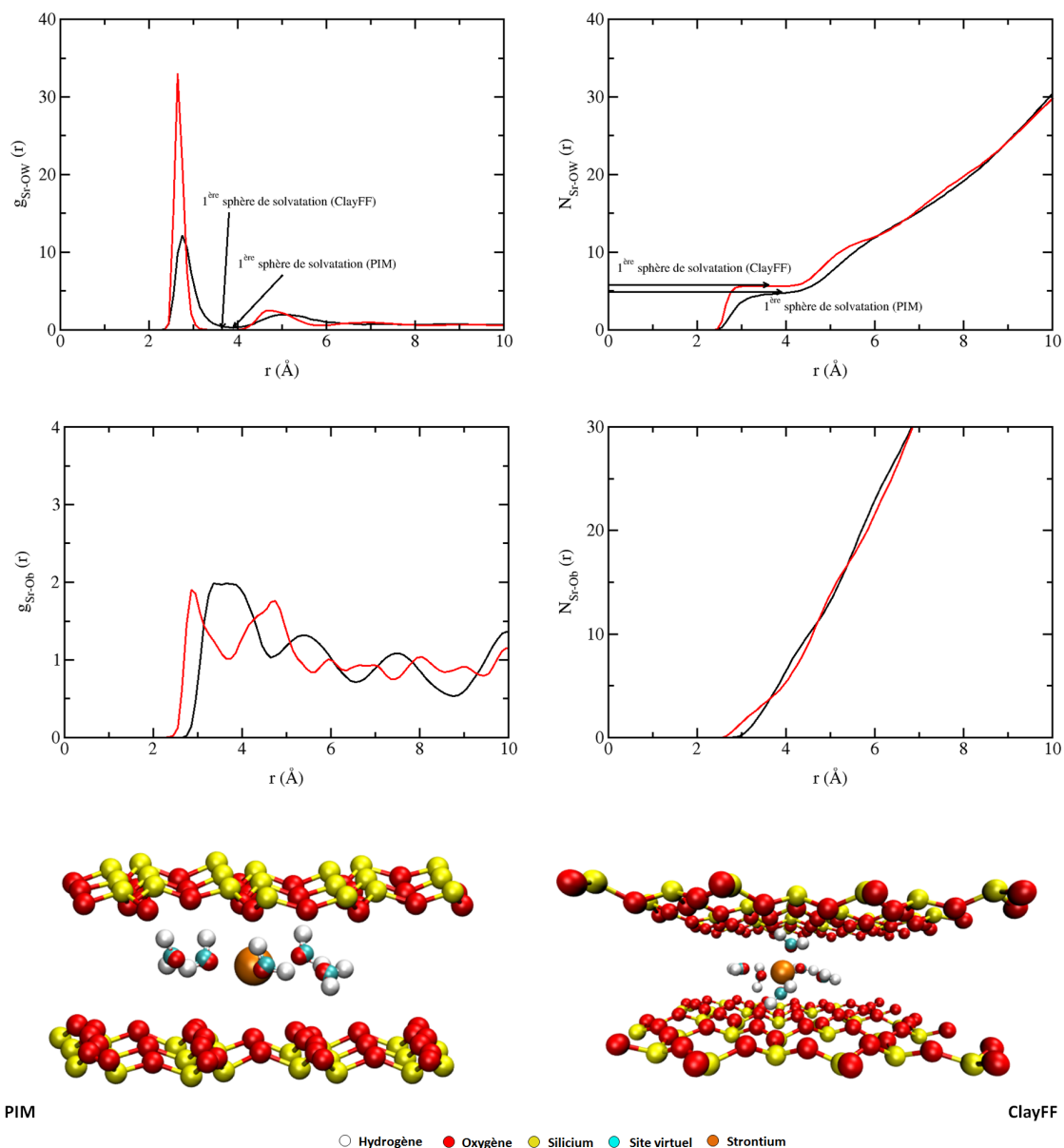


Figure 5.27 – Fonctions de corrélation de paires des ions Sr^{2+} dans l'argile Na-montmorillonite monohydratée. Les courbes rouges et noires ont été respectivement obtenues avec les résultats issus des simulations avec le champ de force PIM et ClayFF. Les figures en bas à gauche et à droite sont des instantanés de la première sphère de solvation du cation calcique obtenus respectivement avec le champ de force PIM et ClayFF. Les atomes de surface proches sont aussi représentés.

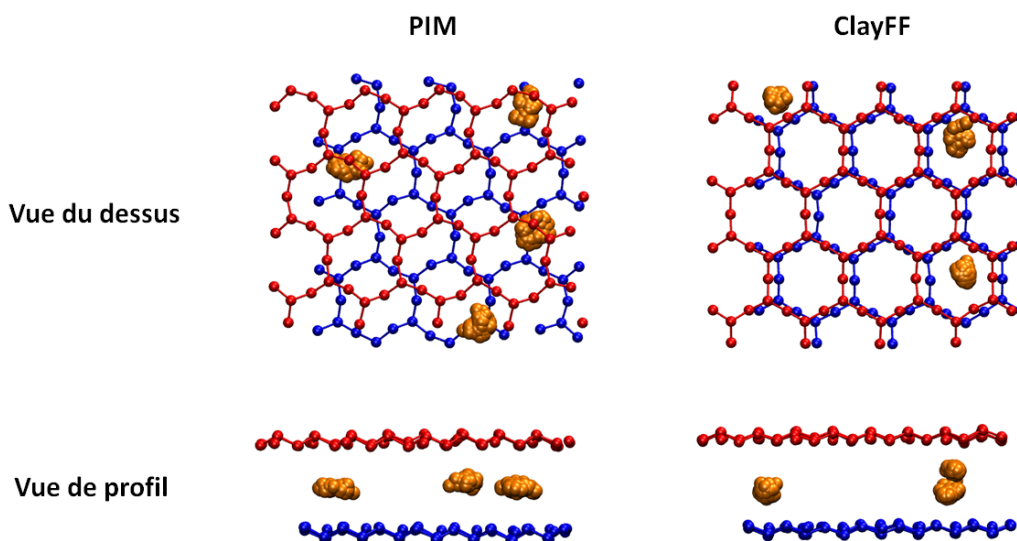


Figure 5.28 – Vues du dessus et de profil des trajectoires de cations stronciques dans un espace interfoliaire. En bleu correspond la surface du feuillet supérieur, en rouge celle du feuillet inférieur et en orange les cations.

la première sphère de solvation) et de Marry *et al.* [68] (5,8 molécules d'eau dans la première sphère de solvation). La Figure 5.30 représente les trajectoires de différents césiums dans un espace interfoliaire. Pour les deux champs de force, la position qu'adoptent les feuillets est proche de la position limite (a). Les cations césiques ont tendance à bouger au centre des cavités et à se placer au centre de l'espace interfoliaire pour les deux champs de force. La différence entre la fonction de corrélation de paires g_{Cs-O_b} obtenue avec ClayFF et PIM semble provenir de la forme des cavités.

5.3.3.3 | Dynamique dans l'espace interfoliaire

Tous les coefficients de diffusion des cations et des molécules d'eau issus des simulations sont du même ordre de grandeur que ceux expérimentaux (Tableau 5.11 et Tableau 5.12). Les résultats des systèmes trans-vacants et cis-vacants sont similaires pour les champs de force PIM et ClayFF. Les résultats obtenus avec le champ de force PIM sont inférieurs à ceux obtenus avec le champ de force ClayFF, notamment pour le cation sodique (cation très labile). Les cations ne sont pas totalement hydratés mais en permanence en interaction avec les molécules d'eau et avec les oxygènes de surface des feuillets (Figures 5.23, 5.25, 5.27 et 5.29). Les cations forment donc des complexes de sphères internes avec les molécules d'eau dans l'espace interfoliaire.

Les différences observées entre les résultats issus de nos simulations et ceux issus des autres simulations proviennent des champs de force utilisés, du modèle d'eau, du nombre de cations, etc.

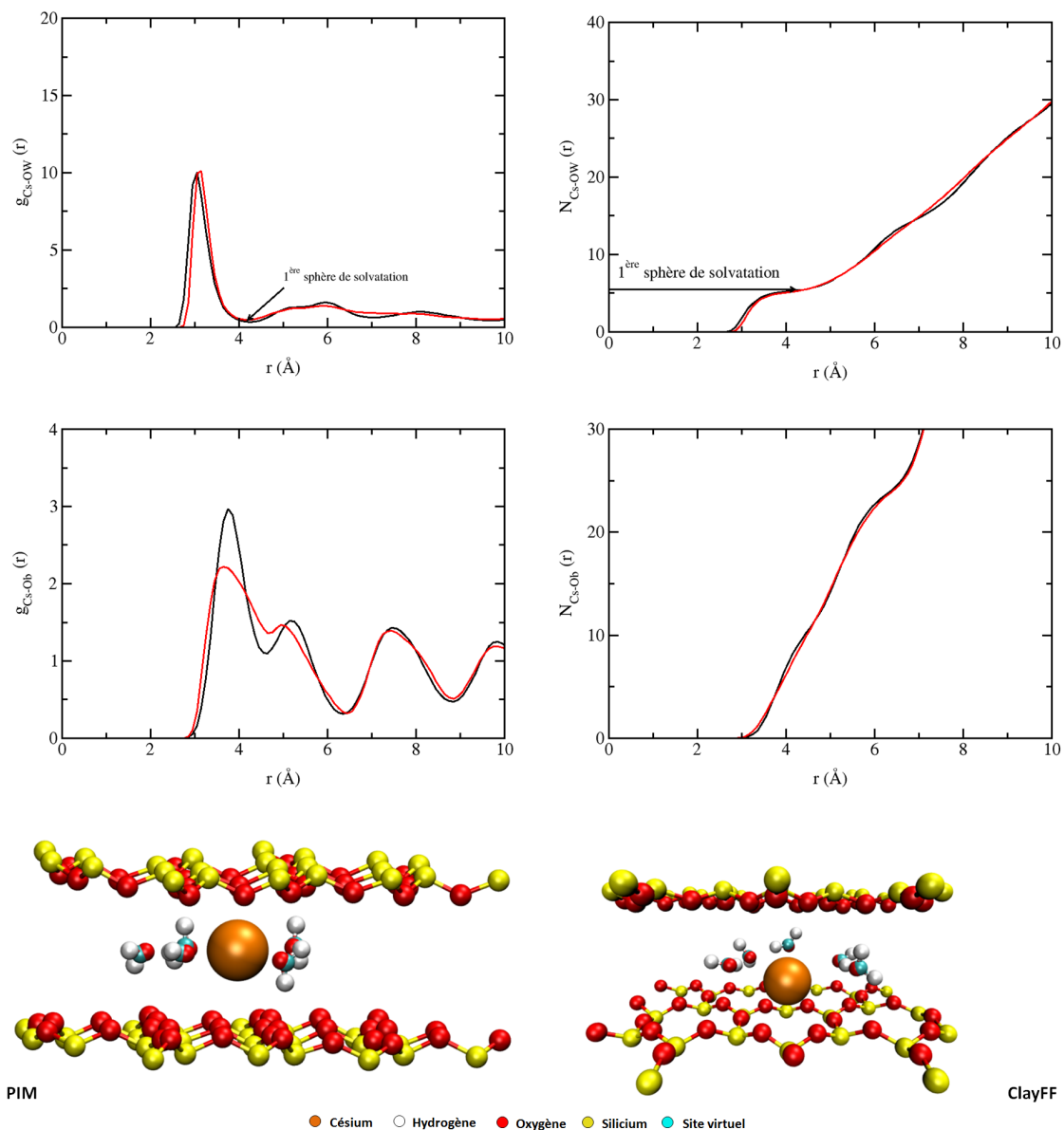


Figure 5.29 – Fonctions de corrélation de paires des ions Cs^+ dans l'argile Ca-montmorillonite monohydratée. Les courbes rouges et noires ont été respectivement obtenues avec les résultats issus des simulations avec le champ de force PIM et ClayFF. Les figures en bas à gauche et à droite sont des instantanés de la première sphère de solvation du cation calcique obtenus respectivement avec le champ de force PIM et ClayFF. Les atomes de surface proches sont aussi représentés.

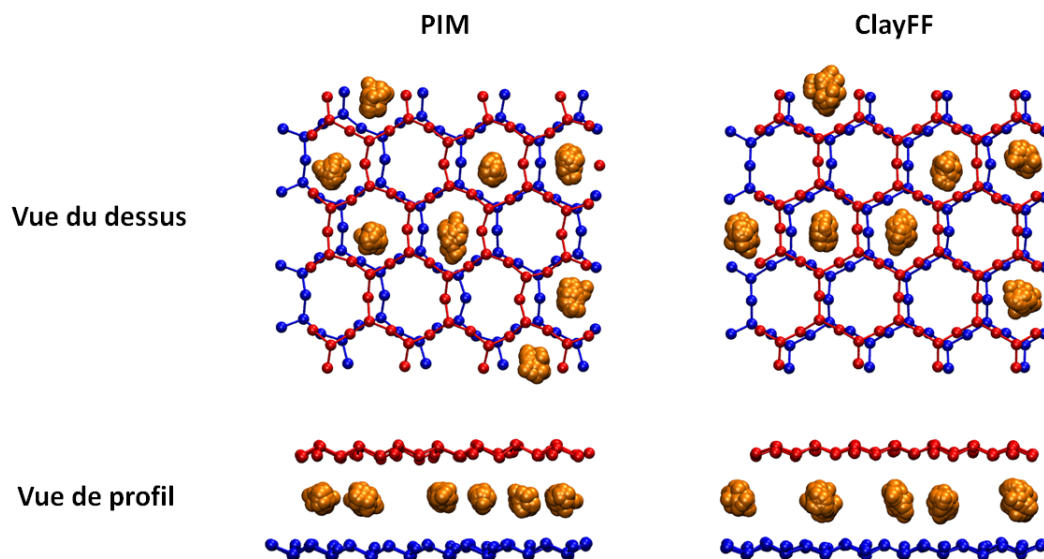


Figure 5.30 – Vues du dessus et de profil des trajectoires de cations césiques dans un espace interfoliaire. En bleu correspond la surface du feuillet supérieur, en rouge celle du feuillet inférieur et en orange les cations.

mais aussi des conditions de simulations telles que la valeur de la dimension « h », du nombre de molécules par cation, des ensembles utilisés, etc.

Dans le cas de nos simulations, comme dans le cas des systèmes bihydratés, nous constatons : que les résultats des systèmes trans-vacants et cis-vacants sont similaires, que le coefficient de diffusion d'un cation donné est le même pour les deux champs de force, et que les molécules d'eau diffusent moins vite dans le cas du champ de force polarisable que dans le cas du champ de force non-polarisable. Le champ de force n'aurait donc pas d'influence sur la diffusion des cations présents dans l'espace interfoliaire mais influencerait celle des molécules d'eau. La différence de diffusion des molécules d'eau peut-être due aux différentes propriétés structurales de la surface des feuillets, de la polarisabilité, du modèle d'eau utilisé, etc. Nous observons que les résultats obtenus avec le champ de force PIM sont toujours inférieurs à ceux que nous avons obtenus avec le champ de force ClayFF. De plus, nous remarquons que les résultats issus de PIM sont plus en accord avec les résultats expérimentaux issus des expériences de NSE qu'avec ceux issus des expériences de TOF. Les différences entre les résultats expérimentaux s'expliquent par le fait que les expériences de TOF peuvent surestimer les coefficients de diffusion en raison de la résolution des appareils. En effet, nous savons qu'au sein des argiles naturelles plusieurs sortes d'eau existent, les appareils de TOF voient mieux l'eau rapide que l'eau lente, ce qui n'est pas le cas avec les expériences de NSE.

| Contre-ion | Valeurs PIM | | Valeurs ClayFF | | Valeurs Sim. | Valeurs Exp. |
|------------------|-------------|-----------|----------------|-----------|--------------------------------|---------------------|
| | tv -Mmt | cv -Mmt | tv -Mmt | cv -Mmt | | |
| Na ⁺ | 3,0 (4) | 3,8 (6) | 6,0 (5) | 5,4 (7) | 2,5 [65] (MCY ; Skipper) | 2,5 [10, 17] (NSE) |
| | | | | | 2,25-2,7* [68] (SPC/E ; -) | 8,0 [10] (TOF) |
| | | | | | 1,2-4,3 [93] (SPC/E ; ClayFF) | |
| | | | | | 3,08 [95] (SPC/E ; ClayFF) | |
| Ca ⁺² | 2,6 (4) | 2,6 (4) | 3,2 (3) | 3,7 (5) | 1,09 [96] (- ; UFF) | |
| | | | | | 3,26 [94] (SPC/E ; -) | 2,3-5,1 [51] (QENS) |
| | | | | | 7,0 [22] (SPC/F ; ClayFF) | |
| | | | | | 0,505 [96] (- ; UFF) | |
| Sr ⁺² | 2,9 (4) | 2,7 (5) | 4,2 (3) | 3,8 (4) | 1,24 [93] (SPC/E ; ClayFF) | (-) |
| | | | | | 5,85-7,5* [68] (SPC/E ; -) | 1-3 [10, 17] (NSE) |
| | | | | | 1,24 [93] (SPC/E ; ClayFF) | 11 [10] (TOF) |
| | | | | | 3,94 [94] (SPC/E ; -) | |
| Cs ⁺ | 2,3 (4) | 2,5 (6) | 3,5 (3) | 3,7 (6) | 1,50-7,0 [77] (SPC/F ; ClayFF) | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |
| | | | | | | |

Tableau 5.11 – Valeurs de coefficients de diffusion des molécules d’eau pour différents systèmes de montmorillonites monohydratées. Les coefficients de diffusion sont de l’ordre $\times 10^{-10} \text{ m}^2 \cdot \text{s}^{-1}$. La déviation standard est calculée à partir de la méthode de la Moyenne de l’Erreur par Bloc [110, 199]. La déviation standard est appliquée sur le dernier chiffre des nombres des colonnes « Valeurs PIM » et « Valeurs ClayFF », elle y est indiquée entre parenthèse. Les valeurs marquées par « * » ont été calculées dans les trois dimensions de l’espace, afin de les comparer aux « D_{\parallel} » celles-ci ont été multipliées par $\frac{3}{2}$. Les acronymes « NES », « TOF » et « QENS » signifient « Neutron Spin Echo », « Time Of Flight » et « Quasi-Elastic Neutron Scattering » respectivement.

| Contre-ion | Valeurs PIM | | Valeurs ClayFF | | Valeurs Sim. | Valeurs Exp. |
|------------------|----------------|----------------|----------------|----------------|-----------------|--------------|
| | <i>tv</i> -Mmt | <i>cv</i> -Mmt | <i>tv</i> -Mmt | <i>cv</i> -Mmt | | |
| Na ⁺ | 0,6 (3) | 0,6 (2) | 1,4 (9) | 1,1 (7) | 0,39 [65] | |
| | | | | | 0,490 [96] | |
| | | | | | 0,60-1,05* [68] | (-) |
| | | | | | 0,795 [95] | |
| Ca ⁺² | 0,4 (3) | 0,4 (3) | 0,3 (2) | 0,3 (1) | 0,02 [94] | |
| | | | | | 0,6 [22] | (-) |
| | | | | | 0,273 [96] | |
| Sr ⁺² | 0,3 (3) | 0,4 (2) | 0,3 (1) | 0,4 (2) | 0,00 [93] | (-) |
| | | | | | 1,5 [68] | |
| | | | | | 0,19 [93] | |
| Cs ⁺ | 0,08 (6) | 0,09 (4) | 0,3 (3) | 0,3 (3) | | (-) |
| | | | | | 0,20 [94] | |
| | | | | | | |

Tableau 5.1.2 – Valeurs de coefficients de diffusion des cations pour différents systèmes de montmorillonites monohydratées. Les coefficients de diffusion sont de l'ordre $\times 10^{-10} \text{ m}^2.\text{s}^{-1}$. La déviation standard est calculée à partir de la méthode de la Moyenne de l'Erreur par Bloc [110, 199]. La déviation standard est appliquée sur le dernier chiffre des nombres des colonnes « Valeurs PIM » et « Valeurs ClayFF », elle y est indiquée entre parenthèse. La valeur marquée par « * » a été calculée dans les trois dimensions de l'espace, afin de la comparer aux « D_{//} » celle-ci a été multipliée par $\frac{3}{2}$. Les acronymes « NES », « TOF » et « QENS » signifient « Neutron Spin Echo », « Time Of Flight » et « Quasi-Elastic Neutron Scattering » respectivement.

Ce qu'il faut retenir

La troisième étape de validation du champ de force PIM a consisté à étendre le champ de force PIM aux argiles chargées et hydratées *tv*-montmorillonite et *cv*-montmorillonite en suivant la même procédure que celle des Chapitres 3 et 4. Une fois les paramètres déterminés, nous avons généré de longues trajectoires de dynamique moléculaire classique afin de pouvoir analyser les propriétés structurales et dynamiques des espaces interfoliaires des argiles *tv*-montmorillonites et *cv*-montmorillonites possédant soit le contre-ion Na^+ , Ca^{2+} , Sr^{2+} ou Cs^+ . Pour valider les résultats des simulations obtenus avec le champ de force PIM, ceux-ci ont été comparés aux résultats expérimentaux accessibles et aux résultats issus de simulations réalisées avec le champ de force ClayFF.

Les simulations n'ont pas pu être réalisées dans l'ensemble $\text{NPT}_{\text{anisotrope}}$ en raison d'une lacune dans le logiciel Cp2k, celui-ci ne prenant pas en compte les sites virtuels des molécules d'eau dans cette ensemble. Afin de pouvoir comparer avec les résultats expérimentaux, les dimensions et les quantités d'eau des boîtes de simulation ont été entièrement calquées sur les paramètres expérimentaux. Les analyses structurales issues des simulations montrent que : les molécules d'eau sont plus au centre de l'espace interfoliaire dans le cas du champ de force PIM qu'avec le champ de force ClayFF. La position des molécules d'eau, en plus de la structure des cavités, impacte la sphère de coordination des différents cations, notamment dans l'état monohydraté. Dans le cas du champ de force ClayFF, les molécules d'eau ont parfois la place de se positionner entre le cation et la surface du feuillet. Toutes ces propriétés influencent la dynamique de l'eau confinée entre les feuillets d'argile dans l'espace interfoliaire. En fonction du cation, la diffusion de l'eau n'est pas la même. Nous avons constaté que les molécules d'eau diffusaient moins vite en utilisant le champ de force PIM qu'en utilisant le champ de force ClayFF. Cette différence peut être due à la structure, la forme de potentiel, l'ajout du terme de polarisation, etc. En revanche, nous n'avons constaté aucune différence sur les propriétés dynamiques des molécules d'eau entre une argile *tv*-montmorillonite et une argile *cv*-montmorillonite).

Conclusions et Perspectives

Les argiles sont utilisées dans de nombreux domaines : l'industrie, l'énergie, l'environnement, etc. pour lesquels l'étude de l'interaction entre l'eau contenue dans les sols et les matériaux argileux est primordiale. Ce projet, financé par le LABEX-MiChem, avait pour objectifs de coupler les outils de la simulation numérique avec ceux des expériences sur grands instruments afin d'étudier à l'échelle atomique le mécanisme de rétention et de transport des molécules d'eau et des ions dans les espaces interfoliaires de minéraux argileux. Ce projet se décomposait en trois étapes :

- La première étape consistait à paramétrer un nouveau champ de force, nommé PIM, destiné à l'étude des systèmes argile/eau, avec l'aide des outils de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.
- La seconde étape reposait sur la validation des paramètres du champ de force PIM en testant diverses propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques des systèmes argile/eau, et en comparant avec les résultats issus des simulations à ceux expérimentaux accessibles dans la littérature.
- La dernière étape était l'utilisation du nouveau champ de force polarisable pour l'amélioration de la compréhension des résultats des expériences neutrons et d'XPS sur les premiers états d'hydratation des systèmes argile/eau.

Nous avons utilisé la procédure d'ajustement développée par Madden *et al.* [126, 193] afin d'obtenir des paramètres pour notre nouveau champ de force classique polarisable : PIM. Celui-ci est entièrement basé sur des calculs de forces et de dipôles atomiques issus de la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité. La méthode de la DFT, nous a permis de nous affranchir des résultats expérimentaux pour paramétrer le champ de force PIM. Ainsi, les résultats expérimentaux ont-ils été utilisés exclusivement pour la validation des paramètres. Cette méthode a été utilisée avec succès sur deux systèmes neutres anhydres, la pyrophyllite et le talc, ainsi que sur diverses systèmes de montmorillonites sèches et hydratées : la Na-, Ca-, Sr- et Cs-montmorillonite.

Nous avons réalisé en parallèle des tests menés avec le champ de force polarisable, des simulations avec le champ de force classique non polarisable le plus utilisé aujourd’hui pour étudier les minéraux argileux : le champ de force ClayFF. Lors de la validation des paramètres, nous avons remarqué que les interactions intra-argile et celles argile-eau étaient mieux reproduites avec le champ de force polarisable qu’avec le champ de force non polarisable. En effet, contrairement au champ de force ClayFF, le champ de force PIM arrive à mieux reproduire les propriétés structurales des feuillets et des espaces interfoliaires. Les analyses structurales des feuillets des divers systèmes argileux, secs et hydratés, ont montré que le champ de force PIM reproduisait avec précision les dimensions de chacune des couches tétraédriques et octaédriques, la géométrie des tétraèdres et des octaèdres, et notamment la déformation des cavités hexagonales en cavités ditrigonales (déformation non observée avec le champ de force ClayFF).

De plus, à l’état sec, nous avons montré que la géométrie de la cavité hexagonale influençait l’adsorption des contre-ions à la surface des feuillets et par conséquent la distance entre les plans des milieux des feuillets. La forme hexagonale des cavités obtenue avec le champ de force ClayFF permet d’avoir de larges cavités et donc une adsorption des contre-ions plus profonde dans le feuillet qu’avec le champ de force PIM où le feuillet possède de petites cavités en raison de la forme ditrigonale de celles-ci. Cette physisorption influence la distance entre les plans des milieux des feuillets pour les petits et moyens cations (Na, Ca et Sr). Le champ de force ClayFF la sous-estime tandis que le champ de force PIM la reproduit correctement. Dans le cas des systèmes hydratés, nous avons constaté que les molécules d’eau étaient plus proches des surfaces avec le champ de force ClayFF qu’avec le champ de force PIM. La position des molécules d’eau, en plus de la structure des cavités, influence la première sphère de coordination des contre-ions (notamment dans l’état monohydraté) ainsi que la dynamique des molécules d’eau confinées entre les feuillets d’argile.

Enfin, nous avons comparé les coefficients de diffusion des molécules d’eau et des contre-ions obtenus expérimentalement et par simulations avec nos résultats obtenus avec ClayFF et PIM. Nous avons montré qu’ils étaient en général en bon accord avec les résultats expérimentaux, que la diffusion des molécules d’eau n’était pas la même en fonction du cation présent dans l’espace interfoliaire, mais surtout que les molécules diffusaient moins vite avec le champ de force PIM que lorsque nous avons utilisé le champ de force ClayFF. Cette différence pouvant être due à différents facteurs, tels que : la structure des feuillets, la forme des potentiels ainsi que l’ajout du terme de polarisation.

Des calculs supplémentaires permettraient de continuer d'étendre le champ de force PIM aux argiles de type trioctaédrique telles que les hectorites, et en particulier l'hectorite fluorée synthétique sur laquelle notre équipe a déjà réalisé plusieurs mesures de spin écho et RMN [239], et pour laquelle le champ de force clayFF ne permet pas de reproduire quantitativement les expériences [12, 21, 240]. Le champ de force PIM pourrait alors être utilisé pour affiner la compréhension du mécanisme de rétention et de transport des molécules d'eau et des ions dans les espaces interfoliaires de minéraux argileux. Les simulations pourraient alors montrer l'impact de la substitution des groupements hydroxyles par les fluors sur les propriétés des espèces interfoliaires et de la structure du feuillet. Enfin, nous pouvons nous demander si ce nouveau champ de force est transférable ou non à d'autres systèmes silicatés tels que les zéolithes faujasites. Le champ de force PIM vient d'être implémenté par M. Wilfried Louisfrema et M. Benjamin Rotenberg dans un code de simulation Monte Carlo pour tester sa transférabilité, à travers l'étude de la thermodynamique de l'adsorption des molécules d'eau dans les zéolithes. Des premiers résultats très prometteurs montrent que ce champ de force développé pour les argiles neutres et chargées serait transférable aux systèmes zéolithiques.

Bibliographie

- [1] M. KRÁLÍK, V. NOVOTNÝ et M. OLIVA : Fingerprint on the venus of dolní vestonice i. *Anthropologie*, 40(2):107, 2002.
- [2] X. WU, C. ZHANG, P. GOLDBERG, D. COHEN, Y. PAN, T. ARPIN et O. BAR-YOSEF : Early pottery at 20,000 years ago in xianrendong cave, china. *Science*, 336(6089):1696–1700, 2012.
- [3] B. ROTENBERG, A. J. PATEL et D. CHANDLER : Molecular explanation for why talc surfaces can be both hydrophilic and hydrophobic. *J. Am. Chem. Soc.*, 133(50):20521–20527, 2011.
- [4] V. MARRY et P. TURQ : Microscopic simulations of interlayer structure and dynamics in bihydrated heteroionic montmorillonites. *J. Phys. Chem. B*, 107(8):1832–1839, 2003.
- [5] V. MARRY, B. ROTENBERG et P. TURQ : Structure and dynamics of water at a clay surface from molecular dynamics simulation. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 10:4802–4813, 2008.
- [6] C. BLACHIER, A. JACQUET, M. MOSQUET, L. MICHOT et C. BARAVIAN : Impact of clay mineral particle morphology on the rheological properties of dispersions : A combined x-ray scattering, transmission electronic microscopy and flow rheology study. *Appl. Clay Sci.*, 87:87–96, 2014.
- [7] G. JEANMAIRET, V. MARRY, M. LEVESQUE, B. ROTENBERG et D. BORGIS : Hydration of clays at the molecular scale : the promising perspective of classical density functional theory. *Mol. Phys.*, 112(9-10):1320–1329, 2014.
- [8] D. DUARTE, M. SALANNE, B. ROTENBERG, M. A. BIZETO et L. J. A. SIQUEIRA : Structure of tetraalkylammonium ionic liquids in the interlayer of modified montmorillonite. *J. Phys. : Condens. Matter*, 26(28):284107, 2014.
- [9] B. ROTENBERG : Water in clay nanopores. *MRS Bull.*, 39(12):1074–1081, 2014.

- [10] N. MALIKOVA, E. DUBOIS, V. MARRY, B. ROTENBERG et P. TURQ : Dynamics in clays-combining neutron scattering and microscopic simulation. *Z. Phys. Chem.*, 224(1-2):153–181, 2010.
- [11] A. BOŢAN, B. ROTENBERG, V. MARRY, P. TURQ et B. NOETINGER : Hydrodynamics in clay nanopores. *J. Phys. Chem. C*, 115(32):16109–16115, 2011.
- [12] V. MARRY, E. DUBOIS, N. MALIKOVA, S. DURAND-VIDAL, S. LONGEVILLE et J. BREU : Water dynamics in hectorite clays : influence of temperature studied by coupling neutron spin echo and molecular dynamics. *Environ. Sci. Technol.*, 45(7):2850–2855, 2011.
- [13] A. BOŢAN, V. MARRY, B. ROTENBERG, P. TURQ et B. NOETINGER : How electrostatics influences hydrodynamic boundary conditions : Poiseuille and electro-osmotic flows in clay nanopores. *J. Phys. Chem. C*, 117(2):978–985, 2013.
- [14] B. ROTENBERG, V. MARRY, M. SALANNE, M. JARDAT et P. TURQ : Multiscale modelling of transport in clays from the molecular to the sample scale. *C.R. Geosci.*, 346(11):298–306, 2014.
- [15] A. BOŢAN, V. MARRY et B. ROTENBERG : Diffusion in bulk liquids : finite-size effects in anisotropic systems. *Mol. Phys.*, 113(17-18):2674–2679, 2015.
- [16] J.-M. VANSON, F.-X. COUDERT, B. ROTENBERG, M. LEVESQUE, C. TARDIVAT, M. KLOTZ et A. BOUTIN : Unexpected coupling between flow and adsorption in porous media. *Soft Matter*, 11(30):6125–6133, 2015.
- [17] N. MALIKOVA, A. CADÈNE, V. MARRY, E. DUBOIS et P. TURQ : Diffusion of water in clays on the microscopic scale : modeling and experiment. *J. Phys. Chem. B*, 110(7):3206–3214, 2006.
- [18] Héloïse TISSOT : *Beyond the gap of pressure : XPS studies of interfaces at near ambient pressures*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, 2014.
- [19] H. BLUHM : Photoelectron spectroscopy of surfaces under humid conditions. *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.*, 177(2):71–84, 2010.
- [20] E. FERRAGE, B. A. SAKHAROV, L. J. MICHOT, A. DELVILLE, A. BAUER, B. LANSON, S. GRANGEON, G. FRAPPER, M. JIMÉNEZ-RUIZ et G. J. CUELLO : Hydration properties and interlayer organization of water and ions in synthetic Na-smectite with tetrahedral layer

- charge. part 2. toward a precise coupling between molecular simulations and diffraction data. *J. Phys. Chem. C*, 115(5):1867–1881, 2011.
- [21] V. MARRY, E. DUBOIS, N. MALIKOVA, J. BREU et W. HAUSSLER : Anisotropy of water dynamics in clays : insights from molecular simulations for experimental qens analysis. *J. Phys. Chem. C*, 117(29):15106–15115, 2013.
- [22] J. A. GREATHOUSE, R. T. CYGAN, J. T. FREDRICH et G. R. JERAULD : Molecular dynamics simulation of diffusion and electrical conductivity in montmorillonite interlayers. *J. Phys. Chem. C*, 120(3):1640–1649, 2016.
- [23] N. T. SKIPPER, K. REFSON et J. D. C. MCCONNELL : Computer calculation of water-clay interactions using atomic pair potentials. *Clay Miner.*, 24(2):411–25, 1989.
- [24] N. T. SKIPPER, F.-R. C. CHANG et G. SPOSITO : Monte carlo simulation of interlayer molecular structure in swelling clay minerals. i : Methodology. *Clays Clay Miner.*, 43(3):285–293, 1995.
- [25] 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. *J. Phys. Chem. B*, 108(4):1255–1266, 2004.
- [26] 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. *Chem. Mater.*, 17(23):5658–5669, 2005.
- [27] H. HEINZ, T.-J. LIN, R. KISHORE MISHRA et F. S. EMAMI : Thermodynamically consistent force fields for the assembly of inorganic, organic, and biological nanostructures : the interface force field. *Langmuir*, 29(6):1754–1765, 2013.
- [28] T.-M. CHANG et L. X. DANG : Recent advances in molecular simulations of ion solvation at liquid interfaces. *Chem. Rev.*, 106(4):1305–1322, 2006.
- [29] J. J. MOLINA, S. LECTEZ, S. TAZI, M. SALANNE, J.-F. DUFRÊCHE, J. ROQUES, E. SIMONI, P. A. MADDEN et P. TURQ : Ions in solutions : Determining their polarizabilities from first-principles. *J. Chem. Phys.*, 134(1):014511, 2011.

- [30] M. SALANNE, B. ROTENBERG, S. JAHN, R. VUILLEUMIER, C. SIMON et P. A. MADDEN : Including many-body effects in models for ionic liquids. *J. Phys. : Condens. Matter*, 131(3), 2012.
- [31] G. KAMATH, S. A. DESHMUKH et S. K. R. S. SANKARANARAYANAN : Comparison of select polarizable and non-polarizable water models in predicting solvation dynamics of water confined between MgO slabs. *J. Phys. : Condens. Matter*, 25(30):305003, 2013.
- [32] G. AGRICOLA : *De Natura Fossilium*. Geological Society of American, 2013.
- [33] M. RICQ : La classification des minéraux argileux (phyllosilicates). *Rev. Geo. Alp.*, 53(4):708–711, 1965.
- [34] S. W. BAILEY : Summary of recommendations of aipea nomenclature committee on clay minerals. *Am. Mineral.*, 65(1-2):1–7, 1980.
- [35] S. GUGGENHEIM et R. T. MARTIN : Definition of clay and clay mineral : joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees. *Clays Clay Miner.*, 43(2):255–256, 1995.
- [36] K. H. STRUNZ et E. H. NICKEL : Nickel-strunz classification - primary groups 10th edition.
- [37] M. RAUTUREAU, S. CAILLERE et S. HENIN : *Les argiles*. AGS, septima édition, 1989.
- [38] A. MEUNIER : *Argiles*. GB Science Publisher, editions scientifiques gb édition, 2003.
- [39] M. F. BRIGATTI, E. GALAN et B. K. G. THENG : *Structures and Mineralogy of Clay Minerals*, volume 1. Handbook of Clay Science, 2006.
- [40] W. F. BRADLEY : The structural scheme of attapulgite. *Am. Mineral.*, 25(6):405–410, 1940.
- [41] E. W. RADOSLOVICH et K. NORRISH : Cell dimensions and symmetry of layer-lattice silicates. 1. some structural considerations. *Am. Mineral.*, 47(5-6):599, 1962.
- [42] J. H. RAYNER et G. BROWN : The crystal structure of talc. *Clays Clay Miner.*, 21:103–114, 1973.
- [43] J. H. LEE et S. GUGGENHEIM : Single crystal X-ray refinement of pyrophyllite-1Tc. *Am. Mineral.*, 66(3-4):350–357, 1981.

-
- [44] V. A. DRITS, S. GUGGENHEIM, B. B. ZVIAGINA et T. KOGURE : Structures of the 2 :1 layers of pyrophyllite and talc. *Clays Clay Miner.*, 60(6):574–587, 2012.
- [45] Virginie MARRY : *Modélisation microscopique de la structure et de la dynamique de l'eau et des ions dans les argiles de stockage de type montmorillonite*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, septembre 2002.
- [46] F. MARTIN, P. MICOUD, L. DELMOTTE, C. MARICHAL, R. LE DRED, P. de PARSEVAL, A. MARI, J. P. FORTUNE, S. SALVI et D. BEZIAT : The structural formula of talc from the Trimouns deposit, Pyrenees, France. *Can. Mineral.*, 37(4):997–1006, 1999.
- [47] S. GUGGENHEIM, J. M. ADAMS, D. C. BAIN, F. BERGAYA, M. F. BRIGATTI, V. A. DRITS, M. L. L. FORMOSO, E. GALÁN, T. KOGURE et H. STANJEK : Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy : report of the Association Internationale Pour l'Etude des Argiles (AIPEA) nomenclature committee for 2006, 2006.
- [48] G. F. WALKER : Reactions of expanding-lattice clay minerals with glycerol and ethylene glycol. *Journal of Physical Chemistry*, 3:302–313, 1958.
- [49] G. BESSON, A. MIFSUD, C. TCHOUBAR et J. MÉRING : Order and disorder relations in the distribution of the substitutions in smectites, illites and vermiculites. *Clays Clay Miner.*, 23:379–384, 1974.
- [50] C. de la CALLE et H. SUQUET : Vermiculite. *Reviews in Mineralogy and Geochemistry*, 19(1):455–496, 1988.
- [51] J. J. TUCK, P. L. HALL, M. H. B. HAYES, D. K. ROSS et J. B. HAYTER : Quasi-elastic neutron-scattering studies of intercalated molecules in charge-deficient layer silicates. part 2.-high-resolution measurements of the diffusion of water in montmorillonite and vermiculite. *J. Chem. Soc. Faraday Trans. 1*, 81:833–846, 1985.
- [52] K. NORRISH : The swelling of montmorillonite. *Discuss. Faraday Soc.*, 18:120–134, 1954.
- [53] J. M. CASES, I. BEREND, 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(11):2730–2739, 1992.
-

- [54] I. BÉREND, J. M. CASES, M. FRANÇOIS, J. P. URIOT, L. J. MICHOT, A. MASION et F. THOMAS : Mechanism of adsorption and desorption of water vapor by homoionic montmorillonites : 2. the Li⁺, Na⁺, K⁺, Rb⁺, and Cs⁺ exchanged forms. *Clay Clay Miner.*, 43:324–336, 1995.
- [55] J. M. CASES, I. BEREND, M. FRANCOIS, 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 Clay Miner.*, 45(1):8–22, 1997.
- [56] E. FERRAGE, B. LANSON, N. MALIKOVA, A. PLAN ?ON, B. SAKHAROV et V. A. DRITS : New insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from x-ray diffraction profile modeling of 00l reflections. *Chem. Mater.*, 17(13):3499–3512, 2005.
- [57] E. FERRAGE, B. LANSON, B. A. SAKHAROV, N. GEOFFROY, E. JACQUOT et V. A. DRITS : Investigation of dioctahedral smectite hydration properties by modeling of x-ray diffraction profiles : Influence of layer charge and charge location. *Am. Miner.*, 92(10):1731–1743, 2007.
- [58] 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. *J. Chem. Phys. C*, 114(10):4515–4526, 2010.
- [59] D. J. CEBULA, R. K. THOMAS, S. MIDDLETON, R. H. OTTEWILL et J. W. WHITE : Neutron diffraction from clay-water systems. *Clays Clay Miner.*, 27(1):39, 1979.
- [60] R. K. HAWKINS et P. A. EGELSTAFF : Interfacial water structure in montmorillonite from neutron diffraction experiments. *Clays Clay Miner.*, 28(1):19–28, 1980.
- [61] D. H. POWELL, K. TONGKHAO, S. J. KENNEDY et P. G. SLADE : A neutron diffraction study of interlayer water in sodium wyoming montmorillonite using a novel difference method. *Clays Clay Miner.*, 45(2):290–294, 1997.
- [62] C. PITTELOUD, D. H. POWELL, A. K. SOPER et C. J. BENMORE : The structure of interlayer water in wyoming montmorillonite studied by neutron diffraction with isotopic substitution. *Physica B*, 276:236–237, 2000.
- [63] E. RINNERT, C. CARTERET, B. HUMBERT, G. FRAGNETO-CUSANI, J. D. F. RAMSAY, A. DELVILLE, J.-L. ROBERT, I. BIHANNIC, M. PELLETIER et L. J. MICHOT : Hydration of

- a synthetic clay with tetrahedral charges : a multidisciplinary experimental and numerical study. *J. Phys. Chem. B*, 109(49):23745–23759, 2005.
- [64] A. DELVILLE : Structure and properties of confined liquids : a molecular model of the clay-water interface. *J. Phys. Chem.*, 97(38):9703–9712, 1993.
- [65] F.-R. C. CHANG, N. T. SKIPPER et G. SPOSITO : Computer simulation of interlayer molecular structure in sodium montmorillonite hydrates. *Langmuir*, 11(7):2734–2741, 1995.
- [66] F.-R. C. CHANG, N. T. SKIPPER et G. SPOSITO : Monte carlo and molecular dynamics simulations of interfacial structure in lithium-montmorillonite hydrates. *Langmuir*, 13(7):2074–2082, 1997.
- [67] D. E. SMITH : Molecular computer simulations of the swelling properties and interlayer structure of cesium montmorillonite. *Langmuir*, 14(20):5959–5967, 1998.
- [68] V. MARRY, P. TURQ, T. CARTAILLER et D. LEVESQUE : Microscopic simulation of structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite. *J. Chem. Phys.*, 117(7):3454–3463, 2002.
- [69] M. J. MCGRATH, J. I. SIEPMANN, I.-F. W. KUO, C. J. MUNDY, J. VANDEVONDELE, J. HUTTER, F. MOHAMED et M. KRACK : Simulating fluid-phase equilibria of water from first principle. *J. Phys. Chem. A*, 110(2):640–646, 2006.
- [70] P. PADMA KUMAR, A. G. KALINICHEV et R. J. KIRKPATRICK : Hydration, swelling, interlayer structure, and hydrogen bonding in organolayered double hydroxides : Insights from molecular dynamics simulation of citrate-intercalated hydrotalcite. *J. Phys. Chem. B*, 110(9):3841–3844, 2006.
- [71] S. JAHN et P. A. MADDEN : Modeling earth materials from crustal to lower mantle conditions : A transferable set of interaction potentials for the {CMAS} system. *Phys. Earth Planet. In.*, 162(1):129–139, 2007.
- [72] H. DU et J. D. MILLER : A molecular dynamics simulation study of water structure and adsorption states at talc surfaces. *Int. J. Miner. Process.*, 84(1):172–184, 2007.
- [73] A. G. KALINICHEV, J. WANG et R. J. KIRKPATRICK : Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineral–water interfaces : Application to cement materials. *Cem. Concr. Res.*, 37(3):337–347, 2007.

- [74] A. BERGHOUT, D. TUNEGA et A. ZAOUI : Density functional theory (dft) study of the hydration steps of Na⁺/Mg²⁺/Ca²⁺/Sr²⁺/Ba²⁺ exchanged montmorillonites. *Clays Clay Miner.*, 58(2):174–187, 2010.
- [75] M. C. PITMAN et A. C. T. van DUIN : Dynamics of confined reactive water in smectite clay-zeolite composites. *J. Am. Chem. Soc.*, 134(6):3042–3053, 2012.
- [76] D. R. KATTI, H. B. UPADHYAY et K. S. KATTI : Molecular interactions of kerogen moieties with Na-montmorillonite : An experimental and modeling study. *Fuel*, 130:34–45, 2014.
- [77] N. LOGANATHAN, A. O. YAZAYDIN, G. M. BOWERS, A. G. KALINICHEV et R. J. KIRKPATRICK : Structure, energetics and dynamics of Cs⁺ and H₂O in hectorite : Molecular dynamics simulations with an unconstrained substrate surface. *J. Phys. Chem. C*, 120(19):10298–10310, 2016.
- [78] D. A. YOUNG et D. E. SMITH : Simulations of clay mineral swelling and hydration : dependence upon interlayer ion size and charge. *J. Phys. Chem. B*, 104(39):9163–9170, 2000.
- [79] E. J. M. HENSEN et B. SMIT : Why clays swell. *J. Phys. Chem. B*, 106(49):12664–12667, 2002.
- [80] H. D. WHITLEY et D. E. SMITH : Free energy, energy, and entropy of swelling in Cs⁺, Na⁺, and Sr⁺-montmorillonite clays. *J. Chem. Phys.*, 120(11):5387–5395, 2004.
- [81] D. E. SMITH, Y. WANG, A. CHATURVEDI et H. D. WHITLEY : Molecular simulations of the pressure, temperature, and chemical potential dependencies of clay swelling. *J. Phys. Chem. B*, 110(40):20046–20054, 2006.
- [82] X.-D. LIU et X.-C. LU : A thermodynamic understanding of clay-swelling inhibition by potassium ions. *Angew. Chem. Int. Ed.*, 45(38):6300–6303, 2006.
- [83] T. J. TAMBACH, P. G. BOLHUIS, E. J. M. HENSEN et B. SMIT : Hysteresis in clay swelling induced by hydrogen bonding : accurate prediction of swelling states. *Langmuir*, 22(3):1223–1234, 2006.
- [84] M. J. MCGRATH, J. I. SIEPMANN, I.-F. W. KUO et C. J. MUNDY : Vapor-liquid equilibria of water from first principles : comparison of density functionals and basis sets. *Mol. Phys.*, 104(22-24):3619–3626, 2006.

- [85] R. SUTTON et G. SPOSITO : Molecular simulation of interlayer structure and dynamics in 12.4 Å Cs-smectite hydrates. *J. Colloid Interface Sci.*, 237(2):174–184, 2001.
- [86] N. MALIKOVA, V. MARRY, J.-F. DUFRÊCHE, C. SIMON, P. TURQ et E. GIFFAUT : Temperature effect in a montmorillonite clay at low hydration - microscopic simulation. *Mol. Phys.*, 102(18):1965–1977, 2004.
- [87] Natalie MALIKOVA : *Dynamique de l'eau et des ions dans des argiles de type montmorillonite par simulation microscopique et diffusion quasi-élastique des neutrons*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, Septembre 2005.
- [88] T. J. TAMBACH, P. G. BOLHUIS et B. SMIT : A molecular mechanism of hysteresis in clay swelling. *Angewandte Chemie*, 116(20):2704–2706, 2004.
- [89] G. J. HIRASAKI : Wettability : fundamentals and surface forces. *SPE Form. Eval.*, 6(02):217–226, 1991.
- [90] A. DELVILLE : Monte carlo simulations of surface hydration : an application to clay wetting. *J. Phys. Chem.*, 99(7):2033–2037, 1995.
- [91] C. CHENU, Y. LE BISSONNAIS et D. ARROUAYS : Organic matter influence on clay wettability and soil aggregate stability. *Soil Sci. Soc. Am. J.*, 64(4):1479–1486, 2000.
- [92] R. SOLC, M. H. GERZABEK, H. LISCHKA et D. TUNEGA : Wettability of kaolinite (001) surfaces - molecular dynamic study. *Geoderma*, 169:47–54, 2011.
- [93] I. C. BOURG et G. SPOSITO : Connecting the molecular scale to the continuum scale for diffusion processes in smectite-rich porous media. *Environ. Sci. Technol.*, 44(6):2085–2091, 2010.
- [94] Y. ZHENG et A. ZAOUI : How water and counterions diffuse into the hydrated montmorillonite. *Solid State Ionics*, 203(1):80–85, 2011.
- [95] M. HOLMBOE et I. C. BOURG : Molecular dynamics simulations of water and sodium diffusion in smectite interlayer nanopores as a function of pore size and temperature. *J. Phys. Chem. C*, 118(2):1001–1013, 2014.
- [96] X. ZHANG, H. YI, Y. ZHAO, F. MIN et S. SONG : Study on the differences of Na-and Ca-montmorillonites in crystalline swelling regime through molecular dynamics simulation. *Adv. Powder Technol.*, 27(2):779–785, 2016.

- [97] 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. *Mol. Phys.*, 101(20):3111–3119, 2003.
- [98] J.-F. DUFRÊCHE, V. MARRY, N. MALIKOVA et P. TURQ : Molecular hydrodynamics for electro-osmosis in clays : from kubo to smoluchowski. *J. Mol. Liq.*, 118(1):145–153, 2005.
- [99] P. LEROY, A. REVIL, S. ALTMANN et C. TOURNASSAT : Modeling the composition of the pore water in a clay-rock geological formation (callovo-oxfordian, france). *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71(5):1087–1097, 2007.
- [100] 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):2023–2033, 2009.
- [101] C. TOURNASSAT, Y. CHAPRON, P. LEROY, M. BIZI et F. BOULAHYA : Comparison of molecular dynamics simulations with triple layer and modified gouy–chapman models in a 0.1 M NaCl–montmorillonite system. *J. Colloid Interface Sci.*, 339(2):533–541, 2009.
- [102] 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. *J. Chem. Phys.*, 140(15):154309, 2014.
- [103] P. BACLE, J.-F. DUFRÊCHE, B. ROTENBERG, I. C. BOURG et V. MARRY : Modeling the transport of water and ionic tracers in a micrometric clay sample. *Appl. Clay Sci.*, 123:18–28, 2016.
- [104] R. M. TINNACHER, M. HOLMBOE, C. TOURNASSAT, I. C. BOURG et J. A. DAVIS : Ion adsorption and diffusion in smectite : Molecular, pore, and continuum scale views. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 177:130–149, 2016.
- [105] J. WANG, A. G. KALINICHEV et R. J. KIRKPATRICK : Effects of substrate structure and composition on the structure, dynamics, and energetics of water at mineral surfaces : A molecular dynamics modeling study. *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 70(3):562–582, 2006.
- [106] S. TAZI, A. BOŢAN, M. SALANNE, V. MARRY, P. TURQ et B. ROTENBERG : Diffusion coefficient and shear viscosity of rigid water models. *J. Phys. : Condens. Matter*, 24(28):284117, 2012.

- [107] S. TAZI, J. J. MOLINA, B. ROTENBERG, P. TURQ, R. VUILLEUMIER et M. SALANNE : A transferable ab initio based force field for aqueous ions. *J. Chem. Phys.*, 136(11):114507, 2012.
- [108] Sami TAZI : *Description moléculaire des ions aux interfaces argile-eau*. Thèse de doctorat, Université Pierre et Marie Curie - Paris 6, Laboratoire Physicochimie des Electrolytes, Colloïdes et Sciences Analytiques, Octobre 2012.
- [109] M. P. ALLEN et D. J. TILDESLEY : *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 1989.
- [110] Daan FRENKEL et Berend SMIT : *Understanding molecular simulation : from algorithms to applications*, volume 1. Computational Science, academic press édition, 2002.
- [111] D. C. RAPAPORT : *The art of molecular dynamics simulation*. Cambridge university press, 2004.
- [112] L. VERLET : Computer "experiments" on classical fluids. i. thermodynamical properties of lennard-jones molecules. *Phys. Rev.*, 159(1):98, 1967.
- [113] H. C. ANDERSEN : Molecular dynamics simulations at constant pressure and/or temperature. *J. Chem. Phys.*, 72(4):2384–2393, 1980.
- [114] R. W. HOCKNEY et J. W. EASTWOOD : *Computer simulation using particles*. CRC Press, 1988.
- [115] D. BEEMAN : Some multistep methods for use in molecular dynamics calculations. *J. Comput. Phys.*, 20(2):130–139, 1976.
- [116] G. B. ARFKEN, H. J. WEBER et F. E. HARRIS : *Mathematical methods for physicists : A comprehensive guide*. Academic press, 2011.
- [117] G. J. MARTYNA, M. L. KLEIN et M. TUCKERMAN : Nosé-hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics. *J. Chem. Phys.*, 97:2635–2643, 1992.
- [118] W. G. HOOVER : Canonical dynamics : equilibrium phase-space distributions. *Phys. Rev. A*, 31:1695–1697, 1985.
- [119] S. NOSÉ : A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble. *Mol. Phys.*, 52(2):255–268, 1984.

- [120] S. NOSÉ : A unified formulation of the constant temperature molecular. *J. Chem. Phys.*, 81(1):511–519, 1984.
- [121] G. J. MARTYNA, D. J. TOBIAS et M. L. KLEIN : Constant pressure molecular dynamics algorithms. *J. Chem. Phys.*, 101:4177–4189, 1994.
- [122] M. PARRINELLO et A. RAHMAN : Crystal structure and pair potentials : A molecular-dynamics study. *Phys. Rev. Lett.*, 45(14):1196, 1980.
- [123] M. PARRINELLO et A. RAHMAN : Polymorphic transitions in single crystals : A new molecular dynamics method. *J. Appl. Phys.*, 52(12):7182–7190, 1981.
- [124] T. M. NYMAND et P. LINSE : Ewald summation and reaction field methods for potentials with atomic charges, dipoles, and polarizabilities. *J. Chem. Phys.*, 112(14):6152–6160, 2000.
- [125] P. P. EWALD : Evaluation of optical and electrostatic lattice potentials. *Ann. Phys.*, 64:253–287, 1921.
- [126] A. AGUADO et P. A. MADDEN : Ewald summation of electrostatic multipole interactions up to the quadrupolar level. *J. Chem. Phys.*, 119(14):7471–7483, 2003.
- [127] T. LAINO et J. HUTTER : Notes on “ewald summation of electrostatic multipole interactions up to quadrupolar level” [j. chem. phys.119, 7471 (2003)]. *J. Chem. Phys.*, 129(7):–, 2008.
- [128] T. MORITA : Theory of classical fluids : Hyper-netted chain approximation. iii : A new integral equation for the pair distribution function. *Prog. Theor. Phys.*, 23(5):829–845, 1960.
- [129] F. G. FUMI et M. P. TOSI : Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides—i : The Huggins-Mayer and Pauling forms. *J. Phys. Chem. Solids*, 25(1):31 – 43, 1964.
- [130] M. P. TOSI et F. G. FUMI : Ionic sizes and born repulsive parameters in the NaCl-type alkali halides—ii : The generalized Huggins-Mayer form. *J. Phys. Chem. Solids*, 25(1):45 – 52, 1964.
- [131] B. WANG et D. G. TRUHLAR : Including charge penetration effects in molecular modeling. *J. Chem. Theory Comput.*, 6(11):3330–3342, 2010.

- [132] K. T. TANG et J. P. TOENNIES : An improved simple model for the van der waals potential based on universal damping functions for the dispersion coefficients. *J. Chem. Phys.*, 80(8):3726–3741, 1984.
- [133] J.-P. PIQUEMAL, L. PERERA, G. A. CISNEROS, P. REN, L. G. PEDERSEN et T. A. DARDEN : Towards accurate solvation dynamics of divalent cations in water using the polarizable amoeba force field : From energetics to structure. *J. Chem. Phys.*, 125(5):054511, 2006.
- [134] G. A. TRIBELLO, F. BRUNEVAL, C. LIEW et M. PARRINELLO : A molecular dynamics study of the early stages of calcium carbonate growth. *J. Phys. Chem. B*, 113(34):11680–11687, 2009.
- [135] C. D. WICK, I.-F. W. KUO, C. J. MUNDY et L. X. DANG : The effect of polarizability for understanding the molecular structure of aqueous interfaces. *J. Chem. Theory Comput.*, 3(6):2002–2010, 2007.
- [136] A. J. STONE et M. ALDERTON : Distributed multipole analysis : methods and applications. *Mol. Phys.*, 56(5):1047–1064, 1985.
- [137] F. VIGNÉ-MAEDER et P. CLAVERIE : The exact multicenter multipolar part of a molecular charge distribution and its simplified representations. *J. Chem. Phys.*, 88(8):4934–4948, 1988.
- [138] J. APPLEQUIST, J. R. CARL et K.-K. FUNG : Atom dipole interaction model for molecular polarizability. application to polyatomic molecules and determination of atom polarizabilities. *J. Am. Chem. Soc.*, 94(9):2952–2960, 1972.
- [139] K. A. BODE et J. APPLEQUIST : A new optimization of atom polarizabilities in halomethanes, aldehydes, ketones, and amides by way of the atom dipole interaction model. *J. Phys. Chem.*, 100(45):17820–17824, 1996.
- [140] J. GAO, J. J. PAVELITES et D. HABIBOLLAZADEH : Simulation of liquid amides using a polarizable intermolecular potential function. *J. Phys. Chem.*, 100(7):2689–2697, 1996.
- [141] M. SALANNE, R. VUILLEUMIER, P. A. MADDEN, C. SIMON, P. TURQ et B. GUILLOT : Polarizabilities of individual molecules and ions in liquids from first principles. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20(49):494207, 2008.

- [142] P.A. MADDEN et M. WILSON : ‘covalent’ effects in ‘ionic’ systems. *Chem. Soc. Rev.*, 25(5):339–350, 1996.
- [143] B. T. THOLE : Molecular polarizabilities calculated with a modified dipole interaction. *Chem. Phys.*, 59(3):341–350, 1981.
- [144] L. JENSEN, P.-O. ÅSTRAND, K. O. SYLVESTER-HVID et K. V. MIKKELSEN : Frequency-dependent molecular polarizability calculated within an interaction model. *J. Phys. Chem. A*, 104(7):1563–1569, 2000.
- [145] K. T. TANG et J. P. TOENNIES : A simple theoretical model for the van der waals potential at intermediate distances. i. spherically symmetric potentials. *J. Chem. Phys.*, 66(4):1496–1506, 1977.
- [146] K. T. TANG et J. P. TOENNIES : Erratum : A simple theoretical model for the van der waals potential at intermediate distances. i. spherically symmetric potentials. *J. Chem. Phys.*, 67(1):375–375, 1977.
- [147] J. A. GREATHOUSE et R. T. CYGAN : Molecular dynamics simulation of uranyl(vi) adsorption equilibria onto an external montmorillonite surface. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 7:3580–3586, 2005.
- [148] J. A. GREATHOUSE et R. T. CYGAN : Water structure and aqueous uranyl(vi) adsorption equilibria onto external surfaces of beidellite, montmorillonite, and pyrophyllite : results from molecular simulations. *Environ. Sci. Technol.*, 40(12):3865–3871, 2006.
- [149] H. SUN : Ab initio calculations and force field development for computer simulation of polysilanes. *Macromolecules*, 28(3):701–712, 1995.
- [150] O. MATSUOKA, E. CLEMENTI et M. YOSHIMINE : Ci study of the water dimer potential surface. *J. Chem. Phys.*, 64(4):1351–1361, 1976.
- [151] N. T. SKIPPER, K. REFSON et J. D. C. MCCONNELL : Computer simulation of interlayer water in 2 : 1 clays. *J. Chem. Phys.*, 94(11):7434–7445, 1991.
- [152] J. WANG, A. G. KALINICHEV, R. J. KIRKPATRICK et X. HOU : Molecular modeling of the structure and energetics of hydrotalcite hydration. *Chem. Mater.*, 13(1):145–150, 2001.

- [153] A. G. KALINICHEV et R. J. KIRKPATRICK : Molecular dynamics modeling of chloride binding to the surfaces of calcium hydroxide, hydrated calcium aluminate, and calcium silicate phases. *Chem. Mater.*, 14(8):3539–3549, 2002.
- [154] J. WANG, A. G. KALINICHEV et R. J. KIRKPATRICK : Molecular modeling of water structure in nano-pores between brucite (001) surfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68(16):3351–3365, 2004.
- [155] J. WANG, A. G. KALINICHEV, R. J. KIRKPATRICK et R. T. CYGAN : Structure, energetics, and dynamics of water adsorbed on the muscovite (001) surface : a molecular dynamics simulation. *J. Phys. Chem. B*, 109(33):15893–15905, 2005.
- [156] J. WANG, A. G. KALINICHEV et R. J. KIRKPATRICK : Asymmetric hydrogen bonding and orientational ordering of water at hydrophobic and hydrophilic surfaces : A comparison of water/vapor, water/talc, and water/mica interfaces. *J. Phys. Chem. C*, 113(25):11077–11085, 2009.
- [157] R. J. KIRKPATRICK, A. G. KALINICHEV, X. HOU et L. STRUBLE : Experimental and molecular dynamics modeling studies of interlayer swelling : water incorporation in kanemite and ASR gel. *Mater. Struct.*, 38(4):449–458, 2005.
- [158] S. KERISIT, C. LIU et E. S. ILTON : Molecular dynamics simulations of the orthoclase (001)-and (010)-water interfaces. *Geochim. Cosmochim. Acta*, 72(6):1481–1497, 2008.
- [159] M. C. F. WANDER et A. E. CLARK : Structural and dielectric properties of quartz- water interfaces. *J. Phys. Chem. C*, 112(50):19986–19994, 2008.
- [160] R. T. CYGAN, J. A. GREATHOUSE, H. HEINZ et A. G. KALINICHEV : Molecular models and simulations of layered materials. *J. Mater. Chem.*, 19(17):2470–2481, 2009.
- [161] A. MALANI et K. G. AYAPPA : Adsorption isotherms of water on mica : redistribution and film growth. *J. Phys. Chem. B*, 113(4):1058–1067, 2009.
- [162] L. J. MICHOT, E. FERRAGE, M. JIMÉNEZ-RUIZ, M. BOEHM et A. DELVILLE : Anisotropic features of water and ion dynamics in synthetic Na- and Ca-smectites with tetrahedral layer charge. a combined quasi-elastic neutron-scattering and molecular dynamics simulations study. *J. Chem. Phys. C*, 116(31):16619–16633, 2012.

- [163] O. TELEMAN, B. JÖNSSON et S. ENGSTRÖM : A molecular dynamics simulation of a water model with intramolecular degrees of freedom. *Mol. Phys.*, 60(1):193–203, 1987.
- [164] A. AGUADO, L. BERNASCONI, S. JAHN et P. A. MADDEN : Multipoles and interaction potentials in ionic materials from planewave-DFT calculations. *Faraday Discuss.*, 124:171–184, 2003.
- [165] D. MARROCCELLI, M. SALANNE, P. A. MADDEN, C. SIMON et P. TURQ : The construction of a reliable potential for GeO₂ from first principles. *Mol. Phys.*, 107(4-6):443–452, 2009.
- [166] M. BURBANO, D. MARROCCELLI, B. YILDIZ, H. L. TULLER, S. T. NORBERG, S. HULL, P. A. MADDEN et G. W. WATSON : A dipole polarizable potential for reduced and doped CeO₂ obtained from first principles. *J. Phys. : Condens. Matter*, 23(25):255402, 2011.
- [167] J. J. MOLINA, J.-F. DUFRÊCHE, M. SALANNE, O. BERNARD et P. TURQ : Primitive models of ions in solution from molecular descriptions : A perturbation approach. *J. Chem. Phys.*, 135(23), 2011.
- [168] L. X. DANG et T.-M. CHANG : Molecular dynamics study of water clusters, liquid, and liquid–vapor interface of water with many-body potentials. *J. Chem. Phys.*, 106(19):8149–8159, 1997.
- [169] A. SZABO et N. S. OSTLUND : *Modern quantum chemistry : introduction to advanced electronic structure theory*. Courier Corporation, 1989.
- [170] R. M. MARTIN : *Electronic structure : basic theory and practical methods*. Cambridge university press, 2004.
- [171] J. KOHANOFF : *Electronic structure calculations for solids and molecules : theory and computational methods*. Cambridge University Press, 2006.
- [172] F. JENSEN : *Introduction to computational chemistry*. John Wiley & Sons, 2013.
- [173] D. R. HARTREE : *The wave mechanics of an atom with a non-Coulomb central field. Part I. Theory and methods*, volume 24. Cambridge University Press, 1928.
- [174] C. FIOLEHAIS, F. NOGUEIRA et M. A. L. MARQUES : *A primer in density functional theory*, volume 620. Springer Science & Business Media, 2003.

- [175] A. D. BECKE : Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior. *Phys. Rev. A*, 38:3098–3100, 1988.
- [176] C. LEE, W. YANG et R. G. PARR : Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density. *Phys. Rev. B*, 37:785–789, 1988.
- [177] J. P. PERDEW, K. BURKE et M. ERNZERHOF : Generalized gradient approximation made simple. *Phys. Rev. Lett.*, 77:3865–3868, 1996.
- [178] J. VANDEVONDELE, M. KRACK, F. MOHAMED, M. PARRINELLO, T. CHASSAING et J. HUTTER : Quickstep : Fast and accurate density functional calculations using a mixed gaussian and plane waves approach. *Comput. Phys. Commun.*, 167(2):103–128, 2005.
- [179] J. VANDEVONDELE et J. HUTTER : Gaussian basis sets for accurate calculations on molecular systems in gas and condensed phases. *J. Chem. Phys.*, 127(11), 2007.
- [180] G. LIPPERT, M. PARRINELLO et J. HUTTER : A hybrid gaussian and plane wave density functional scheme. *Mol. Phys.*, 92(3):477–488, 1997.
- [181] S. GOEDECKER, M. TETER et J. HUTTER : Separable dual-space gaussian pseudopotentials. *Phys. Rev. B*, 54:1703–1710, 1996.
- [182] C. HARTWIGSEN, S. GOEDECKER et J. HUTTER : Relativistic separable dual-space gaussian pseudopotentials from H to Rn. *Phys. Rev. B*, 58:3641–3662, 1998.
- [183] M. KRACK : Pseudopotentials for h to kr optimized for gradient-corrected exchange-correlation functionals. *Theor. Chem. Acc.*, 114(1-3):145–152, 2005.
- [184] E. I. BLOUNT : Formalisms of band theory. *Solid State Physics*, 13:305–373, 1962.
- [185] P. L. SILVESTRELLI : Maximally localized wannier functions for simulations with supercells of general symmetry. *Phys. Rev. B*, 59(15):9703, 1999.
- [186] N. MARZARI, I. SOUZA et D. VANDERBILT : An introduction to maximally-localized wannier functions. *Psi-K newsletter*, 57:129, 2003.
- [187] R. D. KING-SMITH et D. VANDERBILT : Theory of polarization of crystalline solids. *Phys. Rev. B*, 47:1651–1654, 1993.
- [188] D. VANDERBILT et R. D. KING-SMITH : Electric polarization as a bulk quantity and its relation to surface charge. *Phys. Rev. B*, 48:4442–4455, 1993.

- [189] I. SOUZA, T. WILKENS et R. T. MARTIN : Polarization and localization in insulators : Generating function approach. *Phys. Rev. B*, 62:1666–1683, 2000.
- [190] P. L. SILVESTRELLI et M. PARRINELLO : Water molecule dipole in the gas and in the liquid phase. *Phys. Rev. Lett.*, 82:3308–3311, 1999.
- [191] L. BERNASCONI, M. WILSON et P. A. MADDEN : Cation polarizability from first-principles : Sn²⁺. *Comp. Mater. Sci.*, 22(1–2):94 – 98, 2001. 00th International Workshop on Computational Materials Science.
- [192] L. BERNASCONI, P. A. MADDEN et M. WILSON : Ionic to molecular transition in AlCl₃ : an examination of the electronic structure. *PhysChemComm*, 5(1):1–11, 2002.
- [193] P. A. MADDEN, R. HEATON, A. AGUADO et S. JAHN : From first-principles to material properties. *J. Mol. Struct. : THEOCHEM*, 771(1):9–18, 2006.
- [194] F. JAMES et M. ROOS : Minuit - a system for function minimization and analysis of the parameter errors and correlations. *Comput. Phys. Commun.*, 10(6):343 – 367, 1975.
- [195] Cp2k developers group, see <http://cp2k.berlios.de>.
- [196] R. VUILLEUMIER, N. SATOR et B. GUILLOT : Electronic redistribution around oxygen atoms in silicate melts by ab initio molecular dynamics simulation. *J. Non-Cryst. Solids*, 357:2555–2561, 2011.
- [197] S. TESSON, M. SALANNE, B. ROTENBERG, S. TAZI et V. MARRY : Classical polarizable force field for clays : Pyrophyllite and talc. *J. Phys. Chem. C*, 120(7):3749–3758, 2016.
- [198] J.R. SMYTH et T.C. MCCORMICK : Crystallographic data for minerals. Rapport technique, American Geophysical Union, 1995.
- [199] H. FLYVBJERG et H. G. PETERSEN : Error estimates on averages of correlated data. *J. Chem. Phys.*, 91(1):461–466, 1989.
- [200] F. MARTIN, P. ILDEFONSE, J.-L. HAZEMANN, S. PETIT, O. GRAUBY et A. DECARREAU : Random distribution of Ge and Si in synthetic talc : an EXAFS and FTIR study. *Eur. J. Mineral.*, pages 289–300, 1996.
- [201] J. M. CAILLOL, D. LEVESQUE et J. J. WEIS : Electrical properties of polarizable ionic solutions. i. theoretical aspects. *J. Chem. Phys.*, 91(9):5544–5554, 1989.

- [202] J. M. CAILLOL, D. LEVESQUE et J. J. WEIS : Electrical properties of polarizable ionic solutions. ii. computer simulation results. *J. Chem. Phys.*, 91(9):5555–5566, 1989.
- [203] V. C. FARMER et J. D. RUSSELL : The infra-red spectra of layer silicates. *Spectrochim. Acta*, 20(7):1149 – 1173, 1964.
- [204] S. I. TSIPURSKY et V. A. DRITS : The distribution of octahedral cations in the 2 : 1 layers of dioctahedral smectites studied by oblique-texture electron diffraction. *Clay Miner.*, 19(2):177–193, 1984.
- [205] A. DERKOWSKI, V. A. DRITS et D. K. MCCARTY : Nature of rehydroxylation in dioctahedral 2 : 1 layer clay minerals. *Am. Mineral.*, 97(4):610–629, 2012.
- [206] B. ČÍČEL et P. KOMADEL : Structural formulae of layer silicates. *Quant. Method. Soil Miner.*, pages 114–136, 1994.
- [207] V. A. DRITS et B. B. ZVIAGINA : Trans-vacant and cis-vacant 2 : 1 layer silicates : structural features, identification, and occurrence. *Clays Clay Miner.*, 57(4):405–415, 2009.
- [208] D. VANTELON, E. MONTARGES-PELLETIER, L. J. MICHOT, M. PELLETIER, F. THOMAS et V. BRIOIS : Iron distribution in the octahedral sheet of dioctahedral smectites. An Fe K-edge X-ray absorption spectroscopy study. *Phys. Chem. Miner.*, 30(1):44–53, 2003.
- [209] M. J. WILSON : *Rock-forming Minerals : Clay Minerals. Sheet Silicates.*, volume 3C. Geological Society, 2013.
- [210] R. KEREN et I. SHAINBERG : Water vapor isotherms and heat of immersion of Na/Ca-montmorillonite systems : I, homoionic clay. *Clays Clay Miner.*, 23(3):193–200, 1975.
- [211] L. TAO, T. XIAO-FENG, Z. YU et G. TAO : Swelling of K⁺, Na⁺ and Ca²⁺-montmorillonites and hydration of interlayer cations : a molecular dynamics simulation. *Chinese Physics B*, 19(10):109101, 2010.
- [212] E. FERRAGE, B. LANSON, B. A. SAKHAROV et V. A. DRITS : Investigation of smectite hydration properties by modeling experimental x-ray diffraction patterns : Part i. montmorillonite hydration properties. *Am. Mineral.*, 90(8-9):1358–1374, 2005.
- [213] G. KOSAKOWSKI, S. V. CHURAKOV et T. THOENEN : Diffusion of Na and Cs in montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 56(2):190–206, 2008.

- [214] W. J. LIKOS et N. LU : Pore-scale analysis of bulk volume change from crystalline interlayer swelling in Na⁺ and Ca²⁺ smectite. *Clays Clay Miner.*, 54(4):515–528, 2006.
- [215] J. A. GREATHOUSE et E. W. STORM : Calcium hydration on montmorillonite clay surfaces studied by monte carlo simulation. *Mol. Simul.*, 28(6-7):633–647, 2002.
- [216] A. CHATTERJEE, T. EBINA, Y. ONODERA et F. MIZUKAMI : Effect of exchangeable cation on the swelling property of 2 : 1 dioctahedral smectite - a periodic first principle study. *J. Chem. Phys.*, 120(7):3414–3424, 2004.
- [217] D. W. RUTHERFORD, C. T. CHIOU et D. D. EBERL : Effects of exchanged cation on the microporosity of montmorillonite. *Clays Clay Miner.*, 45(4):534–543, 1997.
- [218] T. BEERMANN et O. BROCKAMP : Structure analysis of montmorillonite crystallites by convergent-beam electron diffraction. *Clay Miner.*, 40(1):1–13, 2005.
- [219] V. A. DRITS, D. K. MCCARTY et B. B. ZVIAGINA : Crystal-chemical factors responsible for the distribution of octahedral cations over trans- and cis-sites in dioctahedral 2 :1 layer silicates. *Clays Clay Miner.*, 54(2):131–152, 2006.
- [220] P. W. ATKINS et L. JONES : *Chimie : molécules, matière, métamorphoses*. De Boeck Supérieur, 1998.
- [221] R. DENNINGTON, T. KEITH et J. MILLAM : Gaussview Version 4.1.2.
- [222] J.-L. BARRAT et I. R. McDONALD : The role of molecular flexibility in simulations of water. *Mol. Phys.*, 70(3):535–539, 1990.
- [223] T. I. MIZAN, P. E. SAVAGE et R. M. ZIFF : Molecular dynamics of supercritical water using a flexible spc model. *J. Phys. Chem.*, 98(49):13067–13076, 1994.
- [224] J. LOBAUGH et G. A. VOTH : A quantum model for water : Equilibrium and dynamical properties. *J. Chem. Phys.*, 106(6):2400–2410, 1997.
- [225] M. HOLZ, S. R. HEIL et A. SACCO : Temperature-dependent self-diffusion coefficients of water and six selected molecular liquids for calibration in accurate ¹H NMR PFG measurements. *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2(20):4740–4742, 2000.
- [226] J. L. F. ABASCAL et C. VEGA : A general purpose model for the condensed phases of water : TIP4P/2005. *J. Chem. Phys.*, 123(23):234505, 2005.

- [227] J.-P. RYCKAERT, G. CICCOTTI et H. J. C. BERENDSEN : Numerical integration of the cartesian equations of motion of a system with constraints : molecular dynamics of n-alkanes. *J. Comput. Phys.*, 23(3):327–341, 1977.
- [228] C. VEGA, J. L. F. ABASCAL et I. NEZBEDA : Vapor-liquid equilibria from the triple point up to the critical point for the new generation of TIP4P-like models : TIP4P/Ew, TIP4P/2005, and TIP4P/ice. *J. Chem. Phys.*, 125(3):034503, 2006.
- [229] J. L. F. ABASCAL et C. VEGA : Widom line and the liquid–liquid critical point for the TIP4P/2005 water model. *J. Chem. Phys.*, 133(23):234502, 2010.
- [230] H. L. PI, J. L. ARAGONES, C. VEGA, E. G. NOYA, J. L. F. ABASCAL, M. A. GONZALEZ et C. MCBRIDE : Anomalies in water as obtained from computer simulations of the TIP4P/2005 model : density maxima, and density, isothermal compressibility and heat capacity minima. *Mol. Phys.*, 107(4-6):365–374, 2009.
- [231] B. ROTENBERG, V. MARRY, N. MALIKOVA et P. TURQ : Molecular simulation of aqueous solutions at clay surfaces. *J. Phys. : Condens. Matter*, 22(28):284114, 2010.
- [232] S. V. CHURAKOV : Mobility of na and cs on montmorillonite surface under partially saturated conditions. *Environ. Sci. Technol.*, 47(17):9816–9823, 2013.
- [233] H. OHTAKI et T. RADNAI : Structure and dynamics of hydrated ions. *Chem. Rev.*, 93(3):1157–1204, 1993.
- [234] J. MÄHLER et I. PERSSON : A study of the hydration of the alkali metal ions in aqueous solution. *Inorg. Chem.*, 51(1):425–438, 2011.
- [235] 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. *J. Phys. Chem. C*, 119(36):20880–20891, 2015.
- [236] P. L. HALL, J. J. TUCK, M. H. B. HAYES et D. K. ROSS : *Dynamics of interlamellar water in divalent cation exchanged expanding lattice clays*. Proceedings IAEA Symposium on Neutron Inelastic Scattering, 1978.

- [237] E. J. M. HENSEN, T. J. TAMBACH, A. BLIEK et B. SMIT : Adsorption isotherms of water in Li-, Na-, and K-montmorillonite by molecular simulation. *J. Chem. Phys.*, 115(7):3322–3329, 2001.
- [238] W. B. F. NGOUANA et A. G. KALINICHEV : Structural arrangements of isomorphic substitutions in smectites : Molecular simulation of the swelling properties, interlayer structure, and dynamics of hydrated cs-montmorillonite revisited with new clay models. *J. Phys. Chem. C*, 118(24):12758–12773, 2014.
- [239] P. PORION, F. WARMONT, A.-M. FAUGÈRE, A.-L. ROLLET, E. DUBOIS, V. MARRY, L. J. MICHOT et A. DELVILLE : ^{133}Cs nuclear magnetic resonance relaxometry as a probe of the mobility of cesium cations confined within dense clay sediments. *J. Phys. Chem. C*, 119(27):15360–15372, 2015.
- [240] V. MARRY, N. MALIKOVA, A. CADÈNE, E. DUBOIS, S. DURAND-VIDAL, P. TURQ, J. BREU, S. LONGEVILLE et J.-M. ZANOTTI : Water diffusion in a synthetic hectorite by neutron scattering – beyond the isotropic translational model. *J. Phys. : Condens. Matter*, 20(10):104205, 2008.

Un champ de force polarisable pour l'étude des argiles à l'échelle moléculaire

Les argiles sont utilisées dans de nombreuses applications industrielles pour lesquelles l'étude des interactions entre l'eau et les matériaux argileux sont primordiales. Les mécanismes de rétention et de transport de l'eau et des ions à la surface des argiles peuvent être modélisés à l'échelle atomique grâce à des méthodes classiques comme la Dynamique Moléculaire. Ces méthodes nécessitent de paramétrer au préalable les interactions entre les atomes du système.

L'objectif principal de cette étude est d'améliorer la description de ces systèmes via la paramétrisation d'un nouveau champ de force polarisable entièrement basée sur des calculs issus de la méthode de la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité.

Les propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques de la pyrophyllite, du talc, et de la Na-, Ca-, Sr- et Cs-montmorillonite (sèches et hydratées) ont été bien reproduites. Notamment, la structure des couches tétraédriques et celle des espaces interfoliaires sont en très bon accord avec les données expérimentales.

Mots clefs : Simulation, Dynamique moléculaire, Fonctionnelle de la densité, Argiles, Phyllosilicates, Smectites, Pyrophyllite, Talc, Montmorillonites, Structures, Coefficient de diffusion.

A polarizable force field to study clays at the molecular scale

The wide use of clay minerals in industrial applications is partly due to their remarkable properties of water retention at the mineral surface. Retention and transport mechanisms of water molecules and ions at the surface of clays can be modeled at the atomic scale via different classical methods such as Molecular Dynamics. These methods require to parametrize in advance the interaction between the atoms of the system.

The goal of this study is to improve the description of these systems via the parametrization of a new polarizable force field entirely based on Density Functional Theory calculations.

The structure, the thermodynamics and the dynamics properties of pyrophyllite, talc and Na-, Ca-, Sr- and Cs-montmorillonite are well reproduced. The atomic structure of sheets and interfoliar space are in good agreement with experimental results.

Keywords : Simulation, Molecular dynamics, Density functional theory, Clays, Phyllosilicates, Smectites, Pyrophyllite, Talc, Montmorillonites, Structures, Diffusion coefficient.

Etablissement : Université Pierre et Marie Curie
Laboratoire PHENIX (UMR 8234)
4 place Jussieu
75252 Paris Cedex 05, FRANCE

