Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles

Benjamin Rotenberg

▶ **To cite this version:**

Benjamin Rotenberg. Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles. Matériaux. Université Pierre et Marie Curie - Paris VI, 2007. Français. NNT : . tel-00181433

HAL Id: tel-00181433

https://theses.hal.science/tel-00181433

Submitted on 23 Oct 2007

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

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

UNIVERSITE PIERRE & MARIE CURIE
LA SCIENCE A PARIS

THÈSE de DOCTORAT de l'UNIVERSITÉ
PIERRE ET MARIE CURIE - PARIS 6

Spécialité :

Matière Condensée : Chimie et Organisation, ED 388

présentée par

Benjamin ROTENBERG

pour obtenir le grade de
DOCTEUR de l'UNIVERSITÉ PARIS 6

Sujet de la thèse :

Modélisation multi-échelles du comportement de l'eau et des ions dans les argiles

Date de Soutenance : *15 octobre 2007*

devant le jury composé de :

M. CICCOTTI Giovanni ..... *Rapporteur*
Mme. MOREL-DESROSIERS Nicole ..... *Rapporteur*
M. AMATORE Christian ..... *Examinateur*
M. FUCHS Alain ..... *Examinateur*
M. HANSEN Jean-Pierre ..... *Examinateur*
M. TURQ Pierre ..... *Directeur de thèse*
M. GIFFAUT Eric ..... *Invité*
M. MOULIN Christophe ..... *Invité*

Remerciements

Cette thèse est le fruit de trois années de travail au sein du laboratoire Liquides Ioniques et Interfaces Chargées (LI2C) de l'Université Pierre et Marie Curie, effectué sous la direction de Pierre Turq. Qu'il trouve ici l'expression de ma gratitude pour avoir rendu cette aventure non seulement possible, mais aussi enrichissante scientifiquement et humainement.

Au cours de ce travail, j'ai été amené à collaborer avec Jean-Pierre Hansen. Je souhaite le remercier pour son hospitalité à l'Université de Cambridge ainsi que pour m'avoir ouvert de nouveaux horizons scientifiques.

Cette thèse s'inscrit dans le cadre du programme de recherche mené par l'Agence Nationale pour la gestion des Déchets Radioactifs. Je souhaite remercier particulièrement Eric Giffaut pour avoir su m'y associer en répondant à toutes mes questions de néophyte.

Je remercie vivement Nicole Morel-Desrosiers et Giovanni Ciccotti d'avoir accepté d'examiner ce travail en qualité de rapporteurs. Je tiens également à exprimer ma gratitude à Christian Amatore, Alain Fuchs et Christophe Moulin de me faire l'honneur de participer à mon jury de thèse.

Mon travail a été encadré au laboratoire par Jean-François Dufrêche et Virginie Marry. Je les remercie chaleureusement pour leur grande disponibilité et leur enthousiasme, ainsi que de m'avoir fait profiter de leur expérience.

Certains projets n'auraient pu aboutir s'ils n'avaient été menés dans le cadre de collaborations. Je souhaite remercier particulièrement Rodolphe Vuilleumier, Jean-Claude Badot, Jean-Pierre Morel, Daniele Moroni, Sauro Succi, Simone Melchionna et Biman Bagchi. J'ai également pu profiter de nombreuses discussions avec Christophe Tournassat, Florence Gouteland, Natalie Diaz, Olivier Benichou, Daniel Coelho et Pierre Adler, ainsi que des lumières de Berend Smit lors d'un séjour au CECAM.

Ces trois ans ont aussi été pour moi l'occasion d'enseigner à l'Université Pierre et Marie Curie dans le cadre d'un monitorat. Merci aux personnes qui ont rendu cette expérience si intéressante et agréable, notamment par la confiance qu'ils m'ont accordée : Nathalie Capron-Joubert, Johannes Richardi, Hadia Gerardin, Gérard Boureau et Christian Bonhomme.

Au laboratoire, Christian Simon mérite une mention spéciale, car sans sa dévotion pour le système informatique une partie des travaux présentés ici n'aurait pas été possible. Merci également à (par ordre alphabétique d'importance) Anthony, Didier, Emanuel, Emmanuelle, François, Gaëlle, Guillaume, Henri, Isabelle, Ivan, Jean, Jean-Michel, Laurent, Marie, Natalie, Olivier, Olivier et Olivier, Pascal, Patrick, Régine, Serge, Stéphane, Valérie et Vincent : l'ambiance agréable qui règne au laboratoire a sans aucun doute contribué au bon déroulement de ces recherches. Je souhaite également témoigner de ma reconnaissance envers Brigitte et Lise pour leur gentillesse et leur efficacité concernant tous les aspects pratiques de ce travail.

Enfin, je souhaite finir par une pensée pour les proches qui m'ont encouragé, soutenu, voire supporté (ce n'est pas un anglicisme) toutes ces années : Anne-Solène, mes parents, frères et sœur, grands-parents et belle-famille. Vous trouverez ici ce qui m'a occupé pendant tout ce temps...

Sommaire Abrégé

Avant-propos **1**

I Introduction 3

1 Les argiles **5**

II Applications simples du concept de coefficient de partage K_d 31

2 Dynamique microscopique et coefficient de partage : vers une détermination de K_d par spectroscopie diélectrique **33**

3 Variations de K_d avec la température par simulations moléculaires **69**

III Au-delà du microscopique et de l'interfoliaire 105

4 Une nouvelle méthode de simulation sur réseau : Lattice Fokker-Planck **107**

5 Modèles à gros grains pour la dynamique et la fixation des ions **137**

6 Échange et exclusion en bordure de feuillet : simulations moléculaires et implications pour le transport macroscopique **165**

Conclusion et annexes 198

Sommaire Détaillé

Avant-propos **1**

I Introduction 3

1 Les argiles **5**
1.1 Contexte . . . 5
1.1.1 La gestion des déchets radioactifs . . . 5
1.1.2 Le stockage géologique . . . 6
1.1.3 Les argiles dans le concept de stockage . . . 8
1.1.4 Sûreté et transport dans l'argile . . . 8
1.2 Les argiles . . . 9
1.2.1 Argiles et minéraux argileux . . . 9
1.2.2 Structures . . . 9
1.2.3 Propriétés . . . 14
1.2.4 Conséquences et applications . . . 17
1.3 Transport et rétention . . . 17
1.3.1 Paramètres de transport empiriques . . . 18
1.3.2 Rétention et coefficient de partage K_d . . . 20
1.3.3 Influence de la charge . . . 23
1.4 Modèles mécanistiques du transport dans l'argile . . . 23
1.4.1 Simulations microscopiques des argiles . . . 24
1.4.2 Modèles continus d'interfaces . . . 25
1.4.3 Homogénéisation . . . 26
1.5 Objectifs et plan de la thèse . . . 28

II Applications simples du concept de coefficient de partage K_d 31

2 Dynamique microscopique et coefficient de partage : vers une détermination de K_d par spectroscopie diélectrique **33**
2.1 Spectroscopie diélectrique . . . 35
2.1.1 Principe et mesure . . . 35
2.1.2 Déconvolution du signal . . . 35
2.1.3 Lien avec la dynamique des charges et attribution des relaxations . . . 36
2.1.4 Anisotropie de l'argile . . . 37
2.2 Contribution normale aux feuillets . . . 38

2.2.1 Modèle microscopique . . . 38
2.2.2 Profils d'équilibre . . . 40
2.2.3 Polarisation à l'état stationnaire . . . 42
2.2.4 Permittivité : cas limites . . . 46
2.2.5 Permittivité : cas général . . . 48
2.2.6 Cas des argiles très peu hydratées et compactées . . . 50
2.3 Contribution le long des feuillets . . . 52
2.3.1 Modèle microscopique . . . 52
2.3.2 Réponse linéaire . . . 54
2.3.3 Calcul du facteur de structure $S(\mathbf{k}, \omega)$ . . . 56
2.3.4 Conductivité et permittivité . . . 58
2.3.5 Discussion . . . 59
2.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux . . . 63
2.4.1 Conditions expérimentales . . . 63
2.4.2 Attribution des relaxations . . . 63
2.4.3 Paramètres obtenus . . . 65

3 Variations de K_d avec la température par simulations moléculaires 69
3.1 Définitions et données expérimentales . . . 70
3.1.1 Fixation et échange ionique . . . 70
3.1.2 Échange total : K_s et microcalorimétrie . . . 72
3.1.3 Échange de traces : K_d et variations avec la température . . . 77
3.2 Simulations microscopiques . . . 79
3.2.1 Modélisation microscopique . . . 79
3.2.2 Dynamique moléculaire . . . 88
3.2.3 Monte-Carlo . . . 89
3.2.4 Intégration thermodynamique . . . 91
3.3 Énergie libre et sélectivité . . . 93
3.3.1 Échange total . . . 93
3.3.2 Échange à l'état de trace . . . 94
3.4 Enthalpie et variations avec la température . . . 97
3.4.1 Enthalpie d'immersion . . . 98
3.4.2 Enthalpie d'échange . . . 101

III Au-delà du microscopique et de l'interfoliaire 105

4 Une nouvelle méthode de simulation sur réseau : Lattice Fokker-Planck 107
4.1 Équations de Langevin et de Fokker-Planck . . . 108
4.1.1 Introduction : le mouvement brownien . . . 108
4.1.2 Dynamique de Langevin . . . 108
4.1.3 Équation de Fokker-Planck . . . 110
4.2 Modèles sur Réseau . . . 112
4.2.1 Historique . . . 112
4.2.2 Discrétisation de l'espace des phases . . . 115
4.2.3 Discrétisation temporelle et algorithme . . . 119
4.3 Algorithme Lattice Fokker-Planck . . . 121

4.3.1 Opérateur de collision . . . 121
4.3.2 Algorithme . . . 124
4.3.3 Stabilité numérique . . . 125
4.3.4 Développement de Chapman-Enskog . . . 125
4.4 Validation de Lattice Fokker-Planck . . . 128
4.4.1 Première étude de cas . . . 128
4.4.2 Deuxième étude de cas . . . 130
4.5 Discussion . . . 132
4.5.1 Limitations de la méthode . . . 132
4.5.2 Perspectives . . . 133

5 Modèles à gros grains pour la dynamique et la fixation des ions 137
5.1 Stratégie de "coarse-graining" . . . 138
5.1.1 Résultats des simulations microscopiques . . . 138
5.1.2 Lien avec le modèle de diffusion/réaction . . . 140
5.1.3 Niveau de description intermédiaire : le solvant continu . . . 141
5.1.4 Calibration du modèle mésoscopique . . . 142
5.2 Du solvant continu au modèle de diffusion/réaction . . . 145
5.2.1 Principe . . . 145
5.2.2 Mobilité apparente avec Lattice Fokker-Planck . . . 147
5.2.3 Comparaison à diverses approximations . . . 149
5.2.4 Coefficient de partage . . . 154
5.2.5 États libre et lié . . . 155
5.2.6 Bilan . . . 158
5.3 Retour sur le lien micro/méso . . . 159
5.3.1 Potentiel issu de la dynamique moléculaire . . . 159
5.3.2 Autocorrélation des vitesses . . . 159
5.3.3 Choix de la friction . . . 161
5.3.4 Discussion . . . 162

6 Échange et exclusion en bordure de feuillet : simulations moléculaires et implications pour le transport macroscopique 165
6.1 Introduction . . . 166
6.1.1 Porosités multiples et transport macroscopique . . . 166
6.1.2 Description de l'échange et de l'exclusion . . . 167
6.2 Système d'étude . . . 169
6.2.1 Système et champ de force . . . 169
6.2.2 Détail des simulations . . . 172
6.2.3 Observation des trajectoires . . . 173
6.3 Coordonnée de réaction . . . 174
6.3.1 Potentiel de force moyenne et coordonnée de réaction . . . 174
6.3.2 Coordonnées géométriques . . . 176
6.3.3 Coordonnée de solvatation . . . 177
6.3.4 Choix de la coordonnée de réaction . . . 180
6.4 Potentiel de force moyenne . . . 182
6.4.1 Profils de densité . . . 182
6.4.2 Méthodes de calcul . . . 184

6.4.3 Résultats et discussion 186
6.5 Tenseur de diffusion 190
6.5.1 Méthode 190
6.5.2 Résultats et discussion 191
6.6 Implications pour le transport macroscopique 193
6.6.1 Discussion 193
6.6.2 Perspectives 193

Conclusion **198**

A Publications **201**
A.1 Publications issues de ce travail 201
A.2 Autres publications 202

B Polynômes de Hermite **203**

C Dynamique de Langevin et potentiel harmonique **205**

D Erreurs statistiques **209**
D.1 Observables, mesures et intervalles de confiance 209
D.2 Corrélations entre mesures et moyennes par blocs 210

E Weighted Histogram Analysis Method **211**

F Umbrella Integration **215**

Notations utilisées **217**

Table des figures

1.1 Laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne. 7
1.2 Schéma d'une alvéole de stockage de déchets C. 8
1.3 Structure d'un phyllosilicate dioctaédrique. 10
1.4 Structure d'un phyllosilicate 2/1. 11
1.5 Empilement de feuillets et espace interfoliaire. 12
1.6 Structure multi-échelles et porosités correspondantes. 13
1.7 Influence de la compaction sur la porosité. 14
1.8 Le gonflement des argiles. 15
1.9 Influence de la concentration en sodium et du pH sur le K_d du césium. 22
1.10 Les différentes voies de transport possible. 28

2.1 Diagrammes de Bode et d'Argand pour un mode de relaxation de Debye. . . . 36
2.2 Modèle microscopique pour la composante normale aux feuillets de la permittivité. 39
2.3 Paramètre d'écrantage αL et distribution ionique d'équilibre. 41
2.4 Permittivité en fonction de la fréquence dans le cas d'un échange infiniment lent. 47
2.5 Permittivité en fonction de la fréquence dans le cas d'un échange à vitesse finie. 49
2.6 Modèle microscopique pour la composante parallèle aux feuillets de la permittivité. 53
2.7 Diagrammes d'Argand pour la contribution le long des feuillets. 61
2.8 Diagrammes de Bode pour la contribution le long des feuillets. 62
2.9 Diagramme d'Argand expérimental pour la montmorillonite sodique à 43% d'humidité relative. 64
2.10 Diagramme d'Argand expérimental pour la montmorillonite sodique à 85% d'humidité relative. 65

3.1 Boîte de simulation. 82
3.2 Le modèle d'eau SPC/E. 83
3.3 Les conditions aux limites périodiques. 85
3.4 La méthode d'Ewald. 87
3.5 Intégration thermodynamique. 96
3.6 Principe de la simulation des enthalpies d'immersion 98
3.7 Enthalpies d'immersion simulées. 100

4.1 Principe des modèles sur réseau. 113
4.2 Implémentation des conditions aux limites périodiques sur réseau. 114
4.3 Implémentation des conditions aux limites sans glissement. 114

4.4 Le réseau D2Q9. 118
4.5 Première étude de cas : évolution de la vitesse. 129
4.6 Première étude de cas : erreur relative sur la pression. 130
4.7 Schéma de la deuxième étude de cas. 131
4.8 Deuxième étude de cas : erreur relative sur le coefficient de diffusion. 131

5.1 Trajectoires des ions Na^+ et Cs^+ dans une argile monohydratée. 139
5.2 Distributions ioniques le long des feuillets pour des argiles monohydratées avec contre-ions Li^+, Na^+, K^+ et Cs^+. 140
5.3 Principe de la procédure de coarse-graining. 142
5.4 Densité d'équilibre dans le potentiel effectif. 144
5.5 Vitesse à l'état stationnaire en fonction du champ appliqué. 149
5.6 Mobilité apparente. 150
5.7 Mobilité apparente : résultats d'approximations. 152
5.8 Coefficient de partage. 154
5.9 Frontière entre états libre et lié, et potentiel correspondant. 156
5.10 Flux à travers la frontière entre ions libres et liés. 157
5.11 Cinétique de l'échange d'adsorption/désorption. 158
5.12 Potentiel issu de la dynamique moléculaire. 160
5.13 Comparaison LFP et dynamique de Langevin pour la fonction d'autocorrélation des vitesses : influence du potentiel effectif. 161
5.14 Comparaison LFP et dynamique de Langevin pour la fonction d'autocorrélation des vitesses : influence de la friction. 162
5.15 Comparaison LFP et de la dynamique moléculaire pour la fonction d'autocorrélation des vitesses. 163

6.1 Schéma conceptuel pour la dynamique d'échange entre interfoliaire et micropore. 167
6.2 Profil d'énergie libre selon une coordonnée de réaction. 168
6.3 Système simulé pour l'étude des transferts particule/pore. 169
6.4 Structure du bord de feuillet. 170
6.5 Évolution des molécules d'eau. 174
6.6 Évolution des ions. 174
6.7 Densité en eau dans le plan (x, z). 177
6.8 Fonction de distribution radiale Na-O et définition de la fonction de coupure pour le calcul du nombre de coordination. 178
6.9 Nombre de coordination des cations en fonction de la position. 179
6.10 Test de la qualité de la coordonnée de réaction : position x. 181
6.11 Test de la qualité de la coordonnée de réaction : position z et nombre de coordination n_{OW}. 182
6.12 Profil de densité d'eau. 183
6.13 Profil de densité d'ions. 184
6.14 Potentiel de force moyenne. 187
6.15 Tenseur de diffusion de l'eau, dans le pore et l'espace interfoliaire. 192

E.1 Principe de la méthode WHAM. 212

Liste des tableaux

1.1 Classification des déchets radioactifs. 6
1.2 Classification des phyllosilicates. 12
1.3 Propriétés des phyllosilicates dioctaédriques. 16

2.1 Paramètres d'écrantage électrostatique en fonction de la constante de partage K_d. 41
2.2 Fréquences et amplitudes des relaxations expérimentales pour la montmorillonite sodique équilibrée à 43% et 85% d'humidité relative. 64
2.3 Paramètres déduits du modèle pour la montmorillonite sodique équilibrée à 43% et 85% d'humidité. 66

3.1 Enthalpies d'immersion expérimentales pour des argiles sodiques et césiques . 75
3.2 Proportions d'états sec, monocouche et bicouche d'après Bérend. 76
3.3 Enthalpie standard pour la réaction d'échange entre argiles sodique et césique : résultats expérimentaux. 77
3.4 Coordonnées des atomes de la maille élémentaire de la montmorillonite 81
3.5 Charges q_i et paramètres de Lennard-Jones σ_i et ε_i des atomes de la montmorillonite et de l'eau SPC/E. 84
3.6 Charges q_i et paramètres de Lennard-Jones σ_i et ε_i des cations 84
3.7 Différences d'énergie libre d'hydratation des cations obtenues par simulations. . 96
3.8 Différences d'énergie libre des cations dans l'argile obtenues par simulations. . 96
3.9 Énergies libres d'échange ionique à l'état de trace obtenues par simulations. . . 97
3.10 Enthalpie standard pour la réaction d'échange entre argiles sodique et césique déterminée par simulation Monte-Carlo. 102

4.1 Normes des vitesses du réseau D2Q9 et poids correspondants pour la quadrature. 119

Avant-propos

Les minéraux argileux, principaux constituants des argiles, sont issus de l'altération des minéraux formés dans les profondeurs de la croûte terrestre. Ils sont riches en aluminium et en silicium, et constituent l'essentiel de l'écorce terrestre (90% en masse). Ils sont caractérisés par une structure en feuillets et des dimensions inférieures au micromètre, ce qui leur confère une grande surface par unité de masse, et pour certains d'entre eux des propriétés de gonflement en présence d'eau et d'échange ionique. Dispersés dans l'eau, les minéraux argileux ont des propriétés colloïdales, puisqu'ils sont sensibles à l'agitation thermique du fait de leur petite taille.

Ces différentes propriétés ont conduit (avant même leur compréhension) à l'utilisation des minéraux argileux par l'Homme pour des applications très variées : formation de briques, tuiles, terre cuite, faïence, porcelaine, utilisation comme agent de texture dans les peintures, agent de blanchiment du papier, ou agent de renforcement des matériaux plastiques à base de polymères. On trouve également les argiles comme catalyseurs, notamment dans l'industrie pharmaceutique, ou comme membranes pour des procédés de filtration dans l'industrie agro-alimentaire. Les smectites (argiles gonflantes) sont par ailleurs utilisées pour les boues de forage dans l'industrie pétrolière.

Par leur abondance dans le sol et le sous-sol et leurs propriétés (de gonflement et d'échange ionique), les argiles sont également impliquées dans de nombreux processus environnementaux. Elles servent par exemple de "réservoir" d'eau, qu'elles peuvent capter en cas d'abondance (pluie, irrigation) puis relâcher en période de sécheresse. Leur capacité à sorber les traces d'éléments polluants minéraux ou organiques en fait également un facteur important dans la limitation de la pollution du sous-sol. Ce sont entre autres ces propriétés qui ont conduit l'ANDRA (Agence Nationale pour la Gestion de Déchets Radioactifs) à envisager les argiles comme barrière (naturelle et ouvragée) de confinement pour le stockage des déchets radioactifs en couche géologique profonde.

Pour cette dernière application, il est crucial de comprendre comment les éléments traces sont transportés à travers l'argile, et comment ils sont retenus par elle. Cette thèse s'inscrit dans un vaste programme de recherche sur ces questions (structuré par une première loi en 1991, puis une seconde en 2006), et porte plus particulièrement sur la modélisation du transport de l'eau et des ions par une approche multi-échelles, c'est-à-dire faisant le lien entre les différentes échelles d'observation et les différents niveaux de description.

Première partie

Introduction

Chapitre 1

Les argiles

Sommaire

1.1 Contexte 5
1.1.1 La gestion des déchets radioactifs 5
1.1.2 Le stockage géologique 6
1.1.3 Les argiles dans le concept de stockage 8
1.1.4 Sûreté et transport dans l'argile 8
1.2 Les argiles 9
1.2.1 Argiles et minéraux argileux 9
1.2.2 Structures 9
1.2.3 Propriétés 14
1.2.4 Conséquences et applications 17
1.3 Transport et rétention 17
1.3.1 Paramètres de transport empiriques 18
1.3.2 Rétention et coefficient de partage K_d 20
1.3.3 Influence de la charge 23
1.4 Modèles mécanistiques du transport dans l'argile 23
1.4.1 Simulations microscopiques des argiles 24
1.4.2 Modèles continus d'interfaces 25
1.4.3 Homogénéisation 26
1.5 Objectifs et plan de la thèse 28

1.1 Contexte

1.1.1 La gestion des déchets radioactifs

La gestion des déchets nucléaires en France est assurée, depuis la loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991 [1], par l'Agence Nationale pour la Gestion des Déchets Radioactifs (ANDRA). Celle-ci est en charge de l'inventaire et de la gestion des différents types de déchets, classés en fonction de leur activité (nombre de désintégrations par unité de temps) et leur période radioactive (temps au bout duquel un élément perd la moitié de son activité). Les quantités et modes de gestion utilisés ou envisagés sont indiqués dans le tableau 1.1.

<table>
<tr><th rowspan="2">Activité</th><th colspan="2">Durée de vie</th></tr>
<tr><th>Courte
(période < 30 ans)</th><th>Longue
(période > 30 ans)</th></tr>
<tr><td>TFA
Très Faible Activité
(< 100 Bq/g)</td><td colspan="2">Cumul en 2020 : 500000 m^3
Stockage dans le centre de Morvilliers (Aube)
(capacité : 650000 m^3)</td></tr>
<tr><td>FA
Faible Activité
(quelques 10^5 Bq/g)</td><td rowspan="2">*Déchets A*
Cumul en 2020 : 1,2 10^6 m^3
Stockage dans le centre
de l'Aube (capacité : 10^6 m^3
+ 500000 m^3 du centre
de la Manche déjà remplis)</td><td>Cumul en 2020 : 90000 m^3
Stockage en subsurface à l'étude
(déchets graphite et radifères)</td></tr>
<tr><td>MA
Moyenne Activité
(plusieurs 10^6 Bq/g)</td><td>*Déchets B*
Cumul en 2020 : 60000 m^3
Recherches en cours</td></tr>
<tr><td>HA
Haute Activité
(plusieurs 10^9 Bq/g)</td><td colspan="2">*Déchets C*
Cumul à l'horizon 2020 : 4000 m^3
Recherches en cours</td></tr>
</table>

TAB. 1.1: Classification des déchets radioactifs, volumes cumulés à l'horizon 2020, et mode de gestion retenu ou envisagé [2]

Les déchets C (les plus radioactifs, provenant de la production d'électricité dans les centrales nucléaires) ne représentent que 1% du volume des déchets, mais ils concentrent l'essentiel (96%) de la radioactivité [2]. La loi de 1991 prévoyait trois axes d'étude pour la gestion de ces déchets :

- la séparation poussée des éléments présentant les périodes radioactives les plus longues, en particulier les actinides mineurs[1] et la transmutation, permettant de les transformer en éléments stables ou à durée de vie plus courte pour diminuer le volume de déchets vitrifiés,
- le stockage en couche géologique profonde,
- l'entreposage de longue durée en surface ou en subsurface.

Ces trois axes ont été suivis pendant les quinze années prévues par la loi de 1991 qui fixait un nouveau rendez-vous en 2006.

1.1.2 Le stockage géologique

Concept de stockage

Depuis la loi de programme n° 2006-739 du 28 juin 2006 relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs [3], le mode de gestion de référence pour les déchets B et C (voir le tableau 1.1) est le stockage réversible en formation géologique profonde[2]. Dans ce cadre, les colis de déchets à Haute Activité et Vie Longue (HAVL), conditionnés dans du ciment ou du bitume pour les déchets B, dans une matrice vitreuse pour les déchets C, sont placés

[1] Neptunium, Américium, Curium. Ils ne sont actuellement pas séparés des produits de fission dans les colis de déchets.

[2] La loi prévoit néanmoins la poursuite des trois axes de recherches.

après refroidissement en surface dans des galeries creusées dans le sous-sol. La loi prévoit que le stockage devra être réversible. Le concept général retenu pour le stockage en formation géologique profonde est celui de barrières multiples. A titre d'illustration, le concept actuel prévoit dans le cas des déchets C :

- la matrice vitreuse dans laquelle sont fondus les déchets,
- le fût en acier contenant la matrice vitreuse,
- le sur-conteneur contenant les fûts en acier,
- la barrière naturelle constituée par le milieu géologique lui-même.

Chacune de ces barrières contribue à éviter le relâchement des matières radioactives dans la biosphère, pour une durée en principe suffisante à la décroissance de la radioactivité. En particulier, le milieu géologique doit garantir le confinement à long terme ($> 10^5$ ans).

Le laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne

Parmi les différentes options considérées par la loi de 1991 (argile, granite ou sel), l'ANDRA a identifié à l'est du bassin parisien une formation argileuse susceptible d'accueillir à terme un site de stockage. Cette formation appelée *Callovo-Oxfordien* (COX) est située entre 420 et 550 m de profondeur[3] (voir la figure 1.1). Elle est vieille de 155 millions d'années, et est homogène sur une zone d'environ 200 km^2. Pour en étudier les propriétés in-situ, un laboratoire souterrain y a été construit, à la limite entre la Meuse et la Haute-Marne.

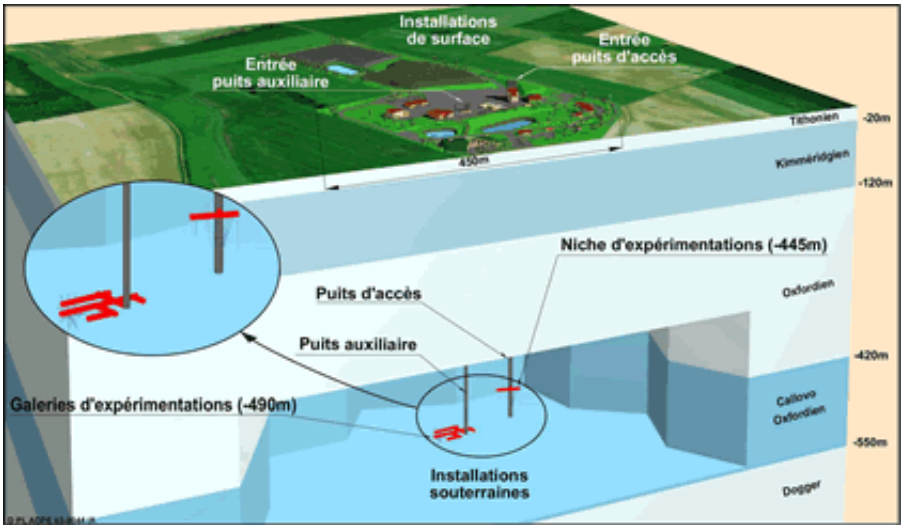


FIG. 1.1: Laboratoire souterrain de Meuse/Haute-Marne (© ANDRA).

Le Callovo-Oxfordien est constitué d'argilite, roche argileuse cimentée par des cristaux de carbonate (calcite), de quartz et de feldspaths. On y trouve également de la pyrite et de la matière organique. Sa fraction argileuse contient surtout de l'illite et des interstratifiés illite/smectite (voir la partie 1.2).

[3]Ces valeurs correspondent à l'endroit où se trouve le laboratoire souterrain ; la profondeur et l'épaisseur du Callovo-Oxfordien varient à l'échelle de la formation.

1.1.3 Les argiles dans le concept de stockage

Les argiles tiennent une place importante dans le concept de stockage en formation géologique profonde. En effet, la couche d'argilite du Callovo-Oxfordien permet, par sa faible perméabilité et ses capacités de rétention, de participer au confinement. Les argiles gonflantes sont également envisagées dans les barrières ouvragées comme bouchons d'alvéole ou pour le scellement des galeries après la phase d'exploitation initiale du site de stockage. La figure 1.2 représente à titre d'illustration une alvéole de stockage de déchets C scellée.

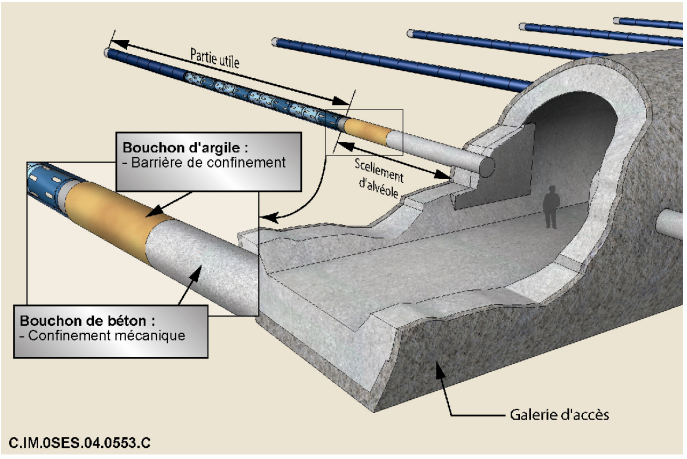


FIG. 1.2: Schéma d'une alvéole de stockage de déchets C scellée (© ANDRA).

1.1.4 Sûreté et transport dans l'argile

Puisque les argiles participent au confinement déchets, il est important de bien comprendre les phénomènes de transport et de rétention des radionucléides dans l'argile, afin de faire des prévisions fiables concernant la date à laquelle ils atteindront la biosphère et les doses radioactives correspondantes. On doit alors identifier les éléments les plus problématiques, c'est-à-dire ceux qui contribuent le plus à la radioactivité dans la biosphère après avoir traversé toutes les barrières. On peut en particulier citer les isotopes suivants : ^{135}Cs, ^{129}I, ^{36}Cl, ^{79}Se. Toutes ces éléments se trouvent sous forme ionique en solution (Cs^+, I^-, Cl^-), et leur spéciation peut dépendre du pH et du potentiel rédox du milieu (dans le cas du sélénium par exemple).

Les propriétés de transport de ces espèces chargées sont fortement influencées par la présence d'eau et par la force ionique de la solution saturant la porosité du milieu, définie par :

$$I = \frac{1}{2} \sum_i z_i^2 c_i \tag{1.1}$$

où la somme porte sur tous les ions i en solution, de charge $z_i e$ (avec e la charge élémentaire) et de concentration c_i. Celle-ci est de l'ordre de 0,1 mol.dm^{-3} pour l'argilite du COX.

1.2 Les argiles

1.2.1 Argiles et minéraux argileux

Le mot *argile* peut avoir plusieurs significations, mais désigne en principe les matériaux naturels qui sont composés essentiellement de minéraux finement divisés, plastiques après hydratation avec une quantité d'eau appropriée, et qui durcissent au séchage ou à la cuisson [4]. Cette définition correspond en pratique à des sols[4] ou des roches[5] d'origine sédimentaire contenant essentiellement des minéraux tels que des *phyllosilicates* (ou silicates en feuillets[6]), des silices (silice colloïdale, quartz) et des oxy-hydroxydes de fer et d'aluminium.

Un critère souvent évoqué pour définir les minéraux argileux est celui de la taille : ils correspondent aux minéraux de taille inférieure à 2 μm. Cependant ce critère est assez ambigu. Une définition proposée par Bailey [5] propose d'identifier les minéraux argileux et la famille des phyllosilicates. Par souci de cohérence avec la définition des argiles, Guggenheim et Martin [4] ont étendu la définition des minéraux argileux à tous ceux qui confèrent aux argiles leurs propriétés de plasticité et de durcissement au séchage ou à la cuisson. Les minéraux argileux sont l'un des principaux composants de la croûte terrestre.

1.2.2 Structures

Les phyllosilicates sont pour la plupart des aluminosilicates (oxydes de silicium et d'aluminium), comme le sont également les zéolithes, et sont classés en fonction de leur structure microscopique, obtenue par diffraction de rayons X [6]. Nous présentons d'abord cette classification pour situer en particulier la famille des *smectites*, dont fait partie la *montmorillonite* que nous avons étudiée. Cette dernière est le principal constituant de la bentonite naturelle du Wyoming (MX80) qui sert de référence pour l'étude des bentonites comme barrières ouvragées dans un stockage de déchets nucléaires en formation géologique profonde[7]. Les smectites constituent également une part importante de la fraction argileuse de l'argilite du Callovo-Oxfordien.

La structure en feuillets des smectites, ainsi que les propriétés des cations compensateurs (voir ci-dessous), sont à l'origine d'une structure multi-échelles complexe issue de l'assemblage des feuillets, que nous décrivons ensuite, avant de présenter les propriétés physico-chimiques des smectites.

Structure microscopique et classification

Les phyllosilicates sont formés de couches d'oxyde de silicium tétracoordonnés (couches T) et d'aluminium hexacoordonnés (couche O). On les classe principalement selon trois critères :

- l'empilement des couches O et T,
- la quantité de sites octaédriques occupés par des Al^{3+},

[4] Le sol désigne la couche superficielle, meuble, de la croûte terrestre résultant de l'altération de la roche-mère.

[5] Une roche est un matériau formé par un agrégat naturel de minéraux, de fossiles et/ou d'autres éléments.

[6] Les silicates (oxydes de silicium tétracoordonnés) peuvent également se trouver sous forme isolée (nésosilicates, comme le zircon, les olivines, les grenats), de couronnes (cyclosilicates, comme la tourmaline ou le béryl), de chaînes (inosilicates, comme les pyroxènes) ou de structures tridimensionelles (tectosilicates, comme le quartz ou les zéolithes).

[7] La MX80 a été choisie comme référence par l'ANDRA, mais aussi par le SKB, son homologue suédoise [7].

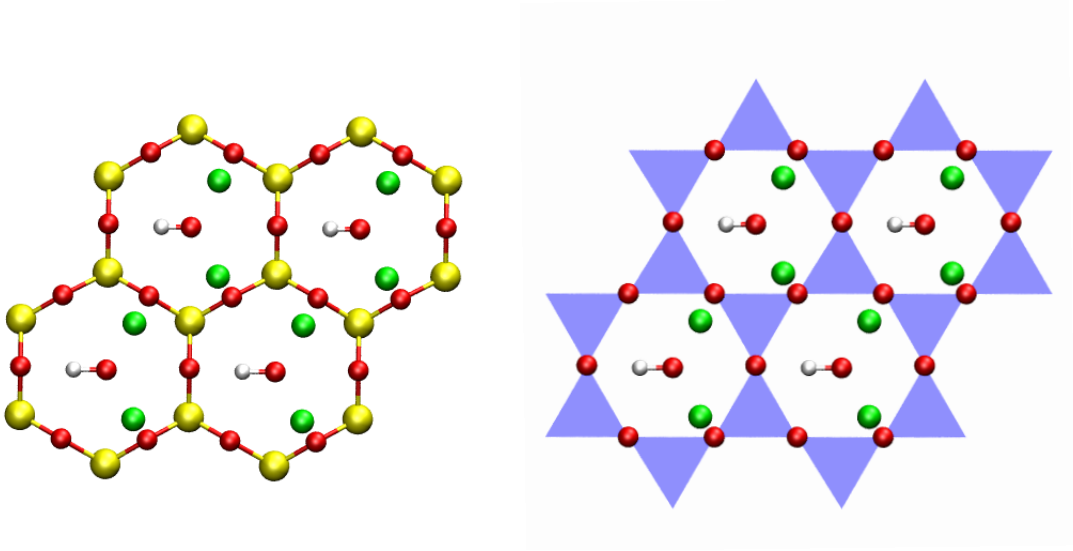


FIG. 1.3: Structure d'un phyllosilicate dioctaédrique. On a représenté quatre cavités hexagonales, en ne reportant qu'une des deux couches tétraédriques (voir figure 1.4). Les atomes de silicium sont en jaune, les Al en vert, les O en rouge et les H en blanc. Sur la figure de droite, les tétraèdres de coordination des Si, comprenant un oxygène non-visible car sous le Si, sont indiqués en bleu (voir aussi la figure 1.4).

– la quantité de substitutions d'Al^{3+} par des ions bivalents (souvent Mg^{2+}) dans la couche octaédrique ou de Si^{4+} par des ions trivalents (Al^{3+}) dans les couches tétraédriques.

Les couches T sont constituées de tétraèdres SiO_4^{4-} reliés par les sommets, comme indiqué sur la figure 1.3, dont l'assemblage forme des cavités hexagonales dites "siloxanes". Le centre de ces cavités est occupé par des groupes hydroxyles OH. Les couches T s'empilent avec des couches d'octaèdres d'Al hexacoordonnés. La figure 1.4 illustre le cas d'un phyllosillicate 2/1, formé d'une couche O comprise entre deux couches T. On distingue par ailleurs les phyllosilicates *trioctaédriques*, dont tous les sites octaédriques de la couche O sont occupés par des cations, et les *dioctaédriques*, dont seulement deux sites sur trois sont occupés par des cations, le dernier étant vacant. Les figures 1.3 et 1.4 correspondent à un phyllosilicate 2/1 dioctaédrique, famille dont fait partie la montmorillonite. La liaison OH est dans ce cas presque dans le plan des feuillets, tandis qu'elle est perpendiculaire à ce dernier dans les phyllosilicates 2/1 trioctaédriques.

Le tableau 1.2 présente une classification simplifiée des phyllosilicates, faisant apparaître l'empilement des couches, selon les types TO (dont la kaolinite), TOT (dont les smectites) ou TOTO (chlorites), et la nature di- ou trioctaédrique. Cette classification distingue également les phyllosilicates 2/1 selon la densité de charge du feuillet. Si la structure idéale des pyrophyllites, de "formule unité" $Si_4O_{10}Al_2(OH)_2$, est électriquement neutre, des substitutions d'ions Al^{3+} par des ions bivalents (Mg^{2+} ou Fe^{2+}) dans la couche octaédrique ou d'ions Si^{4+} par des ions trivalents (Al^{3+}) dans la couche tétraédrique conduisent à une charge négative des feuillets. Cette charge structurale est compensée par la présence de *contre-ions*, souvent alcalins (sodium Na^+ ou potassium K^+) ou alcalino-terreux (calcium Ca^{2+}), dont la nature varie selon le type d'argile et pour certaines d'entre elles selon les conditions physico-chimiques du milieu environnant (voir ci-dessous les propriétés d'échange ionique).

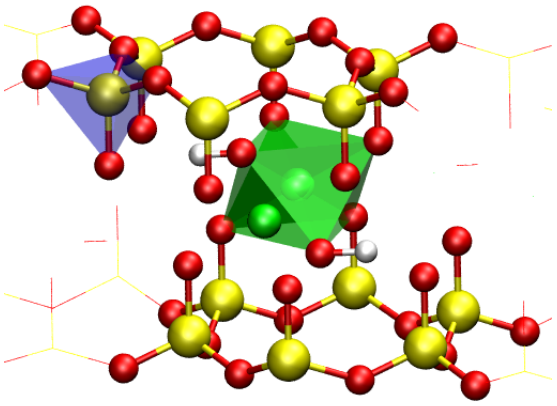


FIG. 1.4: Structure d'un phyllosilicate 2/1. Chaque feuillet est constitué d'une couche octaédrique (la coordination octaédrique des Al est illustrée en vert) comprise entre deux couches tétraédriques (la coordination tétraédrique des Si est illustrée en bleu). On a représenté ici un phyllosilicate dioctaédrique. Les substitutions peuvent être soit dans les couches tétraédriques ($Si^{4+} \rightarrow Al^{3+}$), soit dans la couche octaédrique ($Al^{3+} \rightarrow Mg^{2+}$ ou Fe^{2+}), et confèrent une charge négative au feuillet. Le code de couleur est le même que pour la figure 1.3.

La formule générale pour les phyllosilicates 2/1 dioctaédriques est donc :

$$X_{x+y}[Si_{8-x}Al_x][Al_{4-y}Mg_y]O_{20}(OH)_4 \tag{1.2}$$

où X désigne le contre-ion (supposé monovalent). Les smectites sont modérément chargées, avec $x + y$ de l'ordre de $0,4$ à $1,2$ par unité $O_{20}(OH)_4$ (voir le tableau 1.2). Dans le cas de la montmorillonite, les substitutions sont surtout octaédriques (contrairement à la beidellite, phyllosilicate 2/1 dioctaédrique substitué majoritairement dans la couche tétraédrique).

La forme des feuillets cristaux est fixée par l'énergie de surface lorsque l'on coupe la structure selon des faces données. Trois d'entre elles sont significativement plus stables que les autres (après dissociation éventuelle de molécules d'eau pour saturer les liaisons Si-O ou Al-O rompues), ce qui conduit souvent à une forme hexagonale plus ou moins prononcée.

Une structure multi-échelles

L'épaisseur d'un feuillet de phyllosilicate 2/1 est d'environ 1 nm, et ses dimensions latérales peuvent atteindre 100 nm voire quelques μm. Cette très forte anisotropie, ainsi que la présence éventuelle de contre-ions, conduit à la formation de *particules* d'argile, aussi appelés tactoïdes, empilements quasi-cristallins de quelques feuillets à quelques dizaines de feuillets dont la périodicité est visible par diffraction des rayons X. La stabilité de ces structures vient des interactions de van der Waals, favorisées par la très grande surface de contact entre feuillets, et surtout le cas échéant par les interactions coulombiennes avec les cations situés dans *l'espace interfoliaire* émergeant de l'empilement des feuillets. Ce dernier est schématisé sur la figure 1.5. Les micas et les kaolinites forment les tactoïdes les plus épais, les smectites forment en suspension dans l'eau des particules d'une dizaine de feuillets environ [8].

Caractéristiques cristallines	Minéraux dioctaédriques	Minéraux trioctaédriques
Minéraux 1/1		
TO, $Q = 0$	KAOLINITE	SERPENTINE
Minéraux 2/1		
TOT, $Q \sim 0$	PYROPHYLLITE	TALC
TOT, $Q = 0,4 - 1,2$	SMECTITE Al : **montmorillonite**, beidellite Fe : nontronite	SMECTITE Mg : saponite, hectorite
TOT, $Q = 1,2 - 1,8$	VERMICULITE	VERMICULITE
TOT, $Q = 1,8 - 2,0$	ILLITE	
TOT, $Q = 2,0 - 4,0$	MICAS	MICAS
Minéraux 2/1/1		
TOTO, Q variable	CHLORITES	CHLORITES

TAB. 1.2: Classification simplifiée des phyllosilicates, d'après Meunier [8]. Q désigne la charge électrique par unité $O_{20}(OH)_4$ (en charges élémentaires e), T une couche tétraédrique et O une couche octaédrique.

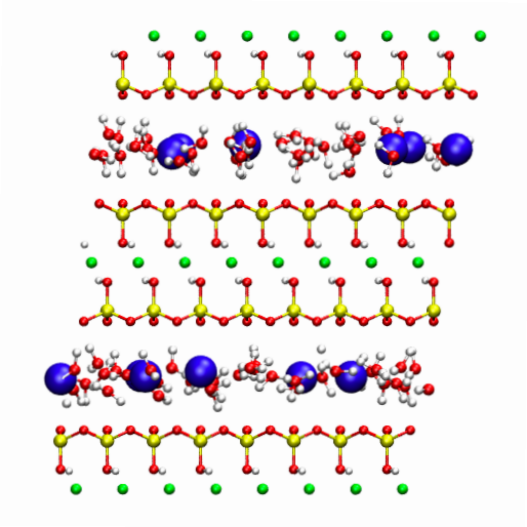
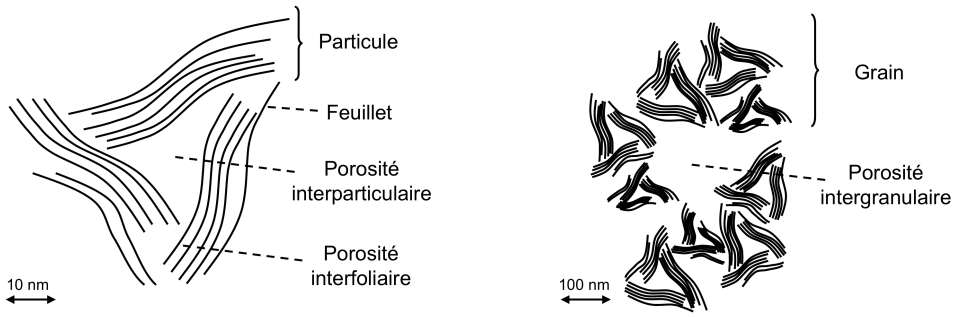


FIG. 1.5: Empilement de feuillets : l'espace interfoliaire contient des contre-ions (en bleu) et éventuellement des molécules d'eau (selon le type et le nombre de substitutions, la nature du contre-ion et l'humidité relative).

Lorsque l'on sèche une suspension d'argile, les particules s'agrègent en grains. A la porosité interfoliaire s'ajoute une porosité associée à l'espace entre les particules au sein d'un grain (voir figure 1.6a). Ces grains s'agrègent à leur tour pour former des structures plus larges, avec une porosité intergranulaire correspondante (figure 1.6b).



(a) (b)

FIG. 1.6: Schéma de la structure multi-échelles des argiles. Les empilements de feuillets forment des particules ou tactoïdes (a), qui s'agrègent en des structures plus larges (b). A chaque échelle correspond une nouvelle porosité : interfoliaire, interparticulaire et intergranulaire.

Dans un matériau naturel comme l'argilite du Callovo-Oxfordien s'ajoute à cette complexité structurale celle de composition chimique. On note en effet la présence d'importantes quantités d'autres minéraux, notamment la calcite ($CaCO_3$) et la pyrite (FeS).

Les différentes porosités

Les différentes porosités[8] sont classées en fonction de leur taille. On distingue ainsi pour une argile compactée [9] :

- l'espace interfoliaire, ou nanoporosité ($d_{int} \sim 1$ nm)
- la microporosité ($\varnothing \sim 2 - 10$ nm), associée à la porosité interparticulaire,
- la mésoporosité ($\varnothing \sim 10 - 50$ nm), associée aux porosités interparticulaires et intergranulaires,
- la macroporosité ($\varnothing > 50$ nm, typiquement quelques μm), associée à la porosité intergranulaire.

Les deux derniers types sont quantifiables par porosimétrie au mercure ou adsorption d'eau ou d'azote. Seule l'adsorption d'eau (ou d'azote) permet de quantifier la porosité interfoliaire et la microporosité. Ces techniques permettent également de mesurer la surface spécifique des argiles (surface par masse de solide, en m^2/g), qui dépend de la nature des feuillets : la kaolinite, qui forme de grands feuillets, a une surface spécifique de l'ordre de 20 m^2/g, tandis que la montmorillonite, plus finement divisée, a une surface spécifique de l'ordre de 800 m^2/g [10].

Les proportions de chaque type de porosité varient selon le mode de séchage et le taux de compaction. La compaction d'une argile est quantifiée par sa densité sèche ρ_s, c'est-à-dire la masse de solide par unité de volume. Son influence sur les proportions de chaque type de pore pour la bentonite MX80 est illustrée sur la figure 1.7, reproduite de [11]. La diminution de la porosité totale est majoritairement due à une réduction de la macroporosité, et conduit à une augmentation des proportions de méso- et micropores. Dans le cas d'échantillons saturés en eau, la compaction peut également modifier l'état d'hydratation interfoliaire (voir ci-dessous) [12].

[8]La porosité est le volume qui n'est pas occupé par les feuillets.

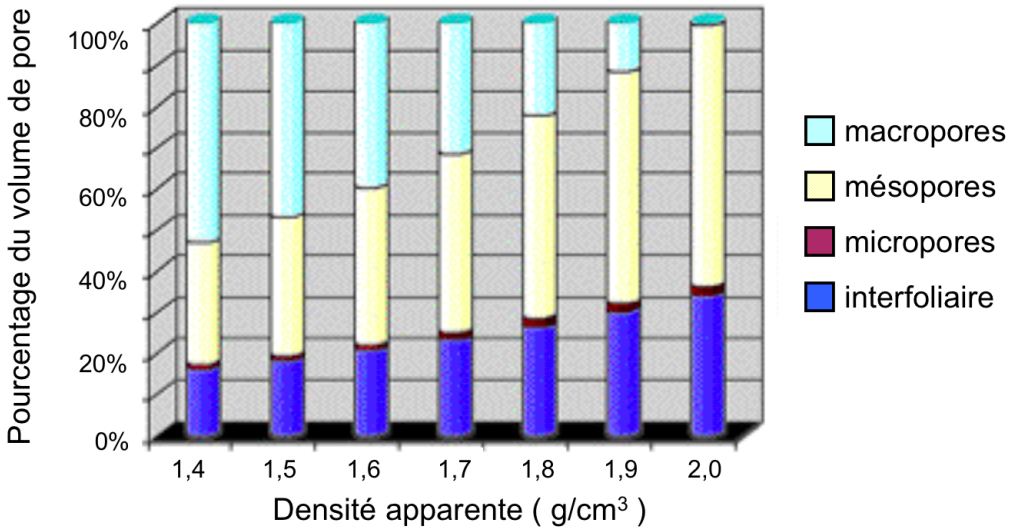


FIG. 1.7: Influence de la compaction (quantifiée par la densité apparente de l'argile sèche) sur les proportions de chaque type de porosité. Figure reproduite de [11] (chapitre 4, page 161/248).

1.2.3 Propriétés

La structure des argiles est donc par nature multi-échelles, et la compréhension du transport au sein d'un tel matériau nécessite de prendre en compte cette caractéristique. Un des aspects fondamentaux dans cet objectif, sur lequel nous reviendrons, est celui de la *connectivité* entre les différents types de porosité. Avant de présenter les phénomènes de transport dans les argiles compactées saturées en eau, nous introduisons trois propriétés fondamentales des argiles gonflantes que sont les smectites : le gonflement, l'échange ionique, et la présence de sites réactifs en bordure de feuillet. Ces trois caractéristiques sont à l'origine de l'utilisation des smectites pour diverses applications, que nous mentionnerons plus loin.

Gonflement

Certaines argiles, dont les smectites, on la particularité de gonfler lorsqu'on les met en équilibre avec un réservoir d'eau liquide, ou atmosphère d'humidité relative contrôlée

$$\mathrm{RH} = 100 \times \frac{P}{P^\circ} \tag{1.3}$$

avec P la pression partielle en eau, P° la pression de vapeur saturante de l'eau[9], et l'humidité relative en %. Le gonflement d'une argile est défini comme l'écartement des feuillets par entrée d'eau dans l'espace interfoliaire. Les propriétés de gonflement d'une argile de nature et de densité de charge données dépendent fortement de la nature du contre-ion.

On distingue trois régimes de gonflement. Partant de l'état sec, on a d'abord une augmentation discrète de la distance interfoliaire, correspondant à l'entrée d'une couche d'eau entre les feuillets (état *monocouche*, ou monohydraté), puis d'une seconde (état *bicouche*, ou bihydraté), voire pour certains cations comme le sodium d'une troisième (*tricouche*). Puis l'écartement des

[9] $P^\circ = 31,7$ bar à 25°C.

feuillets se poursuit de façon continue, pour atteindre enfin un régime dispersé sous forme de suspension colloïdale [13–17].

La stabilité relative des différents états d'hydratation, pour une humidité relative donnée, est contrôlée par deux facteurs : d'une part la nature de la surface de l'argile ("hydrophile" ou "hydrophobe"), d'autre part celle du contre-ion. Les kaolinites et pyrophyllites ne gonflent pas car leur surface est hydrophobe et qu'elles n'ont pas de contre-ion susceptible de s'hydrater ; les illites et micas, dont le contre-ion est le plus souvent le K^+, ne gonflent pas non plus, ou pas au-delà de la monocouche. Avec les smectites à contre-ion Li^+ ou Na^+ on observe des états mono-, bi- voire tricouche, tandis que pour les contre-ions K^+ ou Cs^+ seule la monocouche (éventuellement la bicouche pour K^+) est observée. Ces résultats indiquent que l'hydratation des cations est l'un des principaux moteurs du gonflement, puisque ce dernier est favorisé par une plus grande énergie libre d'hydratation des cations (nous reviendrons sur ce point ultérieurement).

Le gonflement cristallin et les propriétés structurales et dynamiques des espèces interfoliaires ont été très largement étudiés expérimentalement, par diffraction des rayons X (la mesure de la réflexion principale d_{001} donne accès à la distance interfoliaire) combinée à des mesures d'adsorption d'eau (voir la figure 1.8) [14–18], la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) [19–21], ou encore la spectroscopie infrarouge [22, 23]. La dynamique de l'eau interfoliaire a également été étudiée par diffusion quasi-élastique des neutrons (Quasi-Elastic Neutron Scattering, ou QENS) [24–33]. Ces études expérimentales ont par ailleurs été complétées par des simulations microscopiques, sur lesquelles nous reviendrons plus longuement à la fin de ce chapitre. Ces études, à la fois expérimentales et théoriques, ont mis en évidence la modification des propriétés dynamiques de l'eau et des cations (par rapport à une solution d'électrolyte) par le confinement entre les surfaces. Ces mêmes propriétés dépendent pas ailleurs du contenu en eau interfoliaire.

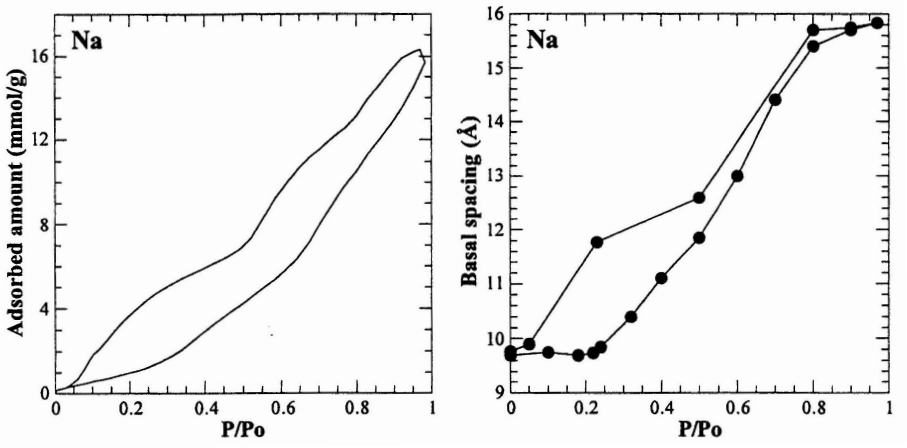


FIG. 1.8: Isotherme d'adsorption d'eau et distance interfoliaire correspondante en fonction de l'humidité relative pour la montmorillonite sodique (figure reproduite de [17]).

L'interprétation des données expérimentales, en particulier d'adsorption d'eau est délicate, principalement parce qu'il n'est pas évident de préciser la localisation de l'eau dans les différents types de porosités (surfaces internes ou externes des particules, méso- ou macropores). De plus, on a souvent coexistence de différents états d'hydratation [14, 15] et l'on observe une hystérèse dans les cycles adsorption/désorption. Ceci conduit à des difficultés dans la préparation d'échantillons de contenu en eau bien défini et de répartition entre états donnée [15, 34].

Échange ionique

Une autre propriété des argiles est la possibilité de substituer un cation interfoliaire par un autre de nature différente. L'échange cationique peut avoir lieu entre ions de même valence (par exemple Cs^+ pour Na^+) ou de valences différentes (par exemple un Ca^{2+} pour deux Na^+). La quantité d'ions échangeables pour une argile donnée est appelée *capacité d'échange cationique* (CEC) et se mesure en milli-équivalents (mmol de charge) par 100 grammes d'argile (meq/100 g). Une montmorillonite sodique a une CEC de l'ordre de 100 meq/100 g, soit environ 1 mole de Na^+ par kg d'argile. La MX80 a une CEC d'environ 85 meq/100 g.

Au cours de la réaction d'échange, les cations initialement présents dans l'espace interfoliaires sont remplacés par des cations en solution, et sont relâchés dans la phase aqueuse. On peut symboliser l'échange total (dans le cas $Na^+ \rightarrow Cs^+$) par la réaction :

$$\overline{Na^+} \quad + \quad Cs^+_{aq} \quad = \quad \overline{Cs^+} \quad + \quad Na^+_{aq} \tag{1.4}$$

où $\overline{Na^+}$ (resp. $\overline{Cs^+}$) désigne l'ion Na^+ (resp. Cs^+) dans une argile homoionique, c'est-à-dire avec uniquement des contre-ions Na^+ (resp. Cs^+), et Cs^+_{aq} (resp. Na^+_{aq}) l'ion Cs^+ (resp. Na^+) en solution. Les proportions à l'équilibre pour chaque cation entre l'argile et la phase aqueuse sont fixées par une *constante de sélectivité* K_s spécifique à chaque couple d'ions. Nous reviendrons en détail sur l'échange ionique et l'influence de la température sur l'échange au chapitre 3.

Dans la mesure où les ions Cs^+ peuvent s'échanger avec les contre-ions naturels de la montmorillonite, l'échange doit être pris en compte pour la compréhension du transport et de la rétention du Cs^+ par l'argile. Outre les alcalins et les alcalino-terreux [34–36], l'échange des contre-ions naturels avec des métaux de transition [36–38], des lanthanides [39] et des actinides [40] a également été rapporté dans la littérature.

Les propriétés de gonflement et d'échange ionique des différents types de phyllosilicates dioctaédriques sont résumées dans le tableau 1.3.

Type	Charge	Substitutions	Contre-ion naturel	Gonflement, échange ionique
Pyrophyllite	0	-	-	-
Smectites	0,4-1,2	T_d, O_h	Ca^{2+}, Mg^{2+}, Na^+	✓
Vermiculites	1,2-1,8	T_d, O_h	Mg^{2+}	✓
Micas	2,0-4,0	T_d	K^+ (Ca^{2+})	-

TAB. 1.3: Propriétés des phyllosilicates dioctaédriques : charge par unité $O_{20}(OH)_4$ (en charges élémentaires e), type de substitution (tétraédrique T_d ou octaédrique O_h), contre-ion naturel et aptitude au gonflement et à l'échange ionique.

Réactivité

Une dernière propriété importante pour la rétention des radionucléides est la présence de groupes silanols SiOH et aluminols AlOH et $AlOH_2$ en bordure de feuillets provenant de la coupure des feuillets et de la saturation des liaisons rompues par dissociation de molécules d'eau. Selon le pH de la solution au contact de l'argile, ces sites sont susceptibles de perdre ou accepter des protons, ce qui confère une charge positive ou négative aux bords des feuillets. En

milieu acide, la plupart des argiles ne sont pas stables et se dissolvent. Par ailleurs, une argile en contact avec de l'eau pure conduit à un pH légèrement basique. Dans le Callovo-Oxfordien, le fluide en équilibre avec l'argile a un pH presque neutre. Les argiles ont également des propriétés de catalyse acide, après activation thermique.

Les sites de bordures peuvent complexer les cations tels que les éléments de transition [41–43] ou les actinides [44], ce qui participe a leur rétention par les argiles. Contrairement à l'échange ionique, la complexation des cations par les sites de bordures dépend de l'état de protonation des surfaces latérales des particules, donc du pH.

Tous les cations sont par ailleurs susceptibles d'être complexés par les surfaces basales des particules d'argile, très semblables aux surfaces internes. Cette fixation en surface est analogue à l'échange ionique avec les contre-ions interfoliaire, car elle s'accompagne généralement du départ d'un contre-ion complexé sur les surfaces basales. Deux modes de complexation sont possibles : dans les complexes de *sphère externe* (CSE), la première sphère de coordination du cation est entièrement constituée de molécules d'eau ; dans les complexes de *sphère interne* (CSI), une partie de celles-ci est remplacée par des atomes d'oxygène de surface. La formation d'un type de complexe pour un ion donné dépend de son énergie libre d'hydratation et de ses interactions avec la surface. On observe ainsi majoritairement des CSE pour l'ion Na^+, et majoritairement CSI pour l'ion Cs^+ [45].

1.2.4 Conséquences et applications

Le gonflement des argiles peut avoir des conséquences dramatiques : en cas d'inondation en surface, il peut causer des glissements de terrain ; dans l'industrie pétrolière, le gonflement de l'argile au contact d'eau salée présente dans les fluides de forage [46] peut conduire à la formation de bouchons ce qui rend la récupération du pétrole plus difficile.

Outre leur utilisation pour le stockage des déchets nucléaires en formation géologique profonde, les argiles sont utilisées dans des domaines industriels variés, en particulier comme agent de texture dans les peintures, le papier ou les matières plastiques, ou après cuisson pour la formation de porcelaine, de céramique, de briques ou de tuiles. On peut également noter des applications dans le domaine cosmétique. Enfin, des applications plus récentes sont liées à la formation de nano-composites polymére/argile qui présentent en particulier de bonnes propriétés mécaniques et thermiques [47].

D'un point de vue plus fondamental, il semblerait que les argiles aient également pu être impliquées dans la formation des premières molécules d'Acide Ribonucléique (ARN) en catalysant l'oligomérisation des nucléotides [48], ainsi que dans l'apparition des premières cellules en catalysant la formation de vésicules [49].

1.3 Transport et rétention

Dans la perspective du stockage géologique des déchets nucléaires, il est important d'avoir une bonne compréhension des phénomènes de transport et de rétention dans une argile compactée. Nous faisons ici une revue des concepts et modèles utilisés couramment pour en rendre compte. Nous emploierons parfois le terme de *traceur* pour désigner une particule traversant le milieu, d'une part car les radionucléides traversant les barrières ouvragées et naturelles sont en

quantités faibles par rapport aux autres espèces présentes dans le milieu[10], d'autre part car la mesure des coefficients de transport est souvent faite avec des traceurs radioactifs, même pour l'eau ou les ions qui sont présents en grandes quantités dans le milieu (eau tritiée HTO, $^{22}Na^{+}$, $^{36}Cl^{-}$).

Le transfert d'eau et d'ions à travers le milieu poreux et chargé qu'est l'argile se fait *a priori* dans tout le volume que n'occupent pas les feuillets, c'est-à-dire la porosité interfoliaire comme les porosités plus larges (micro-, méso- et macroporosité). Les modèles de transport se placent :

- soit à l'échelle macroscopique, en introduisant des paramètres de transport empiriques, en particulier le coefficient de diffusion effectif D_e,
- soit à l'échelle "microscopique", ce terme désignant à la fois la nanoporosité interfoliaire et les pores plus larges.

Les méthodes permettant de faire le lien entre le comportement microscopique et les propriétés macroscopiques observées sont appelées méthodes *d'homogénéisation*. Dans cette partie, nous introduisons les grandeurs utilisées de façon empirique pour décrire le transport et la rétention dans l'argile, tandis que la partie 1.4 sera consacrée aux modèles mécanistiques (c'est-à-dire reposant sur une base microscopique) de ces phénomènes.

1.3.1 Paramètres de transport empiriques

Les phénomènes de transport sont caractérisés à l'échelle macroscopique par des paramètres effectifs correspondant à des lois phénoménologiques issues de la thermodynamique des phénomènes irréversibles [50, 51]. On peut citer en particulier :

- la perméabilité, reliant la vitesse du fluide saturant la porosité au gradient de pression par la loi de Darcy,
- la conductivité, reliant le flux de charge au gradient de potentiel électrostatique par la loi d'Ohm,
- la conductivité thermique, reliant le flux de chaleur au gradient de température par la loi de Fourier,
- le coefficient de diffusion, reliant le flux d'une espèce au gradient de concentration correspondant par la loi de Fick,
- les coefficients de couplage électro-osmotique, reliant la réponse électrique à un gradient de pression et la réponse hydraulique à un gradient de potentiel électrostatique.

Il a été montré que pour les argilites du Callovo-Oxfordien la perméabilité est extrêmement faible (de l'ordre de 10^{-13} m.s^{-1}) et que le transport d'eau et de solutés est essentiellement diffusif [2]. Ceci souligne l'importance du coefficient de diffusion pour quantifier le transport des différentes espèces, qui conditionne dans le cas des déchets radioactifs la dose radioactive relâchée dans le milieu géologique puis la biosphère.

Coefficient de diffusion effectif

Le coefficient de diffusion D_0 d'une espèce en solution est défini par la première loi de Fick :

$$\mathbf{j} = -D_0 \nabla C \tag{1.5}$$

[10] Les concentrations atteintes seront inférieures à celle des ions présents dans le milieu initial. L'eau présente dans les pores du Callovo-Oxfordien a par exemple une force ionique d'environ 0,1 mol.dm^{-3}.

avec $\mathbf{j}$ le flux de l'espèce et ∇C le gradient local de concentration. Pour un milieu poreux comme l'argile compactée, on observe également la proportionnalité du flux macroscopique et du gradient de concentration, ce qui permet de définir le *coefficient de diffusion effectif* D_e :

$$\mathbf{j} = -D_e \nabla C \tag{1.6}$$

les concentrations correspondant cette fois à des grandeurs macroscopiques aux extrémités de l'échantillon. Le coefficient de diffusion effectif D_e est toujours plus faible que le coefficient de diffusion microscopique D_0, car les traceurs doivent contourner les obstacles que constitue la matrice poreuse. La relation empirique suivante associe D_e et D_0 :

$$D_e = D_0 \times \left(\frac{\omega\delta}{\tau^2}\right). \tag{1.7}$$

On a introduit ici la porosité ω, c'est-à-dire la fraction du volume qui n'est pas occupé par le solide, la constrictivité δ, paramètre empirique traduisant l'ouverture et la fermeture des chemins diffusionnels, et la tortuosité τ, rapport entre la distance effectivement parcourue par l'espèce à travers le milieu poreux et la distance qu'elle aurait parcourue en suivant une ligne droite. Seul le rapport δ/τ^2 est accessible expérimentalement.

L'équation de conservation (en supposant que l'espèce n'est pas impliquée dans des réactions chimiques) :

$$\frac{\partial(\omega C)}{\partial t} + \nabla \cdot \mathbf{j} = 0 \tag{1.8}$$

avec ω la porosité accessible à l'espèce dans le milieu poreux, permet d'obtenir la seconde loi de Fick vérifiée par la concentration :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = \frac{D_e}{\omega}\Delta C \tag{1.9}$$

où Δ désigne le Laplacien.

Le coefficient de diffusion effectif est mesuré expérimentalement pour chaque espèce par des expériences de diffusion en régime permanent. On impose un gradient de concentration constant aux extrémités d'un échantillon et on mesure le flux à l'état stationnaire. On en déduit D_e par la définition (1.6).

Coefficient de diffusion apparent

Les interactions des traceurs avec les surfaces minérales, que ce soit par échange ionique avec les contre-ions interfoliaires ou à la surface externe des particules d'argile, ou par réaction avec les sites de bordure, sont regroupées sous le terme de *sorption*. Ce terme exclut la possible précipitation des espèces dissoutes pour les concentrations supérieures à leur limite de solubilité. Lorsque l'on fait une expérience de diffusion de traceur, on observe à la sortie de l'échantillon un retard des espèces sorbées qui s'accumulent dans le milieu. L'évolution de la concentration C en espèce libre est couplée à celle Q en espèce sorbée (en moles par kg de solide) :

$$\frac{\partial(\omega C)}{\partial t} + \rho_S \frac{\partial Q}{\partial t} = D_e \Delta C \tag{1.10}$$

Nous reviendrons plus en détail sur les modèles de rétention au paragraphe 1.3.2. Nous nous contentons ici d'introduire le plus utilisé, celui d'isotherme de sorption linéaire, qui suppose

une relation de proportionnalité entre la quantité Q d'espèce sorbée et la concentration C en espèce libre. Le facteur de proportionnalité est appelé *coefficient de distribution*, ou *coefficient de partage* K_d. On a ainsi $Q = K_d C$, avec K_d en m^3 par kg de solide. Dans ce cas on peut récrire (1.10) comme :

$$\frac{\partial C}{\partial t} = D_a \Delta C \tag{1.11}$$

où l'on a introduit le *coefficient de diffusion apparent* D_a :

$$D_a = \frac{D_e}{\omega + \rho_S K_d} \tag{1.12}$$

On peut donc en principe prévoir pour chaque espèce (D_e) dans des conditions données de force ionique et de pH (K_d dépend de l'espèce considérée, de la force ionique, du pH, voire de la concentration de l'espèce), l'évolution du coefficient de diffusion apparent avec la porosité ω et la densité sèche ρ_s.

Le coefficient de diffusion apparent est mesuré expérimentalement par des expériences de diffusion de traceurs en régime transitoire. L'échantillon est mis à $t = 0$ en contact avec une source de traceur. Après évolution pendant un temps donné, le profil de concentration en traceur est mesuré (par exemple en découpant l'échantillon en tranches), et on peut déduire D_a de ce dernier.

D_e ou D_a ?

Le coefficient de diffusion pertinent pour les calculs de sûreté dans le cadre d'un stockage de radioéléments est le coefficient de diffusion apparent. C'est en effet lui qui contrôle la quantité d'espèces radioactives qui se trouveront à une distance donnée du colis de déchets en fonction du temps. Cependant les coefficients de diffusion apparents sont plus difficiles à mesurer que les D_e ou les coefficients de partage K_d (lorsque ces derniers sont mesurés en solution). L'approche la plus simple consiste donc à mesurer les D_e et les K_d des différentes espèces, et à vérifier la validité de la relation (1.12) sur un certain nombre de cas, pour ensuite l'utiliser dans les modèles de transport[11].

1.3.2 Rétention et coefficient de partage K_d

Nous revenons à présent sur les différentes façons de prendre en compte de manière empirique la rétention des ions par les surfaces minérales. La notion de sorption fait référence à la réaction :

$$C_{aq} + \overline{S} = \overline{Q} \tag{1.13}$$

où l'on a noté C_{aq} l'espèce libre en solution, $\overline{S}$ les sites de sorption vacants et $\overline{Q}$ l'espèce sorbée (c'est-à-dire les sites occupés)[12] .

[11] Les équations couplées de transport et de rétention (par sorption ou précipitation, en incluant même la cinétique des réactions) peuvent être résolues numériquement par des programmes géochimiques tels que PHREEQC [52].

[12] La barre horizontale ($\overline{Q}$) indique que l'on est dans la phase solide.

Le coefficient de partage K_d

L'approche la plus simple pour décrire la répartition d'une espèce (traceur) entre la phase liquide et la phase solide consiste à supposer une relation de proportionnalité entre les deux, le facteur de proportionnalité étant appelé *coefficient de distribution*, ou *coefficient de partage* K_d (en m^3 par kg de solide) :

$$K_d = \frac{\text{Quantité de traceur fixé (par kg d'argile)}}{\text{Concentration de traceur dans la phase aqueuse (par } m^3 \text{ de solution)}} \tag{1.14}$$

D'un point de vue pratique, il s'agit d'une grandeur facile à mesurer en solution : une quantité donnée de traceur est mise en contact avec une suspension d'argile, et après équilibration on sépare les phases solides et liquides pour quantifier la quantité de traceur dans chacune des phases. Il ne faut cependant pas oublier :

- qu'une telle définition rend le coefficient de partage dépendant non seulement de la concentration en autres ions et de la force ionique, mais aussi de la concentration en traceur, puisque la relation de proportionnalité n'est pas forcément valide sur un grand domaine de concentration,
- que la mesure de K_d sur des suspensions d'argile n'est pas forcément représentative de la fixation dans une argile compactée.

On doit ainsi d'une part mesurer le coefficient de partage pour de très nombreuses conditions, et d'autre part comparer les prédictions de la relation (1.12) pour la valeur de K_d mesurée en suspension et la valeur du coefficient de diffusion apparent mesurée sur une argile compactée, afin de s'assurer de la cohérence de cette approche. C'est cette approche qui a été retenue pour la description opérationnelle du transport dans l'argile compactée, et des bases de données pour le coefficient de partage des radionucléides en fonction des conditions physico-chimiques ont été établies. La figure 1.9, issue du dossier Argile 2005 de l'ANDRA [53] (Tome 1, Chapitre 4, page 119/248), reporte à titre d'illustration les variations de log K_d pour le césium sur la bentonite MX80, en fonction de la force ionique et du pH.

Autres isothermes de sorption

Le coefficient de partage est un modèle d'adsorption linéaire, qui ne tient pas compte de la possible saturation des sites d'adsorption. Des modèles plus complexes peuvent également être utilisés, comme les isothermes de sorption de Langmuir ou de Freundlich. Cependant ces derniers sont moins utilisés. Le premier repose sur l'application de la loi d'action de masse pour la réaction (1.13). La constante de réaction K vérifie, sous l'hypothèse d'idéalité :

$$K = \frac{[\mathrm{Q}]}{[\mathrm{C}][\mathrm{S}]} \tag{1.15}$$

Si l'on note Γ_m la quantité totale de sites de sorption par kg d'argile, et Γ la quantité de sites occupés (c'est-à-dire de traceur sorbé), on a la relation :

$$\Gamma = \Gamma_m \times \frac{K[\mathrm{C}]}{1 + K[\mathrm{C}]}. \tag{1.16}$$

Pour l'isotherme de Freundlich, on suppose une relation du type :

$$[\mathrm{Q}] = K'[\mathrm{C}]^n \tag{1.17}$$

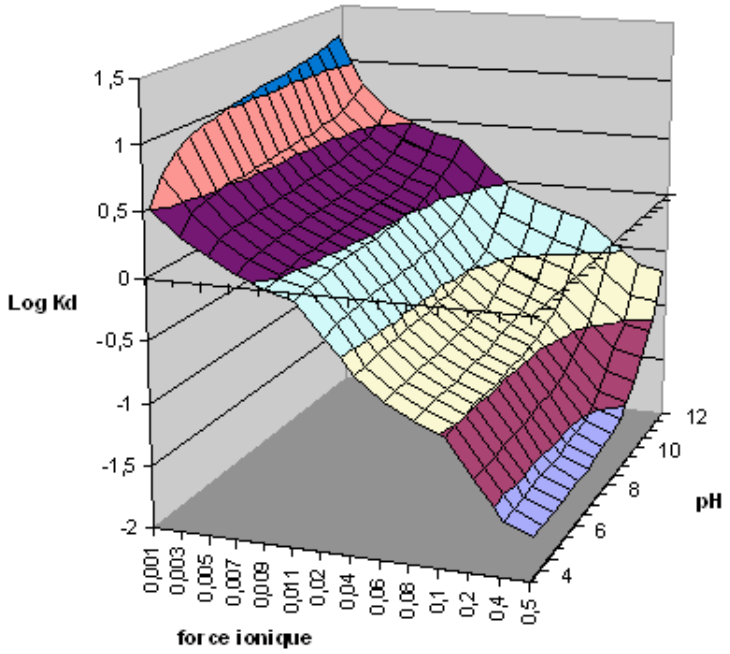


FIG. 1.9: Logarithme décimal du K_d (m^3kg^{-1}) expérimental du césium en fonction de la force ionique (sel support NaCl) et du pH. L'argile est la bentonite MX80, et la concentration totale en césium est $2\ 10^{-5}$ mol.dm^{-3}. Source : N. Marmier pour le dossier Argile 2005 de l'ANDRA [53].

avec K' et n deux paramètres empiriques sans signification microscopique évidente. L'introduction de paramètres supplémentaires (par rapport au modèle de K_d qui n'en a qu'un) permet en principe une meilleure reproduction des données de sorption. En particulier, l'isotherme de Langmuir permet un ajustement des données expérimentales sur un domaine de concentration plus large que le seul isotherme linéaire (modèle de K_d).

Modèles de complexation de surface

Il est possible d'aller plus loin dans l'application des concepts thermodynamiques (loi d'action de masse) pour décrire la réactivité des surfaces en introduisant les effets électrostatiques de façon ad-hoc. Ces modèles considèrent que la charge de surface vient de la dissociation de liaisons OH des surfaces latérales, ce qui permet de prendre en compte l'influence du pH. L'adsorption de cations est alors considérée comme un échange entre le cation et un proton. On peut ainsi constituer des bases de données de constantes associées aux équilibres du type :

$$C^+ + \overline{SOH} = H^+ + \overline{SOC} \qquad (1.18)$$

en tenant compte de la différence de potentiel électrostatique entre la solution et la surface minérale. La charge de surface et la différence de potentiel entre la solution et la surface sont évaluées sur la base de modèles d'interfaces à solvant continu (type "double-couche diffuse"), sur lesquels nous reviendrons dans la partie 1.4, et d'approches semi-empiriques telles que le modèle MUSIC (MUltiSIte Complexation model) introduit par Hiemstra *et al.* [54–56]. A ce titre, les modèles de complexation de surface ne sont pas des modèles purement empiriques.

1.3.3 Influence de la charge

Le coefficient de diffusion effectif des traceurs dépend fortement de leur charge. Plus précisément, si on rapporte pour chaque espèce le coefficient de diffusion effectif D_e au coefficient de diffusion en solution, et que l'on compare le comportement des ions $(+/-)$ et de l'eau (w), on a :

$$\frac{D_e^+}{D_e^w} > \frac{D_0^+}{D_0^w} \qquad \text{et} \qquad \frac{D_e^-}{D_e^w} < \frac{D_0^-}{D_0^w} \tag{1.19}$$

Ces tendances sont moins marquées lorsque la force ionique augmente (les trois rapports tendent vers la même valeur). Ceci est une indication de ce que les chemins diffusionnels à travers l'argile ne sont pas les mêmes selon la charge des espèces.

Ce résultat n'est pas surprenant, puisque les champs électriques locaux au voisinage des feuillets négativement chargés doivent conduire à une répulsion des anions. On aura donc un défaut d'anions en surface des particules d'argile, ce qui réduit la porosité accessible aux anions : on parle d'*exclusion anionique*. On aura à l'inverse un excès de cations en surface. On considère ainsi que les molécules d'eau se répartissent dans toute la porosité (interfoliaire, micro- méso et macropores), que les cations peuvent également tout explorer en étant concentrés à la surface des porosités plus larges (c'est-à-dire en surface des particules et des grains d'argile), et que les anions sont exclus à la fois de la porosité interfoliaire et des surfaces externes des particules d'argile. Cependant les preuves de ces phénomènes sont indirectes puisqu'elles viennent des coefficients de diffusion effectifs. La compréhension de l'influence de la charge des feuillets sur la diffusion des traceurs dans le milieu nécessite la description du transport à l'échelle microscopique ($\sim$ nm), ou au moins mésoscopique ($\sim 10 - 100$ nm c'est-à-dire l'échelle des micro- et mésopores). Ceci fait l'objet de la partie suivante.

1.4 Modèles mécanistiques du transport dans l'argile

Après avoir introduit les modèles empiriques utilisés pour décrire le transport à l'échelle macroscopique, nous présentons maintenant les modèles de transport reposant sur des processus à l'échelle "microscopique". On aura ainsi, pour des échelles spatiales et temporelles croissantes :

- une description atomique, par simulations moléculaires quantiques et classiques, de la structure et la dynamique interfoliaire et des premiers nanomètres au voisinage des surfaces basales des particules d'argile,
- une description continue des interfaces, reposant sur des équations continues (Poisson-Boltzmann, Navier-Stokes), et conduisant à des modèles de type "double-couche diffuse", valides pour les pores de plusieurs nanomètres.
- Ces derniers modèles peuvent servir de base à des méthodes d'homogénéisation à l'échelle du Volume Élémentaire Représentatif, pour faire le lien avec les paramètres macroscopiques.

Cette partie est consacrée à la présentation et aux résultats (de la littérature) de ces diverses approches.

1.4.1 Simulations microscopiques des argiles

Principe

Un système peut être décrit à l'échelle microscopique en détaillant la position et la quantité de mouvement de tous ses constituants (noyaux et électrons décrits par une fonction d'onde pour une description quantique, atomes pour une description classique), ainsi que les interactions entre ces derniers. Nous présenterons en détail les descriptions microscopiques et les méthodes de simulations moléculaires classiques au chapitre 3 (partie 3.2.1), et rappelons seulement ici les principaux résultats obtenus jusqu'à présent par simulation moléculaire classique et quantique sur la structure et la dynamique dans les argiles.

Simulations des espaces interfoliaires

Les simulations microscopiques ont permis d'étudier les propriétés structurales [18,57–67], thermodynamiques [46,68–79] et dynamiques [32,33,80–85] des espaces interfoliaires d'argile. C'est sur cette partie des argiles que se concentre l'essentiel des simulations microscopiques.

Les simulations ont ainsi précisé la structure de l'eau et des ions dans les états monocouche et bicouche. Elles ont en particulier montré la formation de liaisons hydrogènes entre les molécules d'eau interfoliaire et les groupes hydroxyles des cavités siloxanes ou la différence de comportement des ions dans l'interfoliaire : les cations Na^+ n'ont que des molécules d'eau dans leur première sphère de coordination et se situent au centre des espaces interfoliaires, tandis que les Cs^+ (même dans une argile sodique bihydratée) forment des complexes de sphère interne avec les surfaces. Les simulations ont en outre servi à l'interprétation des données de diffraction des rayons X [18].

Par ailleurs, certaines études ont porté sur le calcul des enthalpies d'hydratation, ou même la stabilité des différents états d'hydratation, par des simulations de type Monte-Carlo grand-canonique [86] au cours desquelles le système peut échanger des molécules d'eau avec un réservoir. Une origine microscopique de l'hystérèse observée lors des cycles d'hydratation / déshydratation a pu être proposée, et liée à l'existence d'états métastables associés à des configurations particulières des liaisons hydrogène dans l'espace interfoliaire [77–79]. Il a également été montré grâce aux simulations que les oscillations observées pour la pression de gonflement en fonction de la distance interfoliaire pour les faibles états d'hydratation étaient liées à la formation des couches d'eau discrètes [72,73].

Du point de vue dynamique, la simulation a permis d'estimer les coefficients de diffusion interfoliaires de l'eau et des cations [80–83,87], ainsi que leur évolution avec la température [84, 85]. Des quantités plus complexes, telles que la fonction intermédiaire de diffusion $I(q,t)$ ont également été calculées, ce qui a permis de valider les modèles microscopiques utilisés par comparaison avec les mesures de diffusion quasi-élastique des neutrons [32,33,88].

La simulations est donc un outil idéal pour compléter les informations expérimentales sur les espaces interfoliaires des particules d'argile.

Autres simulations d'argile

La simulation microscopique de l'interface minéral / eau [89–92] sur les surfaces externes de particules d'argile a également mis en évidence une structuration de l'eau par formation de liaisons hydrogène, et confirmé les différents modes de coordination des cations (sphère interne ou externe). Il a même été proposé, pour la simulation de systèmes contenant beaucoup d'eau,

d'utiliser les simulations moléculaires pour quantifier la répartition des espèces entre phases liquide et solide, c'est-à-dire pour le calcul du K_d, dans le cas de l'ion uranyle UO_2^{2+} en présence d'ions carbonates CO_3^{2-} [93, 94].

La thermodynamique de l'échange ionique a récemment été discutée par Teppen et Miller [95] à la lumière de résultats expérimentaux et de simulations. Ils ont ainsi avancé l'idée que la sélectivité des argiles est dominée non pas par le changement d'énergie libre dans l'argile lors du remplacement d'un ion par un autre, mais par la variation correspondante dans la phase aqueuse. Nous reviendrons sur ce point au chapitre 3.

Enfin, la simulation au niveau quantique a été utilisée pour la simulation des bords de feuillets, sur de courts fragments de pyrophyllite dans le vide [96, 97], afin de déterminer la structure et l'acidité des sites de bordure. Plus récemment, Churakov a effectué des simulations *ab-initio* d'un film d'eau confiné entre deux faces latérales de pyrophyllite et a pu observer des transferts de proton entre les sites de surface et les molécules d'eau adsorbées [98].

1.4.2 Modèles continus d'interfaces

Les simulations microscopiques permettent d'obtenir des informations très précises sur les propriétés thermodynamiques, la structure et la dynamique. Cependant, une telle description est limitée à la fois par la taille des systèmes (quelques centaines d'atomes pour les simulations quantiques, quelques milliers pour les simulations classiques[13]) et par les durées que l'on peut simuler. Elles se placent donc à l'échelle du nanomètre et de la nanoseconde (jusqu'à la centaine de nanomètres et la centaine de nanosecondes pour les simulations classiques). Pour décrire la structure et le transport sur des distances plus grandes et des temps plus longs, comme il est nécessaire dans la porosité extraparticulaire (micro-, mais surtout méso- et macroporosités), on doit donc aborder le problème de façon simplifiée.

Principe et équations constitutives

Le solvant est traité comme un milieu continu et incompressible de constante diélectrique ϵ_r et de viscosité η. La surface d'argile est décrite par un plan uniformément chargé, et les ions sont traités en première approximation comme ponctuels[14]. L'état du système est défini par les profils de concentrations ioniques, et pour la dynamique par les champs de vitesse du solvant et des ions. Pour le calculs de ces grandeurs, ont utilise les équations classiques des milieux continus :

- équation de Navier-Stokes pour la dynamique du solvant,
- équation de Poisson pour le calcul du potentiel électrostatique à partir des concentrations ioniques,
- équation de Nernst-Planck pour le calcul des flux ioniques à partir des gradients de concentrations ioniques et de potentiel électrostatique.

Dans la littérature de la science des matériaux, ce système d'équations est souvent appelé Poisson-Nernst-Planck (PNP). Il se réduit à l'équilibre à l'équation de Poisson-Boltzmann. Ce type de modélisation n'est bien sûr pas limité au cas des argiles, et est couramment utilisé par exemple pour la description des solutions d'électrolytes au voisinage d'une électrode ou d'une

[13] Certaines simulations récentes comprennent jusqu'à quelques millions d'atomes.

[14] Des améliorations prenant en compte la taille des ions existent pour la description de la structure de l'interface.

particule colloïdale chargée. Une telle représentation n'est pas valable pour les distances au feuillet de l'ordre du nanomètre, mais est suffisante pour les distances plus grandes (supérieures à quelques nanomètres).

Le modèle de double-couche diffuse

Ces équations sont résolues analytiquement ou numériquement pour des conditions aux limites hydrodynamiques (glissement ou non-glissement) et électrostatiques (densité de charge fixé ou potentiel fixé) données aux interfaces liquide / solide. La résolution de l'équation non-linéaire de Poisson-Boltzmann, proposée par Gouy et Chapman, permet de calculer le potentiel électrostatique et les profils ioniques au voisinage d'un plan chargé de potentiel constant. Dans la limite des faibles potentiels ($e\psi/k_BT \ll 1$), cette équation peut être linéarisée, ce qui fournit la théorie de Debye-Hückel. Dans ce cas, on montre que le potentiel décroît au voisinage du plan chargé de façon exponentielle $\psi \propto \exp(-\kappa x)$, avec x la distance par rapport au plan, et où la longueur de Debye,

$$\kappa^{-1} = \left(\frac{\sum_i z_i^2 c_i^0}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r k_B T} \right)^{-\frac{1}{2}} \tag{1.20}$$

avec c_i^0 la concentration en ion loin de la paroi, caractérise la distance sur laquelle le potentiel varie. Les concentrations ioniques varient également de façon exponentielle, avec pour une surface chargée négativement une sur-concentration de cations et une exclusion des anions au voisinage de la surface.

Dans le cas où on suppose qu'une partie des contre-ions est fixée à la surface et constitue une couche immobile (couche de Stern), ce qui modifie les conditions aux limites (valeur de la charge ou du potentiel de surface), le profil pour le reste des ions est toujours exponentiel[15], et l'on parle de *double-couche diffuse*. Des généralisations de ce concept permettent de distinguer deux types d'espèces adsorbées (modèles de triple-couche), ou d'inclure la cinétique d'échange entre couche de Stern et couche diffuse lorsque l'on n'est pas à l'équilibre.

Les modèles de double ou triple couche sont couramment utilisés dans le cas des argiles, à la fois pour les calculs de complexation de surface présentés plus haut, ou pour le calcul des propriétés électrocinétiques [99–104].

1.4.3 Homogénéisation

Principe et Volume Élémentaire Représentatif

Partant d'une description continue à l'échelle du pore, on peut finalement remonter aux propriétés de transport à l'échelle de l'échantillon par des méthodes de prise de moyenne volumique ou d'homogénéisation. Le milieu est décrit à l'échelle du volume élémentaire représentatif (VER) du milieu poreux. Cette notion, classique dans le domaine de la modélisation des milieux continus, désigne une fraction du matériau (hétérogène à l'échelle du pore) suffisamment petite pour prendre en compte la microstructure, mais suffisamment grande pour décrire le comportement global du milieu [105]. En particulier, il doit contenir une fraction de pores égale à la porosité macroscopique, la même distribution de taille de pores, etc. Des modèles de VER pour les roches poreuses sont disponibles dans la littérature [103]. Il peut également être

[15] Dans le cas linéarisé.

utile, pour étudier l'influence de paramètres particuliers comme la porosité, d'utiliser des VER simplifiés (par exemple des empilements réguliers).

L'échelle du VER est supérieure au micromètre. Par définition, les propriétés de l'échantillon macroscopique d'argile peuvent être déduites des propriétés du VER, et il n'est donc pas nécessaire de considérer les échelles supérieures. Cependant pour des matériaux plus complexes comme l'argilite du Callovo-Oxfordien, il faut en plus intégrer les propriétés de l'argile dans des modèles d'assemblages minéralogiques. La description du transport à cette échelle doit alors être encore simplifiée.

Prise de moyenne

Même en négligeant les interactions entre les surfaces et les molécules ou ions traversant l'argile, la description du transport diffusif est difficile à cause de la structure complexe du milieu, notamment l'agencement des différentes porosités. La méthode de prise de moyenne volumique [105] permet de relier le coefficient de diffusion microscopique D_0 au coefficient de diffusion effectif D_e (ou même au tenseur de diffusion effectif dans le cas d'un milieu anisotrope). Nous ne préciserons pas ici la forme de cette relation, mais mentionnerons juste le fait qu'il fait intervenir un champ solution de l'équation de Laplace (dans le cas de la diffusion pure) au sein du volume poreux, vérifiant certaines conditions aux limites à l'interface fluide / solide [105]. Sous certaines conditions, on peut alors faire apparaître les paramètres introduits dans (1.7).

L'homogénéisation suppose la connaissance des équations constitutives à l'échelle du pore. Bourg et Sposito ont tenté d'introduire également la contribution de l'espace interfoliaire au transport d'eau macroscopique [12]. Pour traiter ce problème complexe, ils ont considéré une simple moyenne entre le coefficient de diffusion de l'eau libre et celui de l'eau interfoliaire, pondérée par les teneurs expérimentales en chaque type d'eau. Les résultats sont en bon accord avec les résultats expérimentaux sur la diffusion d'eau tritiée dans la bentonite compactée. Cependant un tel modèle ne précise pas comment se fait la transition entre espace interfoliaire et porosité extraparticulaire, ni pourquoi une simple moyenne permet de rendre compte des chemins de diffusion à travers le milieu. Il s'agit néanmoins de la première tentative d'inclure toutes les voies de transport possibles dans l'argile compactée.

Méthodes de résolution à l'échelle du VER

Dans le cas plus complexes où l'on prend en compte les interactions électrostatiques, on doit résoudre les équations de l'électrocinétique à l'échelle du pore. Ceci a été fait de façon numérique dans le cas des milieux poreux chargés, en particulier par Coelho, Adler, et Gupta, en appliquant un gradient (de pression, de potentiel, ou de concentration) aux extrémités du VER et en analysant la moyenne du flux correspondant au coefficient de transport recherché. Il a été ainsi possible de mettre en évidence des relations entre coefficients de transport, par une renormalisation en fonction du paramètre $\kappa\Lambda$, avec Λ une longueur caractéristique du milieu poreux introduite par Johnson *et al.* [106] :

$$\Lambda = 2\frac{\iiint_{\text{pore}} \mathrm{E}^2(\mathbf{r})\,\mathrm{d}V}{\iint_{\text{surf}} \mathrm{E}^2(\mathbf{r})\,\mathrm{d}S} \tag{1.21}$$

avec E le champ électrique.

Une autre approche consiste à trouver les relations d'homogénéisation (du type de celle mentionnée plus haut) pour les coefficients de transport quand les équations constitutives sont celles de l'électrocinétique et non celle de la seule diffusion. C'est par exemple la méthode développée par Moyne et Murad [107, 108]. Une fois les relations démontrées, on doit pour pouvoir les exploiter se contenter d'une résolution numérique ou bien de géométries simples, comme un empilement de plans parallèles. Cependant cette voie permet d'*expliciter* le lien entre transport à l'échelle microscopique et propriétés de transport macroscopiques.

1.5 Objectifs et plan de la thèse

Cette introduction à la structure et aux propriétés de l'argile fait donc apparaître qu'il s'agit d'un milieu complexe, tant par sa composition (résultant notamment en une charge permanente négative) que sa structure *multi-échelles*. Le transport d'eau et d'ions à travers un échantillon d'argile est décrit de manière empirique par des paramètres caractérisant leur mobilité (coefficient de diffusion effectif D_e) et leur rétention (coefficient de partage ou de distribution K_d). La compréhension du transport à travers ce milieu poreux et chargé nécessite d'aborder le problème à différents niveaux : les différentes porosités, rappelées sur la figure 1.10, ne peuvent être décrites avec le même niveau de détail. Or on doit les considérer toutes si l'on veut proposer une description cohérente impliquant tous les mécanismes susceptibles de participer au transport ou la rétention de l'eau et des ions dans l'argile.

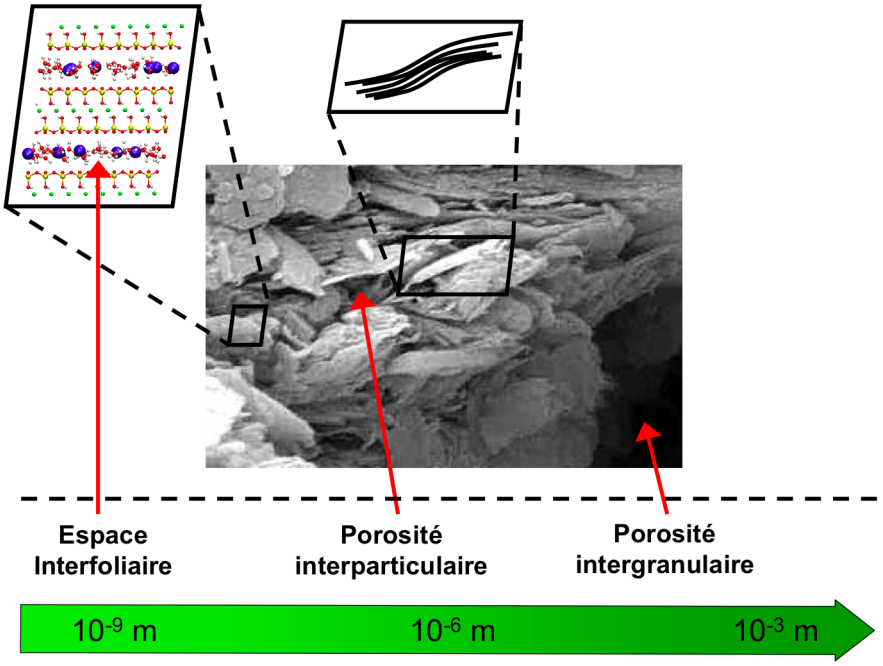


FIG. 1.10: La structure multi-échelles de l'argile : bilan des voies de transport possibles pour l'eau et les ions.

Plus l'échelle d'observation est grande, plus les modèles utilisés pour la description du transport sont approchés, et plus les paramètres utilisés sont difficiles à définir ou à évaluer à partir

des processus microscopiques. C'est notamment le cas pour le coefficient de partage K_d entre espèces "mobiles" et espèces "fixes". C'est pourtant sur ces paramètres empiriques que repose la modélisation du transport macroscopique, en particulier pour les calculs de sûreté pour un stockage de déchets nucléaires en formation géologique profonde.

Objectifs et plan de la thèse

Cette thèse propose plusieurs approches pour mettre en cohérence les différents niveaux de représentation du transport dans l'argile, et porte en particulier sur la définition du coefficient de partage K_d. Elle s'inscrit donc dans une démarche multi-échelles.

Dans un premier temps, nous avons utilisé sans le discuter le concept de K_d :

- Le modèle de diffusion-réaction qui le sous-tend a permis de prédire la contribution ionique aux propriétés diélectriques des argiles compactées. Ce travail est présenté dans le chapitre 2, et comparé à des résultats expérimentaux.
- Les simulations moléculaires ont ensuite permis de calculer les propriétés thermodynamiques de l'échange ionique, qui contrôle dans certains cas (notamment le césium) la valeur de K_d et ses variations avec la température. Ce travail, comparé à des expériences de microcalorimétrie, fait l'objet du chapitre 3.

Dans un second temps, une réflexion a été menée sur la notion de coefficient de partage et sa définition sur des bases microscopiques :

- Un travail méthodologique préalable, permettant la résolution numérique de l'équation de Fokker-Planck par un algorithme sur réseau, est présenté au chapitre 4.
- L'algorithme est ensuite utilisé dans le cadre d'une procédure de "gros-grainisation" (coarse-graining) présentée au chapitre 5, permettant de faire le lien entre la dynamique microscopique des ions et la définition d'un modèle de diffusion-réaction (comprenant entre autres le coefficient de partage K_d).

Enfin, le problème de l'échange d'eau et d'ions entre la nanoporosité interfoliaire et la porosité extraparticulaire, et celui de l'exclusion des anions des espaces interfoliaires, sont abordés au chapitre 6. On y présente en particulier la définition et le calcul des paramètres cinétiques associés à partir de simulations moléculaires de bords de particules d'argile.

Ces chapitres sont complétés par des annexes, comprenant une liste des notations utilisées qui pourra aider le lecteur. On trouvera également un résumé à la fin de chaque chapitre.

Deuxième partie

Applications simples du concept de coefficient de partage K_d

Chapitre 2

Dynamique microscopique et coefficient de partage : vers une détermination de K_d par spectroscopie diélectrique

Sommaire

2.1 Spectroscopie diélectrique 35
2.1.1 Principe et mesure 35
2.1.2 Déconvolution du signal 35
2.1.3 Lien avec la dynamique des charges et attribution des relaxations . . 36
2.1.4 Anisotropie de l'argile 37
2.2 Contribution normale aux feuillets 38
2.2.1 Modèle microscopique 38
2.2.2 Profils d'équilibre 40
2.2.3 Polarisation à l'état stationnaire 42
2.2.4 Permittivité : cas limites 46
2.2.5 Permittivité : cas général 48
2.2.6 Cas des argiles très peu hydratées et compactées 50
2.3 Contribution le long des feuillets 52
2.3.1 Modèle microscopique 52
2.3.2 Réponse linéaire 54
2.3.3 Calcul du facteur de structure $S(\mathbf{k}, \omega)$ 56
2.3.4 Conductivité et permittivité 58
2.3.5 Discussion 59
2.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux 63
2.4.1 Conditions expérimentales 63
2.4.2 Attribution des relaxations 63
2.4.3 Paramètres obtenus 65

La dynamique microscopique des ions au sein des espaces interfoliaires de l'argile n'est pas aisément accessible aux expériences. La première raison est liée à la dynamique elle-même : l'échelle de temps pertinente pour la diffusion d'un ion dans une argile compactée sur la distance qui le sépare de l'ion le plus proche ($L \approx 1$ nm) se fait à l'échelle de la nanoseconde (pour

un coefficient de diffusion typique de $D \approx 10^{-10}$ m^2.s^{-1}), tandis que l'échelle de temps caractéristique d'adsorption/désorption à la surface de l'argile (processus supposés par les modèles de diffusion/réaction introduisant un coefficient de partage K_d) est en principe plus longue (ces événements sont rapides mais rares).

La diffusion de traceurs à travers un échantillon ne peut renseigner que sur la dynamique aux temps longs, moyennée sur toutes les porosités accessibles aux ions, de sorte que toute information microscopique est perdue [12, 109, 110]. De plus, de telles expériences nécessitent de mettre les échantillons en équilibre avec des réservoirs de solution contenant le traceur, de sorte qu'elles ne sont bien définies que pour des échantillons saturés en eau, pour lesquels la diffusion au sein des pores méso- et macroscopiques peut être dominante.

La diffusion quasi-élastique des neutrons (Quasi-Elastic Neutron Scattering, ou QENS) qui s'est révélée très efficace pour l'étude de l'eau dans ce milieu [33], est en effet surtout sensible au mouvement des protons (de l'eau), car leur section efficace de diffusion incohérente est bien supérieure à celle de tous les autres atomes dans l'argile [111]. Elle ne peut donc pas être utilisée pour sonder la dynamique interfoliaire des cations.

Seules la Résonance Magnétique Nucléaire (RMN) et la Spectroscopie Diélectrique à large bande de fréquence permettent d'avoir accès aux échelles de temps pertinentes. Ces deux techniques présentent des avantages et des inconvénients. La Relaxométrie Quadrupolaire a permis d'obtenir des information sur la diffusion d'ions ($^7Li^+$, $^{23}Na^+$, $^{133}Cs^+$) dans des suspensions ou des gels d'argiles [112, 113] mais la présence d'impuretés paramagnétiques (Fe^{III}) dans les feuillets d'argiles perturbe les champs magnétiques locaux [114]. Ainsi, les séquences d'impulsions utilisées habituellement en Relaxométrie, qui impliquent des gradients de champ magnétique, ne peuvent pas être utilisées lorsque les ions se trouvent majoritairement à proximité des surfaces (comme c'est le cas pour des argiles peu poreuses). Cette technique a cependant été utilisée avec succès pour des argiles synthétiques ne contenant pas de fer pour l'étude de l'eau (RMN du proton) [21].

La spectroscopie diélectrique est quant à elle sensible à toutes les fluctuations de charges (nous y reviendrons), de sorte qu'elle peut fournir des renseignements sur la dynamique des ions. Cependant, cela suppose une interprétation précise des données expérimentales, puisque le signal brut est également dû, dans certaines gammes de fréquences, à la dynamique de l'eau : la réorientation d'une molécule polaire contribue en effet aux fluctuations de la polarisation macroscopique de l'échantillon, qui est la grandeur mesurée lors d'une expérience de spectroscopie diélectrique. Une fois isolée la contribution des ions, il faut encore pouvoir remonter aux propriétés microscopiques qui en sont à l'origine.

Dans un premier temps, notre travail a consisté à modéliser la contribution ionique aux propriétés diélectriques, dans une certaine gamme de fréquence (MHz-GHz, ce qui correspond à des temps caractéristiques de l'ordre de la nanoseconde à la microseconde), en nous appuyant sur le modèle opérationnel de diffusion/réaction. Dans un deuxième temps, la comparaison avec des données expérimentales obtenues au laboratoire lors d'une thèse précédente (Anthony Cadène [115]) nous a permis, moyennant des hypothèses sur l'attribution du signal dû aux ions, de remonter aux paramètres régissant leur dynamique : proportion d'ions fixés (analogue au coefficient de partage K_d), coefficient de diffusion, et constantes cinétiques d'adsorption/désorption.

2.1 Spectroscopie diélectrique

2.1.1 Principe et mesure

La spectroscopie diélectrique consiste à mesurer la conductivité d'un matériau en fonction de la fréquence. La conductivité complexe $\sigma(\omega)$ relie la densité de courant induite par l'application d'un champ électrique de fréquence donnée par la relation entre grandeurs complexes $\mathbf{j}(\omega) = \sigma(\omega)\mathbf{E}(\omega)$. La permittivité complexe relie quant à elle la polarisation de l'échantillon au champ électrique par la relation $\mathbf{P}(\omega) = \epsilon(\omega)\mathbf{E}(\omega)$.

Généralement, seule la partie réelle de la conductivité est analysée lors d'une expérience de spectroscopie diélectrique, tandis que l'on utilisera à la fois la partie réelle et la partie imaginaire de la permittivité $\epsilon(\omega) = \epsilon'(\omega) - i\epsilon''(\omega)$, à travers un diagramme d'Argand (ϵ'' en fonction de ϵ') ou des diagrammes de Bode (ϵ' et ϵ'' en fonction de ω). La puissance absorbée par un échantillon soumis à un champ électrique de fréquence ω est proportionnelle à ϵ''. Conductivité et permittivité sont liées par la relation de Maxwell-Faraday :

$$\sigma(\omega) = \sigma_{\mathrm{dc}} + i\omega\epsilon_0\epsilon(\omega) \tag{2.1}$$

où σ_{dc} désigne la conductivité statique du milieu. Pour une argile très peu hydratée, qui ne comporte pas d'autres ions que ceux compensant la charge des feuillets (les contre-ions), σ_{dc} est négligeable devant les autres mécanismes de conduction. Ce n'est évidemment pas le cas pour une argile saturée par une solution d'électrolyte, que nous n'avons pas considéré.

La mesure de la conductivité se fait en plaçant un échantillon d'argile dans une pastille présentant deux faces métalliques au bout d'un câble coaxial. Ce dispositif permet l'application d'un champ électrique oscillant de fréquence donnée, et la mesure de l'amplitude et la phase du champ après propagation au sein de l'échantillon. On a ainsi accès à l'impédance complexe de la cellule de mesure. Enfin, la connaissance de sa géométrie permet d'en déduire la permittivité complexe de l'échantillon.

2.1.2 Déconvolution du signal

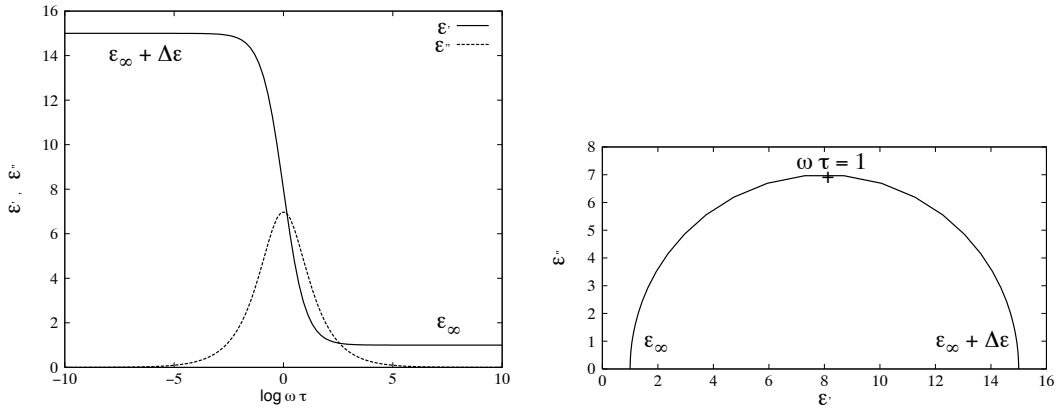
La permittivité expérimentale est ensuite décomposée en plusieurs termes ou *relaxations*, d'amplitudes et de temps caractéristiques différents. Différents modèles sont couramment utilisés. Le plus simple consiste à écrire $\epsilon(\omega)$ comme une somme de contributions identifiables à des modes de Debye [116] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i}{1 + i\omega\tau_i} \tag{2.2}$$

avec $\Delta\epsilon_i$ et τ_i l'amplitude et le temps caractéristique de la i-ème relaxation. La terme ϵ_∞, indépendant de la fréquence, correspond à tous les phénomènes de fréquence plus élevés (polarisation électronique et ionique des molécules). Les parties réelles et imaginaires s'écrivent alors :

$$\epsilon'(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i}{1 + (\omega\tau_i)^2} \tag{2.3a}$$

$$\epsilon''(\omega) = \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i\omega\tau_i}{1 + (\omega\tau_i)^2} \tag{2.3b}$$



(a) Bode (b) Argand

FIG. 2.1: Diagrammes de Bode (a) et d'Argand (b) pour un mode de relaxation de Debye, avec $\epsilon_\infty = 1$ et $\Delta\epsilon = 14$.

Les diagrammes de Bode et d'Argand pour une simple relaxation de Debye sont illustrés sur la figure 2.1

Des modèles plus complexes sont également utilisés, qui introduisent des paramètres supplémentaires. On peut citer notamment [117, 118] :

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i}{1 + (i\omega\tau_i)^{1-\alpha_i}} \qquad \text{"Cole-Cole"} \tag{2.4a}$$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i}{(1 + i\omega\tau_i)^{\beta_i}} \qquad \text{"Cole-Davidson"} \tag{2.4b}$$

$$\epsilon(\omega) = \epsilon_\infty + \sum_i \frac{\Delta\epsilon_i}{\left(1 + (i\omega\tau_i)^{1-\alpha_i}\right)^{\beta_i}} \qquad \text{"Havriliak-Negami"} \tag{2.4c}$$

Ces derniers permettent en général un meilleur paramétrage des données brutes (de même que l'utilisation d'un grand nombre de relaxations) ; cependant leur utilisation ne permet pas une meilleure interprétation, puisqu'il n'est pas évident de relier ces paramètres supplémentaires à des propriétés microscopiques. Les exposants α_i et β_i sont en général associés à des distributions de temps de relaxation [118].

2.1.3 Lien avec la dynamique des charges et attribution des relaxations

Une fois les données brutes exprimées sous la forme de relaxations, il reste à en interpréter l'origine microscopique. La conductivité est reliée aux fluctuations de charge au sein de l'échantillon. En effet, la théorie de la réponse linéaire [119] permet de relier la conductivité aux fluctuations d'équilibre de la densité de courant par la formule de Kubo [120] :

$$\mathrm{Re}[\sigma(\omega)] = \lim_{k\to 0} \frac{1}{Vk_BT}\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{j}_{\mathrm{c},\mathbf{k}}(t) \cdot \mathbf{j}_{\mathrm{c},-\mathbf{k}}(0)\rangle e^{i\omega t}\mathrm{d}t \tag{2.5}$$

où $\langle \ldots \rangle$ désigne une moyenne d'ensemble, et

$$\mathbf{j}_{\mathrm{c},\mathbf{k}}(t) = \sum_i z_i \mathbf{v}_\mathbf{i}(t) \times e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_\mathbf{i}(t)} \tag{2.6}$$

est la transformée de Fourier spatiale du courant ($\mathbf{r_i}(t)$ et $\mathbf{v_i}(t)$ sont la position et la vitesse de la charge i à l'instant t). Avec la relation (2.5), nous obtenons la partie réelle de la conductivité. La partie imaginaire peut s'en déduire par les relations de Kramers-Kronig, valable pour toute fonction complexe $f(\omega) = f'(\omega) + if''(\omega)$ décrivant un processus linéaire et causal (comme la conductivité ou la permittivité) :

$$f'(\omega) = \frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f''(\omega')\mathrm{d}\omega'}{\omega' - \omega} \tag{2.7a}$$

$$f''(\omega) = -\frac{1}{\pi} \int_{-\infty}^{\infty} \frac{f'(\omega')\mathrm{d}\omega'}{\omega' - \omega}. \tag{2.7b}$$

Les intégrales doivent être comprises comme des parties principales pour la divergence en $\omega' = \omega$. On peut donc calculer la conductivité si l'on sait décrire les fluctuations de charge au sein de l'argile. Nous verrons également que l'on peut calculer directement la permittivité si l'on est capable de calculer la polarisation de l'échantillon en présence d'un champ électrique oscillant.

Les fluctuations de charges au sein de l'argile peuvent être de nature très variable, et conduisent à des relaxations d'amplitudes et de temps caractéristiques s'étalant sur plusieurs ordres de grandeurs. Les différents mécanismes incluent :

- la réorientation de molécules polaires comme l'eau, qui conduit à très haute fréquence ($\omega_i \approx 3$ GHz) à des relaxations de faible amplitude,
- la polarisation des particule d'argile sous l'effet de mouvements collectifs de contre-ions conduisant à des déséquilibres de charges sur des distances allant jusqu'au μm, ce qui se traduit par des relaxations de très grande amplitude ($\Delta\epsilon \approx 10^3$ à 10^4) à très basse fréquence ($\omega_i \approx 1$ kHz), puisque de telles fluctuations sont rares,
- les mouvements locaux de cations par rapport aux feuillets d'argile, qui correspondent en principe à des fréquences intermédiaires entre les deux précédentes.

Nous avons cherché à modéliser ce dernier type de mécanisme, de sorte que lors de la comparaison avec les résultats expérimentaux ce sont sur les fréquences intermédiaires (MHz-GHz) que nous nous sommes concentrés.

2.1.4 Anisotropie de l'argile

La structure en feuillets de l'argile conduit à des mouvements d'ions localement très anisotropes. On aura ainsi des fluctuations de charges très différentes selon les directions parallèles aux feuillets de celle selon la direction normale. Dans un échantillon parfaitement ordonné, on aurait ainsi une permittivité tensorielle dont les composantes principales seraient $\epsilon_\perp$ (composante normale) et $\epsilon_\parallel$ (composantes le long des feuillets). Ces deux composantes seront modélisées successivement dans la suite de ce chapitre. Pour la comparaison avec les expériences, il faut tenir compte de l'orientation des feuillets au sein de l'échantillon. Lorsque celui-ci est macroscopiquement isotrope, on a seulement accès à la partie isotrope du tenseur de permittivité :

$$\epsilon_{iso} = \frac{2\epsilon_\parallel + \epsilon_\perp}{3}. \tag{2.8}$$

2.2 Contribution normale aux feuillets

La modélisation des propriétés diélectriques de matériaux inhomogènes composés d'inclusions conductrices dans un matériau isolant est ancienne. Depuis les théories dites de Maxwell-Wagner [121] puis Maxwell-Wagner-Sillars [122] reposant uniquement sur l'électrodynamique macroscopique, de nombreux efforts ont été consacrés au développement de théories fondées sur les mouvements microscopiques de charges. En particulier, la dépendance en fréquence de la permittivité a pu être calculée à partir de la relaxation des charges, soit directement au sein du milieu conducteur lui-même, généralement un électrolyte [123, 124], soit par accumulation aux interfaces [125–134]. La relaxation de l'atmosphère ionique dans un électrolyte a été décrite pour la première fois par Debye, et sa dépendance en fréquence particulière est connue sous le nom d'effet Debye-Falkenhagen [123]. Dans les conducteurs ioniques, le concept de relaxation d'atmosphère ionique semble également pertinent [135]. L'accumulation de charges aux interfaces en présence d'un champ électrique alternatif a été décrite dans des contextes variés tels que les matériaux entre électrodes bloquantes ou partiellement non-bloquantes [125–127], les inclusions salines dans les roches [128] ou les systèmes lamellaires [129–131], en particulier les membranes biologiques.

Bien que fréquemment décrites en termes de circuits électriques équivalents, la conductivité en fonction de la fréquence d'électrolytes, de suspensions colloïdales ou d'émulsions peut être efficacement interprétée sur des bases plus physiques au niveau de description Smoluchowski en admettant que le transport des espèces chargées est gouverné par l'équation de Nernst-Planck [132, 133], qui se réduit à l'équilibre à celle de Poisson-Boltzmann. C'est également dans ce cadre que nous plaçons notre étude. Deux difficultés se présentent dans notre cas. D'une part nous avons considéré des argiles sans sel ajouté, c'est-à-dire que les seuls ions présents sont les contre-ions ; or dans la littérature les équations sont souvent résolues en exploitant l'électroneutralité locale, garantie par la présence d'un électrolyte support. Les distributions ioniques entre deux plans chargés sans sel ajouté ont bien été déterminée [136,137], mais le couplage de cette distribution avec un champ électrique alternatif n'a jamais été envisagé. D'autre part nous avons inclus la cinétique d'échange à la surface dans notre description, afin de savoir s'il est possible d'obtenir des informations la concernant par spectroscopie diélectrique. En effet, même dans le cas où les ions fixés à la surface des feuillets sont immobiles, chaque ion est susceptible de se libérer de la surface et de devenir mobile, de sorte que l'échange à la surface influence la dynamique globale des charges.

2.2.1 Modèle microscopique

Pour l'étude de la contribution normale au feuillet, nous n'avons considéré que les déplacement perpendiculaires au feuillets. Nous avons adopté une description de type champ moyen, de sorte qu'il n'y a pas de gradient de concentration parallèlement aux feuillets, et par conséquent pas de flux diffusif ou de champ électrique interne selon ces directions ($E_{\|} = 0$). Les feuillets sont considérés comme des plans uniformément chargés, de charge nominale $-\sigma_0$ ($\sigma_0 > 0$). Nous nous sommes restreints au cas des argiles homoioniques, les contre-ions étant caractérisés par leur charge z et leur coefficient de diffusion D, et au cas des argiles sans sel ajouté : l'électroneutralité n'est donc pas satisfaite dans les pores, mais seulement à l'échelle macroscopique par compensation avec les charges négatives des feuillets.

La distribution ionique est décrite par un modèle à deux états : les ions peuvent être soit

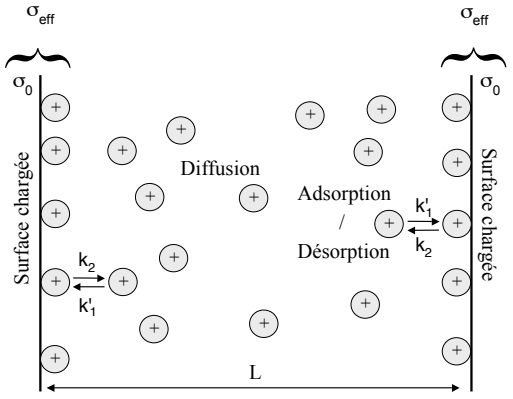


FIG. 2.2: Modèle microscopique pour la composante normale aux feuillets de la permittivité. Les ions peuvent soit diffuser entre les feuillets, soit être fixés à leur surface, ce qui conduit à une charge effective. L'équilibre chimique entre ces deux formes est régi par des constantes cinétiques k_1' et k_2.

adsorbés à la surface des feuillets (couche de Stern), soit mobiles dans l'espace interfoliaire. Cette situation est représentée sur la figure 2.2. Une telle distribution est caractérisée par le profil de concentration $c(x,t)$ (en m^{-3}), et l'adsorption sur les surfaces $\Gamma_\pm(t)$ (en m^{-2}). Γ_+ (resp. Γ_-) se réfère à la surface en $x = +L/2$ (resp. $x = -L/2$), où l'origine de l'axe x perpendiculaire aux feuillets est prise à mi-distance entre les surfaces (séparées d'une distance L).

Un ion situé à proximité d'une surface (à $x = \pm L/2$) peut changer d'état (fixe ou mobile) en suivant des cinétiques du premier ordre, c'est-à-dire que le nombre d'ions mobiles qui s'adsorbent par unité de surface et de temps est $k_1' c(\pm L/2, t)$ (k_1' en $m.s^{-1}$), tandis que le nombre d'ions adsorbés qui quittent le feuillet par unités de surface et de temps est $k_2\Gamma_\pm(t)$ (k_2 en s^{-1}). L'utilisation du "prime" souligne le fait que k_1' et k_2 n'ont pas la même dimension. A l'équilibre, on a simplement $k_1' c_0(\pm L/2) = k_2\Gamma_0$. La relaxation vers l'équilibre chimique a une constante de temps :

$$\tau_\chi = \frac{1}{k_1'/L + k_2} \tag{2.9}$$

Nous définissons ici le coefficient de partage K_d de manière adimensionnelle, comme le rapport entre le nombre d'ions fixés par unité de volume et le nombre d'ions mobiles par unité de volume. Avec cette définition, K_d n'est pas la constante d'équilibre de la réaction d'échange ; nous verrons plus loin le rapport entre K_d ainsi défini et les constantes cinétiques. La charge effective des argiles est $-\sigma = -\sigma_0 + z\Gamma_0 = -\sigma_0/(1 + K_d)$. Nous verrons que K_d a une grande influence sur la dynamique de la distribution de charge en présence d'un champ électrique oscillant, et donc sur la permittivité.

Le solvant est traité comme un milieu continu de constante diélectrique ϵ_S, et tous les phénomènes de relaxation associés à l'eau sont négligés. Nous avons montré plus haut qu'il fallait ajouter ces phénomènes à ceux que nous calculons ici. Puisque la contribution ionique est en principe à plus basse fréquence que le retournement des molécules d'eau, on peut supposer que ces deux phénomènes sont découplés[1], et tester cette hypothèse a posteriori lors des mesures expérimentales. Le choix de la valeur de ϵ_S est discutable, puisque pour l'eau confinée (petits

[1] On néglige alors, dans ce domaine de fréquence, les variations de la permittivité du solvant avec la fréquence et l'on utilise la valeur constante ϵ_S.

L) les propriétés dynamiques de l'eau peuvent être différentes celles de l'eau libre. Cependant, il a été montré que des modèles mésoscopiques tels que celui de Poisson-Boltzmann utilisant la valeur de l'eau bulk pour ϵ_S fournissaient des résultats raisonnables (par comparaison avec des simulations moléculaires), au moins du point de vue des distributions d'équilibre, pour des distances aussi faibles que 15 Å [137], ce qui correspond à seulement quatre couches d'eau entre les surfaces. Nous reviendrons sur la pertinence des modèles continus "classiques" tels que celui utilisé ici au chapitre 5.

2.2.2 Profils d'équilibre

La charge de surface des feuillets attire les contre-ions, ce qui augmente leur concentration locale. Cette inhomogénéité de densité génère un champ électrique interne et un flux diffusif. A l'équilibre, les flux de diffusion et de migration (sous l'effet du champ électrique) se compensent. Le flux total est donc identiquement nul :

$$j(x) = -D\frac{\mathrm{d}c}{\mathrm{d}x} + \frac{zD}{k_BT}c(x)E(x) = 0 \tag{2.10}$$

où E est le champ électrique dérivant du potentiel V ($E = -\mathrm{d}V/\mathrm{d}x$), k_B est la constante de Boltzmann et T la température. De plus, le théorème local de Gauss indique que :

$$\frac{\mathrm{d}E}{\mathrm{d}x} = -\frac{\mathrm{d}^2V}{\mathrm{d}x^2} = \frac{zc(x)}{\epsilon_0\epsilon_s}. \tag{2.11}$$

Si l'on insère l'équation (2.11) dans (2.10), en utilisant la condition d'électroneutralité (le nombre total d'ions compense la charge totale des feuillets), on trouve pour le profil de concentration la solution de Poisson-Boltzmann [137, 138] :

$$c_0(x) = \frac{1}{2\pi L_B}\frac{\alpha^2}{\cos^2(\alpha x)} \tag{2.12}$$

avec

$$2\pi L_B\frac{\sigma}{z} = \alpha\tan\frac{\alpha L}{2} \tag{2.13}$$

où $L_B = z^2/4\pi\epsilon_0\epsilon_s k_BT$ est la longueur de Bjerrum. Le champ électrique interne vaut quant à lui :

$$E_0(x) = \frac{z}{\epsilon_0\epsilon_s}\frac{\alpha}{2\pi L_B}\tan(\alpha x) \tag{2.14}$$

La concentration et le champ électrique sont symétriques par rapport au plan de symétrie $x = 0$, ce qui implique que la fonction scalaire $c_0(x)$ est paire, tandis que la composante du vecteur champ électrique $E_0(x)$ est impaire. La quantité α peut être interprétée comme l'inverse de la distance d'écrantage, qui généralise l'inverse de la longueur de Debye κ dans le cas des électrolytes. Le paramètre adimensionné αL détermine ainsi la "mollesse" du profil ionique, comme l'indique l'équation (2.12). L'équation (2.13) implique que pour une charge nominale σ_0 donnée, αL dépend implicitement de K_d *via* la charge effective σ. En effet, on peut la réécrire comme :

$$\frac{\alpha L}{2}\tan\frac{\alpha L}{2} = \frac{L}{4\lambda} = \frac{L}{4}\left(\frac{\sigma_0 z}{\epsilon_0\epsilon_S k_BT}\times\frac{1}{1+K_d}\right) \tag{2.15}$$

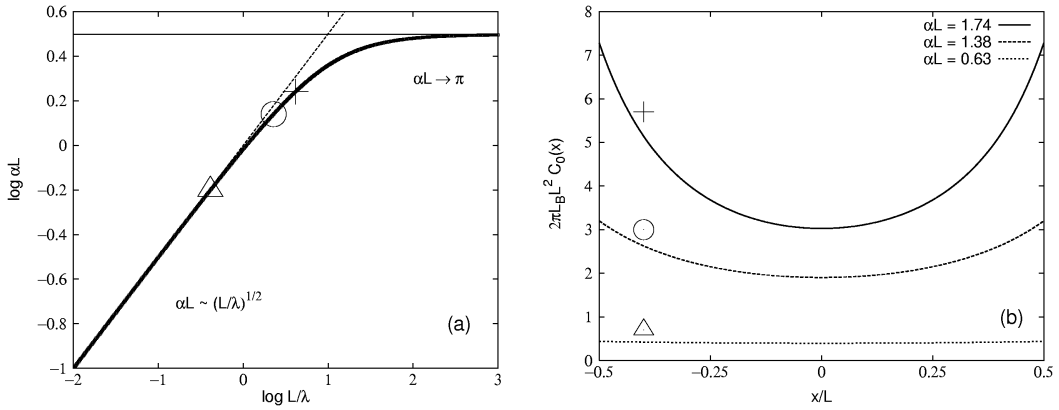


FIG. 2.3: (a) Paramètre d'écrantage réduit αL en fonction du rapport L/λ entre la distance entre les feuillets et la longueur de Gouy, qui caractérise la force des interactions électrostatiques. L/λ et donc αL diminuent lorsque l'adsorption (K_d) augmente. Dans la limite des forts champs électriques, la distance d'écrantage tend vers une valeur limite ($\alpha L = \pi$). (b) Profils de concentrations correspondant à $\alpha L = 0,63$ (△), 1,38 (○) et 1,74 (+).

K_d	L/λ	αL
0,1	4,14	1,74
1,0	2,28	1,38
10	0,41	0,63

TAB. 2.1: Rapport entre la distance entre feuillets L et d'une part la longueur de Gouy λ, d'autre part la distance d'écrantage α^{-1}, correspondant aux valeurs numériques utilisées pour la discussion (voir le texte et la figure 2.3).

en introduisant la longueur de Gouy λ (qui dépend de K_d), définie comme la distance par rapport aux feuillets à laquelle l'énergie électrostatique d'un ion est égale à l'énergie thermique (en négligeant l'influence des autres ions). Le rapport L/λ contrôle ainsi le paramètre αL, et donc le profil d'équilibre. L'évolution de αL avec L/λ est représentée figure 2.3a. Pour les faibles densités de charge ($L/\lambda \to 0$) on a $\alpha L \sim (L/\lambda)^{1/2}$, tandis que $\alpha L \to \pi$ pour les grandes valeurs de L/λ. Les profils de concentration correspondant à trois valeurs de la densité de charge effective sont représentés sur la figure 2.3b. Les valeurs choisies sont typiques d'une argile faiblement hydratée ($\sigma_0 = 0.131$ Cm^{-2}, $L = 6$ Å, $\epsilon_S = 78$; nous ne reviendrons pas ici sur la validité de notre description pour ces valeurs particulières), pour trois valeurs du coefficient de partage K_d (0,1, 1,0 et 10), et une température de 298 K. Les valeurs correspondantes de L/λ et αL sont synthétisées dans le tableau 2.1. La figure 2.3b indique clairement que lorsque L/λ est faible, le profil de concentration est plat, alors que pour les grandes valeurs la concentration augmente très rapidement à proximité des surfaces chargées. Ces distributions de charge différentes vont répondre de manière différente à l'application d'un champ électrique, comme nous le montrerons plus loin.

Pour un système donné (σ_0 et L fixés), les interactions spécifiques des cations avec la surface (différentes selon le type de cation, par exemple Na^+ ou Cs^+), introduites ici à travers la

constante de partage K_d, déterminent la charge effective, et donc l'intensité des interactions électrostatiques (non spécifiques), et par conséquent la totalité du profil ionique. La concentration à la surface $c_0(L/2)$ peut s'exprimer en fonction du nombre total d'ions par intégration de l'équation (2.12). Puisqu'à l'équilibre on a de plus $k_1' c_0(L/2) = k_2\Gamma_0$, on peut relier K_d aux constantes cinétiques. On a ainsi :

$$\frac{2k_1'}{Lk_2} = K_d \frac{\sin \alpha L}{\alpha L} = K_d \frac{2\pi L_B L^2 \tilde{c}_0}{(\alpha L)^2 + (\pi L_B L^2 \tilde{c}_0)^2} \tag{2.16}$$

en n'oubliant pas que αL dépend implicitement de K_d. $\tilde{c}_0$ désigne la concentration moyenne entre les feuillets. En utilisant (2.13), on a :

$$\tilde{c}_0 = \frac{\alpha \tan(\alpha L/2)}{\pi L_B L} = \frac{2\sigma}{Lz} \tag{2.17}$$

Dans la limite des faibles interactions électrostatiques, ($\alpha L \to 0$), soit parce que la densité de charge est faible, soit parce que l'adsorption est forte ($K_d \gg 1$), ce qui conduit à un écrantage important -voir l'équation (2.15)-, le profil de concentration devient très plat, avec une valeur presque partout égale à la valeur moyenne $\tilde{c}_0$. Dans ce cas on a simplement $\alpha^2 = 2\pi L_B \tilde{c}_0$, en accord avec la limite de Debye-Hückel. De plus, dans cette limite l'équation (2.16) se simplifie en $K_d = 2k_1'/k_2 L$.

Les limitations de la théorie de Poisson-Boltzmann [139] viennent de ce qu'elle néglige les corrélations entre ions au-delà du traitement des interactions électrostatiques au niveau champ moyen. En particulier, elle néglige la taille des ions, qui joue un rôle fondamental pour la description du transport ionique dans les électrolytes. Pour des systèmes modérément chargés comme l'argile [140], la répulsion de coeur dur entre ions introduit des oscillations dans le profil ionique, comme l'ont montré des simulations de Monte-Carlo à solvant continu. Cependant celles-ci ne correspondent pas aux oscillations observées dans les simulations atomiques [137]. Dans ce cas, le profil ionique oscille toujours autour de la solution de Poisson-Boltzmann, mais les oscillations sont dues à la nature discrète du *solvant*. Néanmoins l'amplitude de ces oscillations est relativement faible, de sorte que le traitement au niveau Poisson-Boltzmann n'est sans doute pas une mauvaise approximation pour des densités de charges pas trop élevées et des distances entre feuillets pas trop faibles.

2.2.3 Polarisation à l'état stationnaire

.

Réponse linéaire

Lors d'une expérience de spectroscopie diélectrique, un champ électrique oscillant de fréquence ω et de faible amplitude est appliqué à l'échantillon. Sous l'effet de ce champ, les ions se déplacent, mais sont arrêtés par les feuillets chargés. Cette situation est analogue à une solution d'électrolyte entre deux électrodes bloquantes, mais dans notre cas les seuls ions présents sont les contre-ions compensant la charge des feuillets. Ce déplacement de charge induit un excès de charge à l'une des surfaces, et un défaut à l'autre, de sorte que l'équilibre chimique local n'est plus satisfait.

Après un certain temps, un état stationnaire est atteint, et toutes les quantités physiques évoluent à la fréquence ω, éventuellement déphasées par rapport au champ appliqué E_{app}. La

présence d'un champ électrique perpendiculaire aux surfaces (nous cherchons la composante normale du tenseur de permittivité) rompt la symétrie par rapport au plan $x = 0$, de sorte qu'une polarisation électrique se manifeste. C'est précisément cette polarisation, qui évolue également à la fréquence ω, qui est mesurée. Dans la limite des faibles champs appliqués, $P(\omega)$ est proportionnelle à E_{app}, et la permittivité relative $\epsilon_r(\omega)$ s'écrit :

$$P(\omega) = \epsilon_0 \epsilon_r(\omega) E_{app}(\omega) \tag{2.18}$$

Pour calculer la polarisation en fonction de la fréquence, nous nous plaçons donc dans le régime linéaire. Les quantités d'excès (par rapport à c_0, E_0 et Γ_0), sont notées c_1, E_1 et $\delta\Gamma$. En notation complexe, pour une quantité $f(x,t)$ on a :

$$f(\omega) = f_0(x) + f_1(x) e^{i\omega t} \tag{2.19}$$

Les valeurs de référence f_0 sont nulles pour P, E_{app}, $\delta\Gamma$ et j, tandis qu'elles sont données par (2.12) et (2.14) pour c et E ; pour $\Gamma_\pm$ il s'agit de Γ_0. Une fois le régime permanent atteint, c_1 est une fonction impaire de x, tandis que E_1 et j sont paires, et l'on a de plus $\delta\Gamma_+ = -\delta\Gamma_-$. Par ailleurs c_1, E_1, $\delta\Gamma$, j et P sont tous proportionnels à E_{app} (termes du premier ordre). Les termes d'ordre supérieur doivent être écartés pour le calcul de la permittivité (réponse linéaire).

Polarisation

La polarisation est le premier moment de la distribution de charge. Pour la calculer, il ne faut pas oublier la contribution des excès de charges surfaciques :

$$P = z\frac{\delta\Gamma_+ - \delta\Gamma_-}{2} + \frac{z}{L}\int_{-L/2}^{L/2} x c_1(x)\mathrm{d}x \tag{2.20}$$

En utilisant (2.11) et l'expression du champ électrique interne à la surface des feuillets, $E_1(\pm L/2) = \mp z\delta\Gamma_\pm/\epsilon_0\epsilon_s$, on trouve après intégration par parties :

$$P = -\frac{\epsilon_0\epsilon_s}{L}\int_{-L/2}^{L/2} E_1(x)\mathrm{d}x \tag{2.21}$$

Le flux de contre-ions, au premier ordre en E_{app} (il est nul à l'ordre zéro) est :

$$j(x) = -D\frac{\mathrm{d}c_1}{\mathrm{d}x} + \frac{zD}{k_BT}\left[c_0(x)E_1(x) + c_1(x)E_0(x) + c_0(x)E_{app}\right] \tag{2.22}$$

La conservation de la matière entre les feuillets s'écrit en notation complexe :

$$i\omega c_1(x) = -\frac{\mathrm{d}j}{\mathrm{d}x} \tag{2.23}$$

En combinant (2.22) et (2.23) on obtient l'équation différentielle satisfaite par E_1 (c_1 est sa dérivée, à une constante de proportionnalité $z/\epsilon_0\epsilon_s$ près, par l'équation (2.11)). On remplace ensuite c_0 et E_0 par leurs expressions (2.12) et (2.14), pour obtenir finalement :

$$\boxed{\frac{1}{\alpha^2}\frac{\mathrm{d}^2E_1}{\mathrm{d}x^2} - \frac{2}{\alpha}\tan(\alpha x)\frac{\mathrm{d}E_1}{\mathrm{d}x} - \left[\frac{i\omega}{D\alpha^2} + \frac{2}{\cos^2(\alpha x)}\right]E_1(x) = \frac{2}{\cos^2(\alpha x)}E_{app}} \tag{2.24}$$

Le temps caractéristique apparaissant dans (2.24), $\tau_D = 1/D\alpha^2$, est analogue au temps de Debye pour les solutions d'électrolytes et dépend de K_d (par l'intermédiaire de α). Il est pratique de l'exprimer en fonction du temps de diffusion $\tau_{\text{diff}} = L^2/D$ nécessaire à un ion pour diffuser sur une distance égale à la séparation entre les feuillets :

$$\tau_D = \frac{\tau_{\text{diff}}}{(\alpha L)^2} \tag{2.25}$$

La résolution de l'équation différentielle (2.24) utilise la parité de E_1, ainsi que la condition aux limites satisfaite par l'évolution de l'adsorption :

$$i\omega\delta\Gamma_+ = k_1' c_1(L/2) - k_2\delta\Gamma_+ \tag{2.26}$$

ou en introduisant le paramètre adimensionné $\mu = \tau_\chi/\tau_{\text{diff}}$:

$$\frac{1}{K_d}\left[1 + i\omega\tau_{\text{diff}}\frac{\mu}{(\alpha L)^2}\left(1 + \frac{K_d}{2}\frac{\sin\alpha L}{\alpha L}\right)\right]\delta\Gamma_+ = \frac{\sin\alpha L}{2\alpha L} \times L\, c_1(L/2) \tag{2.27}$$

où l'on a également utilisé (2.9) et (2.16). μ caractérise les vitesses relatives de la relaxation de l'échange chimique et de la diffusion : quand $\mu \ll 1$ la chimie est "rapide" et la relaxation du profil ionique est dominée par la diffusion (sur la distance la plus courte entre la distance d'écrantage α^{-1} et la distance entre feuillets L), tandis que pour $\mu \gg 1$ la relaxation du profil ionique est dominée par la réaction chimique aux surfaces.

Permittivité

Nous cherchons donc une solution paire de l'équation différentielle (2.24) soumise à la condition aux limites (2.27). Pour cela nous introduisons les variables adimensionnées $u = \alpha x$ et $\gamma = \sqrt{1 - i\omega/D\alpha^2}$ dans (2.24) :

$$f''(u) - 2(\tan u)f'(u) - \left[1 - \gamma^2 + \frac{2}{\cos^2 u}\right]f(u) = \frac{2}{\cos^2 u}E_{app} \tag{2.28}$$

avec $f(u) = E_1(x)$. Une solution particulière est :

$$f_0(u) = \frac{1}{\gamma^2 - 1}\frac{E_{app}}{\cos^2 u} = -\frac{D\alpha^2}{i\omega}\frac{E_{app}}{\cos^2 u} \tag{2.29}$$

qui est une fonction paire. La solution générale peut être obtenue grâce au changement de variable $v = \sin u$ ($0 \le |v| \le 1$), en annulant le membre de droite dans (2.28) :

$$(1 - v^2)h''(v) - 3vh'(v) - \left[1 - \gamma^2 + \frac{2}{1 - v^2}\right]h(v) = 0 \tag{2.30}$$

avec $h(v) = f(u)$. Deux solutions linéairement indépendantes pour $-1 \le v \le 1$ sont :

$$\begin{aligned} f_1(u) &= i\sqrt{2\pi}\frac{P^{3/2}_{\gamma-1/2}(u)}{\sqrt{\cos u}} \\ &= \frac{(\gamma-1)\cos[(\gamma+1)(\pi/2-u)] + (\gamma+1)\cos[(\gamma-1)(\pi/2-u)]}{\cos^2 u} \end{aligned} \tag{2.31a}$$

$$\begin{aligned} f_2(u) &= -i\sqrt{2\pi}\frac{Q^{3/2}_{\gamma-1/2}(u)}{\sqrt{\cos u}} \\ &= \frac{(\gamma-1)\sin[(\gamma+1)(\pi/2-u)] - (\gamma+1)\sin[(\gamma-1)(\pi/2-u)]}{\cos^2 u} \end{aligned} \tag{2.31b}$$

avec P et Q des fonctions associées de Legendre [141]. A partir de ces deux solutions, on peut former une solution paire par la combinaison linéaire :

$$\begin{aligned} g(u) &= \cos(\pi\gamma/2)\, f_2(u) - \sin(\pi\gamma/2)\, f_1(u) \\ &= \frac{(\gamma-1)\cos[(\gamma+1)u] + (\gamma+1)\cos[(\gamma-1)u]}{\cos^2 u} \end{aligned} \tag{2.32}$$

L'excès de champ électrique interne E_1 est alors, en introduisant la solution particulière (2.29) :

$$E_1(x) = -\frac{D\alpha^2}{i\omega} E_{app}\left[\frac{1}{\cos^2(\alpha x)} - \xi(\omega) g(\alpha x)\right] \tag{2.33}$$

La constante d'intégration $\xi(\omega)$ est déterminée à partir de la condition aux limites. L'équation (2.27) s'exprime en effet en fonction de E_1 en utilisant les relations $E_1(L/2) = -\delta\Gamma_+ z/\epsilon_0\epsilon_s$ et $E_1'(L/2) = c_1(L/2)z/\epsilon_0\epsilon_s$ (le "prime" désigne ici la dérivation par rapport à x, voir (2.11)). Dans la forme analytique (2.33) de $E_1(x)$, $\xi(\omega)$ est donné par :

$$\xi(\omega) = \frac{\chi(\omega)}{\cos^2(\alpha L/2)\left[\chi(\omega) g(\alpha L/2) + i\omega\tau_D \sin(\gamma\alpha L/2)\sin(\alpha L/2)\right]} \tag{2.34a}$$

$$\chi(\omega) = \sin^2(\alpha L/2) + \frac{1}{K_d}\left[1 + i\omega\tau_\chi \frac{1}{(\alpha L)^2}\left(1 + \frac{K_d}{2}\frac{\sin\alpha L}{\alpha L}\right)\right] \tag{2.34b}$$

Connaissant l'excès de champ électrique E_1, on peut calculer l'excès de concentration c_1 par l'équation (2.11), mais ce n'est pas nécessaire pour le calcul de la polarisation. Par insertion de (2.33) dans (2.21) on a directement :

$$P(\omega) = \epsilon_0\epsilon_s E_{app}\frac{1}{i\omega\tau_D}\left[\frac{\tan(\alpha L/2)}{\alpha L/2} - \xi(\omega)\frac{1}{\alpha L}\int_{-1}^{1} g(u)\mathrm{d}u\right] \tag{2.35}$$

La dernière intégrale peut être calculée analytiquement, ce qui nous donne le résultat final pour la constante diélectrique ϵ_r :

$$\boxed{\epsilon_\mathrm{r}(\omega) = \epsilon_s \frac{1}{i\omega\tau_D}\frac{\tan(\alpha L/2)}{\alpha L/2}\left[1 - 2\,\xi(\omega)\frac{\sin\gamma\alpha L/2}{\sin\alpha L/2}\right]} \tag{2.36}$$

où l'on rappelle que $\xi(\omega)$ est donné par (2.34a) et :

$$\gamma = \sqrt{1 - \frac{i\omega}{D\alpha^2}} = \sqrt{1 - i\omega\tau_D} = \sqrt{1 - \frac{i\omega\tau_\mathrm{diff}}{(\alpha L)^2}} \tag{2.37}$$

Le résultat (2.36) est tout à fait remarquable, dans la mesure où une solution analytique (de surcroît relativement simple) à un problème non-linéaire complexe n'est absolument pas garantie. La dépendance en fréquence de la permittivité est non triviale : elle résulte des effets réciproques du champ électrique interne et de la réaction aux interfaces. La réaction d'adsorption/désorption n'apparaît dans (2.36) qu'à travers $\xi(\omega)$ donné par (2.34a), qui dépend également des effets électrostatiques *via* le paramètre αL. La dépendance en fréquence de $\xi(\omega)$ est ensuite incorporée dans (2.36), qui ne dépend par ailleurs que de l'électrostatique. Il est donc difficile de comprendre le contenu physique de la dépendance en fréquence de la permittivité. On devra donc faire l'étude numérique de $\epsilon_\mathrm{r}(\omega)$ pour comprendre l'influence de la thermodynamique de l'échange (K_d) et de la dynamique (cinétique d'échange par rapport à la diffusion, c'est-à-dire la valeur de μ). Ceci nous permettra en principe d'extraire ces informations de la permittivité expérimentale. Nous allons maintenant discuter la signification physique de ce résultat, en commençant par l'étude de cas limites simples.

2.2.4 Permittivité : cas limites

Limite des basses fréquence

La première des limites considérées est celle des basses fréquences, qui donne la contribution ionique à la permittivité statique. Il s'agit de la limite $\omega \to 0$ de l'expression (2.36). Cette limite est réelle et finie, ce qui n'est pas évident dans (2.36) :

$$\epsilon_{\mathrm{r}}(\omega \to 0) = \frac{\epsilon_s}{2}\left[1 - \frac{\tan(\alpha L/2)}{\alpha L/2} \times \frac{\cos^2(\alpha L/2)}{1 + K_d \sin^2(\alpha L/2)}\right] \tag{2.38}$$

Il est facile de vérifier que cette expression est positive quelles que soient les valeurs de K_d et αL. Deux remarques peuvent être faites sur cette limite.

D'une part, le résultat ne dépend pas du temps de relaxation τ_χ mais seulement du coefficient de partage K_d. Il ne dépend pas non plus du temps de relaxation électrique $\tau_D = 1/D\alpha^2$, mais seulement du paramètre structural adimensionné αL. En effet, lorsque le champ appliqué varie infiniment lentement, tous les phénomènes de relaxation (chimique et électrique) ont lieu comparativement beaucoup plus vite, et toute information sur leur dynamique devient non pertinente. Ce résultat était attendu : les propriétés d'équilibre ($\omega = 0$) ne doivent pas dépendre des propriétés de transport.

D'autre part, (2.38) implique que la contribution du mouvement des ions perpendiculairement aux feuillets est systématiquement inférieure à (la moitié de) celle du solvant. Ce point très important sera repris lors de la comparaison avec les expériences. Notons que le résultat ci-dessus ne concerne que la contribution ionique à la permittivité statique, et que l'on doit ajouter celle du solvant pour obtenir la permittivité statique totale du système. On a donc $\epsilon_s \leq \epsilon_{total} \leq 1,5\,\epsilon_s$.

Limite de l'échange infiniment lent

La deuxième limite importante est celle de l'échange infiniment lent aux interfaces. Ceci correspond à un temps de relaxation chimique très long, et pour un K_d donné (une charge effective fixée), cela implique qu'à la fois l'adsorption et la désorption sont très lentes. Le cas de l'absence de réaction aux interfaces est donc compris dans cette limite ($\mu \to \infty$). Le paramètre $\xi(\omega)$ de l'équation (2.34a) se simplifie dans cette limite en :

$$\begin{aligned}\frac{1}{\xi(\omega)} &= \cos^2\frac{\alpha L}{2} \times g\left(\frac{\alpha L}{2}\right) \\ &= 2\gamma \cos\frac{\gamma\alpha L}{2}\cos\frac{\alpha L}{2} + 2\sin\frac{\gamma\alpha L}{2}\sin\frac{\alpha L}{2}\end{aligned} \tag{2.39}$$

Pour la deuxième ligne, on a utilisé l'expression analytique de g donnée par l'équation (2.32). La permittivité est alors :

$$\epsilon_{\mathrm{r}}(\omega) = \frac{2}{\alpha L}\frac{1}{i\omega\tau_D} \times \frac{\gamma\tan(\alpha L/2) - \tan(\gamma\alpha L/2)}{\gamma + \tan(\alpha L/2)\tan(\gamma\alpha L/2)} \tag{2.40}$$

où γ est toujours donnée par (2.37). La polarisabilité du milieu, décrite par sa permittivité $\epsilon_{\mathrm{r}} = \epsilon'_{\mathrm{r}} - i\epsilon''_{\mathrm{r}}$ dépend fortement de αL, ou de manière équivalente de L/λ, comme en atteste la figure 2.4 qui représente $\epsilon''_{\mathrm{r}}/\epsilon_S$ en fonction de la fréquence ($\omega\tau_{\mathrm{diff}}$) et de L/λ (tous deux en échelle logarithmique). La partie imaginaire contient toute l'information, puisque la partie réelle

$\epsilon_r'(\omega)$ peut se déduire de $\epsilon_r''(\omega)$ *via* les relations de Kramers-Kronig (2.7). Sur le diagramme de Bode pour la partie imaginaire de la permittivité, chaque relaxation apparaît comme un pic à la fréquence correspondante.

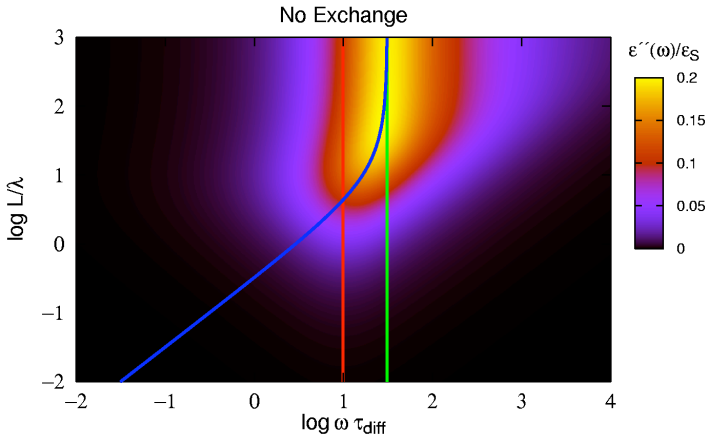


FIG. 2.4: Partie imaginaire de la permittivité complexe réduite ϵ_r''/ϵ_S en fonction de la fréquence (normalisée par le temps de diffusion $\tau_{\rm diff} = L^2/D$) et du rapport L/λ entre la distance entre surfaces et la longueur de Gouy, dans le cas de l'échange infiniment lent (pas d'échange). Pour $L/\lambda \ll 1$, le profil de concentration est très plat, et peu sensible à un champ électrique appliqué, tandis que pour $L/\lambda \gg 1$, le profil est très "piqué" au voisinage des surfaces et est facilement déformé par un champ électrique. Le temps caractéristique de relaxation correspond dans le premier cas à la diffusion sur la distance séparant les deux surfaces ($\tau \simeq \tau_{\rm diff}/\pi^2$ - courbe rouge), tandis que dans le second la longueur pertinente est la distance d'écrantage α^{-1} ($\tau \simeq \tau_D/\pi$ - courbe bleue), qui tend vers la valeur limite de L/π lorsque $L/\lambda \gg 1$ ($\tau \simeq \tau_{\rm diff}/\pi^3$ - courbe verte).

Pour les petits αL, le profil d'équilibre est plat et peu sensible à un champ appliqué. En effet, dans cette limite on a :

$$\epsilon_r(\omega) \overset{\alpha L\to 0}{\sim} \frac{(\alpha L)^2}{i\omega\tau_{\rm diff}}\left[1 - \frac{\tan(\sqrt{-i\omega\tau_{\rm diff}}/2)}{\sqrt{-i\omega\tau_{\rm diff}}/2}\right] \tag{2.41}$$

qui décroît comme $(\alpha L)^2$. Le pic d'absorption (maximum de $\epsilon_r''(\omega)$) est situé dans cette limite pour $\omega\tau_{\rm diff} \approx \pi^2$ (courbe rouge sur la figure 2.4), indépendamment de αL, car pour les faibles densités de charge, la distance pertinente n'est pas la distance d'écrantage mais la distance entre feuillets : le temps caractéristique est donc $\tau_{\rm diff}$ et non τ_D.

Dans la limite inverse (saturation de charge), le profil ionique est très "piqué" au voisinage des surfaces, et se déforme plus facilement sous l'effet d'un champ électrique. La permittivité vaut dans cette limite :

$$\epsilon_r(\omega) \overset{\alpha L\to \pi}{\sim} \frac{2}{i\omega\tau_{\rm diff}} \frac{\sqrt{\pi^2 - i\omega\tau_{\rm diff}}}{\tan(\sqrt{\pi^2 - i\omega\tau_{\rm diff}}/2)} \tag{2.42}$$

et reste finie. Le pic d'absorption est situé à $\omega\tau_{\rm diff} \approx \pi^3$, et l'on voit sur la figure 2.4 (courbe verte) que cela coïncide pour les grands αL avec $\omega\tau_D \approx \pi$ (courbe bleue). Le temps caractéristique est alors celui de la diffusion sur une distance égale à la distance d'écrantage α^{-1}.

Ainsi, dans le cas de l'échange infiniment lent, la dynamique de la distribution de charges est entièrement déterminée par sa structure (L/λ), et correspond à la diffusion sur la distance pertinente, qui est soit la distance entre surfaces L, soit la distance d'écrantage α^{-1} selon l'intensité des interactions électrostatiques.

Limite de l'échange infiniment rapide

La dernière limite remarquable est celle de l'échange infiniment rapide ($\mu \to 0$). L'équation (2.34a) se simplifie alors en :

$$\frac{1}{\xi(\omega)} = \cos^2\frac{\alpha L}{2} \times g\left(\frac{\alpha L}{2}\right) + i\omega\tau_D \sin\frac{\gamma\alpha L}{2}\sin\frac{\alpha L}{2} \times \frac{K_d\cos^2\alpha L/2}{1 + K_d\sin^2\alpha L/2} \tag{2.43}$$

où g est donné par l'équation (2.32). Dans cette limite, le temps de relaxation chimique a également disparu, et le seul temps pertinent correspond au transport des ions mobiles. Des simplifications supplémentaires apparaissent dans les cas limites de faibles et fortes interactions électrostatiques. Dans le premier cas, $\epsilon_r(\omega)$ décroît également comme $(\alpha L)^2$:

$$\epsilon_r(\omega) \overset{\alpha L\to 0}{\sim} \frac{(\alpha L)^2}{i\omega\tau_{\text{diff}}}\left[1 - \frac{\tan(\sqrt{-i\omega\tau_{\text{diff}}}/2)}{\sqrt{-i\omega\tau_{\text{diff}}}/2} \times \frac{1}{1 + \dfrac{K_d\sqrt{-i\omega\tau_{\text{diff}}}}{4}\tan(\sqrt{-i\omega\tau_{\text{diff}}}/2)}\right] \tag{2.44}$$

La position du maximum d'absorption dépend maintenant de K_d mais pour les faibles adsorptions ($K_d \ll 1$), on retrouve le même résultat (2.41) que pour l'échange infiniment lent. Ceci n'est pas surprenant, puisque pour les faibles adsorptions, ce qui se passe en surface est moins important que le transport des ions mobiles (plus nombreux). En particulier, le temps caractéristique de l'échange n'affecte pas significativement la dynamique globale. Dans la limite de l'échange rapide et des fortes interactions ($\alpha L \to \pi$), on trouve le même résultat (2.42) que pour l'échange lent dans la limite des fortes interactions.

2.2.5 Permittivité : cas général

Considérons à présent le cas plus complexe où la réaction chimique a lieu avec un temps caractéristique fini. La dynamique de relaxation des charges fait maintenant intervenir le couplage entre l'échange aux interfaces et le transport entre les feuillets. Pour étudier simultanément l'influence de la cinétique d'échange ($\mu = \tau_\chi/\tau_{\text{diff}}$) et de l'abondance relative des ions fixes et mobiles (K_d), nous avons calculé numériquement à partir de la formule analytique (2.36) le spectre d'absorption (diagramme de Bode pour ϵ_r''), pour une densité de charge de surface et une distance interfoliaire fixés ($\sigma_0 = 0.131$ Cm^{-2}, $L = 6$ Å), avec des contre-ions monovalents et une constante diélectrique du solvant $\epsilon_S = 78$. Ce sont les valeurs que nous avions déjà utilisées pour illustrer les profils ioniques d'équilibre (figure 2.3). Quand l'affinité pour les surfaces (K_d) augmente, la charge effective diminue, ce qui conduit à des interactions électrostatiques plus faibles subies par les ions entre les feuillets (αL diminue).

Diagrammes de Bode

Les résultats sont rassemblés sur la figure 2.5 pour $K_d = 0,1$ (a), $1,0$ (b) et 10 (c), où ϵ_r''/ϵ_S est représenté en fonction de $\log(\omega\tau_{\text{diff}})$ et $\log\mu$. Pour chaque vitesse d'échange, le diagramme

de Bode se lit horizontalement. L'échange rapide se trouve au bas de chaque figure, et l'échange lent en haut. Pour toutes les adsorptions (K_d) on observe deux mécanismes (dont le poids relatif varie) lorsque l'échange est lent, tandis qu'un seul n'est visible lorsque l'échange est très rapide. Cette observation est courante en spectroscopie : bien que les mécanismes de relaxation soient très différents de ceux présentés ici, cet effet est utilisé depuis longtemps en Résonance Magnétique Nucléaire pour évaluer des constantes cinétiques [142–144].

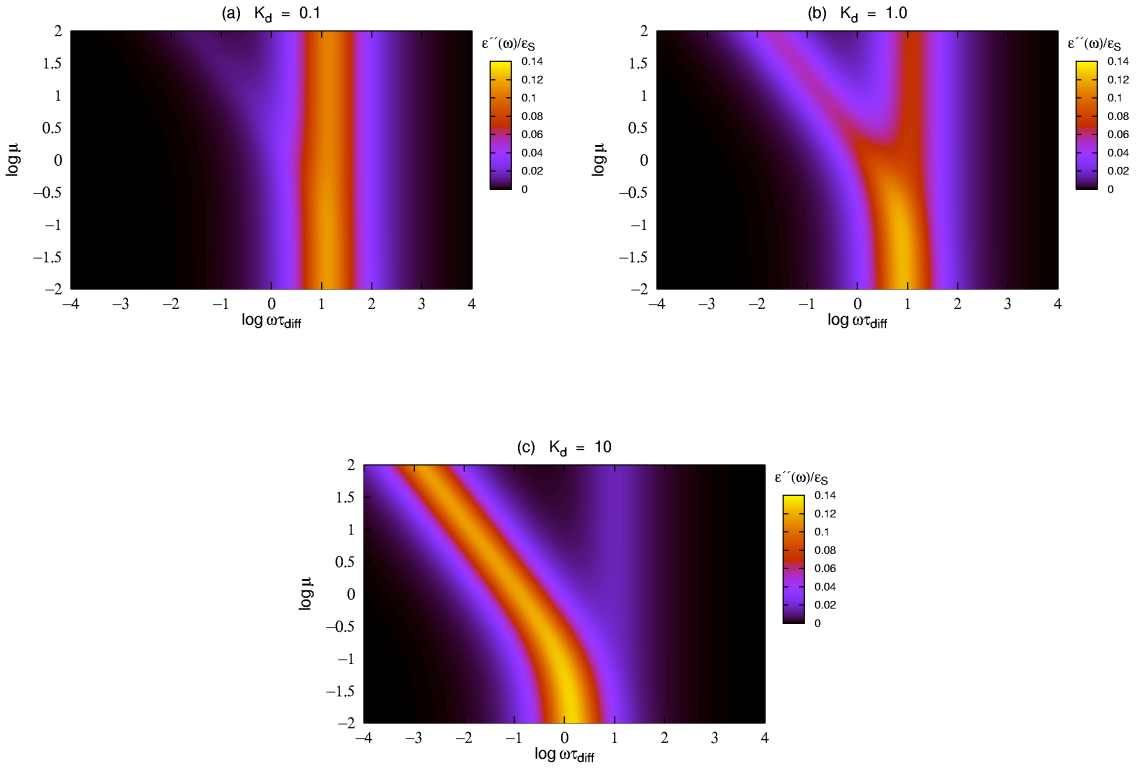


FIG. 2.5: Partie imaginaire de la permittivité complexe réduite ϵ_r''/ϵ_S en fonction de la fréquence (normalisée par le temps de diffusion $\tau_{\text{diff}} = L^2/D$) et de $\mu = \tau_\chi/\tau_{\text{diff}}$. Pour un échange lent ($\mu \gg 1$), le mécanisme dominant la relaxation des charges est la diffusion dans le cas de la faible adsorption (a) et l'échange dans le cas de la forte adsorption (c) ; pour les valeurs intermédiaires du coefficient de partage, les deux mécanismes contribuent de manière significative (b). Pour l'échange rapide ($\mu \ll 1$), la relaxation est due uniquement au transport, et la position du maximum dépend de K_d.

Lorsque l'échange est lent ($\mu \gg 1$), le mécanisme dominant la relaxation des charges est la diffusion lorsque l'adsorption est faible (figure 2.5a), et l'échange lorsque l'adsorption et forte (figure 2.5c) ; pour les valeurs intermédiaires du coefficient de partage K_d, les deux mécanismes contribuent de manière significative à la permittivité (figure 2.5b). En effet, le maximum de ϵ_r'' ne dépend pas de μ dans cette limite pour les faibles adsorptions. Le maximum secondaire, qui dépend de μ et correspond à l'échange en surface, contribue pour moins de la moitié du maximum principal. C'est la situation opposée qui est observée pour les fortes adsorptions (figure 2.5c), la fréquence caractéristique du pic principal étant $1/\tau_\chi$.

Pour l'échange rapide ($\mu \ll 1$), la réaction d'échange à la surface est limitée par l'apport

d'ions par diffusion, de sorte que la relaxation globale est gouvernée par le seul transport. La position du maximum dans cette limite dépend de K_d, comme nous l'avons expliqué plus haut, et se trouve à des fréquences plus élevées pour les petites valeurs de K_d. Pour $K_d = 0,1$ (figure 2.5a), la fréquence de relaxation ne dépend pas de μ, et coïncide par conséquent avec celle de la limite de l'échange lent. Ceci est dû au fait que notre choix de paramètres conduit à se trouver dans la limite des faibles interactions électrostatiques, même pour les petits K_d. Ainsi, dans la limite de l'échange rapide, la permittivité est donnée par l'équation (2.44), qui se réduit à l'expression (2.41) pour les faibles adsorptions (petits K_d). Ces résultats numériques illustrent les expressions limites présentées plus haut.

2.2.6 Cas des argiles très peu hydratées et compactées

Il ressort de la discussion qu'à la fois la thermodynamique (K_d) et la dynamique (τ_χ) de l'échange ont une influence significative sur la permittivité du système. On pourrait donc en principe extraire ces paramètres de la permittivité expérimentale. En effet, les informations structurales (charge structurale, distance interfoliaire et valence des ions) sont généralement connues par d'autres techniques expérimentales (titration, diffraction des rayons X), et l'on pourrait déduire les paramètres inconnus restants ($K_d, \tau_{\text{diff}}, \tau_\chi$) par ajustement des données expérimentales à l'équation (2.36). Cette méthode prometteuse souffre cependant de quelques limitations, à la fois d'ordre théorique et expérimental, que nous discutons maintenant.

Limitations du modèle

Commençons par discuter les limites de la théorie exposée ici. Le traitement de l'espace interfoliaire utilisé, en particulier du solvant comme un milieu continu, est valide uniquement pour des distances interfoliaires pas trop petites. On s'attend à ce qu'il devienne inadéquat pour des distances comparables à la taille des molécules d'eau, mais il a été montré qu'il fournissait des résultats raisonnables sur les propriétés statiques jusqu'à des distances aussi petites que 15 Å [137]. Pour des distances plus petites, le caractère moléculaire de l'eau et des ions doit être introduit pour rendre compte des profils de densité oscillants dans l'espace interfoliaire [145]. Une description complète de la réponse dynamique à un champ appliqué serait dans ce cas très délicate.

A cet égard, les valeurs numériques choisies pour illustrer notre discussion sont à la limite de validité de la théorie. Cependant, les résultats obtenus pour un système ayant une distance entre surfaces plus grande et une densité de charge plus faible (laissant le produit L/λ inchangé) seraient identiques, et parfaitement dans le domaine de validité du modèle. Une telle situation correspondrait à une argile moins chargée et un contenu en eau plus élevé. Si la situation expérimentale qui nous a guidés pour développer ce modèle ne tombe pas tout à fait dans son domaine de validité, cela ne remet pas en cause les résultats et la discussion présentés ici. Dans le même ordre d'idées, le choix de la valeur de la constante diélectrique du solvant n'est pas évident, puisque quelques couches d'eau se comportent différemment de l'eau non confinée, et la valeur de la constante diélectrique est différente de celle de l'eau massique (à supposer même que le comportement soit bien décrit par une simple constante diélectrique). Pour un confinement de quelques Å, cette valeur est en général plus faible que dans le bulk [146]. Ainsi, la comparaison avec les expériences sera plus aisée pour des distances entre surfaces suffisamment importantes, pour lesquelles ces difficultés ne se posent pas.

Par ailleurs, la comparaison expérimentale nécessite la prise en compte de la contribution des feuillets, décrits ici comme des plans chargés. Cette simplification nous a permis de traiter de manière indépendante les espaces interfoliaires (qui s'empilent dans le cas des argiles). Cependant, dans le système réel la taille finie des feuillets et leur possible réponse diélectrique pourraient contribuer aux propriétés de l'ensemble. En particulier, une différence de permittivité entre le solvant et les feuillets nécessiterait la prise en compte de charges images [147]. Ces limitations ne sont sans doute pas trop graves. Tout d'abord, l'hypothèse d'indépendance de chaque espace interfoliaire est valide dès que les feuillets sont suffisamment chargés, puisque cela contribue à écranter les interactions électrostatiques à travers les feuillets. De plus, les propriétés diélectriques du feuillet peuvent être considérées, au moins pour des feuillets inorganiques comme les argiles, comme indépendants de la fréquence dans la plage de fréquence qui nous intéresse (kHZ à GHz), car les effets de polarisation électronique correspondent à des fréquences plus élevées (THz). Ainsi, la contribution du feuillet se réduit à une simple constante diélectrique ϵ_L qui peut être introduite dans le calcul de la permittivité totale du système lamellaire. Une distribution de distances interfoliaires au sein de l'échantillon, correspondant notamment à la coexistence d'états d'hydratation différents, peut néanmoins rendre délicate la prise en compte des feuillets.

Limitations prévues par le modèle

Deux difficultés supplémentaires pour la détermination expérimentale viennent non pas du modèle mais de ses prédictions. La première est que dans certains cas (heureusement seulement dans ces cas) la permittivité n'est pas très sensible aux paramètres qui nous intéressent. Par exemple, lorsque l'on s'approche de la saturation de charge à la surface ($\alpha L \to \pi$), la valeur de αL dépend peu de la valeur exacte de L/λ. On peut donc difficilement remonter à cette valeur avec précision. De même, lorsque l'échange est très rapide ou très lent, la permittivité dépend peu de la valeur précise de $\mu = \tau_\chi/\tau_{\text{diff}}$. Ainsi on ne peut espérer extraire des informations microscopiques des données expérimentales seulement si le système est tel que les interactions électrostatiques ne sont pas trop fortes (L/λ pas trop grand), et si l'échange aux interfaces n'est ni trop rapide ni trop lent (μ ni trop petit ni trop grand).

La deuxième limitation prévue par le modèle a déjà été mentionnée lors de la discussion de l'équation (2.38) pour la limite des basses fréquences : la contribution ionique aux propriétés diélectriques est nécessairement inférieure (en amplitude) à la moitié de celle du solvant, ce qui peut conduire à des difficultés pour la séparer de celle du solvant. Nous verrons que lors de la procédure de déconvolution du signal expérimental, on trouve des amplitudes de plus en plus faibles à mesure que la fréquence augmente ; or la contribution du solvant se manifeste à des fréquences plus élevées que celle des ions. Nous ne pouvons donc pas observer de contribution du mouvement ionique perpendiculairement aux feuillets et en déduire les paramètres microscopiques espèrés.

Conclusion sur la contribution normale aux feuillets

L'étude de la contribution du mouvement ionique perpendiculairement aux feuillets aux propriétés diélectriques s'achève donc sur un double constat. D'une part, nous avons proposé un modèle permettant de relier la dynamique de diffusion/réaction dans un système lamellaire sans sel ajouté à ses propriétés diélectriques. L'obtention d'un résultat analytique laisse entrevoir la

possibilité de déterminer les paramètres importants (K_d, τ_D, τ_χ) à partir des données expérimentales. D'autre part, l'application de ce modèle au cas des argiles compactées et peu hydratées prévoit que la contribution du mouvement ionique perpendiculairement aux feuillets est faible, et sera difficile à observer expérimentalement. C'est pourquoi la prise en compte du mouvement le long des feuillets est nécessaire. C'est cette contribution que nous allons maintenant évaluer, dans le cas des très faibles distances interfoliaires, qui est celui des argiles peu hydratées .

2.3 Contribution le long des feuillets

2.3.1 Modèle microscopique

Nous ne considérons maintenant que des argiles très peu hydratées (monocouches ou bicouches d'eau), de sorte que les mouvements d'ions sont quasi-bidimensionnels, le long de la surface des feuillets. En particulier, comme nous l'avons vu dans l'étude précédente dans le cas des faibles interactions électrostatiques (la limite $L \to 0$ en fait partie), on peut négliger les effets électrostatiques perpendiculairement au feuillet. Il n'y a ainsi de gradient de concentration ionique que dans les directions parallèles aux feuillets.

Un ion est cependant toujours susceptible de changer sa sphère de solvatation, passant d'un complexe de sphère externe (tous les atomes plus proches voisins sont des oxygènes de molécules d'eau) à un complexe de sphère interne (une partie des plus proches voisins sont des atomes d'oxygène de la surface des feuillets). Ces deux types de solvatation ont été observés dans le cas du contre-ion sodium. D'autres cations, comme le césium, ne forment que des complexes de sphère interne. Les deux types de solvatation conduisent à des mobilités différentes, ce qui influe sur les propriétés diélectriques, qui sont liées aux fluctuations de la densité de charge. Ce comportement est similaire à celui observé dans les solutions micellaires, dans lesquelles une partie des cations diffuse librement autour des micelles tandis qu'une autre partie est fixée à leur surface : les mobilités différentes qui en résultent conduisent à une réponse diélectrique complexe [148, 149].

Comme précédemment, nous adoptons un modèle à deux états : un ion peut soit être mobile à la surface, soit diffuser avec un coefficient de diffusion D. Cette situation (encore plus simple que le modèle utilisé dans la section précédente, qui devait prendre en compte les effets électrostatiques), est illustrée sur la figure 2.6. Un ion peut changer d'état (fixe ou mobile) selon des cinétiques du premier ordre, avec des constantes cinétiques k_+ (adsorption) et k_- (désorption) en s^{-1}. Ceci peut être schématisé par l'équilibre chimique[2] :

$$C_{aq} \quad \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} \quad \overline{Q} \tag{2.45}$$

Dans la limite quasi-bidimensionnelle considérée, le mouvement des ions perpendiculairement aux feuillets est supposé être décrit entièrement par cet échange. La fraction d'ions adsorbés est décrite comme précédemment par la constante de partage K_d, qui s'exprime en fonction des constantes cinétiques par :

$$K_d = \frac{\text{fixe}}{\text{libre}} = \frac{k_+}{k_-} \tag{2.46}$$

[2]L'ion en solution C_{aq} est libre de diffuser, contrairement à l'ion fixé en surface $\overline{Q}$.

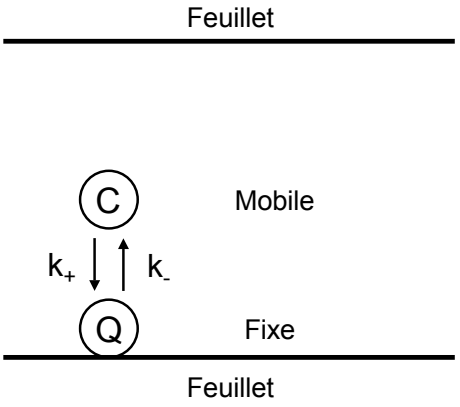


FIG. 2.6: Schéma du modèle à deux états : dans l'espace interfoliaire, un cation est soit fixe à la surface (Q), soit libre de diffuser (C). Il peut également passer d'un état à l'autre avec des constantes cinétiques k_+ (adsorption) et k_- (désorption). Le coefficient de partage entre ions fixes et mobiles est simplement $K_d = k_+/k_-$.

tandis que le temps de relaxation vers l'équilibre chimique (2.45) est simplement :

$$\tau_\chi = \frac{1}{k_\chi} = \frac{1}{k_+ + k_-} \tag{2.47}$$

Comme dans la partie précédente, la définition de K_d dans le cadre de notre modèle en fait une grandeur sans dimension. Cette fois cependant il s'agit réellement de la constante d'équilibre de la réaction, et le lien avec les constantes cinétiques est plus simple. De même, le temps de relaxation chimique est plus simple que dans l'équation (2.9). La modélisation de la cinétique d'échange par une cinétique du premier ordre n'est peut-être pas la plus pertinente [150], mais elle a l'avantage d'être la plus simple possible.

Dans le cadre de ce modèle à deux états, le premier niveau d'approximation consiste à moyenner sur les degrés de libertés de l'eau (dont la dynamique est supposée rapide par rapport à celle des cations, avec une contribution aux propriétés diélectriques au-delà du GHz). Nous reviendrons en détail sur ce processus au chapitre 5. Seuls les ions sont donc décrits explicitement dans ce modèle. Le second niveau d'approximation consiste à adopter une description de champ moyen, dans laquelle un ion évolue dans le potentiel moyen généré par son environnement, qui comprend à la fois les feuillets, les molécules d'eau et les autres ions. Cet aspect sera également discuté en détail au chapitre 5. Les substitutions au sein des feuillets sont supposées être distribuées de manière homogène, et distants d'une distance moyenne L fixée par la densité de charge ($\sigma_S L^2 = z$, avec z la charge du contre-ion ; $z = e$ pour Na^+). Insistons sur le fait que L ne désigne plus la distance entre feuillets comme précédemment.

Pour rendre compte des corrélations induites par les interactions entre ions, il faut en évaluer les caractéristiques. La principale est que la répulsion électrostatique entre ions les empêche de s'approcher trop les uns des autres. La façon la plus simple de décrire cet effet consiste à introduire une distance de moindre approche δ en négligeant les corrélations à longue portée. Cette distance est bien entendu inférieure à la distance moyenne entre charge L. Si les corrélations entre ions sont faibles, on a $\delta \ll L$. Un ion ne ressent alors la présence d'un autre ion que lorsqu'ils arrivent en contact (donc après avoir parcouru une distance moyenne L), après quoi ils

repartent chacun de leur côté. La forme exacte du potentiel pourrait être extraite de simulations moléculaires. Notons que ce modèle d'interactions revient à un confinement des ions par une cage bidimensionnelle de largeur L. De manière surprenante, du point de vue de la distribution totale de charge, il n'y a aucune différence entre cette situation et celle où chacun des ions poursuivrait sa route sans aucune collision, puisque les ions sont indiscernables.

2.3.2 Réponse linéaire

La dynamique des ions dans l'espace interfoliaire est une fois encore déterminée par le couplage entre diffusion le long des surfaces et réaction à la surface. Avant d'aller plus loin dans la description de la dynamique, nous revenons sur le lien entre la dynamique des ions et les propriétés diélectriques introduit à la section 2.1.3.

Facteur de structure dynamique

La formule de Kubo (2.5) relie la conductivité aux fluctuations du courant électrique (2.6). La limite $k \to 0$ correspond au fait que la conductivité est une grandeur associée à la *limite hydrodynamique*. La signification de cette limite sera discutée à la section suivante. A l'échelle de temps considérée, le mécanisme dominant les fluctuations de charge est la translation des ions dans l'espace interfoliaire. Nous avons déjà mentionné le fait que le retournement des molécules (polaires) d'eau se faisait sur des temps plus courts et pouvait être moyenné à l'échelle de la nanoseconde. A l'autre extrême, la translation des feuillets est beaucoup plus lente, et les fluctuations de charges associées doivent se manifester à des fréquences plus basses, sans doute encore plus basses que la plus basse fréquence observée vers les kHz, attribuée à la polarisation des grains d'argile sous l'effet des mouvements collectifs de cations (voir sections 2.1.3 et 2.4). Ainsi, pour les temps de 1 à 1000 ns, le courant électrique est simplement dû au flux de cations. Pour une argile homoionique, on a donc dans cette gamme de fréquence :

$$\sigma(\omega) = \lim_{k\to 0} \frac{z^2}{Vk_BT}\frac{1}{2}\int_{-\infty}^{\infty} \langle \mathbf{j}_{\mathbf{k}}(t)\cdot\mathbf{j}_{-\mathbf{k}}(0)\rangle e^{i\omega t}\,\mathrm{d}t \tag{2.48}$$

Nous rappelons maintenant la démonstration classique du lien entre courant et fluctuations de densité (voir par exemple [120]). La densité ionique totale $\rho(\mathbf{r},t)$ (à la fois ions fixes et mobiles) est liée au flux ionique $\mathbf{j}(\mathbf{r},t)$ par la relation de continuité :

$$\frac{\partial\rho(\mathbf{r},t)}{\partial t} + \nabla\cdot\mathbf{j}(\mathbf{r},t) = 0 \tag{2.49}$$

soit dans l'espace de Fourier :

$$\frac{\partial\rho_{\mathbf{k}}(t)}{\partial t} - i\mathbf{k}\cdot\mathbf{j}_{\mathbf{k}}(t) = 0 \tag{2.50}$$

Ainsi, (l désigne la composante longitudinale) :

$$k^2\langle \mathbf{j}_{\mathbf{k}l}(t)\cdot\mathbf{j}_{-\mathbf{k}l}(0)\rangle \;=\; \langle\dot\rho_{\mathbf{k}l}(t)\dot\rho_{-\mathbf{k}l}(0)\rangle \tag{2.51}$$

Le membre de droite dans l'équation (2.51) est la dérivée seconde par rapport au temps de la fonction intermédiaire de diffusion :

$$\langle\dot\rho_{\mathbf{k}}(t)\dot\rho_{-\mathbf{k}}(0)\rangle \;=\; -\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}\langle\rho_{\mathbf{k}}(t)\rho_{-\mathbf{k}}(0)\rangle \;=\; -N\frac{\mathrm{d}^2}{\mathrm{d}t^2}F(\mathbf{k},t) \tag{2.52}$$

F est la fonction intermédiaire de diffusion *totale*, qui comprend à la fois les ions fixes et les ions mobiles. On peut la séparer en parties individuelle (*self*) et collective (*distinct*) :

$$F_s(\mathbf{k},t) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_i e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r_i}(t)-\mathbf{r_i}(0))} \right\rangle \tag{2.53a}$$

$$F_d(\mathbf{k},t) = \frac{1}{N}\left\langle \sum_i \sum_{j\neq i} e^{-i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r_i}(t)-\mathbf{r_j}(0))} \right\rangle \tag{2.53b}$$

Dans le domaine 1 MHz-1 GHz, nous faisons l'hypothèse selon laquelle les fluctuations de densité sont liées aux mouvements *individuels* des ions. Ceci est justifié par le fait que les effets collectifs se manifestent sur des échelles de temps plus longues, exactement comme les phonons de grande longueur d'onde dans les solides par rapport aux vibrations atomiques locales. C'est pourquoi nous négligeons la partie collective dans le calcul de $F(\mathbf{k},t)$ dans ce domaine de fréquence. On pourrait obtenir des informations sur la dynamique collective par l'étude des fréquences plus basses ($\omega < MHz$), mais nous ne la considérons pas ici. Au temps $t = 0$ on a simplement $F(\mathbf{k},0) = 1$. En combinant (2.51) et (2.52) on obtient dans l'espace de Fourier :

$$\langle \mathbf{j_k} \cdot \mathbf{j_{-k}} \rangle(\omega) = \omega^2 \frac{NS(\mathbf{k},\omega)}{k^2} \tag{2.54}$$

avec $S(\mathbf{k},\omega)$ le facteur de structure dynamique, transformée de Fourier temporelle de $F(\mathbf{k},t)$. La conductivité réelle ($\sigma = \sigma' + i\sigma''$) est donc finalement :

$$\sigma'(\omega) = \frac{z^2 N}{V k_B T} \lim_{k\to 0} \omega^2 \frac{S(\mathbf{k},\omega)}{k^2} \tag{2.55}$$

Séparation d'échelles de temps et limite hydrodynamique

Avant de procéder au calcul du facteur de structure dynamique dans le cadre de notre modèle microscopique, nous discutons ici la notion de limite hydrodynamique. Il n'y a en effet pas de contradiction à effectuer le passage à la limite ($k, \omega \to 0$) pour un mouvement que nous avons décrit comme "rapide" (mouvement locaux par rapport aux mouvements collectifs).

D'une part, la limite aux basses fréquences définissant la limite hydrodynamique considère des temps qui sont longs par rapport :

1. au temps caractéristique des *collisions entre ion et solvant*, c'est-à-dire le temps inertiel de la relaxation de la vitesse des ions par transfert de quantité de mouvement entre ion et solvant. Ceci permet de traiter le mouvement des ions comme purement diffusif. Nous reviendrons sur cet aspect au chapitre 5. La réorientation des molécules d'eau est également moyennée puisqu'elle est trop rapide pour être observée à cette échelle.
2. au temps caractéristique de *l'acte élémentaire* de la réaction d'échange à la surface, c'est-à-dire le mouvement d'un ion perpendiculairement aux feuillets, du centre de l'espace interfoliaire vers la surface ou inversement. Ceci permet de décrire la réaction chimique comme un processus stochastique décrit par des constantes cinétiques bien définies.

Le premier est de l'ordre de la picoseconde (de même que la réorientation des molécules d'eau). Le second est plus difficile à évaluer, mais est plus court que la nanoseconde (sans doute encore plus court), puisque la distance à parcourir est très faible. Ceci ne signifie pas pour autant que l'échange est rapide (k_χ grand), puisqu'un acte élémentaire rapide peut être rare. C'est ce qui

fait qu'un tel échange n'est pas forcément facile à observer lors de simulations moléculaires, dont la durée et de l'ordre de la nanoseconde, voire plus courte.

D'autre part, ces mouvements sont considérés comme "rapides" par rapport aux autres processus conduisant à des fluctuations de charges : les mouvements collectifs évoqués plus haut ne se manifestent que sur des échelles d'espace bien supérieures à la distance moyenne entre ions et sur des échelles de temps plus longues que les mouvement locaux considérés ici. Ces derniers sont donc comparativement plus rapides et correspondent à des fréquences plus élevées.

Il n'y a donc pas de contradiction à utiliser une approche hydrodynamique pour des processus rapides par rapport à d'autres, à partir du moment où ils sont suffisamment lents pour être dans le cadre définissant cette approche. Il conviendra de vérifier que les temps caractéristiques extraits de cette approche satisfont bien les critères ci-dessus. Par anticipation sur les résultats, signalons que le temps caractéristique de diffusion est de l'ordre de la nanoseconde (bien supérieur à la picoseconde), et le temps de relaxation chimique est encore plus long, ce qui justifie *a posteriori* ce traitement.

2.3.3 Calcul du facteur de structure $S(\mathbf{k}, \omega)$

Dans cette partie, nous calculons explicitement le facteur de structure $S(\mathbf{k}, \omega)$ pour le modèle de diffusion/réaction dans le domaine de fréquence considéré. Ceci nous permettra de calculer la conductivité par l'équation (2.55) ainsi que la permittivité correspondante. Dans le cadre de notre traitement au niveau champ moyen, l'évolution du système est décrite par les équations couplées :

$$\partial_t C = D\nabla^2 C - k_+ C + k_- Q \tag{2.56a}$$

$$\partial_t Q = k_+ C - k_- Q \tag{2.56b}$$

Ces équations sont simplement les équations de conservation pour les ions mobiles (C) et fixes (Q), prenant en compte la diffusion (pour C seulement) et l'échange chimique. Ce système doit être résolu pour les conditions aux limites appropriées, grâce à l'analogie déjà mentionnée avec un système évoluant selon les mêmes équations mais pour une particule confinée dans une boîte de largeur L [151, 152]. Sans perte de généralité, nous considérons d'abord le cas unidimensionnel : la généralisation (triviale) à deux dimensions sera présentée ensuite. La calcul est plus simple que celui effectué à la section 2.2 car les équations aux dérivées partielles sont maintenant linéaires.

Calcul à une dimension

Les conditions aux limites suggèrent un développement des fonctions $C(x,t)$ et $Q(x,t)$ entre $x = 0$ et $x = L$ sur une base de fonctions périodiques de dérivée nulle en $x = 0, L$ (absence de gradient de concentration).

$$C(x,t) = C_0 + \sum_{n=1}^{\infty} C_n \cos\frac{n\pi x}{L} \tag{2.57a}$$

$$\text{avec} \begin{cases} C_0 = \dfrac{1}{L}\displaystyle\int_0^L C(x,t)\mathrm{d}x \\ C_n = \dfrac{2}{L}\displaystyle\int_0^L C(x,t)\cos\dfrac{n\pi x}{L}\mathrm{d}x \end{cases} \tag{2.57b}$$

Pour obtenir $F(k,t)$, on calcule $C_n(t)$ et $Q_n(t)$ grâce aux équations (2.56), et aux conditions initiales :

$$C(x,t=0) = \frac{C_{\text{tot}}}{1+K_d}\delta(x-x_0) \tag{2.58a}$$

$$Q(x,t=0) = \frac{C_{\text{tot}}K_d}{1+K_d}\delta(x-x_0) \tag{2.58b}$$

On moyenne ensuite sur les conditions initiales, c'est-à-dire tous les $x_0 \in [0,L]$. Chaque harmonique ($n>1$) vérifie :

$$\frac{\mathrm{d}C_n}{\mathrm{d}t} = -\left[k_{\text{diff},\,n} + k_+\right] C_n + k_- Q_n \tag{2.59a}$$

$$\frac{\mathrm{d}Q_n}{\mathrm{d}t} = k_+ C_n - k_- Q_n \tag{2.59b}$$

où l'on a introduit la vitesse de diffusion suivante (en s^{-1}) :

$$k_{\text{diff},\,n} = \frac{1}{\tau_{\text{diff},\,n}} = D\left(\frac{n\pi}{L}\right)^2 \tag{2.60}$$

La solution du système linéaire (2.59) s'écrit :

$$F(k,t) = A_0(kL) + \sum_{n=1}^{\infty}(\alpha_{n,1}e^{\lambda_{n,1}t} + \alpha_{n,2}e^{\lambda_{n,2}t})A_n(kL) \tag{2.61}$$

avec

$$\begin{cases} \alpha_{n,1} = \dfrac{(k_{\text{diff},\,n} - k_\chi + \sqrt{\Delta})(k_{\text{diff},\,n} + k_\chi - \sqrt{\Delta})}{4k_\chi\sqrt{\Delta}} \\ \alpha_{n,2} = \dfrac{(k_{\text{diff},\,n} + k_\chi + \sqrt{\Delta})(-k_{\text{diff},\,n} + k_\chi + \sqrt{\Delta})}{4k_\chi\sqrt{\Delta}} \\ \lambda_{n,1} = -\dfrac{1}{\tau_{n,1}} = -\dfrac{1}{2}(k_{\text{diff},\,n} + k_\chi + \sqrt{\Delta}) \\ \lambda_{n,2} = -\dfrac{1}{\tau_{n,2}} = -\dfrac{1}{2}(k_{\text{diff},\,n} + k_\chi - \sqrt{\Delta}) \\ \Delta = k_{\text{diff},\,n}^2 + k_\chi^2 + 2\left(\dfrac{K_d-1}{K_d+1}\right)k_\chi k_{\text{diff},\,n} \end{cases} \tag{2.62}$$

et pour les amplitudes :

$$\begin{cases} A_0(kL) = 2\dfrac{1-\cos kL}{(kL)^2} \\ A_n(kL) = \dfrac{(2kL)^2}{[(kL)^2-(n\pi)^2]^2}[1-(-1)^n\cos kL] \end{cases} \tag{2.63}$$

On peut vérifier (ce n'est pas évident) que la condition de normalisation $F(k,t=0)=1$ est bien satisfaite. Cela repose entre autres sur le fait que $\alpha_{n,1}+\alpha_{n,2}=1$ pour tout n. Nous obtenons finalement par transformée de Fourier temporelle le facteur de structure dynamique :

$$S(k,\omega) = A_0(kL)\pi\delta(\omega) + \sum_{n=1}^{\infty}A_n(kL)\left[\frac{\alpha_{n,1}\tau_{n,1}}{1+(\omega\tau_{n,1})^2} + \frac{\alpha_{n,2}\tau_{n,2}}{1+(\omega\tau_{n,2})^2}\right] \tag{2.64}$$

Le premier terme est la contribution élastique au facteur de structure, et ne correspond à aucun transport de charge : il ne doit pas être pris en compte pour le calcul de la conductivité en fonction de la fréquence. A chaque terme de la série correspondent deux temps caractéristiques qui sont des combinaisons relativement complexes des vitesses de diffusion et de réaction, ainsi que de la constante de partage K_d. Le poids relatif de chaque terme est fonction de seulement deux paramètres : le rapport entre vitesses de réaction et de diffusion $\mu = k_\chi/k_{\text{diff}}$ (attention, il s'agit de l'inverse de celui introduit dans l'étude de la contribution normale aux feuillets) et la constante de partage K_d. Nous discuterons plus loin l'influence de ces deux paramètres. Les termes de la série décroissent très rapidement avec n à cause du n^4 au dénominateur dans l'amplitude (2.63). Nous garderons donc seulement le terme $n = 1$, et il est facile de voir numériquement que la contribution des autres termes est négligeable, tout au moins dans la limite $k \to 0$.

Calcul complet

La généralisation au confinement à deux dimensions selon x et y est immédiate : la somme porte maintenant sur deux indices m et n, chaque terme étant pondéré par $A_m(k_xL)A_n(k_yL)$, et des combinaisons des constantes $\alpha_{m,n,1}$ ($\alpha_{m,n,2}$) et $\tau_{m,n,1}$ ($\tau_{m,n,2}$) obtenues par remplacement de $k_{\text{diff},\,n}$ par $k_{m,n} = k_{\text{diff},\,m} + k_{\text{diff},\,n} = D(m^2 + n^2)\pi^2/L^2$. Pour les raisons mentionnées ci-dessus, seuls les termes $(m, n) = (0, 1)$ et $(1, 0)$ sont gardés. Enfin, la contribution de la troisième dimension (perpendiculaire aux feuillets) est négligée, puisque nous avons supposé que tous les mouvements selon cette dimension sont traduits par le processus d'adsorption/désorption. Ceci est justifié par la faible amplitude : plus les déplacements sont faibles, plus la contribution aux fluctuations des charges est faible. Si la distance entre feuillets devient importante, il faut reprendre la contribution normale aux feuillets calculée dans la section 2.2. Nous nous sommes placés dans le cas où cette contribution est négligeable.

2.3.4 Conductivité et permittivité

Résultat analytique

Nous disposons maintenant d'une expression pour le facteur de structure dynamique dans le cadre de notre modèle microscopique. La conductivité peut être obtenue par passage à la limite $k \to 0$ et l'insertion dans l'équation (2.55). Les seuls termes considérés sont comme on l'a expliqué plus haut les termes $(0, 1)$ et $(1, 0)$ qui sont identiques. De plus on a dans cette limite $A_1(kL) \simeq 8/\pi^4(kL)^2$. Enfin, la moyenne sur toutes les orientations possibles des feuillets introduit un facteur $2/3$, ce qui conduit à :

$$\sigma'(\omega) = \frac{2}{3}\frac{8}{\pi^4}\frac{Nz^2}{Vk_BT}L^2\left[\frac{\alpha_{1,1}\tau_{1,1}\omega^2}{1 + (\omega\tau_{1,1})^2} + \frac{\alpha_{1,2}\tau_{1,2}\omega^2}{1 + (\omega\tau_{1,2})^2}\right] \tag{2.65}$$

Si l'on introduit le temps caractéristique de la diffusion $\tau_{\text{diff}} = L^2/\pi^2 D$, on peut mettre ceci sous la forme :

$$\sigma'(\omega) = \frac{2}{3}\frac{8}{\pi^2}\frac{Nz^2D}{Vk_BT}\tau_{\text{diff}}\left[\frac{\alpha_{1,1}\tau_{1,1}\omega^2}{1 + (\omega\tau_{1,1})^2} + \frac{\alpha_{1,2}\tau_{1,2}\omega^2}{1 + (\omega\tau_{1,2})^2}\right] \tag{2.66}$$

On reconnaît alors l'expression de Nernst-Einstein pour la conductivité, $\sigma_{NE} = Nz^2D/Vk_BT$, qui n'est cependant pas tout à fait pertinente ici. En effet, cette expression est valable pour

les solutions d'électrolytes infiniment dilués. Le facteur $8/\pi^2$, proche de l'unité, vient de la troncature de la série ; si l'on reportait les amplitudes des termes de la série au premier, comme cela est fait pour les expériences de neutrons dites de *temps de vol* (TOF, pour time of flight) qui ne considèrent que la contribution élastique et un seul terme quasi-élastique, on trouverait exactement 1 au lieu de $8/\pi^2$ [111].

Comme nous l'avons déjà mentionné, seule la partie réelle de la conductivité est en général exploitée, tandis que les parties réelles et imaginaires de la permittivité sont étudiées. C'est pourquoi nous ne calculons pas ici la partie imaginaire de la conductivité, et passons directement à la permittivité complexe. La contribution ionique à la permittivité est obtenue par la partie réelle de l'équation (2.1) :

$$\sigma'(\omega) = \sigma_{\mathrm{dc}} + \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega) \simeq \omega\epsilon_0\epsilon''(\omega) \tag{2.67}$$

dans le domaine de fréquence considéré. Ainsi,

$$\epsilon''(\omega) = \frac{2}{3}\frac{8}{\pi^2}\frac{\sigma_{NE}\tau_{\mathrm{diff}}}{\epsilon_0}\left[\frac{\alpha_{1,1}\tau_{1,1}\omega}{1+(\omega\tau_{1,1})^2} + \frac{\alpha_{1,2}\tau_{1,2}\omega}{1+(\omega\tau_{1,2})^2}\right] \tag{2.68}$$

Enfin, la partie imaginaire s'obtient à partir de la partie réelle grâce aux relations de Kramers-Kronig (2.7), et le résultat final pour la permittivité complexe est :

$$\boxed{\epsilon(\omega) = \frac{16}{3\pi^2}\frac{\sigma_{NE}\tau_{\mathrm{diff}}}{\epsilon_0}\left[\frac{\alpha_{1,1}}{1+i\omega\tau_{1,1}} + \frac{\alpha_{1,2}}{1+i\omega\tau_{1,2}}\right]} \tag{2.69}$$

avec les paramètres donnés par (2.62) pour $n = 1$. Ceci constitue le résultat principal de cette étude de la contribution des mouvements ioniques le long des feuillets aux propriétés diélectriques. Les conséquences de cette expression sont analysées dans la suite de cette partie.

2.3.5 Discussion

Amplitude totale $\Delta\epsilon$

L'amplitude totale vérifie $\Delta\epsilon = 16\sigma_{NE}\tau_{\mathrm{diff}}/3\pi^2\epsilon_0$ car $\alpha_{1,1} + \alpha_{1,2} = 1$. En remplaçant σ_{NE} et τ_{diff} par leurs expressions, et en utilisant la relation $NL^2/V = 1/l$ (inverse de la distance interfoliaire), on a simplement :

$$\Delta\epsilon = \frac{16}{3\pi^4}\frac{z^2}{\epsilon_0 k_B T} \times \frac{1}{l} \simeq \frac{40\ \mathrm{nm}}{l} \tag{2.70}$$

Notre modèle prévoit donc que l'amplitude totale $\Delta\epsilon$ est de l'ordre de quelques dizaines à centaines (l est de l'ordre de quelques Å), ce que nous aurons l'occasion de vérifier expérimentalement. De plus, il prévoit que $\Delta\epsilon$ doit diminuer lorsque la distance interfoliaire augmente (donc lorsque le contenu en eau augmente), ce qui sera également vérifié expérimentalement à la section 2.4.

Fréquences caractéristiques et amplitudes relatives

En pratique, on peut extraire du spectre expérimental les temps caractéristiques ($\tau_{1,1}$ et $\tau_{1,2}$) et les amplitudes relatives correspondantes ($\alpha_{1,1}$ et $\alpha_{1,2}$). Ceci fournit 3 paramètres indépendants

(car $\alpha_{1,1} + \alpha_{1,2} = 1$), que l'on insère dans les équations (2.62) qui sont ensuite résolues pour les inconnues K_d, k_χ et k_{diff}, ou de façon équivalente K_d, τ_χ et τ_{diff}. Ceci sera fait à partir des données expérimentales à la section 2.4. Nous discutons maintenant la forme générale attendue pour la permittivité dans le cadre de notre modèle, ainsi que l'influence des deux paramètres principaux (coefficient de partage K_d et le rapport $\mu = k_\chi/k_{\text{diff}}$) sur les deux types de diagrammes utilisés couramment pour analyser les données expérimentales, à savoir les diagrammes d'Argand et de Bode.

La permittivité est entièrement déterminée par les temps caractéristiques $\tau_{1,1} = 1/\omega_{\text{HF}}$ et $\tau_{1,2} = 1/\omega_{\text{LF}}$ ainsi que leurs amplitudes relatives $\alpha_{1,1} = \alpha_{\text{HF}}$ ($\alpha_{1,2} = \alpha_{\text{LF}}$ vaut $1 - \alpha_{\text{HF}}$), les indices HF et LF se reportant aux hautes et basses fréquences. Ces trois paramètres sont donnés par le résultat analytique (2.62), et nous discutons leur dépendance par rapport à K_d et μ. Les propriétés d'équilibre sont fixées par la constante de partage K_d : lorsque l'adsorption à la surface est faible, $K_d \ll 1$ tandis que pour les fortes adsorptions on a $K_d \gg 1$. Pour une valeur donnée de K_d, la dynamique ionique est contrôlée par le rapport $\mu = k_\chi/k_{\text{diff}} = \tau_{\text{diff}}/\tau_\chi$. Soulignons une fois encore que cette définition diffère de celle adoptée pour la contribution normale aux feuillets. Les grandes valeurs de μ correspondent à l'échange rapide, c'est-à-dire qu'un ion donné peut s'adsorber et se désorber plusieurs fois avant de parcourir la distance qui le sépare en moyenne d'un ion voisin, tandis que les faibles valeurs de μ correspondent à un échange lent, c'est-à-dire qu'un ion peut parcourir plusieurs fois cette distance avant de s'adsorber à la surface. Ces deux comportements opposés donnent lieu à des réponses diélectriques très différentes.

Lorsque l'échange est lent ($\mu \ll 1$), les deux relaxations sont caractérisés par $\omega_{\text{HF}} \simeq k_{\text{diff}}$, d'amplitude $\alpha_{\text{HF}} \simeq 1/(1 + K_d)$, et $\omega_{\text{LF}} \simeq k_\chi/(1 + K_d)$, d'amplitude $\alpha_{\text{LF}} \simeq K_d/(1 + K_d)$. Ainsi, la fréquence la plus basse (échange dans ce cas) dépend de K_d tandis que la plus haute n'en dépend pas. De plus, la contribution relative de chaque mécanisme de relaxation dépend des proportions relatives d'ions fixes et mobiles. Pour les faibles adsorptions ($K_d \ll 1$), seule la relaxation à haute fréquence (diffusion dans ce cas) est observée. Pour les fortes adsorptions ($K_d \gg 1$), seul le mécanisme à basse fréquence (adsorption/désorption) contribue de manière significative aux propriétés diélectriques. Entre ces deux situations extrêmes, toutes les amplitudes relatives sont possibles.

Lorsque l'échange est rapide ($\mu \gg 1$), les relaxations sont caractérisées par $\omega_{\text{HF}} \simeq k_\chi$, d'amplitude $\alpha_{\text{HF}} \simeq 0$, et $\omega_{\text{LF}} \simeq k_{\text{diff}}/(1 + K_d)$, d'amplitude $\alpha_{\text{LF}} \simeq 1$. La seule contribution observable correspond donc à la diffusion, mais avec un coefficient de diffusion pondéré par la fraction d'ions mobiles. Dans cette limite de l'échange rapide, on peut considérer les ions fixes et mobiles comme deux aspects d'une même entité de coefficient de diffusion moyen $D_{\text{eff}} = D/(1 + K_d)$.

Ces résultats sont maintenant illustrés en terme de diagramme d'Argand et de Bode.

Diagrammes d'Argand

Un diagramme d'Argand consiste en un tracé paramétrique en fonction de la fréquence dans le plan (ϵ',ϵ''). Il est très pratique à analyser, puisqu'un processus de relaxation de Debye (2.2) y apparaît comme un demi-cercle de diamètre $\Delta\epsilon$, et la fréquence correspondant au point ayant la partie imaginaire la plus grande est $1/\tau$. Il est donc aisé de déduire ces deux paramètres de tels diagrammes. Une distribution de temps de relaxation peut également être facilement extraite de ce type de représentation, à condition qu'elles ne soient pas trop proches les unes des autres [153]. Nous ne discutons ici que de la possibilité d'extraire plusieurs temps caractéristiques bien séparés.

Les diagrammes d'Argand pour la permittivité prédits par notre modèle en fonction de μ sont représentés sur la figure 2.7 pour $K_d = 0, 1, 1$ et 10. $\Delta\epsilon$ est indépendant de K_d et μ et nous l'avons fixé à l'unité, sans aucune perte de généralité. Les fréquences les plus basses correspondent à la partie droite des figures (proche de Re $\epsilon = 1$), tandis que les plus hautes fréquences sont situées sur la partie gauche. Les lignes le long de l'axe $\log\mu$ correspondent à une même fréquence. La

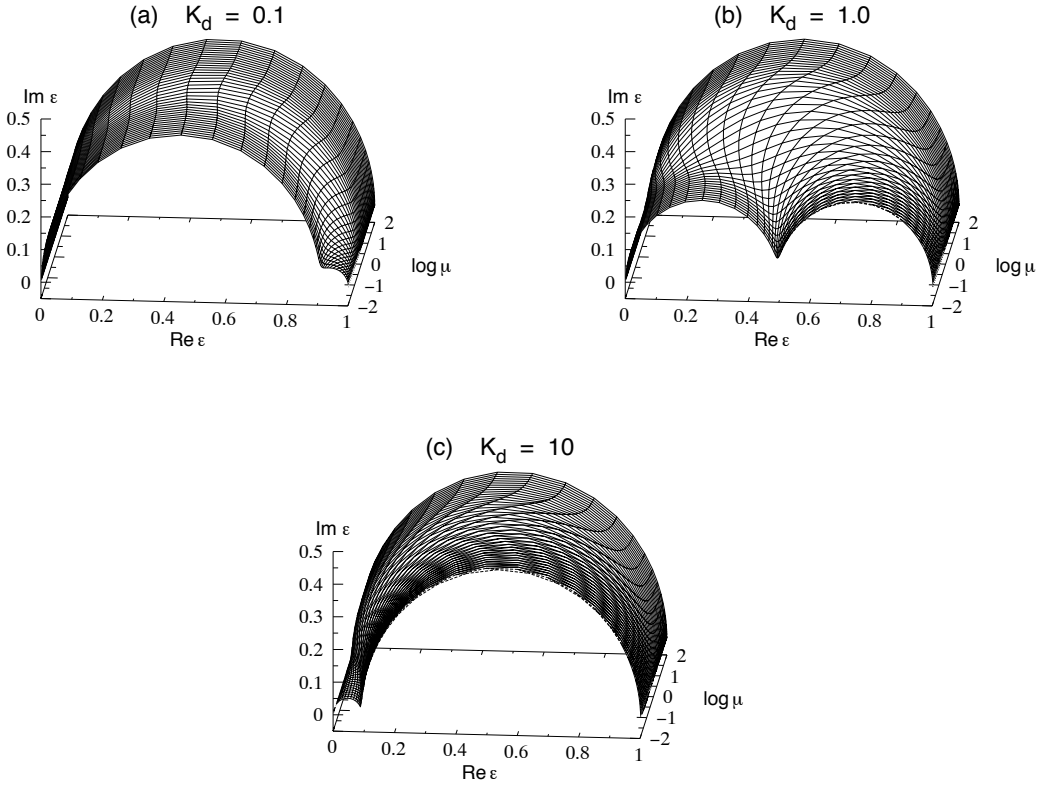


FIG. 2.7: Diagrammes d'Argand pour la permittivité le long des feuillets, en fonction du paramètre μ décrivant la cinétique d'échange, pour $K_d = 0, 1$ (a), 1 (b) et 10 (c). Lorsque l'échange est lent ($\mu \ll 1$, au premier plan) on observe deux relaxations dont le poids relatif dépend de K_d. Lorsque l'échange est rapide ($\mu \gg 1$, à l'arrière-plan), on n'observe qu'une seule relaxation. Les lignes le long de l'axe $\log\mu$ correspondent à une même fréquence.

discussion des résultats analytiques présentée plus haut y est clairement illustrée. Pour l'échange lent (au premier plan), on observe deux relaxations dont l'amplitude relative dépend de K_d : pour les faibles adsorptions, le mode de haute fréquence domine, tandis que pour les fortes adsorptions c'est le mode de basse fréquence qui a la plus grosse contribution ; lorsqu'il y a autant de contre-ions fixes que mobiles ($K_d = 1$), les deux modes contribuent de manière égale. Pour l'échange rapide (à l'arrière-plan), seul un mode de relaxation est observé. Même pour l'échange lent, si le coefficient de partage est trop grand ($K_d \to \infty$) ou trop petit ($K_d \to 0$), seul le mécanisme dominant est visible, à cause de la forme (2.62) de la dépendance des poids relatifs par rapport à K_d.

Pour comprendre plus en détail la dépendance en fréquence des relaxations, il nous faut passer à l'analyse des diagrammes de Bode.

Diagrammes de Bode

Un diagramme de Bode reporte ϵ'' (ou ϵ') en fonction de la fréquence ($\log \omega$), et permet de caractériser les fréquences correspondant à chaque relaxation. La figure 2.8 reporte les diagrammes de Bode, en fonction de μ, pour $K_d = 0,1$, 1 et 10. Les remarques précédentes sur les échanges rapide et lent y sont aussi visibles.

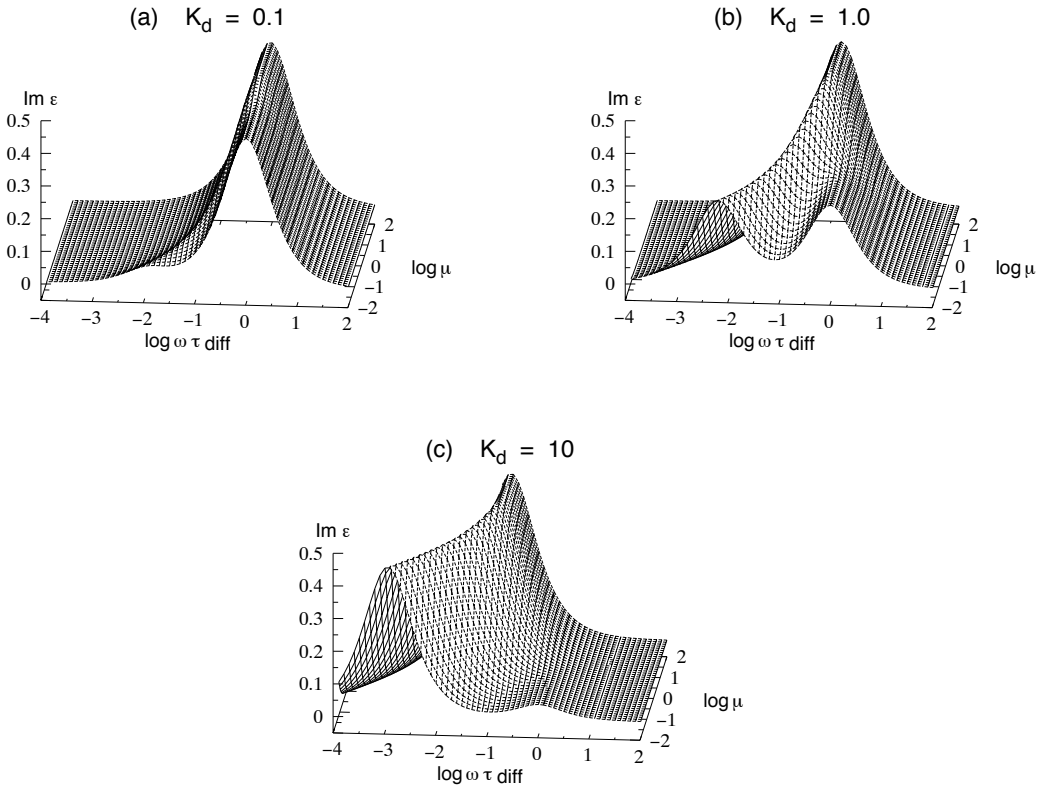


FIG. 2.8: Diagrammes de Bode pour la permittivité le long des feuillets, en fonction du paramètre μ décrivant la cinétique d'échange, pour $K_d = 0,1$ (a), 1 (b) et 10 (c). Lorsque l'échange est lent ($\mu \ll 1$, au premier plan) le mécanisme dominant est la diffusion pour les faibles adsorptions (a) et l'échange pour les fortes adsorptions (c) ; pour les valeurs intermédiaires de la constante de partage, les deux mécanismes contribuent significativement (b). Lorsque l'échange est rapide ($\mu \gg 1$, à l'arrière-plan), le seul mécanisme est la diffusion, avec un coefficient de diffusion pondéré par la fraction d'ions mobiles.

Le mécanisme de relaxation dominant dépend de la constante de partage K_d. Pour un échange de plus en plus rapide, la fréquence caractéristique tend vers une valeur limite qui vérifie $\omega_{\rm lim}\tau_{\rm diff} \simeq 1$, 0,5 et 0,1 pour $K_d = 0,1$, 1 et 10, ce qui correspond exactement au résultat annoncé $1/(1 + K_d)$. La relaxation est dans ce cas uniquement due à la diffusion avec un coefficient de diffusion pondéré par la fraction d'ions mobiles. Lorsque l'échange est très lent, la fréquence caractéristique du mode le plus rapide est $\omega_{\rm HF} \simeq 1/\tau_{\rm diff}$, indépendamment des valeurs de K_d et μ, tandis que $\omega_{\rm LF}$ est proportionnel à μ (donc à $1/\tau_\chi$) comme en témoigne la pente de 1 pour la position du maximum à basse fréquence dans le plan ($\log \omega$,$\log \mu$) ; la constante de proportionnalité est $1/(1 + K_d)$, comme on peut le déduire des valeurs pour $\mu = 10^{-2}$, c'est-à-dire

respectivement $\omega_{\mathrm{LF}}\tau_{\mathrm{diff}} \simeq 10^{-2}$, 5.10^{-3} et 10^{-3} pour $K_d = 0, 1, 1$ et 10. Le mécanisme de relaxation dominant est la diffusion lorsque l'adsorption est faible ($K_d \ll 1$), l'échange lorsqu'elle est forte ($K_d \gg 1$) ; pour les valeurs intermédiaires de la constante de partage, les deux mécanismes contribuent de manière significative.

2.4 Comparaison avec les résultats expérimentaux

Après avoir montré que la contribution du mouvement ionique perpendiculairement aux feuillets était négligeable pour les argiles compactées et peu hydratées, puis présenté les résultats attendus pour la contribution du mouvement ionique le long des feuillets dans le domaine de fréquence allant du MHz au GHz, nous confrontons les prédictions de notre modèle aux données expérimentales obtenues au laboratoire par Anthony Cadène en collaboration avec Jean-Claude Badot, du Laboratoire de Chimie de la Matière Condensée de Paris à l'Ecole Nationale Supérieure de Chimie de Paris (ENSCP). Les mesures de conductivité et de permittivité en fonction de la fréquence (40 Hz à 5 GHz) ont été faites au Laboratoire de Génie Electrique de Paris à l'Ecole Supérieure d'Electricité (Supélec).

2.4.1 Conditions expérimentales

La montmorillonite homoionique a été obtenue par purification de la bentonite commerciale MX80 selon une procédure détaillée dans la référence [154]. Après séchage les échantillons d'argile sont mis en équilibre avec des atmosphères d'humidités relatives contrôlées obtenues par équilibration au-dessus de solutions sursaturées de K_2CO_3 (pour RH=43%) et KCl (pour 85%) pendant deux semaines. Il est essentiel de partir d'un état sec pour que les étapes d'hydratation soient reproductibles, car les états finaux dépendent non seulement des humidités relatives, mais aussi des états initiaux. Bérend [14, 155] a montré que partant d'un état sec (environ une molécule d'eau par cation Na^+), les humidités de 43 et 85% conduisent à des états d'hydratation correspondant majoritairement à une monocouche et à une bicouche d'eau [15]. Les teneurs en eau ont été contrôlées par suivi de la masse des échantillons, et leur structure par diffraction des rayons X. La difficulté d'obtenir des états d'hydratation bien définis sera également discutée au chapitre 3.

Les échantillons sont ensuite compactés dans des pastilles de 3 mm de diamètre et 1 mm d'épaisseur en exerçant une contrainte de 700 MPa. Le contact électrique avec la cellule de mesure est assuré par des feuilles d'or (1 μm d'épaisseur) sur chaque face de la pastille. La même cellule est utilisée pour les mesures à basses et hautes fréquences. L'étude de la permittivité complexe entre 40 Hz et 5 GHz est effectuée avec deux appareils :

- 40 Hz à 110 MHz : LF impedance analyzer Hewlett Packard HP4294A
- 45 MHz à 5 GHz : RF impedance analyzer Hewlett Packard HP8510

2.4.2 Attribution des relaxations

Les données brutes sont ensuite analysées en terme de modes de relaxation de Debye par la procédure de déconvolution introduite à la partie 2.1.2. Cette procédure est illustrée sur les figures 2.9 et 2.10, qui montrent les diagrammes d'Argand expérimentaux pour des montmorillonites sodiques équilibrées à 43% et 85% d'humidité relative. Sur la figure 2.9a (resp. 2.10a),

RH	ω_i (rd.s^{-1})	$\Delta\epsilon_i$
43%	$2,3\ 10^3$	$2,9\ 10^5$
	$2,6\ 10^7$	74
	$7,0\ 10^8$	19
	$3,5\ 10^9$	3

RH	ω_i (rd.s^{-1})	$\Delta\epsilon_i$
85%	$2,8\ 10^4$	$5,0\ 10^5$
	$1,6\ 10^8$	49
	$1,5\ 10^9$	17
	$1,8\ 10^{10}$	6

TAB. 2.2: Fréquences et amplitudes des relaxations expérimentales pour la montmorillonite sodique équilibrée à 43% et 85% d'humidité relative.

on a tracé le diagramme entier, mais seule la relaxation la plus lente (R1) est visible, car son amplitude est bien supérieure aux autres (voir le tableau 2.2). Pour pouvoir distinguer les autres relaxations, il faut soustraire la contribution de R1. Les trois autres relaxations, plus rapides, sont reportées sur la figure 2.9b (resp. 2.10b). Bien que cela ne soit pas évident sur la figure 2.9a (resp. 2.10a) à cause de l'échelle utilisée, la courbe est bien une portion de cercle. Le fait que certains signaux déconvolués se superposent (R2 et R3 sur la figure 2.9b, R3 et R4 sur la figure 2.10b) est lié à la qualité de la déconvolution ; les incertitudes associées au traitement du signal seront discutées à la section 2.4.3.

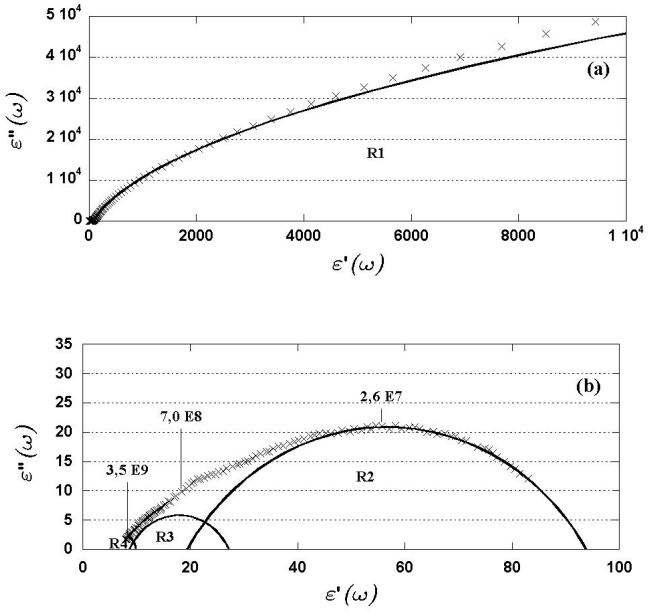


FIG. 2.9: Diagramme d'Argand expérimental (×) obtenu pour une montmorillonite sodique à 43% d'humidité relative, et signal déconvolué pour les 4 relaxations (lignes). Le diagramme complet est présenté en (a), mais seule la première relaxation R1 correspondant à la fréquence caractéristique la plus basse y est visible. (b) Signal expérimental après soustraction de la contribution de R1 (noter la différence d'échelle) ; les contributions des trois relaxations restantes sont reportées avec les fréquences angulaires correspondantes (en rd.s^{-1}). Les paramètres issus de la déconvolution sont résumés dans le tableau 2.2.

Pour chaque échantillon (humidités relatives 43% et 85% on observe quatre relaxations dans le domaine de fréquence étudié, dont les caractéristiques (ω_i et $\Delta\epsilon_i$) sont rassemblées dans le

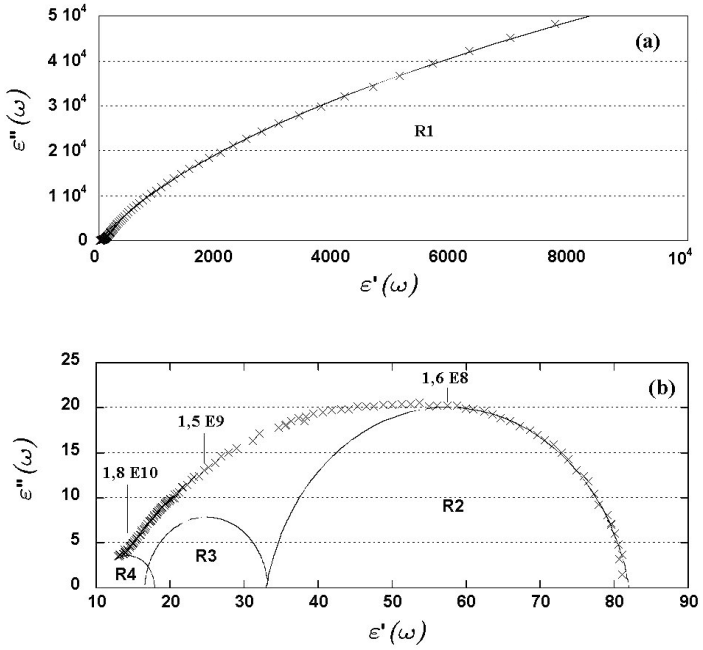


FIG. 2.10: Comme la figure 2.9 pour la montmorillonite sodique à 85% d'humidité relative. Les paramètres issus de la déconvolution sont résumés dans le tableau 2.2.

tableau 2.2. La relaxation la plus lente est attribuée à la polarisation des grains [156], tandis que la plus rapide est associée à la réorientation des molécules d'eau, comme expliqué aux sections 2.3.2 et 2.1.3. Nous faisons donc *l'hypothèse* selon laquelle les deux relaxations intermédiaires peuvent être associées aux mouvements locaux de cations présentés dans le cadre de notre modèle. La validité de cette hypothèse sera discutée ci-dessous. Remarquons d'ores et déjà que l'amplitude totale $\Delta\epsilon_2 + \Delta\epsilon_3$ satisfait deux prédictions de notre modèle : l'ordre de grandeur (quelques dizaines) et la diminution lorsque la distance interfoliaire (donc le contenu en eau) augmente.

2.4.3 Paramètres obtenus

Résultats

Nous avons donc utilisé notre modèle pour déterminer à partir des relaxations R2 et R3 le coefficient de partage K_d (et la fraction de cations adsorbés $K_d/(1+K_d)$), le temps de relaxation de diffusion τ_{diff} (et le coefficient de diffusion D), et le temps de relaxation de l'échange τ_χ. Le coefficient de diffusion est calculé a partir de τ_{diff} et de la valeur moyenne de L pour ces échantillons d'argile, qui vaut $L \approx 8$ Å pour une densité de charge structurale $\sigma_S \approx 0,262$ C.m^{-2}. Les résultats sont résumés dans le tableau 2.3.

Les résultats indiquent que la fraction d'ions d'ions adsorbés est relativement élevée (75%) pour l'humidité relative la plus basse, et qu'elle diminue lorsque la teneur en eau augmente, comme cela avait été observé sur les profils de densités obtenus par simulations microscopiques [82, 83]. De plus, diffusion et réaction sont accélérées par l'hydratation, ce qui paraît raisonnable puisque cette dernière facilite les mouvements ioniques. Un bon test des résultats est la comparaison des coefficients de diffusion obtenus avec ceux issus de la dynamique

RH	K_d	% adsorbé	τ_{diff} (ns)	τ_χ (ns)	D (m^2s^{-1})	D_{sim} (m^2s^{-1})
43%	2,8	75	1,6	8,8	4.10^{-11}	7.10^{-11}
85%	1,4	60	0,8	2,1	8.10^{-11}	6.10^{-10}

TAB. 2.3: Paramètres déduits du modèle à partir des résultats expérimentaux de Cadène [115] pour la montmorillonite sodique équilibrée à 43% et 85% d'humidité. D est calculé à partir de τ_{diff} et de la distance moyenne entre ions L. Les coefficients de diffusions obtenus par simulation de dynamique moléculaire sont ceux des références [82, 137].

moléculaire. La durée typique d'une simulation est de quelques centaines de picosecondes, ce qui permet une comparaison sur des échelles de temps comparables. Les valeurs des références [82, 83] sont reportées sur le tableau 2.3 (D_{sim}). L'accord avec la dynamique moléculaire est relativement bon : si les deux valeurs déduites du modèle sont plus faibles que les valeurs simulées, l'ordre de grandeur est correct, et les variations avec le contenu en eau est similaire. Ceci indique que notre modèle est au moins raisonnable. De plus, les expériences de diffusion quasi-élastique des neutrons ont montré que les simulations de [82, 137] surestimaient légèrement le coefficient de diffusion de l'eau [33] ; ceci indique peut-être que trouver une valeur plus faible que les simulations n'est pas entièrement dû à une sous-estimation par notre méthode.

Une des difficultés pour la comparaison des résultats avec les simulations microscopiques est la détermination des états libres et adsorbés dans ce dernier cas : du fait du caractère continu des profils de densité, la partition entre espèce libres et liées est dans une certaine mesure arbitraire. Ce problème est rencontré également dans le contexte de l'association des électrolytes en solution [157]. Ainsi, il est délicat de déduire des simulations microscopiques un coefficient de partage K_d et des constantes cinétiques (donc τ_χ). Nous reviendrons longuement sur ces points dans le chapitre 5. Nous nous contentons ici d'une comparaison qualitative du comportement lors de l'augmentation du contenu en eau, que nous avons déjà dit en accord avec la simulation.

Il est par ailleurs difficile de fournir une estimation quantitative de l'incertitude sur les paramètres du tableau 2.3. Celle-ci est la combinaison de trois facteurs :

- incertitude expérimentale, directement associée aux mesures,
- incertitude liée au traitement du signal (déconvolution), c'est-à-dire la détermination de $\alpha_{1,1}$, $\tau_{1,1}$ et $\tau_{1,2}$,
- transfert de ces incertitudes aux valeurs de K_d, D et τ_χ.

L'incertitude expérimentale est négligée devant l'incertitude associée au traitement du signal, que nous estimons de l'ordre de 10 à 20% sur $\tau_{1,1}$ et $\tau_{1,2}$, et bien supérieure pour les poids relatifs (estimation de l'ordre de 50% sur $\alpha_{1,1}$). Le fait que certaines composantes après déconvolution se chevauchent sur les figures 2.9b et 2.10b illustre cette incertitude. Il est intéressant de constater que le transfert des incertitudes vers K_d, D et τ_χ nous est favorable, car ces derniers sont moins affectés par l'erreur sur $\alpha_{1,1}$ que par celles sur $\tau_{1,1}$ et $\tau_{1,2}$. Ceci vient de la forme analytique particulière des équations (2.62). Une estimation quantitative est délicate, 50% pouvant être considéré comme une limite haute, de sorte que l'ordre de grandeur des paramètres est sans doute correct. A titre de comparaison, l'incertitude sur les coefficients de diffusion obtenus par dynamique moléculaire est de l'ordre de 10 à 15% [84].

Discussion

Les valeurs obtenues pour K_d, D et τ_χ par notre modèle ainsi que leur évolution avec la teneur en eau semblent raisonnables. Ainsi, on peut espérer qu'elles fournissent des informations pertinentes sur la dynamique microscopique des ions dans l'espace interfoliaire. Cependant, un certain nombre de limitations à la confiance que l'on peut accorder à ces résultats existent, et nous les discutons maintenant.

Tout d'abord, nous avons déjà évoqué le fait que notre modèle est limité au cas des argiles homoioniques, puisqu'un mélange d'ions introduirait des incertitudes supplémentaires pour l'attribution des relaxations. De plus, tous les résultats ci-dessus ne concernent que la contribution interfoliaire. Pour la comparaison avec les expériences, il faudrait inclure la contribution des feuillets, déjà discutée à la section 2.2.6, qui se trouve dans cette gamme de fréquence être indépendante de la fréquence et de faible amplitude : elle vient des vibrations atomiques et de la polarisation électronique du feuillet à des fréquences beaucoup plus élevées (infrarouge et ultraviolet), et la valeur correspondante de ϵ_∞ est inférieure à quelques unités, comme en témoigne la limite de la permittivité à 5 GHz (plus haute accessible aux expériences de spectroscopie diélectrique large bande présentées ici). Ainsi, on a négligé la contribution des feuillets, ce qui peut constituer une source d'erreur.

Plus problématique est la contribution des cations situés dans les mésopores, en particulier parce que certaines fréquences associées au mouvement des ions dans les pores doivent être proches de celles étudiées ici. Si les mésopores sont vides (c'est-à-dire s'ils ne contiennent pas d'eau), leur contribution à la permittivité du matériau est proche de celle du vide et peut donc être négligée. S'ils contiennent de l'eau (et il y en a au moins à la surface des feuillets), la situation est moins évidente : cette eau solvate les cations faisant face aux pores, qui peuvent participer de manière significative aux fluctuations globales des charges. Une condition suffisante pour que cette contribution soit négligeable est que le nombre de ces cations soit très faible devant le nombre de cations interfoliaires, ce qui revient à faire l'hypothèse que les empilements de feuillets impliquent de nombreux feuillets, c'est-à-dire un degré de cristallinité élevé. Dans cette perspective, des mesures sur des argiles mieux définies, telles que des fluorohectorites synthétiques, devraient permettre de fournir des renseignements pour éclaircir ce point. Des premières expériences sur ces argiles, qui sont mieux définies que les montmorillonites naturelles en terme de densité de charge, de taille de particules et d'état d'hydratation [158] suggèrent que la prédiction selon laquelle $\Delta\epsilon$ diminue lorsque le contenu en eau augmente semble vérifiée également dans ce cas. Une étude sur d'autres états d'hydratation serait également à même de tester plus avant notre modèle : pour des états d'hydratation très élevés, le gonflement n'est plus discret mais continu (gonflement osmotique), et on devrait observer une différence qualitative sur les propriétés diélectriques.

Un autre aspect à souligner sur notre approche est qu'elle néglige toute distribution de temps caractéristiques. L'utilisation pour déconvoluer le signal de simples modes de Debye (voir la section 2.1.2) suppose des temps de relaxation bien définis. Une distribution autour de ces temps, par exemple à cause des inhomogénéités de charge dans les feuillets ou de l'interstratification (présence simultanée de mono et bicouches, sur laquelle nous reviendrons au chapitre 3), pourrait être prise en compte par des modèles tels que le modèle dit "Cole-Cole" (2.4a). Si introduire des paramètres supplémentaires permet de mieux ajuster le signal brut, cela rend cependant l'interprétation plus délicate.

Enfin, nous avons interprété les données expérimentales en faisant l'hypothèse selon laquelle les deux relaxations intermédiaires étaient associées au mouvement des cations ; cependant nous

avons montré que dans lorsque l'échange est trop rapide, ou lorsque le coefficient de partage K_d prend des valeurs extrêmes ($K_d \to 0$ ou $K_d \to \infty$), seule une relaxation était observable. Ainsi, notre traitement suppose a priori que l'échange à la surface n'est pas trop rapide et qu'il n'est pas trop déplacé (dans aucun sens). Si l'on n'attribue qu'une seule de ces relaxations intermédiaires aux cations, la question de l'attribution de cette relaxation se pose. On peut par exemple penser à la réorientation de molécules d'eau ralentie par des interactions avec les surfaces ou les cations.

Malgré toutes ces mises en garde, il convient de souligner l'originalité de notre travail. A notre connaissance, il s'agit de la première tentative de détermination d'informations sur la dynamique interfoliaire des ions dans une argile compactée par spectroscopie diélectrique à large bande dans le domaine des MHz-GHz. En dépit de sa simplicité, le modèle microscopique (diffusion/réaction) prend en compte une caractéristique de la dynamique telle qu'elle est décrite de manière opérationnelle par la notion de K_d, et permet une détermination expérimentale simple de toutes les propriétés de l'échange : les paramètres thermodynamiques (K_d) et dynamiques (τ_χ et D) peuvent être déterminés de façon indépendante au cours d'une seule mesure. Peu de techniques expérimentales peuvent prétendre à une telle efficacité, soit parce que les échelles de temps accessibles ne sont pas pertinentes pour les cations (UV, IR, QENS), ou parce que des limitations spécifiques à la technique ne permettent pas leur utilisation pour des argiles compactées et peu hydratées (relaxométrie RMN). L'interprétation des données de spectroscopie diélectrique nécessitait cependant de faire le lien entre dynamique microscopique des cations et permittivité, ce que nous avons fait au cours de ce travail.

Résumé du chapitre

Nous avons proposé un lien entre la dynamique microscopique des cations dans les argiles et les propriétés diélectriques du matériau, décrites par la permittivité en fonction de la fréquence $\epsilon(\omega)$. Dans un premier temps, l'étude de la contribution du mouvement des ions perpendiculairement aux feuillets nous a permis de montrer qu'elle était négligeable pour des argiles compactées et peu hydratées. Dans un deuxième temps, nous avons évalué la contribution du mouvement des ions le long des feuillets.

Les prédictions du modèle ont d'abord été détaillées puis confrontées à des résultats expérimentaux sur des montmorillonites sodiques pour deux états d'hydratation différents. Les paramètres microscopiques (K_d, τ_χ et D) extraits des données expérimentales en utilisant notre modèle sont raisonnables, même si leur obtention suppose des hypothèses fortes sur l'attribution des relaxations expérimentales.

Chapitre 3

Variations de K_d avec la température par simulations moléculaires

Sommaire

3.1 Définitions et données expérimentales 70
3.1.1 Fixation et échange ionique 70
3.1.2 Échange total : K_s et microcalorimétrie 72
3.1.3 Échange de traces : K_d et variations avec la température 77
3.2 Simulations microscopiques 79
3.2.1 Modélisation microscopique 79
3.2.2 Dynamique moléculaire 88
3.2.3 Monte-Carlo 89
3.2.4 Intégration thermodynamique 91
3.3 Énergie libre et sélectivité 93
3.3.1 Échange total 93
3.3.2 Échange à l'état de trace 94
3.4 Enthalpie et variations avec la température 97
3.4.1 Enthalpie d'immersion 98
3.4.2 Enthalpie d'échange 101

Le coefficient de partage K_d caractérise de manière opérationnelle la fixation des ions au sein de l'argile. L'un des facteurs importants pour l'évaluation de la sûreté d'un stockage est l'évolution de ce coefficient de partage avec la température. En effet, la présence des colis de déchets plus chauds ($T \sim 90$°C pour les colis de déchets C et de combustibles usés) que le milieu argileux initial ($T \sim 20$°C) entraînera une perturbation allant de la simple élévation de température à des phénomènes plus complexes : modification du taux d'hydratation, retrait de l'argile (c'est-à-dire dégonflement lié à la diminution du contenu en eau) avec des conséquences sur la porosité globale du milieu. La température maximale de l'argilite en contact avec le chemisage des alvéoles de stockage devrait être atteinte en quelques années ou dizaines d'années selon le type de colis, et ne pas dépasser les 90°C. La température finale du milieu, de l'ordre de 40-50°C, devrait être atteinte en quelques milliers d'années. Nous ne rentrerons pas dans la description des phénomènes ci-dessus, et nous intéresserons dans ce chapitre à l'influence d'une variation de température sur le coefficient de partage, dans le cas où le processus dominant la rétention des ions est celui de l'échange cationique avec les contre-ions interfoliaires.

Dans un premier temps (partie 3.1), nous rappellerons les données expérimentales concernant l'échange ionique, à la fois l'échange total (remplacement de tous les contre-ions naturels par des ions différents) et l'échange à l'état de trace (domaine pertinent pour le stockage des déchets). Ces données sont de deux types : soit liées à l'enthalpie libre de la réaction d'échange (donc à la constante de réaction), soit à l'enthalpie de la réaction, qui contrôle les variations de la constante de réaction avec la température.

Dans un deuxième temps, nous montrerons comment nous avons pu évaluer certaines de ces grandeurs par des simulations moléculaires, dont le principe et les détails seront présentés dans ce chapitre (partie 3.2). La comparaison entre simulations et résultats expérimentaux (parties 3.3 et 3.4) permet de compléter et renforcer l'interprétation des données expérimentales.

De nombreuses notations sont introduites dans ce chapitre, et le lecteur pourra trouver utile de se référer à la liste des notations fournie en annexe.

3.1 Définitions et données expérimentales

3.1.1 Fixation et échange ionique

Définition

Nous avons rappelé dans l'introduction que la fixation des ions par l'argile pouvait avoir plusieurs origines microscopiques, dont l'importance varie selon l'ion considéré et les conditions expérimentales : sorption sur la surface externe des particules, échange ionique avec les contre-ions naturels, ou réaction chimique avec des sites de bordure de feuillets. Ce dernier phénomène est dominant pour des traces d'ions facilement hydrolysables tels que Ni^{2+}, Al^{3+} ou Eu^{3+} [9], en particulier dans des conditions de pH élevé qui conduisent à la déprotonation des sites de bordures. Pour des ions tels que les alcalins (Li^+, Na^+, K^+, Rb^+, Cs^+) et pour la plupart des ions dans des conditions de pH neutre, le mécanisme principal est celui de l'échange d'ions[1], que l'on peut résumer par la réaction "chimique" suivante (illustrée dans le cas de l'échange $Na^+ \rightarrow Cs^+$) :

$$\overline{Na^+} \quad + \quad Cs^+_{aq} \quad = \quad \overline{Cs^+} \quad + \quad Na^+_{aq} \tag{3.1}$$

où $\overline{Na^+}$ (resp. $\overline{Cs^+}$) désigne l'ion Na^+ (resp. Cs^+) dans une argile homoionique, c'est-à-dire avec uniquement des contre-ions Na^+ (resp. Cs^+), et Cs^+_{aq} (resp. Na^+_{aq}) l'ion Cs^+ (resp. Na^+) en solution.

Échange et état d'hydratation

L'échange ionique (3.1) peut avoir lieu pour différents états d'hydratation de l'argile, caractérisé par le nombre n de molécules d'eau par cation. Cette affirmation est déjà une simplification de la réalité : expérimentalement on ne contrôle pas directement la quantité d'eau mais son potentiel chimique μ_{H_2O} (en imposant l'humidité relative, c'est-à-dire la pression partielle en eau dans l'atmosphère en équilibre avec l'argile), de sorte que l'on a souvent coexistence de différents états d'hydratation interfoliaire (par exemple des monocouches et des bicouches) [15, 65, 78, 79], ainsi que de l'eau située sur les surfaces externes des particules d'argile. Ainsi le contenu en eau interfoliaire n'est pas connu avec précision. Nous reviendrons plus

[1] Lorsque l'on sort du régime des traces, l'échange ionique est toujours le mécanisme principal, car la proportion de sites de bordure est faible par rapport aux sites échangeables.

longuement sur ce point à la section 3.1.2. Comme les grandeurs caractérisant l'échange (enthalpie libre, enthalpie) dépendent en principe de l'état d'hydratation, et que cela pourra avoir des conséquences sur la rétention des ions en condition de stockage, il convient de préciser l'écriture de la réaction d'échange :

$$\overline{\mathrm{Na}^{+}}^{n\mathrm{H_2O}} \quad + \quad \mathrm{Cs}^{+}_{(aq)} \quad = \quad \overline{\mathrm{Cs}^{+}}^{n\mathrm{H_2O}} \quad + \quad \mathrm{Na}^{+}_{(aq)} \tag{3.2}$$

Notons dès à présent que cette réaction, pour laquelle le nombre de molécules d'eau est constant, est équilibrée du point de vue stœchiométrique, ce qui permet de définir des grandeurs de réaction : enthalpie libre $\Delta_r G(n)$ et enthalpie $\Delta_r H(n)$. L'état standard de référence pour l'argile est le solide homoionique (comprenant n molécules d'eau par cation), celui pour les ions en solution est la dilution infinie. On peut alors définir des grandeurs standard de réaction $\Delta_r G^0(n)$ et $\Delta_r H^0(n)$. Nous reviendrons sur le moteur de l'échange et sur les grandeurs de réaction associées tout au long de ce chapitre.

Si les grandeurs de réaction sont bien définies seulement lorsque le nombre de molécules d'eau par cation est fixé, expérimentalement de tels états sont difficiles à obtenir, et de plus l'échange peut éventuellement s'accompagner d'un changement d'hydratation de l'argile. Dès lors, les simulations sont un outil de choix pour guider les conclusions obtenues expérimentalement, puisqu'il est possible de simuler des états d'hydratation bien définis (y compris des états qui ne sont pas stables, ce qui nécessite des précautions lors de la comparaison aux expériences). Par souci de simplicité, *les grandeurs mesurées expérimentalement seront notées sans référence au nombre de molécules d'eau par cations*, puisque celui-ci n'est pas forcément connu. On précisera le cas échéant le potentiel chimique de l'eau $\mu_{\mathrm{H_2O}}$ en contact avec l'argile (fixant l'humidité relative). De plus, on ne peut pas rigoureusement parler de grandeur de réaction dans ce cas, puisque la stœchiométrie pour les molécules d'eau n'est pas forcément respectée, de sorte que l'on considérera des grandeurs molaires relatives aux cations (c'est-à-dire par mole de cation), la stœchiométrie étant bien sûr respectée pour ces derniers.

Échange, enthalpies et enthalpies libres relatives

La simulation présente un autre avantage : elle permet de comparer directement les enthalpies et enthalpies libres des différentes phases de manière indépendante. On pourra ainsi évaluer séparément la différence d'enthalpie des argiles sodique et césique, qui ne peut être obtenue expérimentalement que de manière indirecte par un cycle thermodynamique. Cette différence d'enthalpie correspond à la réaction d'échange lorsque les ions sont en phase gazeuse et non pas en phase aqueuse :

$$\overline{\mathrm{Na}^{+}}^{n\mathrm{H_2O}} \quad + \quad \mathrm{Cs}^{+}_{(g)} \quad = \quad \overline{\mathrm{Cs}^{+}}^{n\mathrm{H_2O}} \quad + \quad \mathrm{Na}^{+}_{(g)} \tag{3.3}$$

Nous noterons les grandeurs de réaction associés à cette référence $\Delta_r G^0_g(n)$ et $\Delta_r H^0_g(n)$. La différence d'enthalpie des ions dans la phase aqueuse est quant à elle donnée par la différence d'enthalpie d'hydratation des ions $\Delta\Delta_h H^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}} = \Delta_h H^{\mathrm{Cs}} - \Delta_h H^{\mathrm{Na}}$. On peut alors construire le cycle thermodynamique suivant :

$$\begin{array}{ccccc}
\overline{\mathrm{Na}^{+}}^{n\mathrm{H_2O}} & + & \mathrm{Cs}^{+}_{(g)} & \xrightarrow{\Delta_r H^0_g(n)} & \overline{\mathrm{Cs}^{+}}^{n\mathrm{H_2O}} + \mathrm{Na}^{+}_{(g)} \\
 & & \downarrow \Delta_h H^{\mathrm{Cs}} & & \downarrow \Delta_h H^{\mathrm{Na}} \\
\overline{\mathrm{Na}^{+}}^{n\mathrm{H_2O}} & + & \mathrm{Cs}^{+}_{(aq)} & \xrightarrow{\Delta_r H^0(n)} & \overline{\mathrm{Cs}^{+}}^{n\mathrm{H_2O}} + \mathrm{Na}^{+}_{(aq)}
\end{array} \tag{3.4}$$

qui fournit la relation entre enthalpies :

$$\Delta_r H^0(n) = \Delta_r H_g^0(n) - \Delta\Delta_h H^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}} \tag{3.5}$$

et une relation analogue pour les enthalpies libres. L'intérêt de cette relation est qu'elle permet de séparer les contributions de chaque phase (argile et aqueuse) à l'échange. Jusqu'au récent travail de Teppen et Miller [95], toutes les interprétations de l'échange ne considéraient que la phase argile pour discuter des propriétés de l'échange : nous verrons que cette démarche conduit à des conclusions erronées. La simulation moléculaire permet de clarifier certains points.

Échange total, échange à l'état de trace

Quel que soit l'état d'hydratation de l'argile, il convient de distinguer les deux situations distinctes suivantes :

- l'échange total, pour lequel la totalité des contre-ions initiaux est remplacée par des contre-ions différents. Cet échange peut être accompagné d'un changement du contenu en eau et de la distance interfoliaire puisque ces derniers dépendent de la nature du contre-ion.
- l'échange à l'état de trace, pour lequel seuls quelques ions Cs^+ sont insérés dans une argile dont les contre-ions restent majoritairement Na^+. Dans ce cas le contenu en eau et la distance interfoliaire restent identiques à ceux d'une argile sodique.

Si le domaine pertinent pour l'évolution de traceurs radioactifs au sein d'une argile naturelle correspond au deuxième cas, de nombreuses informations sur l'échange ionique proviennent de l'étude de l'échange total. Nous présentons donc d'abord les données expérimentales correspondant à cette situation, avant de revenir sur le cas des traces.

3.1.2 Échange total : K_s et microcalorimétrie

Sélectivité

La constante thermodynamique associée à la réaction d'échange (3.1) s'exprime comme :

$$K_e = \frac{a_{\mathrm{Na}}^{aq}}{a_{\mathrm{Cs}}^{aq}} \frac{\overline{a_{\mathrm{Cs}}}}{\overline{a_{\mathrm{Na}}}} = \frac{[\mathrm{Na}^+]\gamma_{\mathrm{Na}}}{[\mathrm{Cs}^+]\gamma_{\mathrm{Cs}}} \times \frac{\overline{x_{\mathrm{Cs}}} f_{\mathrm{Cs}}}{\overline{x_{\mathrm{Na}}} f_{\mathrm{Na}}} \tag{3.6}$$

où les activités en solution ont été exprimées en fonction des concentrations et des coefficients d'activité γ_i, tandis que les activités des ions dans l'argile $\overline{a_{\mathrm{Na}}}$ et $\overline{a_{\mathrm{Cs}}}$ ont été exprimées en fonction des fractions molaires $\overline{x_{\mathrm{Cs}}} = 1 - \overline{x_{\mathrm{Na}}}$ et des coefficients d'activité dans l'argile f_i. Alors que les coefficients d'activité en solution varient peu avec l'avancement de la réaction, ceux dans l'argile peuvent varier significativement. La constante *expérimentale* de réaction, qui correspond à :

$$K_s(\mathrm{Na} \to \mathrm{Cs}) = \frac{[\mathrm{Na}^+]}{[\mathrm{Cs}^+]} \times \frac{\overline{x_{\mathrm{Cs}}}}{\overline{x_{\mathrm{Na}}}} \tag{3.7}$$

dépend en principe de l'avancement de la réaction, que l'on peut suivre par le taux d'échange $\alpha = \overline{x_{\mathrm{Cs}}}$. Cependant, pour de faibles avancements il existe un domaine d'idéalité pour lequel ce quotient varie peu, et où K_s est constant. K_s s'appelle constante de sélectivité et traduit la

"préférence" de l'argile pour l'un ou l'autre des cations. Nous reviendrons sur cette interprétation traditionnelle mais imprécise puisqu'elle néglige la contribution des espèces en solution au caractère favorable ($K_s > 1$) ou non ($K_s < 1$) de cette réaction.

Expérimentalement, les constantes de sélectivité sont mesurées en mettant en contact de l'argile (par exemple sodique) avec une solution de composition connue en Na^+ et Cs^+, puis en analysant les quantités de césium dans l'argile et dans la solution après équilibration. La sélectivité est alors déduite de ces quantités par l'équation (3.7).

Enthalpie libre d'échange

A partir des valeurs expérimentales de la sélectivité, on peut calculer l'enthalpie libre d'échange (par mole de cation) :

$$\Delta G_s = -RT \ln K_s \tag{3.8}$$

avec $R = 8,314$ J.mol^{-1}.K^{-1} la constante des gaz parfaits et T la température en Kelvin. Cette quantité est en général fonction du taux d'échange $\alpha \in [0, 1]$. On peut remonter à l'enthalpie libre standard (toujours par mole de cation) de la réaction d'échange entre états homoioniques par l'intégrale :

$$\Delta G^0 = -RT \ln K_e^0 = -RT \int_0^1 \ln K_s \, \mathrm{d}\alpha \tag{3.9}$$

Cette relation, introduite par Gaines et Thomas [159] se démontre aisément dans le cas d'un échange entre argiles avec des contre-ions monovalents, pour le choix d'états standards de référence suivant, pertinent pour l'échange ionique sur des argiles dispersées :

- pour le solvant, le liquide pur,
- pour les ions en solution, la dilution infinie,
- pour les argiles, le solide homoionique en équilibre avec une solution infiniment diluée du contre-ion correspondant.

Le résultat repose sur l'hypothèse selon laquelle le contenu en eau des argiles homoioniques ne dépend pas du contre-ion. Dans le cas contraire, la différence entre $\ln K_e^0$ et $\int_0^1 \ln K_s \, \mathrm{d}\alpha$ vaut approximativement $\Delta n \ln(P/P^0)$, avec Δn la différence de nombre de molécules d'eau par cation, P la pression, et P^0 la pression de vapeur saturante du solvant pur. La relation (3.8) a été utilisée pour l'étude de l'échange ionique sur les argiles [160–162] mais également pour d'autres systèmes, comme les résines échangeuses d'ions ou les hydroxydes doubles lamellaires [163]. Dans ce dernier cas les espèces échangeables sont des anions.

Pour la série des alcalins, la sélectivité augmente avec la taille des cations, c'est-à-dire dans l'ordre $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$. Pour l'échange entre sodium et césium, l'enthalpie libre d'échange est de l'ordre de $\Delta G^0 \sim -7$ kJ.mol^{-1} ($K_e^0 \sim 15$ d'après Delisée [164]), avec des valeurs reportées dans la littérature allant de 0 à -15 kJ.mol^{-1} [95].

Enthalpie d'échange : microcalorimétrie et cycle thermodynamique

La détermination de ΔG^0 par la méthode décrite ci-dessus étant assez fastidieuse (il faut faire les mesures pour chaque valeur du taux d'échange), les variations de ΔG^0 avec la température ne sont en général pas mesurées directement. Elles peuvent être déduites de l'enthalpie de réaction

ΔH^0, puisque l'on a la relation de Van't Hoff :

$$\frac{\partial}{\partial T}\left(\frac{\Delta G^0}{T}\right) = -\frac{\Delta H^0}{T^2} \tag{3.10}$$

L'enthalpie de réaction peut être obtenue par microcalorimétrie. La méthode et les résultats présentés ici ont été élaborés et obtenus par Jean-Pierre Morel et Nicole Morel-Desrosiers du Laboratoire de Thermodynamique des Solutions et des Polymères à l'Université Blaise Pascal (Clermont-Ferrand). On obtient d'abord l'enthalpie d'échange ionique pour une argile dispersée dans l'eau (dont l'état d'hydratation interfoliaire n'est pas connu) puis par un cycle thermodynamique on peut remonter à l'enthalpie d'échange pour une argile correspondant à une humidité relative, c'est-à-dire un potentiel chimique de l'eau μ_{H_2O}, et donc (en principe) à un état d'hydratation interfoliaire donné. On peut en effet considérer le cycle thermodynamique suivant :

$$\begin{array}{ccccc} \overline{Na^+}^{\mu_{H_2O}} & + & Cs^+_{(g)} & \xrightarrow{\Delta H^0_g(\mu_{H_2O})} & \overline{Cs^+}^{\mu_{H_2O}} & + & Na^+_{(g)} \\ \downarrow \Delta_i H^{\overline{Na}} & & \downarrow \Delta_h H^{Cs} & & \downarrow \Delta_i H^{\overline{Cs}} & & \downarrow \Delta_h H^{Na} \\ \overline{Na^+}^{\infty H_2O} & + & Cs^+_{(aq)} & \xrightarrow{\Delta H^0_\infty} & \overline{Cs^+}^{\infty H_2O} & + & Na^+_{(aq)} \end{array} \tag{3.11}$$

Insistons encore un fois sur le fait qu'expérimentalement, il est difficile de connaître l'état d'hydratation exact tant de l'état dispersé (noté ∞H_2O) que de l'état initial correspondant à l'humidité relative imposée par μ_{H_2O}. C'est pourtant ce qu'il sera nécessaire de préciser pour faire le lien entre le $\Delta H^0_g(\mu_{H_2O})$ expérimental et le $\Delta_r H^0_g(n)$ simulé. Le cycle met en jeu les enthalpies d'immersion $\Delta_i H^{\overline{Na}}$ et $\Delta_i H^{\overline{Cs}}$ des deux argiles, c'est-à-dire la différence entre l'enthalpie de l'argile équilibrée à une humidité relative donnée et la même argile en solution, ainsi que les enthalpies d'hydratation des cations. L'enthalpie d'échange pour une argile dispersée est obtenue, comme l'enthalpie libre (3.9), par intégration par rapport au taux d'échange :

$$\Delta H^0_\infty = \int_0^1 \Delta H_\infty \, \mathrm{d}\alpha \tag{3.12}$$

L'intérêt de ce cycle est qu'il permet de calculer la différence d'enthalpie entre des argiles sodique et césique à un état d'hydratation donné. Le lien entre toutes les enthalpies est donné par la relation :

$$\begin{aligned} \Delta H^0_g(\mu_{H_2O}) &= \Delta_i H^{\overline{Na}} + \Delta_h H^{Cs} + \Delta H^0_\infty - \Delta_i H^{\overline{Cs}} - \Delta_h H^{Na} \\ &= -\left(\Delta_i H^{\overline{Cs}} - \Delta_i H^{\overline{Na}}\right) + \Delta H^0_\infty + \left(\Delta_h H^{Cs} - \Delta_h H^{Na}\right) \\ &= -\Delta\Delta_i H^{Na\to Cs} + \Delta H^0_\infty + \Delta\Delta_h H^{Na\to Cs} \end{aligned} \tag{3.13}$$

Enthalpies expérimentales d'hydratation, d'immersion et d'échange

La différence expérimentale d'enthalpie d'hydratation des cations est [165–167] :

$$\Delta\Delta_h H^{Na\to Cs} = +133 \text{ kJ.mol}^{-1} \tag{3.14}$$

L'enthalpie d'échange à l'état dispersé dans l'eau a été obtenue par Morel *et al.* [162] pour la bentonite MX80 purifiée qui sert de référence à l'ANDRA, par intégration selon (3.12) de

valeurs allant de $-15,0 \pm 0,5$ kJ.mol^{-1} (pour $\alpha \to 0$) à $-4,1 \pm 0,2$ kJ.mol^{-1} (pour $\alpha \to 1$) avec comme résultat :

$$\Delta H^0_\infty \approx -7,5 \pm 1,0 \text{ kJ.mol}^{-1} \tag{3.15}$$

La situation est plus délicate pour les enthalpies d'immersion, car il est difficile de connaître exactement l'état d'hydratation de l'argile avant immersion. En effet, celui-ci est contrôlé par l'humidité relative de l'atmosphère en équilibre avec l'argile, mais dépend également de l'état d'hydratation initial, qui est très sensible aux conditions de séchage [34]. Ceci constitue la principale source d'incertitude expérimentale quant à la valeur finale de l'enthalpie d'échange $\Delta H^0_g(\mu_{H_2O})$. On peut résumer les enthalpies d'immersion dans le tableau 3.1. Les résultats de Bérend portent sur la Wyoming montmorillonite Clay Spur 26 fournie par Ward's Natural Science, ceux de Morel sur la bentonite MX80.

HR (%)	$\Delta_i H^{\overline{Na}}$ (kJ.mol^{-1})	$\Delta_i H^{\overline{Cs}}$ (kJ.mol^{-1})
0	-70±4	-38±2
43	-35±3	-10±2
85	-12±4	-5±2

(a) Bérend [15]

HR (%)	$\Delta_i H^{\overline{Na}}$ (kJ.mol^{-1})	$\Delta_i H^{\overline{Cs}}$ (kJ.mol^{-1})
0	-37±2	-21±2
43	-25±2	-5±2
85	-8±2	-4±2

(b) Morel [168]

TAB. 3.1: Enthalpies d'immersion pour des argiles sodiques et césiques en équilibre avec une atmosphère d'humidité relative RH, reportées par (a) Bérend (les incertitudes indiquées sont estimées à partir de la dispersion des données de [15]) et (b) Morel [168]. Le contenu en eau dans le deuxième cas est sans doute plus élevé suite à des conditions de séchage différentes.

Pour chaque couple d'enthalpies d'immersion (argiles sodique et césique) dans des conditions expérimentales données, on peut calculer la différence $\Delta\Delta_i H^{Na \to Cs}$ puis par (3.13) une enthalpie d'échange standard avec pour référence les ions en phase gazeuse $\Delta H^0_g(\mu_{H_2O})$, c'est-à-dire comme on l'a déjà mentionné la différence d'enthalpie entre les argiles sodique et césique. On trouve par exemple avec (3.15) et le tableau 3.1b, pour une humidité relative de 0%, la valeur : $\Delta H^0_g(\text{RH} = 0\%) = -[-21 - (-37)] + (-7) + 133 = +110 \pm 5$ kJ.mol^{-1}.

État d'hydratation expérimental et $\Delta_r H^0_g(n)$

Finalement, le lien avec l'enthalpie standard de réaction $\Delta_r H^0_g(n)$ est obtenu à partir de $\Delta H^0_g(\mu_{H_2O})$ par des hypothèses sur l'état d'hydratation (nombre n de molécules d'eau par cation) pour chacune des conditions expérimentales. L'incertitude la plus grande sur $\Delta_r H^0_g(n)$ ne porte pas sur la valeur de l'enthalpie $\Delta H^0_g(\mu_{H_2O})$ mais sur le nombre de molécules d'eau.

Il a été montré, à la fois expérimentalement [15] et par simulation [72,78] que seuls quelques états d'hydratation sont thermodynamiquement stables pour des argiles en équilibre avec un réservoir d'eau à μ_{H_2O} fixé. De plus, une hystérèse peut être observée (selon que l'on suit un processus d'adsorption ou de désorption d'eau) suite à l'existence d'états métastables. Les états

stables sont selon les conditions : l'état *sec* (environ 1-2 molécules d'eau par cation), la *monocouche* (6-7 molécules d'eau par cation) et pour les cations sodium et lithium la *bicouche* (12-14 molécules d'eau par cation), voire un état *tricouche*. Les contenus en eau intermédiaires correspondent alors à une coexistence entre ces états, ou à de l'eau sur les surfaces externes des particules d'argile, dans des proportions variables selon μ_{H_2O}. L'étude la plus détaillée à ce sujet est celle de Cases et Bérend [14, 15]. A partir des mesures des quantités d'eau adsorbée, des surfaces spécifiques et des distances interfoliaires observées sur leurs échantillons, obtenus par équilibration sous atmosphère contrôlée d'échantillon préalablement déshydraté à 100° sous vide (1-2 Pa), ils ont proposé des estimations du pourcentage de chaque état en fonction de l'humidité relative. Les proportions de chaque état selon ces auteurs sont indiquées dans le tableau 3.2.

RH (%)	Na			Cs		
	sec (%)	mono (%)	bi (%)	sec (%)	mono (%)	bi (%)
0	100	0	0	100	0	0
43	50	50	0	40	60	0
85	0	20	80	20	80	0

TAB. 3.2: Proportions approximatives d'états sec (1-2 molécules d'eau par cation), monocouche (6-7 molécules d'eau par cation) et bicouche (12-14 molécules d'eau par cation) en fonction de l'humidité relative de l'atmosphère en équilibre avec l'argile d'après Bérend [15].

D'après ces estimations, l'immersion des argiles équilibrées à RH=0% correspond à l'immersion d'argiles à environ une molécule d'eau par cation (pour le sodium comme pour le césium). On peut en déduire la valeur de l'enthalpie d'échange pour une argile à une molécule d'eau par cation :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_g^0(1) &= -\left[-38-(-70)\right]+(-7)+133\\ &= +94 \pm 8 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned} \tag{3.16}$$

Toujours d'après ces estimations, combinées aux résultats pour les enthalpies d'immersion du tableau 3.1a, on peut fournir une estimation pour l'immersion d'une argile purement monocouche. Pour le sodium, on aurait en effet :

$$\Delta_i H^{\overline{Na}}(RH = 43\%) = 0,5 \times \Delta_i H^{\overline{Na}}(n = 1) + 0,5 \times \Delta_i H^{\overline{Na}}(n = 6) \tag{3.17}$$

ce qui fournit $\Delta_i H^{\overline{Na}}(n = 6) = 0 \pm 8$ kJ.mol^{-1}. L'incertitude est estimée sans tenir compte de l'incertitude des estimations des proportions, et est donc une sous-estimation de l'incertitude réelle. Le même raisonnement fournit aussi pour la monocouche de l'argile césique $\Delta_i H^{\overline{Cs}}(n = 6) = +9 \pm 4$ kJ.mol^{-1}. On peut donc écrire pour un échange à six molécules d'eau par cation :

$$\begin{aligned}\Delta_r H_g^0(6) &= -\left[+9-0\right]+(-7)+133\\ &= +117 \pm 10 \text{ kJ.mol}^{-1}\end{aligned} \tag{3.18}$$

Les incertitudes sont délicates à estimer. Cependant on observe clairement une augmentation de $\Delta_r H_g^0$ lorsque le nombre de molécules d'eau par cation augmente. Ceci n'est pas surprenant, puisque l'on se rapproche ainsi de la valeur correspondant aux états "$n \to \infty$" pour lesquels

n_{H2O}	$\Delta_r H_g^0$ (kJ.mol^{-1})
1	+94 ± 8
6	+117 ± 10
∞	+126 ± 1

TAB. 3.3: Enthalpie standard pour la réaction d'échange (3.2) entre une argile sodique avec n molécules d'eau par cation et une argile césique à n molécules d'eau par cation. Les résultats sont obtenus à partir des valeurs expérimentales des enthalpies d'immersion, de l'enthalpie d'échange en solution, et des pourcentages de chaque état d'hydratation (voir le texte).

les enthalpies d'immersion deviennent quasi-nulles. On doit alors avoir $\Delta_r H_g^0(n = \infty) = (-7) + 133 = 126 \pm 1$ kJ.mol^{-1}. Les résultats sont résumés dans le tableau 3.3.

Les états d'hydratation précis dans le cas des autres expériences (tableau 3.1b) ne sont pas connus, il est donc difficile de remonter aux immersions des états sec et monocouche. En utilisant les valeurs déterminées plus haut, on peut suggérer les proportions suivantes d'état d'hydratation. A RH=0% on aurait 55% de sec et 45% de monocouches pour le sodium, 65% de sec et 35% de monocouches pour le césium ; à RH=43%, 20% de sec et 80% de monocouches pour le césium (comme il y a trois états possibles pour le sodium, on n'a pas assez d'information). A RH=85%, on aurait des proportions proches de celles proposées par Bérend. Cependant ces estimations sont à prendre avec précaution, notamment parce que l'argile n'est pas la même, et que les conditions de préparation sont différentes.

Les seuls états d'hydratation communs au sodium et au césium sont les états sec et monocouche, de sorte que l'on ne peut calculer les $\Delta_r H_g(n)$ que pour ces deux états. Malgré des hypothèses très fortes pour parvenir à ces résultats, et des incertitudes assez larges sur les valeurs obtenues, la conclusion est certaine : la différence d'enthalpie entre argile sodique et césique est très *défavorable* au césium puisque la valeur de $\Delta_r H_g$ correspondant à la réaction de référence (3.3) est très largement positive. Ceci va tout à fait dans le sens des conclusions de Teppen et Miller [95] portant sur les enthalpies libres d'échange, et à l'encontre des interprétations traditionnelles de l'échange. Par ailleurs, la différence d'enthalpie semble plus prononcée à l'état monocouche qu'à l'état sec.

La valeur très largement positive obtenue signifie que c'est la différence d'enthalpie des ions dans la phase aqueuse (+133 kJ.mol^{-1}) qui contrôle l'enthalpie $\Delta_r H^0(n)$ de la réaction d'échange (3.2) entre l'argile d'une part et la solution d'autre part. On trouve en effet par (3.5) une enthalpie négative : $\Delta_r H^0(1) = +94 - 133 = -39 \pm 8$ kJ.mol^{-1} et $\Delta_r H^0(6) = +117 - 133 = -16 \pm 10$ kJ.mol^{-1}. Cette conclusion sera confrontée aux résultats de simulations qui permettent de calculer de manière indépendante plusieurs parties du cycle. Notons pour finir que la valeur trouvée pour l'enthalpie de réaction est plus négative que l'enthalpie libre. On peut en conclure que la contribution entropique est défavorable ($-T\Delta_r S^0 > 0$) et que c'est donc l'enthalpie qui est le moteur de la réaction d'échange.

3.1.3 Échange de traces : K_d et variations avec la température

Coefficient de partage

S'il est plus facile de définir des états de référence thermodynamique ainsi que des grandeurs standard de réaction ($\Delta_r G^0$ et $\Delta_r H^0$) pour un échange ionique total, c'est-à-dire d'une argile

sodique à une argile césique, ce n'est pas ce régime correspondant à la rétention de traces par l'argile qui est celui pertinent dans le contexte du stockage géologique des déchets radioactifs. Ce domaine correspond à la réaction (3.1) pour de faibles avancement ($\alpha \to 0$).

Du point de vue opérationnel, on n'utilise pas la constante de sélectivité mais le coefficient de partage K_d du traceur radioactif entre solution aqueuse et phase solide (argile). Ce dernier est plus précisément défini par :

$$K_d = \frac{\text{Quantité de traceur fixé (par kg d'argile)}}{\text{Concentration de traceur dans la phase aqueuse (par m}^3\text{ de solution)}} = \frac{[\overline{Cs^+}]}{[Cs^+]} \quad (\text{en kg.m}^{-3}) \tag{3.19}$$

Insistons une fois encore sur le fait que l'échange n'est pas le seul mécanisme de fixation possible, et que nous nous limitons au cas où celui-ci est dominant.

Lien entre K_d et K_s

Le lien entre K_d et la sélectivité K_s est obtenu en introduisant la quantité Q_e de sites échangeables par unité de masse d'argile. Si l'on suppose que tous les cations Na^+ sont susceptibles d'être échangés, la quantité de sites échangeables est égale à la capacité d'échange cationique (CEC), c'est à dire le nombre de charges par masse d'argile, égal au nombre de contre-ions dans le cas de contre-ions monovalents. Dans le cas de la montmorillonite, celle-ci est d'environ 1 mole de contre-ions par kilogramme d'argile. Partant de la définition (3.19), on introduit le taux d'échange α :

$$K_d = \frac{[\overline{Cs^+}]}{[Cs^+]} = \frac{\text{CEC} \times \alpha}{[Cs^+]} \tag{3.20}$$

Par ailleurs, le rapport $\alpha/[Cs^+]$ s'exprime en fonction de la sélectivité K_s en utilisant (3.7), dans la limite des faibles taux d'échange ($\overline{x_{Na}} = 1 - \alpha \approx 1$) :

$$K_s(\alpha \to 0) \approx \frac{[Na^+] \times \alpha}{[Cs^+]} \tag{3.21}$$

On a donc la relation recherchée :

$$K_d = K_s(\alpha \to 0) \times \frac{\text{CEC}}{[Na^+]} \tag{3.22}$$

On voit ainsi que K_d dépend non seulement de la CEC, mais aussi de la quantité d'ions Na^+ dans la phase aqueuse. Plus précisément l'équation (3.22) prévoit que la rétention diminue lorsque $[Na^+]$ augmente, ce qui est effectivement observé expérimentalement.

Revenons sur la figure 1.9 du chapitre 1, qui reporte les variations de $\log K_d$ pour le césium sur la bentonite MX80, en fonction de $[Na^+]$ (la force ionique I est fixée dans ces expériences par le sel NaCl, on a donc $I = [Na^+]$) et du pH. On y observe d'abord une faible dépendance par rapport au pH, sauf pour les pH élevés. Par ailleurs, K_d est bien inversement proportionnel à la concentration en sodium (pente de -1 en échelle doublement logarithmique). Enfin, la valeur pour une concentration de 10^{-3} mol.dm^{-3} (soit 1 mol.m^{-3}) est cohérente avec la relation 3.22. En effet, la capacité d'échange cationique de la montmorillonite MX80 est de l'ordre de 0,85 mol.kg^{-1}, et la constante de sélectivité est de l'ordre de 15 : on a donc

$\log K_d \approx \log(15 \times 0,85) \approx 1,1$. Puisque la relation 3.22 a été établie en supposant que la rétention du césium est exclusivement due à l'échange ionique, au moins pour les pH pas trop élevés, on peut conclure que cette hypothèse est validée par les expériences, et que l'étude de la thermodynamique de l'échange ionique présentée dans ce chapitre est bien pertinente pour la rétention de ces ions.

Insistons pour finir sur le fait que les résultats sont généralement présentés comme l'évolution avec la force ionique, alors que l'équation 3.22 montre que c'est bien la concentration en Na^+ dans la phase aqueuse qui intervient, et non la force ionique. L'utilisation d'un autre cation monovalent ou de cations multivalents pour fixer la force ionique pourrait conduire à une évolution différente. Par ailleurs, la proportionnalité entre K_d et K_s montre que le coefficient de partage est lié à l'enthalpie libre de la réaction d'échange pour une argile dispersée, dans la limite des faibles avancements $\Delta G_\infty(\alpha \to 0)$.

Variations de K_d avec la température

L'équation (3.22) met également en évidence le fait que la variation en température du coefficient de partage K_d est liée à celle de la constante de sélectivité K_s. Puisque la CEC et la concentration en ions sodium dans la phase aqueuse sont indépendantes de la température, on a en effet :

$$\frac{\partial \ln K_d}{\partial T} = \left(\frac{\partial \ln K_s}{\partial T}\right)_{\alpha \to 0} \tag{3.23}$$

Dans les équations (3.22) et (3.23) la sélectivité K_s doit être comprise dans la limite des faibles taux d'échange. Ainsi, les valeurs expérimentales d'enthalpie apparente de fixation ΔH_{app} obtenues par mesure de K_d à différentes températures et les courbes de Van't Hoff ($\ln K_d$ vs. T), doivent être comparées à l'enthalpie d'échange mesurée en dispersion dans l'eau pour du césium à l'état de trace, c'est-à-dire $\Delta H_\infty(\alpha \to 0) \approx -15,0 \pm 0,5$ kJ.mol^{-1} [162]. Les valeurs reportées récemment par Liu *et al.* (-18 ± 2 kJ.mol^{-1}) et Tertre *et al.* (-19 ± 5 kJ.mol^{-1} pour la MX80) révèlent la cohérence des deux approches (mesure de ΔH par microcalorimétrie et mesure de K_d en fonction de la température).

L'objectif de notre étude a consisté à confronter les résultats expérimentaux à des résultats de simulation microscopique, à la fois sur les grandeurs du second principe (enthalpie libre, reliée aux constantes thermodynamiques) et du premier principe (enthalpie, reliée à la variation des constantes thermodynamiques avec la température). Avant de présenter ces résultats, nous rappelons maintenant le principe et les détails des simulations moléculaires et introduisons les systèmes simulés. Les résultats seront présentés dans les parties 3.3 et 3.4.

3.2 Simulations microscopiques

3.2.1 Modélisation microscopique

Principe

Un système peut être décrit à l'échelle microscopique en détaillant la position de tous les atomes qui le composent, ainsi que les interactions entre ces derniers. Chaque configuration microscopique du système, définie par les positions et moments $(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ des N atomes le consti-

tuant, correspond à un point dans son espace des phases (multidimensionnel). Un état thermodynamique correspond à des conditions macroscopiques données (par exemple une température T et une pression P) qui définissent des contraintes sur les parties de l'espace des phases accessibles au système, au sein d'un *ensemble statistique* (par exemple NPT correspondant à un nombre de particules, une pression et une température constants).

La mécanique statistique nous permet de relier les configurations microscopiques aux *observables* macroscopiques par des prises de moyenne appropriées. Ces grandeurs peuvent être de nature :

- thermodynamique : à la fois celles obtenues directement à partir des positions et moments des atomes (température, pression, énergie interne, enthalpie), pour simplifier les grandeurs "du premier principe" de la thermodynamique, mais aussi et celles liées au volume accessible de l'espace des phases (entropie, énergie libre, enthalpie libre, c'est-à-dire les grandeurs "du second principe"), qui sont plus difficiles à obtenir (nous y reviendrons),
- structurale : elles peuvent être obtenues à partir des positions des atomes (densités, fonctions de distribution radiale),
- dynamique : elles sont obtenues par l'évolution temporelle des positions et moments des atomes, par des corrélations temporelles (coefficients de diffusion, temps de résidence, viscosité, conductivité).

De manière générale, une observable $\mathcal{A}$ est obtenue en prenant la moyenne d'ensemble (c'est-à-dire sur les configurations de l'espace des phases correspondant à un ensemble statistique donné) de la variable microscopique qui lui est associée. Dans le cas d'une observable $\mathcal{A}(\mathbf{r}^N)$ dépendant pour simplifier des seules positions, la moyenne correspondant à l'ensemble NVT est définie par :

$$\begin{aligned}\langle \mathcal{A}(\mathbf{r}^N) \rangle_{NVT} &= \frac{\int \mathcal{A}(\mathbf{r}^N) e^{-\beta[U(\mathbf{r}^N)+K(p^N)]}\, \mathrm{d}\mathbf{r}^N \mathrm{d}\mathbf{p}^N}{\int e^{-\beta[U(\mathbf{r}^N)+K(p^N)]}\, \mathrm{d}\mathbf{r}^N \mathrm{d}\mathbf{p}^N} \\ &= \frac{\int \mathcal{A}(\mathbf{r}^N) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}\, \mathrm{d}\mathbf{r}^N}{\int e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)]}\, \mathrm{d}\mathbf{r}^N}\end{aligned} \tag{3.24}$$

avec U et K les énergies potentielle et cinétique totales et $\beta = 1/k_B T$ (k_B est la constante de Boltzmann). L'intégration sur les moments peut être évaluée analytiquement et se simplifie pour conduire à une moyenne sur les seules positions (espace des configurations).

Pour obtenir ces moyennes, il faut pouvoir échantillonner l'espace des phases correspondant à un ensemble statistique donné. C'est ce que permettent les simulations de Dynamique Moléculaire, qui repose sur l'intégration numérique des équations du mouvement pour obtenir les trajectoires des particules, et les simulations de type Monte-Carlo, qui reposent sur une exploration stochastique de l'espace des configurations. Parmi les grandeurs mentionnées ci-dessus, seule la dynamique moléculaire permet d'obtenir les informations dynamiques. Par ailleurs, l'obtention des grandeurs du second principe nécessite une approche spécifique, comme l'intégration thermodynamique.

Nous verrons dans les sections suivantes les spécificités de chacune de ces méthodes, et commençons par décrire le système d'argile étudié au cours de la thèse.

Système

Les montmorillonites font partie des phyllosilicates dioctaédriques. La formule idéale de ce type de phyllosilicate est donc $Si_8Al_4O_{20}(OH)_4$ et les paramètres de la maille élémentaire du feuillet sont $a = 5,18$ Å, $b = 8,97$ Å, $c = 9,97$ Å, $\alpha = \gamma = 90^o$ et $\beta = 99,9^o$ [169]. Les coordonnées dans l'espace d'une maille élémentaire de feuillet sont données dans le tableau 3.4. Elles découlent directement des données de diffraction de rayons X [6, 170].

	X	Y	Z		X	Y	Z
Al	1,727	8,97	0,0	O (tétraédrique)	1,295	2,2425	3,27
	1,727	2,99	0,0		3,885	2,2425	3,27
	4,317	4,485	0,0		3,885	6,7275	3,27
	4,317	7,475	0,0		1,295	6,7275	3,27
Si	0,0	2,99	2,68		0,0	4,485	3,27
	0,0	5,98	2,68		2,59	8,97	3,27
	2,59	1,495	2,68		2,158	0,7475	-3,27
	2,59	7,475	2,68		2,158	5,2325	-3,27
	0,863	1,495	-2,68		4,748	0,7475	-3,27
	0,863	4,485	-2,68		4,748	5,2325	-3,27
	3,453	0,0	-2,68		3,453	7,475	-3,27
	3,453	5,98	-2,68		0,863	2,99	-3,27
O (apical)	0,0	2,99	1,09	O (octaédrique)	2,59	4,485	1,09
	2,59	1,495	1,09		0,0	8,97	1,09
	2,59	7,475	1,09		0,863	7,475	-1,09
	0,0	5,98	1,09		3,453	2,99	-1,09
	0,863	1,495	-1,09	H	2,127	5,285	1,0
	0,863	4,485	-1,09		-0,463	9,77	1,0
	3,453	5,98	-1,09		1,326	6,675	-1,0
	3,453	8,97	-1,09		3,916	2,19	-1,0

TAB. 3.4: Coordonnées des atomes de la maille élémentaire de la montmorillonite. Les atomes d'oxygène tétraédriques sont les atomes d'oxygène en surface du feuillet. Les atomes d'oxygène apicaux sont les atomes d'oxygène appartenant à la fois à la couche tétraédrique et la couche octaédrique. Les atomes d'oxygène octaédriques sont les atomes d'oxygène des groupements hydroxyles de la couche octaédrique.

La maille élémentaire est reproduite périodiquement dans les trois dimensions de l'espace pour simuler une argile infinie, représentative des propriétés de l'argile "bulk". La charge des feuillets vient de la substitution soit des Si^{4+} par des Al^{3+} dans la couche tétraédrique, soit des Al^{3+} par des Mg^{2+} dans la couche octaédrique. L'argile que nous avons simulée ne contient que des substitutions dans la couche octaédrique, ce qui est proche de l'argile MX80.

La boîte de simulation contient (sauf indication contraire) 8 mailles élémentaires (soit 320 atomes), ainsi que 6 contre-ions par feuillet. Les dimensions surfaciques du feuillet sont alors 20,72×17,94 $Å^2$. Son épaisseur est de 6,54 Å. Lors des simulations, il sera traité comme une molécule rigide. On considérera la plupart du temps une boîte contenant deux feuillets (donc 12 contre-ions), l'un des feuillets étant situé au centre de la boîte (c'est-à-dire que les atomes d'aluminium de ce feuillets sont situés dans le plan défini par $z = 0$), l'autre étant divisé en deux

demi-feuillets, comme l'illustre la figure 3.1. Entre les feuillets sont introduits molécules d'eau et contre-ions.

La boîte est parallélépipédique, ses dimensions étant définies par les normes de ses trois vecteurs de base, $\mathbf{a_0}$, $\mathbf{b_0}$ et $\mathbf{c_0}$, et les angles que font ces vecteurs entre eux, γ, α et β. $\mathbf{a_0}$ et $\mathbf{b_0}$ étant les deux vecteurs selon lesquels la maille élémentaire du feuillet a été reproduite horizontalement, l'angle qu'ils forment, γ, est constant et égal au γ de la maille élémentaire, c'est à dire 90^o. En revanche, si les feuillets peuvent bouger les uns par rapport aux autres lors de l'hydratation de l'argile, α et β peuvent varier.

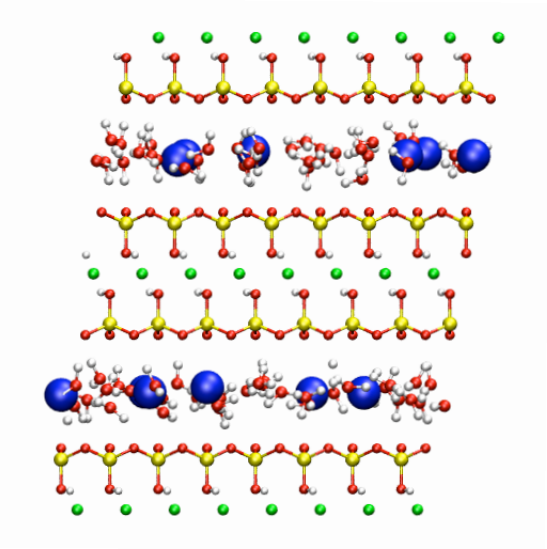


FIG. 3.1: Boîte de simulation contenant deux feuillets, l'un au centre de la boîte, l'autre en bords de boîte, divisé en deux demi-feuillets. Dans les espaces interfoliaires se trouvent les contre-ions (en bleu) et les molécules d'eau. Les atomes d'aluminium sont en vert, les silicium en jaune, les oxygènes en rouge et les hydrogènes en blanc.

Champ de force

La description atomique d'un système est incomplète si elle ne précise pas les interactions entre particules. En effet, ce sont elles qui déterminent toutes les propriétés dynamiques et thermodynamiques, à commencer par l'énergie potentielle du système. Dans le cas où elles sont traitées de manière classique (par opposition à quantique), l'ensemble des interactions constitue ce que l'on appelle un champ de force.

Nous avons utilisé pour l'argile le champ de force introduit par Smith [65], qui s'est montré pertinent pour la description de nombreuses propriétés structurales, thermodynamiques et dynamiques des argiles faiblement hydratées. Il présente de plus l'avantage d'être particulièrement simple. En particulier, les feuillets sont traités de manière rigide, ce qui constitue une simplification que certains autres champs de force, comme CLAYFF [171] ne font pas, mais au prix de l'introduction de nombreux paramètres supplémentaires.

L'eau est décrite par le modèle SPC/E [172] rigide, qui rend compte de façon satisfaisante à la fois de propriétés structurelles et énergétiques, mais aussi dynamiques, ce qui constitue un avantage certain par rapport à d'autres modèles tels que MCY, TIP3P ou TIP4P [173]. Les

caractéristiques géométriques et les charges partielles portées par les atomes d'oxygène et d'hydrogène sont résumées sur la figure 3.2.

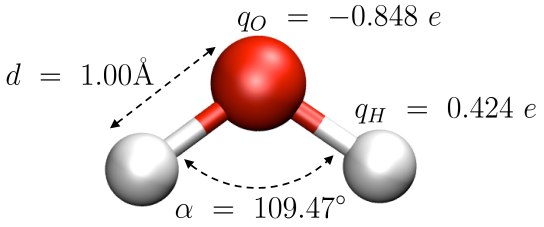


FIG. 3.2: Caractéristiques géométriques et charges partielles dans le modèle SPC/E.

Dans le cadre du champ de force que nous utilisons, le potentiel d'interaction totale $V(\{\mathbf{r_i}\})$, qui dépend des positions $\{\mathbf{r_i}\}$ de tous les atomes, est décomposé en une somme d'interactions de paires :

$$V(\{\mathbf{r_i}\}) = \sum_{i<j} V_{ij} = \sum_{i<j} V_{ij}^{el} + V_{ij}^{LJ} \tag{3.25}$$

Chaque terme comporte une partie électrostatique directe V_{ij}^{el} et un terme rendant compte de la forte répulsion entre noyaux à courte portée, ainsi que des forces de dispersion à longue portée (interactions de van der Waals), modélisé par un potentiel de Lennard-Jones [86, 174]. On a ainsi

$$V_{ij}^{el} = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \tag{3.26a}$$

$$V_{ij}^{LJ} = 4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right] \tag{3.26b}$$

avec ϵ_0 la permittivité du vide et r_{ij} la distance entre les atomes i et j. Les paramètres de Lennard-Jones ϵ_{ij} et σ_{ij} sont calculés à partir des paramètres individuels ϵ_i et σ_i via les règles de Lorentz-Berthelot [86, 174] :

$$\sigma_{ij} = \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \tag{3.27a}$$

$$\varepsilon_{ij} = \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \tag{3.27b}$$

Les paramètres atomiques (charges partielles et Lennard-Jones) pour les atomes de la montmorillonite et de l'eau SPC/E sont résumés dans le tableau 3.5. On notera que dans le modèle SPC/E seul l'oxygène interagit à travers un potentiel de Lennard-Jones, la contribution des hydrogènes étant purement électrostatique. De plus les paramètres de Lennard-Jones des atomes d'oxygène de l'argile sont identiques à ceux de l'eau SPC/E. C'est d'ailleurs ce qui fait la spécificité du champ de force de Smith.

Pour les cations, deux jeux de paramètres ont été utilisés. Le premier est tiré d'Åqvist [175], et a été calibré pour reproduire les enthalpies libre d'hydratation des cations. Le second vient de Koneshan, et reproduit à la fois les propriétés dynamiques des cations dans l'eau lorsqu'ils sont utilisés en combinaison avec le modèle SPC/E [176], ainsi que les propriétés dynamiques des cations dans l'argile lorsqu'ils sont utilisés avec le champ de force de Smith et le modèle d'eau SPC/E [83]. Les valeurs des paramètres sont résumés dans le tableau 3.6.

Molécule	Élément	q_i (e)	σ_i (Å)	ε_i (kJ.mol^{-1})
Argile	Al	3,0	0,0	0,0
	Mg (substituant Al)	2,0	0,0	0,0
	Si	1,2	1,84	13,18
	Al (substituant Si)	0,2	1,84	13,18
	O (apical)	-1,0	3,166	0,650
	O (octaédrique)	-1,424	3,166	0,650
	O (tétraédrique)	-0,8	3,166	0,650
	H	0,424	0,0	0,0
Eau	O	-0,848	3,166	0,650
	H	0,424	0,0	0,0

TAB. 3.5: Charges q_i et paramètres de Lennard-Jones σ_i et ε_i des atomes de la montmorillonite et de l'eau SPC/E.

Champ de force	Élément	q_i (e)	σ_i (Å)	ε_i (kJ.mol^{-1})
Åqvist	Na	1,0	3,328	1,161 10^{-2}
	K	1,0	4,736	1,366 10^{-3}
	Cs	1,0	6,049	3,372 10^{-4}
Koneshan	Na	1,0	2,587	0,418
	K	1,0	3,331	0,418
	Cs	1,0	3,883	0,418

TAB. 3.6: Charges q_i et paramètres de Lennard-Jones σ_i et ε_i des cations.

Les conditions aux limites périodiques

Pour rendre compte des propriétés d'un système condensé macroscopique (tel qu'une argile), il est impossible de simuler un système décrit à l'échelle microscopique contenant un nombre "macroscopique" d'atomes : un μg d'argile contient de l'ordre de 10^{16} atomes, ce qui exclut toute possibilité ne serait-ce que de stocker les positions de tous les atomes. Il est cependant possible de contourner cette difficulté en utilisant une boîte de simulation de taille modeste (de quelques centaines à quelques milliers d'atomes). Il convient de prendre les précautions nécessaires, car plus le nombre d'atomes est petit, plus la proportion d'atomes "en surface" est importante : dans un cristal cubique contenant 10^3 atomes, 488 atomes sont à la surface, de sorte que la simulation d'un tel système ne serait pas représentative d'un cristal macroscopique à cause des effets de surface.

Pour contourner cette difficulté, on introduit des conditions aux limites périodiques, qui consistent à reproduire la boîte de simulation dans les trois directions de l'espace, comme illustré sur la figure 3.3. Tout atome quittant la boîte de simulation est alors remplacé par son image qui rentre par l'autre côté de la boîte. Sur cette même figure, un atome quittant la cellule E pour la cellule F est remplacé par un atome venant de la cellule D. Cette périodisation introduit un biais, en particulier pour le calcul des interactions, puisque le système réel n'est en général pas périodique. Les interactions entre particules ne sont calculées qu'entre les plus proches images pour limiter cet effet.

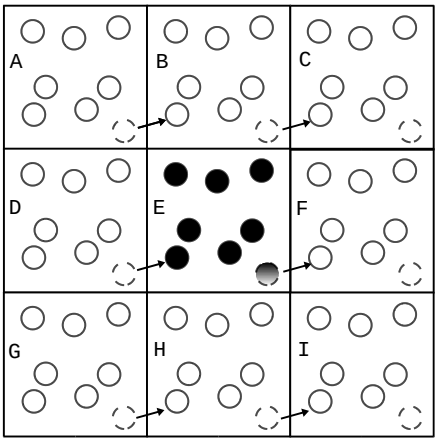


FIG. 3.3: Illustration des conditions aux limites périodiques. La boîte de simulation est reproduite dans toutes les directions. Un atome quittant la cellule E pour la cellule F est remplacé par un atome venant de la cellule D.

Rayon de coupure

Les interactions de type Lennard-Jones sont dites à courte portée car elles décroissent "très vite" (en r^{-n} avec $n \geq 3$) avec la distance entre particules. Pour diminuer le temps de calcul, on peut se limiter aux interactions d'une particule avec celles situées à une distance limite appelée rayon de coupure r_{cut}. Cette distance est choisie supérieure à 2, 5 fois le plus grand rayon de Van der Waals : dans notre cas il s'agit de celui de l'oxygène, soit $r_{cut} = 2,5 \times 3,166 = 7,925$ Å. Il doit de plus être inférieur à la moitié de la plus petite dimension de la boîte de simulation pour être sûr que seules les interactions entre plus proches images sont prises en compte, et éviter ainsi un biais lié aux conditions limites périodiques. Ceci implique donc une dimension minimale pour le système simulé.

Pour le calcul de l'énergie et de la pression, il est nécessaire de corriger cette troncature en introduisant un terme évalué analytiquement en faisant l'hypothèse que les corrélations entre atomes ont disparu au-delà du rayon de coupure ($g(r) = 1$ pour $r \geq r_{cut}$). On a par exemple pour l'énergie [86] :

$$\begin{aligned} U_{tail}^{LJ} &= \sum_{i<j} \frac{N_i N_j}{V} \int_{r_{cut}}^{\infty} V_{ij}^{LJ}(r) \times 4\pi r^2 \mathrm{d}r \\ &= \frac{16\pi}{3V} \times \sum_{i<j} N_i N_j \varepsilon_{ij} \sigma_{ij}^3 \left[\frac{1}{3} \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{cut}} \right)^9 - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{cut}} \right)^3 \right] \end{aligned} \tag{3.28}$$

où N_i (resp. N_j) désigne le nombre d'atomes de type i (resp. de type j), et V le volume de la boîte de simulation.

Sommation d'Ewald

La situation est différente pour les interactions électrostatiques : elles décroissent en $1/r$, et sont donc à longue portée. Si l'on ne peut pas se contenter de les tronquer, on peut par

contre exploiter la périodicité du système grâce à la méthode de sommation d'Ewald [86], en calculant une partie des interactions dans l'espace réciproque par transformation de Fourier. Du point de vue mathématique, c'est le fait que les charges soient ponctuelles (ce qui conduit à une interaction en $1/r$) qui pose problème. Pour contourner cette difficulté, Ewald a proposé de superposer à chaque charge ponctuelle q_i une distribution gaussienne de charge totale opposée (centrée sur la position $\mathbf{r_i}$ de la charge) :

$$\rho_i(\mathbf{r}) = -q_i(\alpha^2/\pi)^{\frac{3}{2}} \exp(-\alpha^2 r^2) \tag{3.29}$$

où $\sqrt{2}/\alpha$ est la largeur de la distribution et r est la distance par rapport à $\mathbf{r_i}$. L'idée derrière cette opération est que l'interaction électrostatique résultant de la superposition de la charge ponctuelle et de la distribution gaussienne décroît rapidement avec r (d'une façon qui dépend du paramètre α), et peut donc être calculé facilement dans l'espace direct. Le potentiel électrostatique total est en effet :

$$\phi_{q_i+\rho_i}(r) = \frac{q_i}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mathrm{erfc}(\alpha r)}{r} \tag{3.30}$$

où $\mathrm{erfc}(x) = 1 - \mathrm{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi})\int_x^\infty \exp(-t^2)\,\mathrm{d}t$ désigne la fonction erreur complémentaire. Ainsi, l'énergie coulombienne correspondant à cette distribution totale est :

$$V^{el}_{q+\rho} = \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0}\frac{\mathrm{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \tag{3.31}$$

Introduire une distribution de charge modifie le système : il faut donc se ramener au système initial en considérant une distribution de charges gaussiennes opposées à celles introduites. La décomposition d'Ewald est illustrée sur la figure 3.4. Pourquoi avoir apparemment compliqué le problème ? Parce qu'il est facile de calculer la contribution d'un ensemble de distributions gaussiennes dans l'espace réciproque par transformation de Fourier, ainsi que la contribution dans l'espace direct (3.31) des distributions de charges ponctuelles écrantées par les gaussiennes de charges opposées. Cependant, en faisant la somme des deux contributions, on introduit un terme dans l'énergie totale qui n'est pas présent dans le système initial : il s'agit de l'interaction entre chaque charge ponctuelle q_i et la distribution gaussienne compensatrice. Le résultat pour la contribution dans l'espace de Fourier est :

$$\begin{aligned} V^{el}_{-\rho} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\sum_{i<j}\frac{4\pi q_i q_j}{Vk^2}\exp[i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r_i}-\mathbf{r_j})]\exp(-k^2/4\alpha^2) \\ &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V}\sum_{\mathbf{k}\neq 0}\frac{4\pi}{k^2}|\rho(\mathbf{k})|^2\exp(-k^2/4\alpha^2) \end{aligned} \tag{3.32}$$

où la somme porte sur tous les vecteurs du réseau réciproque associé à la symétrie de la boîte : dans le cas le plus fréquent d'un parallélépipède de dimensions (L_x, L_y, L_z), il s'agit des vecteurs de la forme $(2\pi/L_x)\times n_x\mathbf{e_x} + (2\pi/L_y)\times n_y\mathbf{e_y} + (2\pi/L_z)\times n_z\mathbf{e_z}$, avec n_x, n_y et n_z des nombres entiers. Dans l'équation (3.32) on a également introduit la transformée de Fourier de la densité de charges :

$$\rho(\mathbf{k}) = \sum_i q_i \exp[i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r_i}] \tag{3.33}$$

La correction à apporter à l'énergie électrostatique est :

$$V^{el}_{self} = \frac{1}{4\pi\epsilon_0}\sqrt{\frac{2}{\pi}}\sum_i q_i^2 \tag{3.34}$$

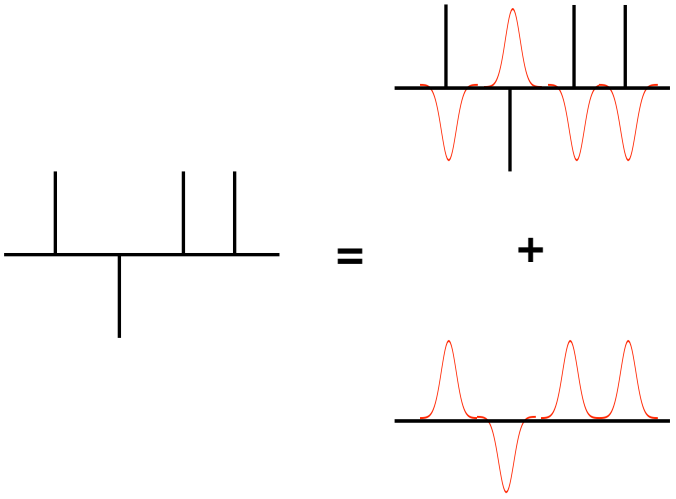


FIG. 3.4: Illustration de la méthode d'Ewald. Chaque charge ponctuelle est remplacée par deux distributions : l'une comprend la charge ponctuelle ainsi qu'une distribution gaussienne de charge totale opposée, la seconde comprend uniquement une gaussienne de même charge. La contribution aux interactions de la première distribution est calculée dans l'espace direct, celle de la seconde dans l'espace de Fourier. Il faut également retrancher l'interaction qui n'a pas lieu d'être entre la charge ponctuelle et le nuage compensateur.

Finalement, l'énergie électrostatique totale est :

$$\begin{aligned} V^{el} &= V^{el}_{q+\rho} + V^{el}_{-\rho} - V^{el}_{self} \\ &= \sum_{i<j} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0} \frac{\mathrm{erfc}(\alpha r_{ij})}{r_{ij}} \\ &\quad + \frac{1}{4\pi\epsilon_0 V} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \frac{4\pi}{k^2} |\rho(\mathbf{k})|^2 \exp(-k^2/4\alpha^2) \\ &\quad - \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sqrt{\frac{2}{\pi}} \sum_i q_i^2 \end{aligned} \tag{3.35}$$

La force subie par chaque atome peut être calculée par différentiation de cette expression.

En pratique, on doit choisir judicieusement le paramètre α pour que le terme dans l'espace direct puisse être tronqué au-delà du rayon de coupure r_{cut}, sans que l'évaluation du terme dans l'espace réciproque ne nécessite un trop grand nombre de vecteurs $\mathbf{k}$. Une valeur de $\alpha = 3,2/r_{cut}$ permet de limiter l'erreur sur le terme direct à environ 0,004%, tandis qu'un nombre de vecteurs plus grand que $(2N_x+1)\times(2N_y+1)\times(2N_z+1)$ (c'est-à-dire $n_x \in [-N_x, N_x]$, etc) avec $N_x \geq (3, 2L_x/r_{cut})$ (idem pour N_y et N_z) garantit une erreur du même ordre sur le terme dans l'espace réciproque [177]. Des valeurs typiques pour notre boîte d'argile sont $\alpha = 0,3$ Å^{-1} et $(N_x, N_y, N_z) = (7, 7, 10)$.

Nous disposons maintenant d'une description microscopique de l'argile et d'un moyen de calculer les interactions entre particules. Nous présentons maintenant deux techniques de simulations permettant d'obtenir les propriétés d'un système à partir de cette représentation. Toutes

deux reposent sur la physique statistique, qui permet de relier l'exploration par le système de l'espace des phases qui lui est accessible et les propriétés observables. La dynamique moléculaire est introduite dans la section 3.2.2 tandis que la méthode Monte-Carlo sera présentée dans la section 3.2.3.

3.2.2 Dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire permet une exploration déterministe d'une partie de l'espace des phases correspondant à un ensemble statistique donné. L'évolution dans l'espace des phases correspond à la dynamique réelle du système. Sous l'hypothèse d'ergodicité, la moyenne d'ensemble (3.24) et la moyenne temporelle :

$$\lim_{T\to\infty} \frac{1}{T} \int_0^T \mathcal{A}\left(\mathbf{r}^N(t)\right) \mathrm{d}t \tag{3.36}$$

sont égales, ce qui permet la détermination d'observables macroscopiques.

Algorithme de Verlet

La dynamique moléculaire permet de calculer les trajectoires de particules en interaction par résolution numérique des équations du mouvement de Newton (principe fondamental de la dynamique) :

$$\dot{\mathbf{p}}_\mathbf{i} = \sum_{j\neq i} \mathbf{F}_{\mathbf{j}\to\mathbf{i}} = -\nabla_{\mathbf{r}_\mathbf{i}} V(\{\mathbf{r}_\mathbf{i}\}) \tag{3.37}$$

où $\mathbf{p}_\mathbf{i} = m_i \mathbf{v}_\mathbf{i} = m_i \dot{\mathbf{r}}_\mathbf{i}$ désigne la quantité de mouvement de la particule i qui subit une force totale égale à l'opposée du gradient du potentiel d'interaction (3.25). Pour résoudre ce système d'équations couplées, l'algorithme le plus couramment utilisé est celui de Verlet (plus exactement "Leapfrog Verlet") [86, 174]. Le temps est discrétisé et les positions sont évaluées aux temps $t = n \times \delta t$, tandis que les vitesses sont évaluées aux temps $t' = t + \frac{\delta t}{2}$. Les positions et vitesses sont propagées à partir des conditions initiales selon l'algorithme :

$$\mathbf{v}_\mathbf{i}(t + \frac{\delta t}{2}) = \mathbf{v}_\mathbf{i}(t - \frac{\delta t}{2}) \; + \; \delta t \times \frac{\mathbf{F}_\mathbf{i}}{m_i} \tag{3.38a}$$

$$\mathbf{r}_\mathbf{i}(t + \delta t) = \mathbf{r}_\mathbf{i}(t) \; + \; \delta t \times \mathbf{v}_\mathbf{i}(t + \frac{\delta t}{2}) \tag{3.38b}$$

Cet algorithme présente de nombreux avantages : il est réversible, il conserve le volume dans l'espace des phases, l'erreur commise à chaque pas est seulement d'ordre δt^3, et son application ne nécessite qu'une seule évaluation des forces, ce qui constitue l'étape la plus longue.

Lors de l'évolution selon l'algorithme de Verlet, l'Hamiltonien du système, somme de son énergie cinétique et de son énergie potentielle, est conservé :

$$H \; = \; K + U \; = \; \sum_i \frac{p_i^2}{2m_i} + V(\{\mathbf{r}_\mathbf{i}\}) \tag{3.39}$$

Ainsi l'évolution se fait à nombre de particules, volume et énergie totale constants, de sorte que le système échantillonne l'ensemble micro-canonique (NVE) (on fait bien sûr l'hypothèse d'ergodicité).

Algorithme de Nosé-Hoover

Pour simuler un système en équilibre avec un thermostat à une température T donnée, c'est-à-dire l'ensemble canonique (NVT), il convient d'utiliser un autre algorithme, par exemple celui proposé par Nosé [178, 179] et repris par Hoover [180], qui couple le système à un thermostat. Les équations du mouvement sont maintenant :

$$\dot{\mathbf{r}}_\mathbf{i} = \frac{\mathbf{p_i}}{m_i} \tag{3.40a}$$

$$\dot{\mathbf{p}}_\mathbf{i} = -\nabla_{\mathbf{r_i}} V(\{\mathbf{r_i}\}) - \chi \mathbf{p_i} \tag{3.40b}$$

$$\dot{\chi} = \frac{1}{Q}\left(\sum_i \frac{p_i^2}{m_i} - 3Nk_BT\right) \tag{3.40c}$$

L'effet de ce système est de contraindre, par un terme de friction dans (3.40b), une énergie cinétique égale à $\frac{3}{2}Nk_BT$, imposée par l'équation (3.40c). C'est la masse fictive $Q = 3Nk_BT\tau_T^2$ qui contrôle le temps de caractéristique τ_T du retour à l'équilibre thermique. On utilise en général τ_T entre 0,5 et 2 ps. Des versions plus complexes de cet algorithme impliquant une chaîne de thermostats, et non un seul comme présenté ici, ont été développées [181], pour éviter des problèmes d'ergodicité rencontrés avec la version présentée ci-dessus.

Traitement des molécules rigides : SHAKE

Les molécules rigides comme l'eau SPC/E nécessitent un traitement particulier, car l'évolution des atomes les constituants, sous l'effet des forces qu'ils subissent, n'auraient aucune raison de rester à des distances fixes les uns des autres. Le programme de simulation DLPOLY [177] que nous avons utilisé (et modifié le cas échéant) pour toutes nos simulations de dynamique moléculaire utilise pour ce faire une version modifiée de l'algorithme SHAKE [182, 183]. Le principe de cette méthode consiste à calculer dans un premier temps la position qu'auraient les atomes à $t+\delta t$ sans contrainte de distance. On en déduit ensuite la force nécessaire pour maintenir la distance entre les atomes, qui dépend de la distance initiale d et de la distance d' après un déplacement (fictif) sans contrainte. Dans le cas d'une molécule diatomique, on a simplement :

$$\mathbf{F_i} = -\mathbf{F_j} \approx \frac{m_i m_j}{m_i + m_j} \frac{d^2 - d'^2}{2\delta t^2 \mathbf{d}\cdot\mathbf{d'}}\mathbf{d} \tag{3.41}$$

Enfin, le déplacement est effectivement fait en ajoutant ce terme aux forces subies par les atomes.

3.2.3 Monte-Carlo

Contrairement à la dynamique moléculaire, l'exploration de l'espace des configurations au sein d'un ensemble statistique par la méthode de Monte-Carlo ne se fait pas de manière déterministe mais stochastique, c'est à dire aléatoirement. La conséquence directe de ce principe est qu'aucune information dynamique ne pourra être obtenue. Cependant, la méthode de Monte-Carlo permet, précisément parce qu'elle permet des changements de configuration "non-physiques", un échantillonnage parfois plus efficace de l'espace des phases [86]. C'est notamment le cas pour des simulations dans l'ensemble μVT (à potentiel chimique, volume et température constants) dans lequel le nombre de particules dans le système n'est pas constant.

Les déplacements aléatoires peuvent être de plusieurs types :

– déplacement d'une particule libre (comme un ion) ou d'une molécule rigide, ou déplacement concerté de plusieurs particules ou molécules ("cluster moves"),
– changement du volume de la boîte de simulation, dans le cas de simulations à pression constante, ou déformation à volume constant,
– changement du nombre de particules dans la boîte par échange avec un réservoir pour des simulations à potentiel chimique constant.

Algorithme de Metropolis

Pour une exploration efficace de l'espace des phases, garantissant que les moyennes obtenues sont représentatives de l'ensemble statistique considéré, on utilise une méthode appelée *importance sampling* (échantillonnage préférentiel) qui permet de favoriser les configurations qui contribuent de manière significative aux moyennes. Dans le cas de l'ensemble NVT, en vertu de l'équation (3.24), il s'agit simplement des configurations de faible énergie potentielle puisqu'elles correspondent à un facteur de Boltzmann $\exp(-\beta U)$ élevé. Considérons la probabilité $P(i)$, dans l'ensemble NVT, d'être dans un état i, qui indique la contribution de cet état (son *poids*) à la moyenne d'ensemble :

$$P(i) = \frac{e^{-\beta U(i)}}{\sum_{\forall j} e^{-\beta U(j)}} = \frac{e^{-\beta U(i)}}{Q_{NVT}} \tag{3.42}$$

Son évaluation nécessite en principe la connaissance de toutes les configurations pour évaluer le dénominateur appelé fonction de partition. La fonction de partition est ainsi associée au volume accessible de l'espace des phases, c'est-à-dire au second principe de la thermodynamique. Plus précisément, l'énergie libre du système est $F = -k_B T \ln Q_{NVT}$. En pratique, il n'est pourtant pas nécessaire d'avoir autant d'information, et un algorithme a été proposé par Metropolis [184] pour parvenir à un échantillonnage préférentiel "de proche en proche", c'est-à-dire en générant des configurations avec le bon poids relatif par rapport à la configuration précédente. On génère ainsi une chaîne de Markov, qui doit pour respecter la normalisation $\sum_i P(i) = 1$ en passant d'un ancien état o à un nouvel état n satisfaire la condition de bilan détaillé :

$$P(o) \times W_{o \to n} = P(n) \times W_{n \to o} \tag{3.43}$$

avec $W_{o \to n}$ la probabilité de transition de l'état o à l'état n. L'algorithme de Metropolis, que nous présentons maintenant, respecte cette condition.

1. Partir d'une configuration initiale (aléatoire ou non)
2. Effectuer un déplacement aléatoire (d'une particule libre ou d'une molécule rigide) et calculer la variation d'énergie $\Delta U(o \to n)$ correspondante,
3. Si $\Delta U(o \to n) < 0$, accepter la configuration n (la compter dans la moyenne d'ensemble) et recommencer l'étape 2 avec la configuration n comme configuration initiale
4. Si $\Delta U(o \to n)0 >$, générer un nombre aléatoire $p \in [0, 1]$
   – Si $p > \exp[-\beta \Delta U(o \to n)]$, rejeter la configuration n (recompter o dans la moyenne d'ensemble) et recommencer l'étape 2 avec la configuration o comme configuration initiale
   – Si $p < \exp[-\beta \Delta U(o \to n)]$, accepter la configuration n (la compter dans la moyenne d'ensemble) et recommencer l'étape 2 avec la configuration n comme configuration initiale

L'algorithme ci-dessus peut être modifié pour échantillonner d'autres ensembles thermodynamiques, comme l'ensemble NPT. Avec une fréquence de $1/N$, on effectue un changement de volume de la boîte au lieu de déplacer une molécule. Le déplacement est accepté ou rejeté selon le même processus, à ceci près que l'on doit remplacer la seule différence d'énergie par $\Delta U(o \to n) + P(V_n - V_o) - Nk_BT \ln(V_n/V_o)$ [86].

Dans le cas de l'argile, lorsque l'on ne travaille pas à volume constant, l'ensemble à considérer n'est pas exactement NPT mais $N\sigma_{zz}T$, puisque c'est la contrainte normale aux feuillets qui est fixée et non la pression. Les déplacements possibles sont donc ceux des ions et des molécules d'eau, la translation horizontale (laissant le volume inchangé) des feuillets l'un par à l'autre, et les déplacements verticaux des feuillets (qui peuvent conduire à un changement de volume).

Au cours de ce travail, nous avons été amenés à utiliser et modifier un programme écrit au laboratoire par Virginie Marry puis Natalie Malikova.

3.2.4 Intégration thermodynamique

Nous avons déjà mentionné à la section 3.2.1 qu'il était délicat d'obtenir par simulation les grandeurs du second principe comme l'énergie libre, car elles correspondent au volume accessible dans l'espace des phases. Il est cependant possible d'avoir accès à des *différences* d'énergie libre entre deux états. L'une des méthodes pour y parvenir est l'intégration thermodynamique introduite par Kirkwood [185]. Nous en présenterons une autre au chapitre 6.

Pour évaluer l'énergie libre de la réaction d'échange (3.1), on peut procéder en deux temps, et évaluer séparément la différence d'énergie libre correspondant à la "transmutation" des ions sodium en ions césium dans l'argile d'une part, et à la "transmutation" des ions césium en ions sodium en phase aqueuse d'autre part. Ces deux différences inaccessibles à l'expérience le sont en revanche à la simulation.

Méthode de Kirkwood

Pour obtenir la différence d'énergie libre entre deux états dans lequel les interactions entre particules sont différentes, comme on cherche à le faire pour déterminer la stabilité relative d'une argile sodique et une argile césique, on introduit un *chemin thermodynamique* permettant de passer continûment d'un potentiel d'interaction $V_I(\mathbf{r}^N)$ correspondant au premier état (dans notre exemple une argile sodique) au second (dans notre cas une argile césique), noté $V_{II}(\mathbf{r}^N)$. Le cas le plus simple est celui d'une interpolation linéaire :

$$V(\lambda) = (1 - \lambda)V_I + \lambda V_{II} \tag{3.44}$$

qui permet de passer du premier état ($\lambda = 0$) au second (λ =1). Cependant cette forme n'est pas la seule possible. On peut alors montrer que la différence d'énergie libre $\Delta F_{I\to II}$ s'obtient par l'intégrale suivante :

$$\Delta F_{I\to II} = \int_0^1 \left\langle \frac{\partial V}{\partial \lambda} \right\rangle_\lambda \mathrm{d}\lambda \tag{3.45}$$

où $\langle \ldots \rangle_\lambda$ désigne la moyenne sur une simulation au cours de laquelle les particules interagissent à travers le potentiel $V(\lambda)$. Il faut donc entreprendre autant de simulations (chacune correspondant à une valeur de λ) que nécessaire pour obtenir une évaluation numérique raisonnable

de l'intégrale (3.45). Au cours de notre étude, nous avons en général effectué 21 simulations réparties uniformément entre 0 et 1, soit un pas de $\Delta\lambda = 0.05$.

Remarquons qu'en réalité la différence d'énergie libre contient également un terme venant de la partie moments de l'espace des phases, si les atomes initiaux et finaux n'ont pas la même masse. Cette contribution peut être évaluée analytiquement, avec pour résultat :

$$\Delta F_{I\to II}^{\text{cinétique}} = -\frac{3}{2} N k_B T \ln\left(\frac{m_{II}}{m_I}\right) \tag{3.46}$$

avec m_I (resp. m_{II}) la masse de l'atome dans l'état I (resp l'état II). Cependant il n'est pas nécessaire de l'évaluer, car la contribution opposée intervient lors de la transformation inverse dans l'autre phase, de sorte qu'il y a une compensation de ces termes sur le cycle thermodynamique complet.

Chemin thermodynamique

Pour transmuter un ion en un autre, il suffit de passer continûment du champ de force décrivant le sodium à celui décrivant le césium. Pour chaque simulation, on a donc un "λ-ion" intermédiaire entre Na^+ ($\lambda = 0$) et Cs^+ ($\lambda = 1$). Nous avons fait varier, de façon linéaire entre les paramètres correspondant au sodium à ceux correspondant au césium, tous les paramètres de Lennard-Jones *de paire* (et non les paramètres *individuels* de l'ion), c'est-à-dire que pour chaque atome j on a :

$$\varepsilon_{\lambda,j} = (1-\lambda)\varepsilon_{Na,j} + \lambda\varepsilon_{Cs,j} = \varepsilon_{Na,j} + \lambda(\varepsilon_{Cs,j} - \varepsilon_{Na,j}) \tag{3.47a}$$

$$\sigma_{\lambda,j} = (1-\lambda)\sigma_{Na,j} + \lambda\sigma_{Cs,j} = \sigma_{Na,j} + \lambda(\sigma_{Cs,j} - \sigma_{Na,j}) \tag{3.47b}$$

Les termes $\varepsilon_{Na,j}, \varepsilon_{Cs,j}, \sigma_{Na,j}, \sigma_{Cs,j}$ sont calculés par les règles de Lorentz-Berthelot (3.27). Nous avons privilégié ce choix de chemin thermodynamique car la dérivée intervenant dans l'intégrale (3.45) est alors très facile à calculer :

$$\begin{aligned}
\frac{\partial V}{\partial \lambda} &= \sum_{i<j} \frac{\partial}{\partial \lambda}\left\{4\varepsilon_{ij}\left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}}\right)^{6}\right]\right\} \\
&= \sum_{j\neq\lambda} \frac{\partial}{\partial \lambda}\left\{4\varepsilon_{\lambda j}\left[\left(\frac{\sigma_{\lambda j}}{r_{\lambda j}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\lambda j}}{r_{\lambda j}}\right)^{6}\right]\right\} \\
&= \sum_{j\neq\lambda} \left\{4(\varepsilon_{Cs,j} - \varepsilon_{Na,j})\left[\left(\frac{\sigma_{\lambda j}}{r_{\lambda j}}\right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\lambda j}}{r_{\lambda j}}\right)^{6}\right]\right. \\
&\qquad \left. + \quad 4\left(\frac{\sigma_{Cs,j} - \sigma_{Na,j}}{\sigma_{\lambda j}}\right)\varepsilon_{\lambda j}\left[12\left(\frac{\sigma_{\lambda j}}{r_{\lambda j}}\right)^{12} - 6\left(\frac{\sigma_{\lambda j}}{r_{\lambda j}}\right)^{6}\right]\right\}
\end{aligned} \tag{3.48}$$

où l'on a utilisé le fait que seules les interactions impliquant le λ-ion dépendent de λ, et que seule la partie Lennard-Jones du potentiel en dépend, puisque les ions Na^+ et Cs^+ ont la même charge. C'est la moyenne de cette quantité que l'on évalue au cours de simulations à λ fixé, avant de procéder à l'intégration numérique entre 0 et 1.

En pratique, on ne fait le calcul que pour des distances inférieures au rayon de coupure r_{cut} (voir la section 3.2.1), et on ajoute la correction longue portée correspondante. Celle-ci peut être

calculée analytiquement pour chaque valeur de λ, puis l'intégrale sur $\lambda \in [0, 1]$ peut également être évaluée analytiquement en fonction de $\varepsilon_{Na,j}, \varepsilon_{Cs,j}, \sigma_{Na,j}, \sigma_{Cs,j}$, de la densité ρ_j en atomes de type j et du rayon de coupure r_{cut}. Cependant cette contribution est toujours négligeable devant la partie courte portée ($r \leq r_{cut}$).

Pour utiliser la méthode de Kirkwood, nous avons modifié le code DLPOLY pour l'échantillonnage de (3.48) et l'ajout de la correction à longue portée.

Nous avons présenté les méthodes de simulations microscopiques ainsi que le système utilisé pour décrire l'argile, l'eau et les ions. Nous pouvons maintenant passer aux résultats concernant les grandeurs de réaction d'échange (énergie libre, enthalpie) concernant l'échange total et l'échange à l'état de trace.

3.3 Énergie libre et sélectivité

3.3.1 Échange total

L'origine de la sélectivité des argiles pour les cations alcalins selon la série $Cs^+ > Rb^+ > K^+ > Na^+ > Li^+$ a fait l'objet de nombreuses propositions. Les plus courantes sont liées à la taille des ions hydratés [186–188], leur capacité à perdre une molécule d'eau à la surface de l'argile et former ainsi un complexe plus favorable [189, 190], leur état d'hydratation dans l'interfoliaire [191], ou leur polarisabilité [188, 192, 193] qui influe sur la formation de complexes de surface. Dans un article récent, Teppen et Miller [95] ont montré qu'en réalité aucune de ses explications n'était complète, puisqu'elles ne considèrent les stabilités relatives que dans la phase argile. En introduisant un cycle thermodynamique utilisant des valeurs expérimentales de sélectivité et d'enthalpies libre d'hydratation, appuyées en partie par des simulations moléculaires, ils ont montré que la sélectivité résultait en réalité d'une "sélection négative" par la phase aqueuse : c'est l'ion le moins stable en phase aqueuse que l'on retrouve préférentiellement dans l'argile. L'échange (3.2) est décomposé en deux transmutations :

$$\overline{\mathrm{Na}^+}^{\,n\mathrm{H_2O}} \longrightarrow \overline{\mathrm{Cs}^+}^{\,n\mathrm{H_2O}} \qquad +\Delta_r G^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}}_{\text{argile}} \tag{3.49a}$$

$$\mathrm{Cs}^+_{aq} \longrightarrow \mathrm{Na}^+_{aq} \qquad -\Delta_r G^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}}_{\text{eau}} \tag{3.49b}$$

On peut bien parler d'enthalpies libres de réaction, puisque ces équations sont équilibrées du point de vue stœchiométrique. Nous avons déjà indiqué que les enthalpies libres correspondaient pour la partie argile à la réaction d'échange (3.3) lorsque les ions sont en phase gazeuse, soit avec les notations introduites à la section 3.1 :

$$\Delta_r G^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}}_{\text{argile}} = \Delta_r G^0_g(n) \tag{3.50}$$

et pour la partie aqueuse à la différence d'enthalpie libre d'hydratation :

$$\Delta_r G^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}}_{\text{eau}} = \Delta\Delta_h G^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}} \tag{3.51}$$

L'analyse des valeurs expérimentales de la sélectivité ($\Delta G^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}}_{\text{échange}} \approx -10$ kJ.mol^{-1}, soit $K_s \approx 50$) et de la différence expérimentale d'enthalpie libre d'hydratation des cations ($\Delta G^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}}_{\text{eau}} \approx +127$ kJ.mol^{-1} d'après la référence citée par Teppen [165], $+117$ kJ.mol^{-1} d'après la revue plus récente de Marcus [166, 167]), conduit à une différence d'enthalpie libre dans l'argile très

défavorable au césium ($\Delta G^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}}_{\mathrm{argile}} \approx +117$ kJ.mol^{-1}). Les enthalpies libres expérimentales sont encore données par mole de cation (ce ne sont plus des grandeurs de réaction).

Cette conclusion originale a également été vérifiée pour l'échange entre K^+ et Cs^+. Les valeurs expérimentales sont dans ce cas : $\Delta G^{\mathrm{K}\to\mathrm{Cs}}_{\text{échange}} \approx -7$ à 0 kJ.mol^{-1} et $\Delta G^{\mathrm{K}\to\mathrm{Cs}}_{\mathrm{eau}} \approx +54$ kJ.mol^{-1}, conduisant à une estimation de l'ordre de $\Delta G^{\mathrm{K}\to\mathrm{Cs}}_{\mathrm{argile}} \approx +47$ à $+54$ kJ.mol^{-1}. Pour cet échange, Teppen et Miller ont appuyé leur analyse par des simulations moléculaires en évaluant $\Delta G^{\mathrm{K}\to\mathrm{Cs}}_{\mathrm{argile}}$ par transmutation du K^+ en Cs^+ dans l'argile. En utilisant un champ de force différent de celui présenté ici, ainsi qu'une autre méthode d'évaluation de la différence d'énergie libre (Free Energy Perturbation), l'enthalpie libre de la transmutation dans l'argile a été évaluée pour l'échange *total*, avec un résultat proche de $+54$ kJ.mol^{-1}. L'accord avec les résultat expérimentaux est donc tout à fait remarquable, compte tenu notamment de la disparité des valeurs expérimentales de sélectivité et d'enthalpies libres d'hydratation, et de la simplicité du modèle d'argile.

Ces résultats encourageants nous ont conduit à reprendre la même approche (en réalité envisagée avant la parution de [95]) dans le cas de l'échange à l'état de trace, en évaluant toutes les contributions au cycle thermodynamique par simulation moléculaire.

3.3.2 Échange à l'état de trace

Nous avons repris le même cycle thermodynamique que Teppen et Miller, mais en considérant la limite des faibles taux d'échange, qui correspond au cas des traces. De plus, nous avons obtenu les deux parties du cycle par simulations moléculaires, afin de comparer des grandeurs correspondant au même modèle microscopique au lieu de compléter le cycle par des résultats expérimentaux.

Détail des simulations

L'intégration thermodynamique entre l'argile sodique et césique a été effectuée pour l'argile montmorillonite modèle décrite à la section 3.2.1 pour un état d'hydratation de 6 molécules d'eau par cation, qui est commun aux argiles sodique et césique. Pour simuler un échange à l'état de trace, l'un des 12 contre-ions de la boîte de simulation est progressivement transmuté selon la procédure décrite ci-dessus. Pour la phase aqueuse, le système comprend un ion et 252 molécules d'eau, dans une boîte cubique de côté $19,74$ Å. Cette distance a été fixée après équilibration du système dans l'ensemble NPT à une température de 298 K et une pression de 1 bar. Ces conditions correspondent à une concentration molaire de 0.2 mol.L^{-1} environ. Ainsi, l'ion dans la boîte n'interagit avec son image qu'à travers l'interaction électrostatique, contribution qui est identique pour les ions Na^+ et Cs^+, de sorte que la différence d'énergie libre calculée correspond bien à la différence d'hydratation des cations dans des conditions proches de la dilution infinie. Les paramètres utilisés pour les cations sont ceux d'Åqvist, qui ont été développés précisément pour reproduire les enthalpies libres d'hydratation.

Le fait que la boîte de simulation pour la phase aqueuse soit chargée, puisqu'elle ne contient qu'un cation et des molécules d'eau, ne pose pas de problème particulier. En effet, il a été montré que cela revient à compenser la charge de la boîte par une densité de charge uniforme : cela n'a pas d'influence dans le calcul des forces, et l'énergie est simplement modifiée par une constante dépendant de la charge totale Q, la symétrie et la taille de la boîte. Pour une boîte cubique de côté L on a [194] :

$$\Delta E = -\frac{\alpha Q^2}{8\pi\epsilon_0 L} \tag{3.52}$$

avec $\alpha = 2,837297$ la constante de Madelung pour un cristal cubique. Pour la différence d'énergie d'hydratation entre deux ions monovalents, ce terme est identique pour toutes les simulations, de sorte qu'il n'intervient pas et on peut donc l'écarter. Pour comparer des systèmes de charges différentes, il faut le prendre en compte [194].

Pour chacune des transmutations, on effectue des simulations pour des valeurs de λ régulièrement espacées entre 0 et 1, en nombre suffisant[2] pour permettre une bonne estimation numérique de l'intégrale (3.45). L'échantillonnage de la moyenne $\langle \partial V/\partial\lambda \rangle$ évaluée par l'équation (3.48) est fait au cours de simulations de dynamique moléculaire dans l'ensemble NVT, en utilisant une version modifiée par nous du programme DLPOLY. Pour des raisons pratiques, lors de simulations de feuillets rigides avec DLPOLY, il est seulement possible de faire des simulations à volume constant (NVT), de sorte que les grandeurs que nous calculons sont des différences d'*énergie* libre $\Delta_r F$ et non des différences d'enthalpie libre $\Delta_r G$. L'intégration (3.45) est effectuée numériquement par la méthode des trapèzes. Pour chaque simulation, la configuration initiale est identique, et le système est équilibré à une température $T = 298$ K pendant 50 ps, puis la dérivée $\partial V/\partial\lambda$ est échantillonnée pendant 250 ps.

Phase aqueuse

L'intégration thermodynamique en phase aqueuse a été effectuée pour les transformations de Na^+ à Cs^+, de Na^+ à K^+ et de K^+ à Cs^+, en utilisant les paramètres d'Åqvist pour les cations (tableau 3.6). On a pu ainsi tester la cohérence thermodynamique des résultats : on a en principe $\Delta_r F^{Na\to Cs} = \Delta_r F^{Na\to K} + \Delta_r F^{K\to Cs}$ car l'énergie libre est une fonction d'état. De plus, en phase aqueuse il est possible de faire des simulations à pression constante (NPT) avec DLPOLY (le problème des feuillets fixes pour l'argile ne se pose pas), de sorte qu'on peut également évaluer les différences d'enthalpie libre, pour comparer avec les énergies libres. Numériquement, la différence entre les $\Delta_r F$ et les $\Delta_r G$ pour les cations simulés en phase aqueuse est inférieure à $2-3$ kJ.mol^{-1}, soit l'ordre de grandeur des incertitudes portant sur l'intégrale (3.45).

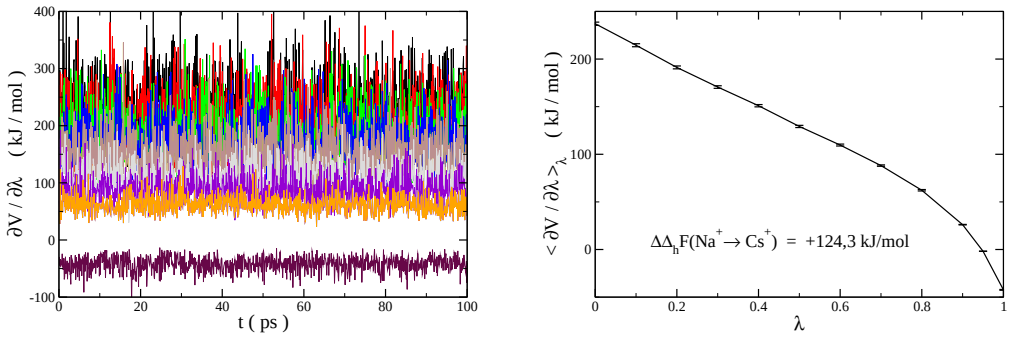
La figure 3.5a montre l'évolution au cours des simulations de la dérivée $\partial V/\partial\lambda$ pour les différentes valeurs du paramètre $\lambda = i \times 0,1$ ($i \in [0, 10]$, de haut en bas). Les valeurs moyennes $\langle \partial V/\partial\lambda \rangle$ en fonction de λ sont reportées figure 3.5b.

Les résultats pour les différences d'énergie libre d'hydratation sont reportés dans le tableau 3.7. Les résultats montrent tout d'abord un très bon accord avec les différences d'enthalpies libres d'hydratation expérimentales $\Delta\Delta_h G$ (on a déjà signalé que $\Delta_r G \approx \Delta_r F$), respectivement 127, 74 et 53 kJ.mol^{-1} d'après Burgess [165] et 117, 73 et 45 kJ.mol^{-1} d'après Marcus [166, 167]. Ceci n'est pas surprenant puisque le champ de force d'Åqvist a précisément été développé pour reproduire les valeurs expérimentales de Burgess [175] (avec le modèle d'eau SPC, proche de SPC/E), ce qui a motivé son choix pour notre étude. On remarque également la bonne cohérence thermodynamique entre les résultats, c'est-à-dire que $\Delta_r F^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}} = \Delta_r F^{\mathrm{Na}\to\mathrm{K}} + \Delta_r F^{\mathrm{K}\to\mathrm{Cs}}$.

Phase argile

Pour la phase argile contenant 6 molécules d'eau par cation, les résultats pour la différence d'énergie libre $\Delta_r F_g^0(6)$ sont reportés dans le tableau 3.8. La cohérence thermodynamique ($\Delta_r F^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}} = \Delta_r F^{\mathrm{Na}\to\mathrm{K}} + \Delta_r F^{\mathrm{K}\to\mathrm{Cs}}$) est également respectée. Par ailleurs le résultat pour l'échange

[2] Un nombre typique de 11 simulations correspond à un pas de $\Delta\lambda = 0,1$.



(a) (b)

FIG. 3.5: (a) Évolution de la dérivée $\partial V/\partial\lambda$ pour les différentes valeurs du paramètre $\lambda = i \times 0,1$ ($i \in [0, 10]$, de haut en bas), pour la transmutation en phase aqueuse d'un ion Na^+ en ion Cs^+. (b) Moyenne $\langle\partial V/\partial\lambda\rangle$ en fonction de λ ; l'intégrale donne la différence d'énergie libre d'hydratation entre les deux cations. Les cations sont simulés en utilisant les paramètres d'Åqvist (tableau 3.6).

Transformation	$\Delta\Delta_h F$ (kJ.mol^{-1})
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	+124±2
$Na^+ \rightarrow K^+$	+72±2
$K^+ \rightarrow Cs^+$	+53±2

TAB. 3.7: Différences d'énergie libre d'hydratation des cations obtenues par intégration thermodynamique. Les cations sont simulés avec les paramètres d'Åqvist (tableau 3.6).

$Na^+ \rightarrow Cs^+$ est en très bon accord avec les conclusions de Teppen pour l'échange complet établies sur la base des résultats expérimentaux. Le résultat pour l'échange $K^+ \rightarrow Cs^+$ est quant à lui en bon accord à la fois avec les résultats de simulation de Teppen et ses conclusions établies sur la base des résultats expérimentaux.

Transformation	$\Delta_r F_g^0(6)$ (kJ.mol^{-1})
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	+120±2
$Na^+ \rightarrow K^+$	+68±2
$K^+ \rightarrow Cs^+$	+51±2

TAB. 3.8: Différences d'énergie libre des cations dans l'argile obtenues par intégration thermodynamique. Les cations sont simulés avec les paramètres d'Åqvist (tableau 3.6), et l'argile contient six molécules d'eau par cation.

Nous avons donc établi par simulation que l'échange de cation à l'état de trace a la même origine thermodynamique que l'échange complet (ce qui n'est bien entendu pas surprenant !). Le remplacement dans l'argile d'un alcalin par un autre plus lourd ($Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Cs^+$) est très *défavorable* puisque l'énergie libre correspondante est très largement positive.

Bilan et énergie libre d'échange

L'énergie libre d'échange, pour un état à six molécules d'eau par cation, est obtenue simplement par différence entre les contributions de la phase aqueuse et de la phase argile :

$$\Delta_r F^0(6) = \Delta_r F_g^0(6) - \Delta\Delta_h F \tag{3.53}$$

Les résultats des simulations sont reportés dans le tableau 3.9.

Transformation	$\Delta_r F^0(6)$ (kJ.mol^{-1})
$Na^+ \rightarrow Cs^+$	-4±4
$Na^+ \rightarrow K^+$	-4±4
$K^+ \rightarrow Cs^+$	-2±4

TAB. 3.9: Énergies libres d'échange ionique à l'état de trace obtenues par intégration thermodynamique. Les cations sont simulés avec les paramètres d'Åqvist (tableau 3.6), et l'argile contient six molécules d'eau par cation.

L'incertitude sur la différence est relativement importante, puisque les deux termes sont connus à quelques kJ.mol^{-1} près, ce qui est également l'ordre de grandeur de la différence. Compte tenu de la précision du résultat, il n'est pas surprenant que la cohérence thermodynamique ne soit plus respectée. De plus, les simulations sont effectuées pour une argile modèle, à un contenu en eau bien déterminé (supposé commun à tous les contre-ions) tandis que les argiles expérimentales ont un état d'hydratation qui n'est pas forcément bien défini comme nous l'avons déjà mentionné. Malgré cela, les valeurs obtenues sont relativement proches des valeurs expérimentales, pour lesquelles l'incertitude est également importante.

S'il est difficile de déduire la valeur exacte de l'énergie libre d'échange par simulation moléculaire, la conclusion principale de cette étude de l'énergie libre est que la sélectivité par l'argile des alcalins les plus lourds ($Na^+ \rightarrow K^+ \rightarrow Cs^+$) n'est pas positive mais *négative* : les simulations montrent clairement que l'argile et l'eau "préfèrent" les ions plus légers ($\Delta_r F_g^0 > 0$ et $\Delta\Delta_h F > 0$ pour le remplacement de Na^+ par K^+ ou Cs^+). C'est parce que la contribution de la phase aqueuse domine que le bilan d'énergie libre est en faveur de l'échange ($\Delta_r F^0 = \Delta_r F_g^0 - \Delta\Delta_h F < 0$).

3.4 Enthalpie et variations avec la température

Nous avons montré que les simulations microscopiques permettaient sinon de prédire exactement la valeur de l'énergie libre d'échange, au moins d'en proposer des interprétations. Or cette énergie libre est liée directement à la sélectivité et donc dans le régime des faibles taux d'échange au coefficient de partage K_d, par l'équation (3.22). Nous allons montrer maintenant que les simulations microscopiques sont également à même de compléter les informations expérimentales sur l'enthalpie d'échange qui est liée comme on l'a vu aux variations de K_d avec la température. Nous n'avons considéré que l'échange complet (3.1), c'est-à-dire entre argiles homoioniques, pour les comparer avec les résultats expérimentaux présentés à la section 3.1.

3.4.1 Enthalpie d'immersion

Puisque le cycle thermodynamique proposé pour déterminer l'enthalpie d'échange de référence (3.2) repose à la fois sur l'enthalpie d'échange en solution et sur les enthalpies d'immersion des argiles, nous avons dans un premier temps cherché à reproduire les enthalpies d'immersion $\Delta_i H^{\overline{\mathrm{Na}}}$ et $\Delta_i H^{\overline{\mathrm{Cs}}}$. L'enthalpie d'échange en solution ΔH^0_∞ peut être estimée par la simulation d'états très hydratés comme nous le verrons ci-dessous.

Principe

Pour obtenir l'enthalpie d'immersion d'une argile par simulation, il faut simuler des états d'hydratation différents, incluant des états très hydratés qui correspondent à l'argile immergée, et calculer la différence d'enthalpie entre un état d'hydratation donné à n molécules d'eau par cations et un état de référence très hydraté à n_{ref} molécules d'eau par cation. Il convient également de soustraire à cette différence l'enthalpie correspondant à $n - n_{ref}$ molécules d'eau "bulk" (c'est-à-dire d'eau liquide pure), qui sont incorporées de la phase liquide où elles se trouvent avant immersion de l'argile, à l'argile après hydratation. Le principe de cette simulation de l'immersion est illustré sur la figure 3.6.

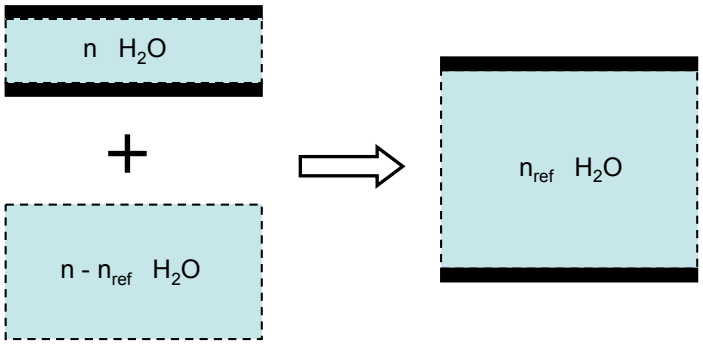


FIG. 3.6: Principe de la simulation des enthalpies d'immersion. L'état de référence après immersion contient n_{ref} molécules d'eau par cation. Chacun des états initiaux comprend n molécules d'eau par cation dans l'argile, et $n - n_{ref}$ molécules d'eau bulk par cation.

On a donc pour l'enthalpie d'immersion :

$$-\Delta_i H = H(n) - H(n_{ref}) - (n - n_{ref}) \times H_{bulk} \tag{3.54}$$

Le signe "moins" vient de ce que l'état très hydraté servant de référence est l'état final lors de l'immersion. En pratique, les enthalpies de chacun des systèmes (l'eau liquide et l'argile dans les différents états d'hydratation) sont proches des énergies correspondantes, ce qui est toujours le cas pour les phases condensées.

Enthalpie de l'eau liquide

L'enthalpie de l'eau SPC/E bulk a été calculée à partir de simulations de Monte-Carlo dans l'ensemble NPT (1 bar et 298 K) d'une boîte cubique contenant 256 molécules d'eau. La densité est d'environ $\rho \approx 1,003$ kg.L^{-1}, légèrement supérieure à la valeur expérimentale. On trouve

$H_{bulk} \approx U_{bulk}^{SPC/E} = -46,4 \pm 0,4$ kJ.mol^{-1}, ce qui est différent de la valeur expérimentale (environ $-41,5$ kJ.mol^{-1}). La différence vient d'un "terme de polarisation" mis en évidence par Berendsen en introduisant le modèle SPC/E [172], qui confère à la molécule d'eau un dipôle permanent plus important que celui mesuré expérimentalement en phase gazeuse. La correction de polarisation :

$$\Delta E_{pol} = \frac{(\mu^{SPC/E} - \mu^{gaz})^2}{2\alpha} \tag{3.55}$$

où $\mu^{SPC/E}$ désigne le dipôle de la molécule d'eau SPC/E, μ^{gaz} le dipôle expérimental de l'eau en phase gazeuse, et α sa polarisabilité, vaut +5.2 kJ.mol^{-1}, de sorte que l'on retrouve la valeur expérimentale pour U_{bulk}. Dans notre cas, nous n'introduisons cette correction ni dans la phase argile ni dans le bulk, puisqu'elles se compensent, de sorte que c'est la valeur de $-46,4 \pm 0,4$ kJ.mol^{-1} qu'il faut utiliser dans l'équation (3.54).

Enthalpie de l'argile hydratée

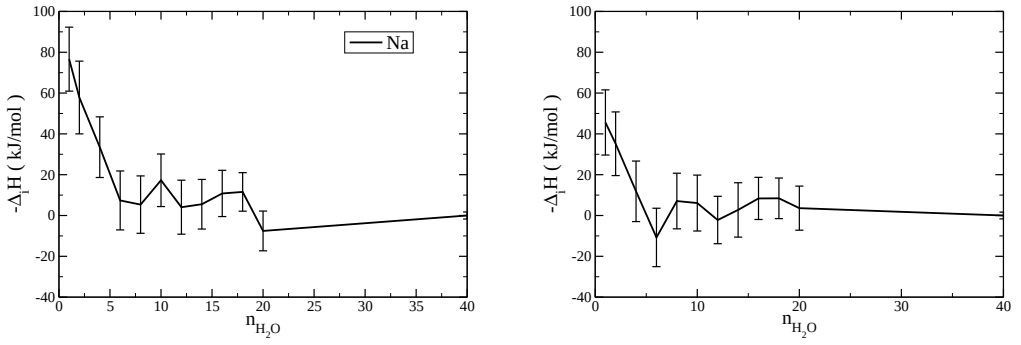
Pour chaque état d'hydratation de l'argile, une simulation de Monte-Carlo dans l'ensemble $N\sigma_{zz}T$ est effectuée. Les molécules d'eau et les ions sont introduits de manière aléatoire entre les feuillets, puis le système est équilibré pendant 10^5 pas à 1000 K, et la température est progressivement ramenée à 298 K. Après une période d'équilibration à 298 K (10^7 pas), 5.10^7 à 10^8 pas d'échantillonnage sont effectués. Les simulations ont été faites en utilisant pour les cations les paramètres de Koneshan (tableau 3.6).

Pour l'argile la plus hydratée ($N = 40$ molécules d'eau par cation), la boîte contenant deux espaces interfoliaires et 12 cations représentée sur la figure 3.1 est très anisotrope, et le calcul des interactions électrostatiques nécessiterait, pour le rayon de coupure habituel de 8 Å, un nombre de vecteurs dans l'espace réciproque trop élevé (voir la section 3.2.1). On a donc utilisé une boîte contenant un seul espace interfoliaire, tout en étant plus grande dans les dimensions parallèles aux feuillets. On a donc 32 mailles unitaires ($41,44 \times 35,88$ Å) et 24 contre-ions. Le rayon de coupure utilisé est de 14 Å, et le nombre de vecteurs dans l'espace réciproque égal à celui utilisé habituellement : $(N_x, N_y, N_z) = (7, 7, 10)$.

Les états d'hydratation intermédiaires sont les plus faciles à équilibrer. En effet, pour les états très faiblement hydratés (1-2 molécules d'eau par cation) il arrive que l'on explore seulement une partie de l'espace des phases car un réarrangement nécessiterait de trop grosses variations d'énergie (notamment pour les déplacement de feuillets), tandis que les états très hydratés comportent de très nombreux degrés de liberté, de sorte qu'il est difficile de tous bien les échantillonner (cela nécessite beaucoup plus de pas). Ces difficultés peuvent être surmontées par l'utilisation de "recuits" à 1000 K avant de rééquilibrer à 298 K. Nous estimons cependant que l'énergie des états les plus hydratés est connue avec une moins bonne précision. Or les enthalpies d'immersion dépendent de l'énergie U_{ref} de l'état référence le plus hydraté ($n_{ref} = 40$ H_2O par cation). Les différences d'enthalpie d'immersion (pour les états pas trop hydratés) sont donc plus précises que les valeurs absolues, puisque les différences ne dépendent pas de U_{ref}.

Bilan : enthalpie d'immersion

A partir des enthalpies de l'eau libre et de l'argile aux différents états d'hydratation, on calcule les enthalpies d'immersion par l'équation (3.54). Les résultats obtenus par simulation pour l'enthalpie d'immersion (en kJ.mol^{-1} de cation) des argiles sodique et césique à différents états d'hydratation sont reportés sur la figure 3.7. Les résultats pour le sodium sont compa-



(a) Sodium (b) Césium

FIG. 3.7: Opposée de l'enthalpie d'immersion $-\Delta_i H(n)$ pour les argiles sodique (a) et césique (b) en fonction du nombre de molécules d'eau par cation.

rables à ceux obtenus par exemple par Liu et Lu [74] en utilisant le champ de force CLAYFF, notamment la valeur de 70 kJ.mol^{-1} pour une molécule d'eau par cation et la présence de minima relatifs pour environ 6 et 12 molécules (monocouche et bicouche), ainsi qu'un troisième moins clair pour 20 molécules d'eau (tricouche). Ces auteurs trouvaient cependant une enthalpie d'immersion plus négative pour la monocouche. La comparaison exacte est délicate, en particulier car ils ne précisent pas leur barres d'erreur, ni la valeur correspondant à l'eau bulk pour leurs simulations. Dans notre cas l'incertitude sur cette dernière fournit la plus grande contribution à l'incertitude sur le résultat final. Les valeurs trouvées pour 1 et 6 molécules d'eau sont en bon accord avec les estimations proposées à la section 3.1 à partir des enthalpies d'immersion expérimentales et pourcentages de chacun des états ($\Delta_i H^{\overline{\mathrm{Na}}}(1) = -70 \pm 4$ kJ.mol^{-1} et $\Delta_i H^{\overline{\mathrm{Na}}}(6) = 0 \pm 7$ kJ.mol^{-1}).

Pour le césium, l'allure de la courbe est similaire à celle obtenue par Smith pour le même champ de force [65], avec un minium local pour la bicouche et un minimum global pour la monocouche, mais la valeur que nous trouvons pour une molécule d'eau par cation est plus proche de la valeur déduite des enthalpies d'immersions expérimentales ($\Delta_i H^{\overline{\mathrm{Cs}}}(1) = -38 \pm 2$ kJ.mol^{-1}). Le signe trouvé pour 6 molécules d'eau par cation est également cohérent avec celui déduit des valeurs expérimentales ($\Delta_i H^{\overline{\mathrm{Cs}}}(6) = +9 \pm 4$ kJ.mol^{-1}). Un tel comportement a également été reporté par Liu et Lu pour le contre-ion K^+.

Avant de discuter plus précisément l'allure des courbes, nous pouvons donc conclure que nos résultats de simulations sont en bon accord à la fois avec des résultats de simulations antérieurs, mais aussi et surtout avec les valeurs pour les états sec et monocouche estimées à partir des enthalpies d'immersion expérimentales et des pourcentages d'états proposés par Bérend. Ceci permet donc de renforcer la crédibilité des résultats sur les enthalpies d'échanges présentés ci-dessous (section 3.4.2).

Stabilité relative des différents états d'hydratation

Pour finir avec les enthalpies d'immersion obtenues par simulations, nous discutons ici le lien avec la stabilité relative des différents états d'hydratation. La simulation moléculaire per-

met en effet d'envisager tous les états d'hydratation, *y compris ceux qui ne sont pas stables expérimentalement*, c'est pourquoi la comparaison avec les résultats expérimentaux nécessite une discussion de l'état d'hydratation expérimental. Pour connaître la stabilité relative des états d'une argile en équilibre avec un réservoir d'eau de potentiel chimique μ_{H_2O} fixé, et soumise à une contrainte normale σ_{zz} donnée, l'ensemble thermodynamique naturel pour la simulation est $(N_{argile}, \mu_{H_2O}, \sigma_{zz}, T)$; c'est parce que l'on a un nombre d'atomes d'argile et de contre-ions fixés qu'il s'agit bien d'un ensemble thermodynamique (toutes les autres variables étant intensives). Les études les plus détaillées sont cependant effectuées dans l'ensemble $(N_{argile}, \mu_{H_2O}, V, T)$: la contrainte normale au feuillet est alors évaluée en fonction du volume, et l'énergie libre de gonflement est calculée par intégration par rapport au volume [72, 78]. L'une des conclusions de Whitley et Smith [72] est que l'énergie libre de gonflement est dominée par la contribution énergétique, la contribution entropique jouant un rôle secondaire. Ces études ont permis de confirmer l'existence de minima relatifs de l'énergie libre pour les états monocouche et bicouche (pour le sodium) en accord avec les observations expérimentales. Les proportions des différents états dépendent du potentiel chimique de l'eau, c'est-à-dire de l'humidité relative. Par ailleurs l'existence d'états métastables a permis d'interpréter l'hystérésis observée expérimentalement.

On peut également envisager une approche différente qui consiste à effectuer un ensemble de simulations dans l'ensemble $(N\sigma_{zz}T)$ pour des valeurs de N différentes. Dans ce cas l'enthalpie d'immersion $(-\Delta_i H)$ peut servir en première approximation d'échelle de stabilité relative, si l'on néglige la contribution entropique à l'enthalpie libre. C'est l'approche de Liu et Lu [74], que l'on peut adopter avec nos résultats de simulations. Notons que cette approche n'est valable que pour une argile en équilibre avec un réservoir d'eau liquide (ce qui correspond à une argile saturée d'eau), pour laquelle le potentiel chimique de l'eau est proche de son enthalpie molaire. En faisant cette hypothèse, on conclut des résultats présentés figure 3.7 que l'argile sodique peut rester à l'état monocouche, bicouche ou tricouche, ou gonfler jusqu'à conduire à des feuillets complètement séparés, tandis que l'argile césique a tendance à rester à l'état monocouche. Ces conclusions sont en relativement bon accord avec les observations expérimentales, même si dans le cas du sodium l'état monocouche est sans doute moins stable, comme le suggèrent d'ailleurs les résultats de simulations de Liu et Lu [74]. Dans le cas du césium, il semblerait que les feuillets soient tout de même complètement séparés.

3.4.2 Enthalpie d'échange

Échange total

Les résultats de simulation des enthalpies d'immersion expérimentales et leur comparaison favorable (dans la majorité des cas) avec les expériences nous assurent une certaine confiance dans les valeurs obtenues pour les enthalpies des différents état d'hydratation. Nous sommes donc maintenant en mesure d'utiliser ces valeurs pour calculer les enthalpies d'échange et comparer ces dernières aux données expérimentales établies en utilisant des cycles thermodynamiques à la section 3.1.

L'enthalpie standard de l'échange (3.2) entre argiles homoioniques sodique et césique (l'état de référence pour les ions étant la phase gaz) est simplement obtenue par la différence :

$$\Delta_r H_g^0(n) = H^{\overline{Cs}}(n) - H^{\overline{Na}}(n) \tag{3.56}$$

chacune pouvant être évaluée par simulation, pour chaque valeur de n. Les résultats sont donnés dans le tableau 3.10, pour des valeurs de $n = 1$, 6 et 12 , ce qui correspond aux états sec, monocouche et bicouche, même si ce dernier n'est pas observé expérimentalement pour l'argile césique.

n_{H2O}	$\Delta_r H_g^0$ (kJ.mol^{-1})
1	+88±5
6	+101±3
12	+113±4

TAB. 3.10: Enthalpie standard pour la réaction d'échange (3.2) entre une argile sodique avec n molécules d'eau par cation et une argile césique à n molécules d'eau par cation. Les valeurs de $n = 1$, 6 et 12 correspondent aux états sec, monocouche et bicouche, même si ce dernier n'est pas observé expérimentalement pour l'argile césique. Ces résultats de simulation sont à comparer à ceux (expérimentaux) du tableau 3.3.

Les valeurs obtenues sont très largement positives, et l'ordre de grandeur est en très bon accord avec les résultats des équations (3.16) et (3.18) qui donnaient $\Delta_r H_g^0(1) = +94 \pm 7$ et $\Delta_r H_g^0(6) = +117 \pm 10$ kJ.mol^{-1}. De plus, les valeurs de $\Delta_r H_g^0$ augmentent avec n, en accord avec les conclusions expérimentales. Les simulations confirment ainsi l'interprétation proposée par Jean-Pierre Morel selon laquelle l'enthalpie de l'argile césique est plus élevée que celle de l'argile sodique, la différence étant de l'ordre de 100 kJ.mol^{-1} [168]. La contribution de la phase argile à l'enthalpie d'échange ionique est très *défavorable* et c'est la contribution de la phase aqueuse ($\Delta\Delta_h H \approx +133$ kJ.mol^{-1}), encore plus défavorable au Cs^+ qui conduit à un bilan $\Delta_r H^0(n)$ négatif (réaction exothermique), donc en faveur de l'échange. La valeur des $\Delta_r H^0(n)$ correspondants, de l'ordre de -30 kJ.mol^{-1}, est plus négative que les enthalpies libres d'échange $\Delta_r G^0(n)$ (de l'ordre de -10 kJ.mol^{-1}) ce qui indique que la contribution entropique $-T\Delta_r S^0$ est positive (donc défavorable à l'échange) : le moteur de la réaction est bien enthalpique.

Notons pour finir que si les états les plus hydratés (20 et 40 molécules d'eau par cation) sont représentatifs des argiles dispersées, on peut obtenir une valeur approximative de l'échange en solution ΔH_∞^0 par $\Delta_r H^0(20)$ ou $\Delta_r H^0(40)$. Les résultats de simulation conduisent à $\Delta_r H_g^0(20) = +130 \pm 4$ kJ.mol^{-1}, ce qui donne $\Delta_r H^0(20) = 130 - 133 = -3 \pm 4$ kJ.mol^{-1}, et $\Delta_r H_g^0(40) = +119 \pm 9$ kJ.mol^{-1}, soit $\Delta_r H^0(40) = 119 - 133 = -14 \pm 9$ kJ.mol^{-1}. Les résultats sont donc compatibles avec la valeur expérimentale (3.15), $\Delta H_\infty^0 = -7,5 \pm 1,0$ kJ.mol^{-1}, mais la marge d'erreur est trop importante pour tirer des conclusions plus précises. En particulier, il est possible que la simulation pour 40 molécules d'eau par cation n'ait pas complètement atteint l'équilibre, ce qui expliquerait à la fois la valeur relativement faibles des enthalpies d'immersion des argiles sodiques monocouche et bicouche et la valeur plus faible de $\Delta_r H_g^0(40)$ par rapport à $\Delta_r H_g^0(20)$.

Échange de traces

Nous n'avons pas pu estimer l'enthalpie d'échange à l'état de traces, qui nécessite la simulation d'argiles contenant de nombreux contre-ions Na^+ et très peu de contre-ions Cs^+. La raison est que les différences d'enthalpie entre états dans ce cas sont au mieux du même ordre que les incertitudes sur les enthalpies de chacun des états. Ainsi les valeurs obtenues le sont avec une incertitude du même ordre que la valeur fournie, ce qui présente peu d'intérêt. Le

problème ne se posait pas dans ces termes pour l'estimation de l'enthalpie libre d'échange à l'état de traces, puisque celle-ci reposait sur l'évaluation de la moyenne d'une fonction dépendant seulement des interactions impliquant l'ion échangé (voir l'équation (3.48)). Dans le cas de l'enthalpie, toutes les interactions de paires interviennent, et celles impliquant un ion minoritaire contribuent peu à l'ensemble. C'est également pour cette raison que nous n'avons pas évalué la différence d'enthalpie d'hydratation $\Delta\Delta_h H^{\mathrm{Na}\to\mathrm{Cs}}$ par simulation.

Néanmoins, on peut tenter une estimation de l'enthalpie d'échange de traces avec la valeur obtenue pour l'enthalpie d'échange total $\Delta_r H^0(12)$ à l'état bicouche. En effet, nous avons déjà mentionné le fait que les états les plus stables étaient pour une argile sodique dispersée dans l'eau la bicouche et les états plus hydratés. Par ailleurs, si la bicouche n'est pas observée pour le césium, Marry et Turq ont montré par simulation d'argile hétéroionique sodium/césium à l'état bihydraté que les ions césium adoptaient le même type de solvatation que dans une argile césique monocouche en incluant environ trois oxygènes de surface dans leur première sphère de coordination [83]. C'est ce que nous observons également pour une argile césique avec 12 molécules d'eau par cation. On peut donc supposer que cette simulation reflète le comportement d'ions césium dans une argile sodique bihydratée et calculer l'enthalpie d'échange associée. La valeur $\Delta_r H^0(12) = \Delta_r H_g(12) - \Delta\Delta_h H = 113 - 133 = -20 \pm 4$ kJ.mol^{-1} est en excellent accord avec celles obtenues pour l'enthalpie d'échange de traces, d'une part par mesure directe par microcalorimétrie par Morel *et al.* [162] ($-15,0 \pm 0,5$ kJ.mol^{-1}), d'autre part par étude du coefficient de partage K_d à différentes températures, et l'application de la loi de Van't Hoff. En effet, les valeurs reportées par Liu *et al.* [195] et Tertre *et al.* [196] sont respectivement de -18 ± 2 kJ.mol^{-1} et -19 ± 5 kJ.mol^{-1}. Notre hypothèse selon laquelle l'argile césique bihydratée serait représentative de traces de césium dans une argile sodique bihydratée semble donc raisonnable.

Notons pour conclure que l'échange ionique à l'état de traces, comme l'échange total, est *a priori* défavorisé par une élévation de température puisqu'il s'agit d'une réaction exothermique. La fixation du césium doit diminuer lorsque la température augmente (donc lors d'un stockage au voisinage des colis) et à l'inverse augmenter lorsque la température diminue (donc loin des colis, ce qui constitue l'essentiel de la barrière géologique). Cependant, Morel *et al.* ont montré qu'en pratique la rétention de traces de césium était peu affectée par une élévation de température lorsque la concentration en sodium est faible dans la solution initiale, comme c'est le cas dans les conditions de stockage [162]. Ces dernières conclusions ne concernent bien entendu que le cas du césium. L'échange ionique d'autres cations, ainsi que leur fixation sur les sites de bordure de feuillet peuvent se comporter de manière différente.

Résumé du chapitre

Après avoir rappelé les définitions et données expérimentales (K_d, K_s, $\Delta_r G^0$, $\Delta_r H^0$) associées à l'échange ionique, qui domine la fixation de certains cations comme le césium, nous avons montré que les simulations microscopiques permettaient de fournir des estimations de certaines de ces grandeurs en bon accord avec les expériences.

Nous avons d'abord calculé les variations d'énergie libre associée à l'échange de traces de K^+ et de Cs^+ dans une argile sodique faiblement hydratée, qui est liée au coefficient de sélectivité K_s et donc au coefficient de partage K_d. La simulation permet de calculer séparément les contributions de la phase argile et de la phase aqueuse à l'énergie libre d'échange. La contribution de l'argile est très *défavorable* au césium, contrairement à ce qui était avancé jusqu'aux travaux de Teppen et Miller [95] ; la contribution de la phase aqueuse lui est encore plus défavorable, de sorte que l'échange est finalement en faveur du césium, le sodium passant dans la phase aqueuse.

Nous avons également évalué les enthalpies d'immersion d'argiles sodique et césique en fonction du nombre de molécules d'eau par cation dans l'espace interfoliaire, dont nous avons interprété les variations en termes de stabilité relative des différents états lorsque l'argile est mise en solution. Les résultats obtenus sont en bon accord avec les résultats expérimentaux (estimations à partir des enthalpies d'immersion et des proportions des différents états d'hydratation).

Pour étudier les variations du coefficient de partage K_d avec la température, nous avons calculé les enthalpies d'échange (pour des états d'hydratation bien définis). Les résultats sont en bon accord avec les mesures de microcalorimétrie pour l'échange total. Nous avons confirmé par le calcul que la contribution de l'argile à l'enthalpie d'échange est très largement positive, et que la réaction est exothermique parce que la contribution de la phase aqueuse domine. En supposant que l'enthalpie d'échange pour 12 molécules d'eau par cation est représentative de l'échange de traces de césium dans une argile sodique (l'état bicouche n'est pas observé pour le césium), on trouve une enthalpie d'échange d'environ -20 $kJ.mol^{-1}$, en remarquable accord avec la mesure directe par microcalorimétrie [162] ainsi qu'avec l'estimation obtenue par la mesure de K_d à différentes températures.

Troisième partie

Au-delà du microscopique et de l'interfoliaire

Chapitre 4

Une nouvelle méthode de simulation sur réseau : Lattice Fokker-Planck

Sommaire

4.1 Équations de Langevin et de Fokker-Planck 108
4.1.1 Introduction : le mouvement brownien 108
4.1.2 Dynamique de Langevin 108
4.1.3 Équation de Fokker-Planck 110
4.2 Modèles sur Réseau 112
4.2.1 Historique 112
4.2.2 Discrétisation de l'espace des phases 115
4.2.3 Discrétisation temporelle et algorithme 119
4.3 Algorithme Lattice Fokker-Planck 121
4.3.1 Opérateur de collision 121
4.3.2 Algorithme 124
4.3.3 Stabilité numérique 125
4.3.4 Développement de Chapman-Enskog 125
4.4 Validation de Lattice Fokker-Planck 128
4.4.1 Première étude de cas 128
4.4.2 Deuxième étude de cas 130
4.5 Discussion 132
4.5.1 Limitations de la méthode 132
4.5.2 Perspectives 133

Dans ce chapitre, nous introduisons une nouvelle méthode de simulation que nous appliquerons au chapitre suivant à la dynamique interfoliaire des ions. La méthode introduite ici permet la résolution numérique de l'équation de Fokker-Planck dans des cas complexes. Nous présentons d'abord l'intérêt de la description de la dynamique d'un système par une telle équation. Nous introduisons ensuite le cadre général des méthodes sur réseau, utilisées couramment pour les simulations hydrodynamiques par la méthode de Lattice-Boltzmann (Boltzmann sur réseau). Nous présentons enfin l'application de cette approche au cas de l'équation de Fokker-Planck. L'algorithme Lattice Fokker-Planck (LFP), a été introduit par Simone Melchionna (département de physique, Université de Rome "La Sapienza"), Sauro Succi (Institut pour les applications du

calcul "M. Picone" à Rome) et Jean-Pierre Hansen (département de chimie, Université de Cambridge, Royaume-Uni) dans le cas unidimensionnel pour l'étude du transport dans les canaux ioniques [197, 198].

La généralisation aux cas à deux et trois dimensions a été effectuée dans le cadre d'une collaboration avec ces auteurs ainsi qu'avec Daniele Moroni, alors post-doctorant auprès de Jean-Pierre Hansen. Ma contribution a été notamment le développement des algorithmes du second ordre : le premier, heuristique, a été introduit à partir du développement de Chapman-Enskog de l'algorithme initial dans [199] ; le second, à partir de la méthode des trapèzes pour l'intégration temporelle, a été exposé dans [200]. Ce chapitre reprend une partie des résultats établis dans ces deux articles, et dépasse le cadre de l'étude de la dynamique ionique dans les argiles, application qui sera présentée au chapitre suivant.

4.1 Équations de Langevin et de Fokker-Planck

4.1.1 Introduction : le mouvement brownien

Lorsqu'un "gros" soluté dispersé dans un solvant est observé à intervalles réguliers, son mouvement semble aléatoire. La première observation de ce phénomène remonte à 1827 par le botaniste Robert Brown. La description de ce mouvement, appelé depuis mouvement brownien, invoque les collisions entre le soluté et le solvant, supposées aléatoires, et une séparation d'échelles de temps entre la dynamique du solvant et celle du soluté. Le solvant est alors traité de façon implicite, comme un milieu continu, et son influence sur le soluté intervient en termes de paramètres effectifs tels que la friction γ. Deux types de descriptions peuvent être adoptées pour la dynamique d'une particule de soluté dans ce cas :

- une première approche consiste à décrire les vitesses et/ou positions des particules par des équations différentielles stochastiques. On est alors amené à résoudre une *équation de Langevin* pour déterminer les trajectoires des particules [201] ;
- une seconde approche consiste à déterminer l'évolution de la densité de probabilité associée, régie par une *équation de Fokker-Planck* [202].

Cette distinction est identique à celle existant au niveau microscopique entre l'équation de Newton pour l'évolution des trajectoires des particules, et l'équation de Liouville qui décrit l'évolution de la densité de probabilité associée dans l'espace des phases du système. Nous présentons ici brièvement la dynamique de Langevin, avant de passer à l'équation de Fokker-Planck. Ce chapitre est consacré à la résolution numérique de cette dernière par une méthode sur réseau.

4.1.2 Dynamique de Langevin

Équation de Langevin

La dynamique microscopique du système soluté/solvant est décrite par les équations du mouvement de Newton. Lorsque le soluté évolue *lentement* par rapport aux molécules de solvant, et que l'on ne s'intéresse qu'à la dynamique du soluté, on introduit généralement l'effet du solvant par l'effet conjoint d'une force de friction $\mathbf{F} = -m\gamma\mathbf{v}$, avec m la masse du soluté, $\mathbf{v}$ sa vitesse, et γ le *coefficient de friction* (ou la friction, en s^{-1}) et d'une force aléatoire (stochastique)

$\mathbf{F}_s(t)$. L'évolution de la vitesse d'une particule est ainsi régie par l'équation de Langevin :

$$\frac{\mathrm{d}\mathbf{v}}{\mathrm{d}t} = -\gamma\mathbf{v} + \frac{1}{m}\mathbf{F}_{ext} + \frac{1}{m}\mathbf{F}_s(t) \tag{4.1}$$

où l'on a également introduit une force extérieure pouvant comprendre à la fois l'action d'un champ extérieur (gravité, champ électrique appliqué) et les interactions avec d'autres particules browniennes, par exemples électrostatiques ou hydrodynamiques. Le temps caractéristique γ^{-1} de relaxation des vitesses est appelé temps inertiel.

L'équation de Langevin peut être établie à partir de l'équation de Liouville en utilisant la méthode des projecteurs de Mori [203, 204]. Elle peut également être généralisée pour prendre en compte des effets de mémoire dans la force stochastique $\mathbf{F}_s$ [205].

Séparation des échelles de temps

D'après le théorème de fluctuation-dissipation [119], la force de friction qui dissipe l'énergie cinétique du soluté et la force aléatoire qui introduit des fluctuations de sa vitesse sont indissociables. Cette dernière est supposée avoir une moyenne nulle. et varier très vite à l'échelle de temps considérée. Ce dernier point se traduit mathématiquement par sa variance :

$$\langle \mathbf{F}_s(t) \cdot \mathbf{F}_s(0) \rangle = 6m\gamma k_B T \delta(t) \tag{4.2}$$

Pour les grosses particules sphériques de rayon R, la friction est bien décrite par la relation de Stokes :

$$\gamma = 6\pi \frac{\eta R}{m} \tag{4.3}$$

avec η la viscosité du solvant. Le facteur 6π correspond à des conditions de non-glissement du solvant à la surface de la particule. En cas de glissement, il doit être remplacé par un facteur 4π.

En l'absence de force extérieure $\mathbf{F}_{ext}$ dans l'équation de Langevin, il est possible de montrer qu'aux temps longs ($t \gg \gamma^{-1}$), le mouvement de la particule est diffusif, c'est-à-dire que son déplacement quadratique moyen vérifie :

$$\left\langle \|\mathbf{r}(t) - \mathbf{r}(0)\|^2 \right\rangle \sim 6D_0 t \tag{4.4}$$

avec D_0 son coefficient de diffusion. Celui-ci est lié à la friction par la relation d'Einstein :

$$D_0 = \frac{k_B T}{m\gamma} \tag{4.5}$$

qui est une forme particulière du théorème de fluctuation-dissipation [119] précisant le lien entre la dissipation d'énergie par le solvant et les fluctuations de la force aléatoire associée.

Résolution numérique

Il existe des algorithmes permettant de résoudre numériquement l'équation de Langevin, en l'intégrant explicitement en fonction du temps par l'introduction d'une force aléatoire [206, 207]. Plusieurs méthodes ont également été développées pour la résolution de l'équation de Langevin généralisée (avec mémoire) [208, 209].

4.1.3 Équation de Fokker-Planck

Densité de probabilité

La dynamique de Langevin permet de calculer les trajectoires de particules de soluté interagissant entre elles et/ou avec un champ extérieur, et effectuant un mouvement brownien sous l'effet de la friction et des fluctuations du solvant. L'étude statistique des trajectoires permet comme avec la dynamique moléculaire de remonter aux propriétés observables du système : la densité locale, le flux de soluté, son coefficient de diffusion, ou des propriétés impliquant les corrélations entre particules, comme les facteurs de structure. Certaines de ces observables peuvent être obtenues à partir d'un niveau de description intermédiaire, ou l'on a déjà procédé à une prise de moyenne, et la définition de la densité de probabilité $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ de trouver une particule de soluté à la position $\mathbf{x}$ avec une vitesse $\mathbf{v}$ à l'instant t.

Équation de Fokker-Planck

Lorsque le système évolue selon une dynamique de Langevin, on peut montrer que la densité de probabilité évolue selon l'équation de Fokker-Planck [202] :

$$(\partial_t + v_\alpha \partial_\alpha + a^E_\alpha \partial_{v_\alpha}) f = \hat{C}^{FP}[f] \doteq \gamma \partial_{v_\alpha}(v_\alpha + v_T^2 \partial_{v_\alpha}) f \tag{4.6}$$

où x_α et v_α sont les coordonnées cartésiennes des positions $\mathbf{x}$ et vitesses $\mathbf{v}$ (dans l'espace à $D = 1, 2$ ou 3 dimensions), ∂_α et ∂_{v_α} sont les opérateurs gradients correspondants, et a^E_α sont les composantes de l'accélération due à la force extérieure $m\mathbf{a}^E$ agissant sur les particules de soluté de masse m. Les indices grecs vont de 1 à D (ou peuvent être désignés par x, y et z), et l'on adopte la convention d'Einstein sur les indices répétés, c'est-à-dire par exemple pour $D = 3$:

$$v_\alpha \partial_\alpha = v_x \partial_x + v_y \partial_y + v_z \partial_z \tag{4.7}$$

Le membre de gauche de (4.6) est l'opérateur de transport, et membre de droite l'opérateur de Fokker-Planck, avec une friction γ et une vitesse thermique $v_T = \sqrt{k_B T/m}$, avec k_B la constante de Boltzmann et T la température.

Plus précisément, le terme d'équation de Fokker-Planck désigne une classe plus large d'équations décrivant des processus stochastiques, et la forme (4.6) est aussi appelée *équation de Klein-Kramers* [201, 202]. Elle émerge d'une expansion formelle (en puissances de l'opérateur $\nabla_\mathbf{v}$) de la dérivée temporelle de la fonction de distribution f, appelée expansion de Kramers-Moyal, qui se limite aux deux premiers termes si la vitesse satisfait l'équation de Langevin (4.6). On peut la récrire en introduisant l'opérateur de force extérieure :

$$\hat{C}^{EXT}[f] = -a^E_\alpha \partial_{v_\alpha} f. \tag{4.8}$$

On a alors

$$(\partial_t + v_\alpha \partial_\alpha) f = \hat{C}[f] \tag{4.9}$$

avec $\hat{C}[f] = \hat{C}^{FP}[f] + \hat{C}^{EXT}[f]$. On reconnaît à gauche l'opérateur de transport "libre", appelé aussi dérivée totale ou particulaire dans le contexte de la dynamique des fluides. Ce type d'équation est appelé équation cinétique [210].

Observables

A partir de la densité de probabilité, on peut calculer la densité et le flux de soluté. Ce sont respectivement les moments d'ordre zéro et d'ordre un de $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t)$ par rapport aux vitesses :

$$\rho = \int \mathrm{d}\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) \tag{4.10a}$$

$$J_\alpha = \int \mathrm{d}\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) v_\alpha = \rho u_\alpha \tag{4.10b}$$

Les moments d'ordres suivants sont :

$$P_{\alpha\beta} = \int \mathrm{d}\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) v_\alpha v_\beta \tag{4.10c}$$

$$Q_{\alpha\beta\gamma} = \int \mathrm{d}\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) v_\alpha v_\beta v_\gamma \tag{4.10d}$$

$P_{\alpha\beta}$ est noté ainsi car il correspond à la pression (plus exactement au tenseur des contraintes) lorsque f décrit la densité de probabilité pour un gaz pur, dont l'évolution est décrite par exemple par l'équation de Boltzmann [210]. Dans ce cas, $Q_{\alpha\beta\gamma}$ est lié au flux d'énergie cinétique.

Les équations d'évolution de la densité et du flux sont obtenues par intégration de (4.6) par rapport aux vitesses pour la première, par intégration après avoir multiplié (4.6) par v_β pour la seconde. Les résultats finaux sont :

$$\partial_t \rho + \partial_\alpha J_\alpha = 0 \tag{4.11a}$$

$$\partial_t J_\alpha + \partial_\beta P_{\alpha\beta} = -\gamma(J_\alpha - \rho u_\alpha^E) \tag{4.11b}$$

Pour parvenir à ces résultats, on a utilisé le fait que la densité de probabilité décroît en général beaucoup plus vite que n'importe quelle fonction polynomiale de la vitesse (nous préciserons ce point plus loin), et procédé à des intégrations par parties. Pour l'évolution du flux, on a introduit la vitesse limite $u_\alpha^E = a_\alpha^E/\gamma$ atteinte sous les effets concurrents de la force extérieure et de la friction du solvant. Les équations (4.11) sont les deux premières d'une hiérarchie d'équations reliant les moments d'ordres successifs de la distribution de probabilité $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t)$. Cet ensemble ouvert de relations n'est pas soluble en général, car nous ne disposons pas d'une expression pour le second moment $P_{\alpha\beta}$. L'objectif consiste donc à obtenir une solution de l'équation de Fokker-Planck (4.6) permettant de reproduire les équations d'évolution des observables (4.11).

Résolution numérique

La résolution numérique de l'équation de Fokker-Planck (4.6) n'est pas aisée, dès que l'on considère des systèmes à 2 ou 3 dimensions. La résolution de cette équation aux dérivées partielles n'est en général pas envisageable par une approche par éléments finis, qui convient pour le cas à une dimension [202]. En effet, la discrétisation sur une grille à $2 \times D$ dimensions pour le calcul des dérivées rend les calculs prohibitifs. Par exemple, à trois dimensions, si l'on utilise 100 points pour chaque coordonnée spatiale et de vitesse, il faut stocker $100^6 = 10^{12}$ nombres réels pour représenter la densité de probabilité $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t)$ à chaque instant, ce qui pose des problèmes de mémoire avant même de devoir considérer les dérivées par rapport à chacune des variables ou les intégrales multiples pour le calcul des moments (4.10).

Dans le cas bidimensionnel, des méthodes approchées, notamment spectrales, sont encore utilisables : on étudie les valeurs propres de l'opérateur (linéaire) de Fokker-Planck pour en déduire les propriétés d'évolution. On peut également citer la Matrix Continued Fraction Method [202], utilisée notamment par Caratti pour la diffusion de particules dans un potentiel "en boîte à œufs" [211, 212]. Le cas d'une particule dans un potentiel à 3D est plus délicat.

La méthode de Fokker-Planck sur réseau (Lattice Fokker-Planck, ou LFP) permet de simuler la dynamique d'un système vérifiant l'équation de Fokker-Planck, en reproduisant les équations d'évolution (4.11). Il s'agit d'une méthode sur réseau, analogue à la méthode Lattice Boltzmann utilisée couramment pour les simulations hydrodynamiques. L'utilisation d'un petit nombre de vitesses bien choisies pour décrire tout l'espace des vitesses permet d'effectuer les calculs y compris à deux et trois dimensions. Nous présentons dans la partie suivante les aspects communs aux méthodes sur réseau, puis nous établirons l'algorithme de Fokker-Planck sur réseau à partir de l'équation continue (4.6).

4.2 Modèles sur Réseau

4.2.1 Historique

Lattice Gas Automata

L'idée d'utiliser des automates cellulaires (modèles sur réseau) pour simuler l'hydrodynamique a été introduite par Frisch, Hasslacher et Pomeau en 1986 [213], avec le *Lattice Gas Automata*. L'espace est discrétisé sur un réseau périodique dont les nœuds peuvent être vides ou occupés par un atome de gaz. Chaque nœud est connecté à ses voisins par des liens que les atomes peuvent suivre, selon leur vitesse, entre deux pas de temps. A chaque instant, l'état du système est décrit par l'occupation, pour chaque nœud du réseau, des états correspondant à une vitesse donnée : $n_i(\mathbf{x}, t) = 1$ si on a un atome à la position $\mathbf{x}$ avec une vitesse discrète $\mathbf{v}_i$ telle que le vecteur $\mathbf{v}_i \Delta t$ relie deux nœuds voisins, $n_i(\mathbf{x}, t) = 0$ sinon. L'évolution du système au cours d'un pas de temps se décompose alors en deux étapes :

- translation des atomes le long du lien correspondant à leur vitesse $\mathbf{v}_i$,
- collision entre les atomes arrivant sur un même nœud, qui redistribue leurs vitesses.

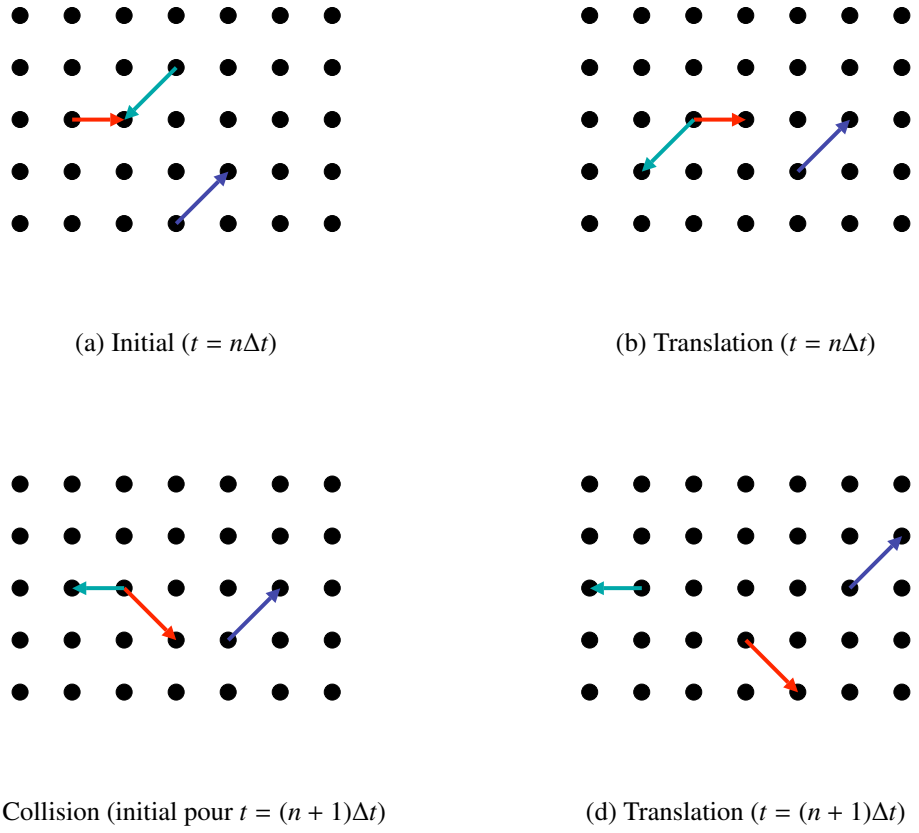
Ce principe est illustré sur la figure 4.1. Si le réseau et les règles de collisions vérifient un certain nombre de propriétés, comme la conservation de la masse et de la quantité de mouvement totale, alors les densités et vitesses locales (nous reviendrons sur leur définition pour les modèles sur réseau) évoluent selon l'équation de Navier-Stokes pour un fluide incompressible :

$$\rho_m \left(\partial_t + \mathbf{v} \cdot \nabla\right) \mathbf{v} = -\nabla P + \eta \nabla^2 \mathbf{v} + \mathbf{f} \tag{4.12}$$

avec ρ_m la densité massique du fluide, η sa viscosité, et $\mathbf{f}$ une force par unité de volume (par exemple la gravité).

Conditions aux limites

Un point important pour l'implémentation des méthodes sur réseau est l'application des conditions aux limites, que ce soit aux extrémités du système simulé (par exemple des conditions aux limites périodiques), ou au sein du système à une interface entre fluide et solide.



(a) Initial ($t = n\Delta t$)

(b) Translation ($t = n\Delta t$)

(c) Collision (initial pour $t = (n + 1)\Delta t$)

(d) Translation ($t = (n + 1)\Delta t$)

FIG. 4.1: Principe des modèles sur réseau. Les seules vitesses permises connectent les nœuds voisins. Chaque pas de temps comprend une étape de translation des particules entre les nœuds et une étape de collision sur les nœuds qui redistribue les vitesses.

Les conditions aux limites sont introduites dans les modèles sur réseau par des règles de collision particulières, qui dépendent du type de conditions (glissement ou non) et de la position de l'interface par rapport aux nœuds du réseau. Nous ne rentrerons pas ici dans une discussion complète des conditions aux limites, que l'on peut trouver par exemple dans [214], et présentons seulement deux types de conditions aux limites dans le cas du réseau ci-dessus.

D'une manière générale, les conditions aux limites sont facilement implémentées en introduisant une couche de nœuds supplémentaires aux bords du système, symbolisés par des points blancs sur la figure 4.2. Ces nœuds sont utilisés pour stocker les populations correspondant à des vitesses discrètes $\mathbf{v}_i$ qui feraient sortir les particules du système au cours de l'étape de transport. Dans le cas des conditions aux limites périodiques, celles-ci sont simplement copiées à l'autre extrémité du système avant l'étape de transport, et y seront donc réinjectées lors de cette dernière.

Pour une interface entre fluide et solide, les conditions de non-glissement peuvent être implémentées par des règles de réflexion sans glissement (*no-slip bounce-back*). Cependant celles-ci peuvent varier selon la position de l'interface par rapport aux nœuds du réseau, comme indiqué sur la figure 4.3.

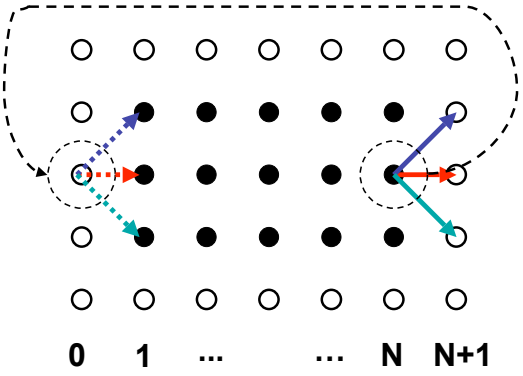


FIG. 4.2: Implémentation des conditions aux limites périodiques. Les nœuds du réseau représentant le système (points noirs, $k = 1 \ldots N$) sont complétés par une couche de nœuds supplémentaires (points blancs $k = 0$ et $N + 1$). Les populations $n_i(N, t)$ correspondant à des vitesses $\mathbf{v}_i$ qui feraient sortir les particules en $k = N + 1$ sont copiées en $k = 0$ avant l'étape de transport. Elles sont ainsi réinjectées en $k = 1$ lors de cette dernière.

(a) Interface sur les nœuds du réseau

(b) Interface entre les nœuds du réseau

FIG. 4.3: Conditions aux limites sans glissement à une interface (tirets) entre fluide (points noirs) et solide (points blancs). Les populations $n_i(\mathbf{x}, t)$ sont indiquées avant (haut) et après (bas) application des conditions aux limites. L'implémentation diffère selon que l'interface passe (a) ou non (b) par les nœuds du réseau. Dans le premier cas, on se contente d'inverser les vitesses, dans le second il faut utiliser des nœuds supplémentaires situés dans la partie solide.

Finalement, chaque pas de temps comporte trois étapes :

1. transport entre nœuds du réseau
2. collision sur les nœuds
3. application des conditions aux limites

En pratique, l'implémentation des conditions aux limites est souvent la plus longue lors de l'écriture d'un code, puisqu'elle est spécifique à chaque système (position des interfaces),

en particulier pour les systèmes complexes (milieu poreux, ou applications industrielles spécifiques [215]).

Lattice Boltzmann

Plus tard, il est apparu qu'il était plus efficace d'utiliser des nombres réels pour décrire la population des états (correspondant à une vitesse discrète $\mathbf{v}_i$ à une position donnée $\mathbf{x}$), plutôt que les nombres d'occupation $n_i(\mathbf{x}, t)$. Les règles de collisions portant sur les densités de probabilité discrètes $f_i(\mathbf{x}, t)$ ont été affinées et simplifiées. Plus précisément, celles-ci ont pu être établies à partir des opérateurs de collision des équations cinétiques (continues) correspondantes [216].

Les équations cinétiques décrivent l'évolution de la densité de probabilité sous la forme de l'équation (4.9). Chaque équation est caractérisé par l'opérateur de collision $\hat{C}[f]$. L'équation de Boltzmann, introduite pour décrire les collisions entre particules dans un gaz, fait intervenir la densité de probabilité à deux corps, et constitue une approximation du premier terme d'une hiérarchie d'équations impliquant les distributions d'ordres supérieurs appelée BBGKY (Bugoliubov-Born-Green-Kirkwood-Yvon [120]). Pour la description hydrodynamique des fluides, il est suffisant d'utiliser un opérateur de collision phénoménologique plus simple, appelé BGK (Bhatnagar, Gross, Krook) [217]. Ce dernier fait intervenir un temps de relaxation τ vers la densité de probabilité d'équilibre f^{eq} de Maxwell-Boltzmann :

$$\hat{C}^{BGK}[f] = -\frac{f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) - f^{eq}(\mathbf{x}, t)}{\tau} \tag{4.13a}$$

$$f^{eq}(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) = \rho(\mathbf{x}, t) \times \frac{1}{(2\pi v_T^2)^{D/2}} e^{-\|\mathbf{v}-\mathbf{u}(\mathbf{x},t)\|^2/2v_T^2} \tag{4.13b}$$

avec $\rho(\mathbf{x}, t)$ la densité locale et $\mathbf{u}(\mathbf{x}, t)$ la vitesse locale données par (4.10), $v_T = \sqrt{k_B T/m}$ la vitesse thermique et D la dimension de l'espace. Par un développement multi-échelles de type Chapman-Enskog, il est possible de montrer que cet opérateur de collision conduit à l'équation de Navier-Stokes pour les fluides incompressibles, avec une viscosité déterminée par le temps de relaxation τ.

La discrétisation de l'opérateur BGK permet d'établir des règles de collision discrètes adaptées à la description des populations sur un réseau. C'est à cet algorithme que fait référence l'appellation *Lattice Boltzmann* [214, 218, 219] . Au cours de la dernière décennie, cette méthode a connu un intense développement, pour des applications très variées : écoulements hydrodynamiques laminaires ou turbulents, y compris à grande échelle [215], fluides complexes sous cisaillement et dans les milieux poreux [220], auto-assemblage en phases mésoscopiques [221], transport des ions dans des solutions massiques [222] ou dans des canaux ioniques [223], rhéologie des cristaux liquides [224], et suspensions colloïdales [225, 226].

4.2.2 Discrétisation de l'espace des phases

Nous présentons maintenant comment obtenir l'algorithme de Lattice Fokker-Planck à partir de l'équation continue correspondante, en suivant pas à pas les différentes étapes développées pour la discrétisation de l'opérateur BGK.

Développement en polynômes de Hermite

La première étape consiste à développer la densité de probabilité continue sur une base de polynômes de Hermite tensoriels sur un espace de dimension D. La définition et quelques propriétés de ces polynômes sont rappelées dans l'annexe B. Le développement s'écrit :

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) = \omega(\mathbf{v}) \sum_{l=0}^{\infty} \frac{1}{v_T^{2l} l!} F_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{x}, t) \mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) \tag{4.14}$$

où l'indice $\underline{\alpha}$ est une notation abrégée pour l'ensemble d'indices $\alpha_1 \dots \alpha_l$, le produit symbolise la contraction sur tous les l indices, et

$$\omega(\mathbf{v}) = \frac{e^{-v^2/(2v_T^2)}}{(2\pi v_T^2)^{D/2}} \tag{4.15}$$

est une distribution gaussienne (un poids gaussien) avec $v^2 = \mathbf{v} \cdot \mathbf{v}$. Les coefficients du développement sont donnés par :

$$F_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{x}, t) = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) \mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) \tag{4.16}$$

où les intégrales portent sur l'espace D-dimensionnel des vitesses. Puisque les $\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v})$ impliquent des polynômes d'ordre l, les $F_{\underline{\alpha}}^{(l)}$ sont des combinaisons linéaires des moments de f :

$$M_{\underline{\alpha}}^{(m)}(\mathbf{x}, t) = \int \mathrm{d}\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) v_{\alpha_1} \dots v_{\alpha_m} \tag{4.17}$$

pour $m \leq l$. Explicitement, on a pour les premiers $F_{\underline{\alpha}}^{(l)}$ en fonction des moments (4.10) :

$$F^{(0)} = \rho \tag{4.18a}$$

$$F_{\alpha}^{(1)} = J_{\alpha} \tag{4.18b}$$

$$F_{\alpha\beta}^{(2)} = P_{\alpha\beta} - v_T^2 \rho \delta_{\alpha\beta} \tag{4.18c}$$

$$F_{\alpha\beta\gamma}^{(3)} = Q_{\alpha\beta\gamma} - v_T^2 [\delta_{\alpha\beta} J_{\gamma} + \delta_{\alpha\gamma} J_{\beta} + \delta_{\beta\gamma} J_{\alpha}] \tag{4.18d}$$

On pourrait insérer le développement (4.14) dans l'équation cinétique (4.9), pour projeter cette dernière sur chacune des composantes. On obtiendrait ainsi une hiérarchie d'équations d'évolution. Cependant la complexité du problème resterait inchangée. Nous adoptons ici une démarche différente : grâce au développement en polynômes de Hermite, on peut exprimer le membre de droite de (4.9), c'est-à-dire l'opérateur de collision, en fonction des moments de f. Ces moments peuvent être évalués numériquement grâce à une quadrature en utilisant un nombre fini de vitesses bien choisies (les vitesses définissant le réseau). Puisque le développement contient une infinité de termes, on doit tronquer cette série à partir d'un ordre K donné. On doit donc *supposer* que l'on a

$$F_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{x}, t) = 0 \quad \text{pour } l > K, \tag{4.19}$$

et l'on récrit f comme une somme limitée au sous-espace des polynômes d'ordre K :

$$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) = \omega(\mathbf{v}) \sum_{l=0}^{K} \frac{1}{v_T^{2l} l!} F_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{x}, t) \mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) \tag{4.20}$$

Cette hypothèse est tout à fait justifiée pour les situations "proches de l'équilibre". Plus précisément, le critère de validité revient en pratique à avoir une vitesse locale telle que $\|\mathbf{u}\|^2 \ll v_T^2$. Dans le cas de l'algorithme de Lattice Boltzmann, cela correspond à l'approximation des faibles nombres de Mach[1]. Dans le cas de l'algorithme de Lattice Fokker-Planck, cela correspond à de faibles vitesses limites $u_\alpha^E = a_\alpha^E/\gamma$. Nous reviendrons plus loin sur les limites de validité de l'algorithme. Il est possible de montrer, en utilisant deux des propriétés des polynômes de Hermite rappelées dans l'annexe B, que l'opérateur de collision $\hat{C}[f] = \hat{C}^{FP}[f] + \hat{C}^{EXT}[f]$, laisse la distribution f dans le même sous-espace des polynômes d'ordre K (voir l'appendice B de la référence [199]).

Quadrature de Gauss-Hermite et discrétisation des vitesses

L'idée fondamentale de la méthode Lattice Boltzmann est que pour calculer les moments de f par les intégrales (4.17), on a seulement besoin d'un nombre fini de vitesses bien choisies. Plus précisément, on peut calculer les intégrales à D-dimensions sur les vitesses par une somme sur un ensemble de vitesses prédéfinies. On a pour cela recours à une quadrature [141], c'est-à-dire que l'on choisit un ensemble de vitesses $\mathbf{v}_i$ et de nombres réels w_i (avec $i = 1 \dots b$) tels que pour tout polynôme $p(\mathbf{v})$ de degré inférieur ou égal à $2K$ on ait :

$$\int \mathrm{d}\mathbf{v}\omega(\mathbf{v})p(\mathbf{v}) = \sum_{i=1}^{b} w_i p(\mathbf{v}_i) \tag{4.21}$$

Cette relation est appelée quadrature de degré $2K$, et les $\mathbf{v}_i$ et w_i sont les nœuds et poids de la quadrature.

Puisque le développement (4.20) est tronqué, f/ω est un polynôme de degré au plus K. Avec une quadrature d'ordre $2K$, on peut donc calculer exactement tous les moments de f jusqu'à l'ordre K, par :

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}\mathbf{v} f(\mathbf{x},\mathbf{v};t) v_{\alpha_1}\dots v_{\alpha_m} &= \int \mathrm{d}\mathbf{v}\frac{\omega(\mathbf{v})}{\omega(\mathbf{v})} f(\mathbf{x},\mathbf{v};t) v_{\alpha_1}\dots v_{\alpha_m} \\ &= \sum_{i=1}^{b} w_i \frac{f(\mathbf{x},\mathbf{v}_i;t)}{\omega(\mathbf{v}_i)} v_{i\alpha_1}\dots v_{i\alpha_m} \\ &\doteq \sum_{i=1}^{b} g_i v_{i\alpha_1}\dots v_{i\alpha_m} \end{aligned} \tag{4.22}$$

où l'on a défini :

$$g_i(\mathbf{x};t) = w_i \frac{f(\mathbf{x},\mathbf{v}_i;t)}{\omega(\mathbf{v}_i)} \tag{4.23}$$

Il est important de souligner que la formule (4.22) est *exacte* pour tous les moments $m \leq K$, puisque la troncature (4.20) implique que $f/\omega \times v_{i\alpha_1}\dots v_{i\alpha_m}$ est un polynôme de degré au plus $K + m \leq 2K$.

Observables

Le choix de K est dicté par les observables que l'on souhaite évaluer, puisque la distribution f elle-même ne présente pas d'intérêt. L'équation d'évolution du flux (de solvant pour LB, de

[1] v_T est dans ce cas la vitesse du son.

soluté pour LFP) implique les moments jusqu'à l'ordre 2, celle de l'énergie jusqu'à l'ordre 3. Les premiers moments sont évalués grâce aux quadratures :

$$\rho = \int \mathrm{d}\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) \qquad = \sum_{i=1}^{b} g_i \tag{4.24a}$$

$$J_\alpha = \int \mathrm{d}\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) v_\alpha \qquad = \sum_{i=1}^{b} g_i v_{i\alpha} \tag{4.24b}$$

$$P_{\alpha\beta} = \int \mathrm{d}\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) v_\alpha v_\beta \qquad = \sum_{i=1}^{b} g_i v_{i\alpha} v_{i\beta} \tag{4.24c}$$

et si $K \geq 3$ on peut aussi calculer exactement :

$$Q_{\alpha\beta\gamma} = \int d\mathbf{v} f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t) v_\alpha v_\beta v_\gamma \qquad = \sum_{i=1}^{b} g_i v_{i\alpha} v_{i\beta} v_{i\gamma}. \tag{4.24d}$$

Exemple de réseau : D2Q9

Déterminer les $\{\mathbf{v}_i, w_i\}$ optimaux, c'est-à-dire le plus petit nombre de nœuds pour un ordre d'expansion donné est un problème non résolu en général [227]. Pour utiliser ces quadratures afin de résoudre une équation cinétique, il faut de plus que les $\mathbf{v}_i$ soient sur un réseau régulier dans l'espace des positions $\mathbf{x}$. Pour les cas d'intérêt physique ($D = 1, 2, 3$ et $K = 2, 3$), il existe plusieurs choix possibles de b (nombre de vitesses pour la quadrature). La plupart des réseaux utilisés en pratique peuvent être trouvés dans [214].

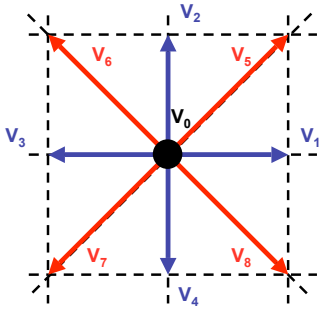


FIG. 4.4: Le réseau D2Q9 comprend 9 vitesses dans un plan. Les normes de ces vitesses et les poids correspondants pour la quadrature sont indiqués dans le tableau 4.1

Un réseau très souvent utilisé pour les simulations dans un plan, que nous utiliserons au chapitre 5 est représenté figure 4.4. Il s'appelle D2Q9, par référence aux 9 vitesses dans un plan (2 dimensions). Les vitesses connectent les nœuds d'un réseau carré de côté Δx. Les normes des vitesses et les poids correspondants pour la quadrature (4.21) sont indiqués dans le tableau 4.4. On a pour ce réseau la relation entre unité de longueur, unité de temps et vitesse thermique :

$$v_T^2 = \frac{1}{3}\left(\frac{\Delta x}{\Delta t}\right)^2 \tag{4.25}$$

Pour les simulations à trois dimensions, on utilise souvent un réseau analogue appelé D3Q27, qui comprend des vitesses de normes 0, 1, $\sqrt{2}$ et $\sqrt{3}$. L'analogue à une dimension constitue le réseau le plus simple, D1Q3, avec des vitesses de normes 0 et 1.

i	$\|\|v_i\|\|$	w_i
0	0	4/9
1,2,3,4	1	1/9
5,6,7,8	$\sqrt{2}$	1/36

TAB. 4.1: Normes des vitesses du réseau D2Q9 (voir figure 4.4) et poids correspondants pour la quadrature (4.21). Les normes sont données en unités du réseau $\Delta x/\Delta t = \sqrt{3}v_T$.

4.2.3 Discrétisation temporelle et algorithme

Évolution continue des populations

Nous disposons à présent des éléments nécessaires à l'élaboration de l'algorithme de résolution de l'équation cinétique (4.9). La fonction f est évaluée aux nœuds $\mathbf{x}$ d'un réseau et un ensemble fini de b vitesses $\mathbf{v}_i$ qui sont également du réseau. En multipliant les deux membres de l'équation (4.9) pour $\mathbf{v} = \mathbf{v}_i$ par $w_i/\omega(\mathbf{v}_i)$, puis en utilisant un développement analogue à (4.20), non de f mais de l'opérateur de collision $\hat{C}[f]$, on peut écrire les équations d'évolution des populations (une par g_i) :

$$\partial_t g_i(\mathbf{x};t) + v_{i\alpha}\partial_\alpha g_i(\mathbf{x};t) = w_i \sum_{l=0}^{K} \frac{1}{v_T^{2l} l!} C_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{x};t)\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}_i) \tag{4.26}$$

avec les projections de l'opérateur de collision sur les polynômes de Hermite (4.23) :

$$C_{\underline{\alpha}}^{(l)} = \int \mathrm{d}\mathbf{v}\hat{C}[f]\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}). \tag{4.27}$$

Chaque composante est un tenseur de rang l et chaque terme de la somme est une contraction sur les indices $\underline{\alpha}$. Il y a donc deux décompositions à ne pas confondre :

- d'une part la décomposition (4.20) de la fonction de distribution f, impliquant les coefficients $F_{\underline{\alpha}}^{(l)}$ calculés par l'équation (4.16),
- d'autre part la décomposition de l'opérateur de collision, dans le membre de droite de (4.26), dont les coefficients $C_{\underline{\alpha}}^{(l)}$ sont calculés par (4.27).

L'expression des $C_{\underline{\alpha}}^{(l)}$ dépend bien entendu de l'opérateur considéré (BGK ou Fokker-Planck). Pour achever la construction d'un algorithme opérationnel, il reste encore deux étapes.

La première consiste à exprimer les $C_{\underline{\alpha}}^{(l)}$ en fonction des populations g_i, dénotées collectivement par le vecteur $g(\mathbf{x};t)$, pour aboutir à un opérateur de collision agissant directement sur les g_i et non sur f. Plus précisément, il faut expliciter les composantes $\hat{L}_i$ (pour $i = 1 \ldots b$) d'un *opérateur de collision du réseau* $\hat{L}$. Chacun des $\hat{L}_i$ agit spécifiquement sur g_i, mais est a priori fonction de l'ensemble $g(\mathbf{x};t)$ des populations. Nous préciserons ci-dessous cette étape cruciale, spécifique à chaque équation cinétique. La relation (4.26) devient :

$$\partial_t g_i(\mathbf{x};t) + v_{i\alpha}\partial_\alpha g_i(\mathbf{x};t) = \hat{L}_i[g(\mathbf{x};t)] \tag{4.28}$$

La seconde consiste à effectuer une discrétisation temporelle de cette dernière équation, par intégration entre deux pas de temps t et $t + \Delta t$. Si l'on note $g(s)$ les populations au temps intermédiaire $g_i(\mathbf{x} + \mathbf{v}_i s; t + s)$, on a :

$$g' - g = \int_0^{\Delta t} \hat{L}[g(s)]\mathrm{d}s \tag{4.29}$$

avec $g' = g(\Delta t)$ les populations $g_i(\mathbf{x} + \mathbf{v}_i \Delta t; t + \Delta t)$. Pour le membre de gauche, l'intégration de la dérivée totale $(\partial_t + v_{i\alpha}\partial_\alpha)$ conduit à la différence entre g_i en $\mathbf{x}$ à l'instant t et g_i en $\mathbf{x} + \mathbf{v}_i \Delta t$ (et non en $\mathbf{x}$) à l'instant $t + \Delta t$.

Intégration temporelle par la méthode des trapèzes

L'algorithme final dépend du choix de la méthode d'intégration. L'utilisation de la méthode des rectangles, bien que plus simple, conduit à un algorithme précis au premier ordre en Δt seulement, et n'est pas utilisé en pratique dans le cas de Lattice Boltzmann (avec l'opérateur BGK). Au cours du développement de Lattice Fokker-Planck, nous avons d'abord utilisé cette méthode, qui conduit également à une précision au premier ordre seulement [199]. Cependant, par un développement de Chapman-Enskog, nous avons calculé analytiquement le terme correctif d'ordre $O(\Delta t^2)$, et avons pu ainsi proposer un algorithme *corrigé*. Cette méthode est détaillée dans [199], et nous présentons ici une approche différente, plus directe, pour obtenir une précision d'ordre Δt^2. L'approximation de l'intégrale (4.29) par la méthode des trapèzes a été introduite par plusieurs auteurs dans le cas de l'opérateur BGK pour Lattice Boltzmann [228–231]. Nous l'avons appliquée au cas de l'opérateur de Fokker-Planck.

La méthode des trapèzes consiste à faire une moyenne entre les valeurs de la fonction aux deux extrémités de l'intervalle d'intégration :

$$\int_0^{\Delta t} \hat{L}[g(s)]\mathrm{d}s = \frac{\Delta t}{2}\left(\hat{L}[g'] + \hat{L}[g]\right) + O(\Delta t^3) \tag{4.30}$$

Cette approche est similaire à la méthode de Crank-Nicholson pour les équations différentielles ordinaires, et a une précision du second ordre [141]. La présence de l'opérateur de collision au temps $t + \Delta t$ rend la combinaison de (4.29) et (4.30) inutilisable telle quelle. Cependant, en suivant l'idée de [228–231], on peut introduire la correspondance suivante :

$$\tilde{g} = g - \frac{\Delta t}{2}\hat{L}[g] \tag{4.31}$$

et récrire (4.30) comme :

$$\tilde{g}' - \tilde{g} = \Delta t\, \hat{L}[g] + O(\Delta t^3) \tag{4.32}$$

où le membre de droite ne dépend plus que des populations g_i au temps t. L'équation (4.32) peut maintenant être mise sous une forme opérationnelle en exprimant l'opérateur de collision en fonction des populations *décalées* (4.31).

Lattice BGK

Il est instructif de rappeler le résultat de toute cette démarche dans le cas de l'opérateur BGK. L'opérateur de collision du réseau est dans ce cas :

$$\hat{L}^{BGK}[g] = -\frac{g - g^{eq}}{\tau} \doteq -\frac{1}{\tau}L^{BGK}[g] \tag{4.33}$$

où τ^{-1} est la fréquence de collision, et où l'on a introduit l'opérateur $L^{BGK}[g] = g - g^{eq}$. Ce dernier implique la distribution de Maxwell-Boltzmann discrétisée g^{eq} qui ne dépend que des moments ρ et $\mathbf{J} = \rho\mathbf{u}$ [214] :

$$\begin{aligned} g_i^{eq} &= \rho w_i \left(1 + \frac{\mathcal{H}^{(1)}_{i,\alpha} u_{i\alpha}}{v_T^2} + \frac{\mathcal{H}^{(2)}_{i,\alpha\beta} u_{i\alpha} u_{i\beta}}{2v_T^4}\right) \\ &= \rho w_i \left(1 + \frac{v_{i\alpha} u_{i\alpha}}{v_T^2} + \frac{(v_{i\alpha} v_{i\beta} - v_T^2 \delta_{\alpha\beta}) u_{i\alpha} u_{i\beta}}{2v_T^4}\right) \end{aligned} \tag{4.34}$$

avec comme d'habitude une sommation implicite sur les indices α et β. En utilisant la définition (4.31), on peut récrire (4.32) comme :

$$\tilde{g}' - \tilde{g} = -\frac{\tau^{-1}\Delta t}{1 + \tau^{-1}\Delta t/2} L^{BGK}[\tilde{g}] \tag{4.35}$$

En particulier, il est possible d'évaluer $\tilde{g}^{eq}$ (nécessaire pour le calcul de $L^{BGK}[\tilde{g}]$) car les moments d'ordre 0 et 1 de g et $\tilde{g}$ coïncident dans le cas de l'opérateur BGK. Ce n'est pas le cas pour le tenseur des second moments P, et si l'on veut l'évaluer on doit le faire en remontant explicitement aux g par l'équation (4.31). Ce sont en effet ces dernières, et non les $\tilde{g}$, qui évoluent avec une précision d'ordre $O(\Delta t^2)$. En pratique, il n'est pas trivial d'inverser (4.31) dans ce cas, et on se contente d'utiliser les relations entre moments.

4.3 Algorithme Lattice Fokker-Planck

4.3.1 Opérateur de collision

Il nous reste donc à expliciter l'opérateur de collision du réseau dans le cas de l'équation de Fokker-Planck. Cette détermination avait été faite dans le cas unidimensionnel par Melchionna, Succi et Hansen [197, 198], et nous l'avons généralisée au cas multidimensionnel (2D et 3D) [199]. La décomposition (4.26) de l'opérateur de collision continu implique les coefficients de Hermite $C^{(l)}_{\underline{\alpha}}$ donnés par (4.27). Pour les évaluer, on exploite la décomposition de f en polynômes de Hermite, en précisant l'action de l'opérateur $\hat{C}[f] = \hat{C}^{FP}[f] + \hat{C}^{EXT}[f]$ sur chacun des termes $\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})$ de la décomposition (4.20), en fonction des coefficients de Hermite $F^{(l)}_{\underline{\alpha}}$ de f.

Action de $\hat{C}^{FP}$

Pour une fonction gaussienne, on a la relation :

$$\partial_{v_\alpha}\omega(\mathbf{v}) = -\frac{v_\alpha}{v_T^2}\omega(\mathbf{v}) \tag{4.36}$$

On peut en déduire l'action de $\hat{C}^{FP}$ sur $\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})$:

$$\begin{aligned} \hat{C}^{FP}[\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})] &= \gamma\partial_{v_\beta}(v_\beta + v_T^2\partial_{v_\beta})[\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})] \\ &= \gamma\partial_{v_\beta}[v_\beta\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})] + \gamma v_T^2\partial_{v_\beta}\partial_{v_\beta}[\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})] \\ &= \gamma\partial_{v_\beta}[v_\beta\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})] - \gamma\partial_{v_\beta}[v_\beta\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})] + \gamma v_T^2\partial_{v_\beta}[\omega(\mathbf{v})\partial_{v_\beta}\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})] \\ &= \gamma\omega(\mathbf{v})(-v_\beta\partial_{v_\beta} + v_T^2\partial_{v_\beta}\partial_{v_\beta})\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v}) \end{aligned} \tag{4.37}$$

Le deuxième terme peut être précisé en utilisant la relation (B.9) de l'appendice B :

$$v_T^2 \partial_{v_\beta} \partial_{v_\beta} \mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) = D\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) + v_\beta \partial_{v_\beta} \mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) - \partial_{v_\beta} \mathcal{H}_{\beta\underline{\alpha}}^{(l+1)}(\mathbf{v}) \tag{4.38}$$

En utilisant maintenant la propriété (B.8), toujours dans l'annexe B, on peut montrer (il s'agit d'une somme répétée sur l'indice β) que :

$$\partial_{v_\beta} \mathcal{H}_{\beta\underline{\alpha}}^{(l+1)}(\mathbf{v}) = -(l + D)\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) \tag{4.39}$$

En regroupant les trois dernières équations, on a donc finalement :

$$\hat{C}^{FP}[\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v})] = -\gamma l \omega(\mathbf{v})\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) \tag{4.40}$$

Ceci signifie que les fonctions $\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v})$ sont des vecteurs propres de l'opérateur $\hat{C}^{FP}$ associés aux valeurs propres $-\gamma l$. En particulier, chaque composante $F_{\underline{\alpha}}^{(l)}$ de f reste selon le même vecteur propre par application de $\hat{C}^{FP}$. Plus précisément, on a :

$$\begin{aligned}
C_{\underline{\beta}}^{(l),FP} &= \int \mathrm{d}\mathbf{v} \mathcal{H}_{\underline{\beta}}^{(l)}(\mathbf{v}) \hat{C}^{FP}[f] \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{F_{\underline{\alpha}}^{(m)}}{v_T^{2m} m!} \int \mathrm{d}\mathbf{v} \mathcal{H}_{\underline{\beta}}^{(l)}(\mathbf{v}) \hat{C}^{FP}[\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(m)}(\mathbf{v})] \\
&= \sum_{m=0}^{\infty} \frac{F_{\underline{\alpha}}^{(m)}}{v_T^{2m} m!} (-\gamma m) \int \mathrm{d}\mathbf{v} \mathcal{H}_{\underline{\beta}}^{(l)}(\mathbf{v}) \omega(\mathbf{v}) \mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(m)}(\mathbf{v}) \\
&= \frac{F_{\underline{\alpha}}^{(l)}}{v_T^{2l} l!} (-\gamma l) v_T^{2l} \delta_{\underline{\alpha}\underline{\beta}}^{(l)} \\
&= -\gamma l F_{\underline{\beta}}^{(l)}
\end{aligned} \tag{4.41}$$

Pour parvenir au résultat, on a utilisé la définition (4.27), le développement (4.14), puis le résultat (4.40), la relation d'orthonormalisation (B.2), et enfin le fait que $F_{\underline{\alpha}}^{(l)}$ est invariant par permutation des indices de l'ensemble $\underline{\alpha}$, de sorte que la contraction $F_{\underline{\alpha}}^{(l)} \delta_{\underline{\alpha}\underline{\beta}}^{(l)}$ est une somme de $l!$ termes identiques et vaut $l! F_{\underline{\beta}}^{(l)}$. En utilisant l'ensemble d'indices muets $\underline{\alpha}$ plutôt que $\underline{\beta}$, on peut récrire la dernière équation comme :

$$C_{\underline{\alpha}}^{(l),FP} = -\gamma l F_{\underline{\alpha}}^{(l)} \tag{4.42}$$

Action de $\hat{C}^{EXT}$

L'action de l'autre partie $\hat{C}^{EXT}$ de l'opérateur de collision est obtenue grâce aux équations (4.36) et (B.9) :

$$\begin{aligned}
\hat{C}^{EXT}[\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v})] &= -a_\beta^E \partial_{v_\beta}[\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v})] \\
&= +a_\beta^E \frac{v_\beta}{v_T^2} \omega(\mathbf{v})\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) - a_\beta^E \omega(\mathbf{v}) \partial_{v_\beta} \mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) \\
&= +a_\beta^E \frac{v_\beta}{v_T^2} \omega(\mathbf{v})\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) - a_\beta^E \frac{v_\beta}{v_T^2} \omega(\mathbf{v})\mathcal{H}_{\underline{\alpha}}^{(l)}(\mathbf{v}) + \frac{\omega(\mathbf{v})}{v_T^2} a_\beta^E \mathcal{H}_{\beta\underline{\alpha}}^{(l+1)}(\mathbf{v}) \\
&= \frac{\omega(\mathbf{v})}{v_T^2} a_\beta^E \mathcal{H}_{\beta\underline{\alpha}}^{(l+1)}(\mathbf{v})
\end{aligned} \tag{4.43}$$

Enfin, on utilise le développement (4.14) pour obtenir :

$$\begin{aligned}\int \mathrm{d}\mathbf{v}\mathcal{H}^{(m)}_{\underline{\gamma}}(\mathbf{v})\hat{C}^{EXT}[f] &= \sum_{l=0}^{\infty}\frac{F^{(l)}_{\underline{\alpha}}}{v_T^{2l}l!}\int \mathrm{d}\mathbf{v}\mathcal{H}^{(m)}_{\underline{\gamma}}(\mathbf{v})\hat{C}^{EXT}[\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})]\\ &= \sum_{l=0}^{\infty}\frac{F^{(l)}_{\underline{\alpha}}}{v_T^{2l}l!}\frac{a^E_\beta}{v_T^2}\int \mathrm{d}\mathbf{v}\mathcal{H}^{(m)}_{\underline{\gamma}}(\mathbf{v})\omega(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(l+1)}_{\beta\underline{\alpha}}(\mathbf{v})\\ &= \frac{1}{(m-1)!}F^{(m-1)}_{\underline{\alpha}}a^E_\beta\delta^{(m)}_{\underline{\gamma},\beta\underline{\alpha}}\\ &= a^E_{\gamma_1}F^{(m-1)}_{\gamma_2\ldots\gamma_m}+\ldots+a^E_{\gamma_m}F^{(m-1)}_{\gamma_1\ldots\gamma_{m-1}}\end{aligned} \tag{4.44}$$

où l'on a utilisé l'orthonormalisation (B.2) et le fait que $F^{(m-1)}$ est invariant par permutation de ses $m-1$ indices. En utilisant l'ensemble d'indices muets $\underline{\alpha}$ plutôt que $\underline{\gamma}$, on peut récrire la dernière équation comme :

$$C^{(l),EXT}_{\underline{\alpha}} = a^E_{\alpha_1}F^{(l-1)}_{\alpha_2\ldots\alpha_l}+\ldots+a^E_{\alpha_l}F^{(l-1)}_{\alpha_1\ldots\alpha_{l-1}} \tag{4.45}$$

Cette relation est valable pour $l>0$, et il est aisé de vérifier que l'on a :

$$C^{(0),EXT}_{\underline{\alpha}} = 0. \tag{4.46}$$

Opérateur de collision $\hat{L}[g]$

Nous disposons maintenant de tous les éléments nécessaires au calcul de l'opérateur de collision $\hat{L}[g]$, dont les composantes $\hat{L}_i[g]$ agissent sur les populations g_i. Par définition de cet opérateur (comparer les équations (4.26) et (4.28)), on a :

$$\hat{L}_i[g(\mathbf{x};t)] = w_i\sum_{l=0}^{K}\frac{1}{v_T^{2l}l!}C^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{x};t)\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v}_i) \tag{4.47}$$

En combinant les relations (4.42) et (4.45) entre les $C^{(l)}_{\underline{\alpha}}$ et les $F^{(l)}_{\underline{\alpha}}$ avec les expressions (4.18) de ces derniers, on a pour $K=2$ le résultat final pour l'opérateur de collision du réseau :

$$\begin{aligned}\hat{L}_i[g] =& w_i\left\{\left[-\gamma J_\alpha + a^E_\alpha\rho\right]\times\frac{v_{i\alpha}}{v_T^2}\right.\\ &+\left.\left[-2\gamma(P_{\alpha\beta}-v_T^2\rho\delta_{\alpha\beta})+a^E_\alpha J_\beta+a^E_\beta J_\alpha\right]\times\frac{v_{i\alpha}v_{i\beta}-v_T^2\delta_{\alpha\beta}}{2v_T^4}\right\}\end{aligned} \tag{4.48}$$

Il est commode d'introduire les définitions :

$$J^{eq}_\alpha \doteq u^E_\alpha\rho \tag{4.49}$$

$$P^{eq}_{\alpha\beta} \doteq v_T^2\rho\delta_{\alpha\beta}+\frac{u^E_\alpha J_\beta+u^E_\beta J_\alpha}{2} \tag{4.50}$$

Ces quantités vérifient les équations (4.11) à l'état stationnaire. Rappelons que $u^E = a^E/\gamma$. On peut alors récrire l'opérateur de collision sous la forme condensée :

$$\boxed{\hat{L}_i[g]/w_i = -\gamma[J_\alpha - J^{eq}_\alpha]\frac{v_{i\alpha}}{v_T^2}-2\gamma[P_{\alpha\beta}-P^{eq}_{\alpha\beta}]\frac{v_{i\alpha}v_{i\beta}-v_T^2\delta_{\alpha\beta}}{2v_T^4}} \tag{4.51}$$

4.3.2 Algorithme

Opérateur de collision en fonction de $\tilde{g}$

La combinaison de la relation (4.32) issue de l'intégration temporelle par la méthode des trapèzes avec l'expression (4.51) de l'opérateur de collision permet de définir l'algorithme de Lattice Fokker-Planck. Il peut être mis sous une forme plus opérationnelle en exprimant l'opérateur de collision non pas en fonction des populations g mais des populations décalées $\tilde{g}$ définies par (4.31) qui sont celles propagées en pratique par (4.32).

Il suffit pour cela de relier les moments de g à ceux de $\tilde{g}$ qui sont ceux échantillonnés par les relations (4.24) où l'on a remplacé g_i par $\tilde{g}_i$. En utilisant la définition (4.31) et l'opérateur de collision (4.51), on trouve les relations entre moments :

$$\tilde{\rho} = \rho \tag{4.52a}$$

$$\tilde{J}_\alpha = \left(1 + \frac{\gamma\Delta t}{2}\right) J_\alpha - \frac{\gamma\Delta t}{2} J^{eq}_\alpha \tag{4.52b}$$

$$\tilde{P}_{\alpha\beta} = (1 + \gamma\Delta t) P_{\alpha\beta} - \gamma\Delta t P^{eq}_{\alpha\beta} \tag{4.52c}$$

où l'on a également exploité les règles de somme données dans l'annexe B issues de l'orthonormalisation des polynômes de Hermite. On voit alors que seuls les moments d'ordre zéro de g et $\tilde{g}$ coïncident. Pour obtenir les moments suivants, on peut cependant inverser (4.52b) et (4.52c) par une *procédure itérative*. Puisque $\rho = \tilde{\rho}$, on peut évaluer J^{eq}_α, et en déduire :

$$J_\alpha = \frac{\tilde{J}_\alpha + (\gamma\Delta t/2) J^{eq}_\alpha}{1 + \gamma\Delta t/2} \tag{4.53a}$$

On dispose alors des quantités nécessaires à l'évaluation de $P^{eq}_{\alpha\beta}$, ce qui permet d'en déduire le second moment :

$$P_{\alpha\beta} = \frac{\tilde{P}_{\alpha\beta} + \gamma\Delta t P^{eq}_{\alpha\beta}}{1 + \gamma\Delta t} \tag{4.53b}$$

Par substitution des relations (4.53) dans (4.51), on obtient finalement l'expression de l'opérateur de collision en fonction des moments des populations décalées $\tilde{g}$.

Forme opérationnelle de l'algorithme

Finalement, la forme opérationnelle de l'algorithme Lattice Fokker-Planck (à partir de la méthode des trapèzes) est :

$$\tilde{g}' - \tilde{g} = -\gamma\Delta t\, \tilde{L}[\tilde{g}] \tag{4.54}$$

avec les composantes de l'opérateur $\tilde{L}[\tilde{g}]$ spécifiées par :

$$\boxed{\tilde{L}_i[\tilde{g}]/w_i = \frac{\tilde{J}_\alpha - J^{eq}_\alpha}{1 + \gamma\Delta t/2} \frac{v_{i\alpha}}{v_T^2} + 2\frac{\tilde{P}_{\alpha\beta} - P^{eq}_{\alpha\beta}}{1 + \gamma\Delta t} \frac{v_{i\alpha}v_{i\beta} - v_T^2\delta_{\alpha\beta}}{2v_T^4}} \tag{4.55}$$

On peut résumer l'algorithme de la manière suivante. Choisir d'abord une friction γ. L'évolution est appliquée aux populations $\tilde{g}$, tandis que les conditions initiales et l'échantillonnage concernent les moments $\rho, \mathbf{J}$, et P, qui sont les vraies observables et sont évalués par (4.52a) et (4.53). Etant données les populations $\tilde{g}$ à l'instant t, effectuer les opérations suivantes :

1. évaluer les moments $\tilde{\rho}, \tilde{J}_\alpha, \tilde{P}_{\alpha\beta}$ de $\tilde{g}$ et en déduire $J^{eq}_\alpha, P^{eq}_{\alpha\beta}$ par la procédure itérative expliquée ci-dessus ;
2. calculer les populations post-collisionnelles (c'est-à-dire après application de l'opérateur de collision $\tilde{L}[\tilde{g}]$) par l'équation (4.55) ;
3. appliquer les conditions aux limites ;
4. propager de $\tilde{g}$ à $\tilde{g}'$ à l'instant $t + \Delta t$, en n'oubliant pas que l'on propage de $\mathbf{x}$ à $\mathbf{x} + \mathbf{v}_i \Delta t$, donc vers des nœuds différents pour chaque vitesse du réseau.

4.3.3 Stabilité numérique

La stabilité numérique des algorithmes de type Lattice Boltzmann requiert que les valeurs propres λ de la matrice de collision définissant l'algorithme vérifient $-2 < \lambda < 0$ [214]. Nous ne présentons pas ici le détail des calculs, effectués par Daniele Moroni, et qui sont présentés dans les articles correspondant à ce chapitre [199, 200]. Nous présentons seulement le résultat final. Si la stabilité numérique de l'algorithme corrigé imposait $\gamma\Delta t < 1$, celle de l'algorithme "trapézoïdal" présenté ici est assurée quelle que soit la valeur de la friction. En effet les valeurs propres de la matrice de collision correspondante sont 0, $-\gamma\Delta t/(1+\gamma\Delta t/2)$, et $-2\gamma\Delta t/(1+\gamma\Delta t)$, qui sont comprises entre -2 et 0 indépendamment de $\gamma\Delta t$. Ce résultat a été confirmé numériquement par la simulation pour des frictions élevées.

Cependant, si l'on veut que l'algorithme reproduise correctement l'évolution des observables macroscopiques régie par (4.11), il faut toujours satisfaire les critères numériques des faibles champs appliqués[2] pour le développement en polynômes de Hermite et des faibles frictions ($\gamma\Delta t < 1$) pour l'intégration temporelle par la méthode des trapèzes (ou toute autre méthode numérique). En particulier, les simulations pour $\gamma\Delta t > 1$ sont stables numériquement mais s'écartent des prédictions de (4.11).

4.3.4 Développement de Chapman-Enskog

Pour vérifier que l'algorithme reproduit bien l'évolution (4.11) des observables, il faut procéder à une analyse aux temps longs. En effet, si la propagation des populations de t à $t + \Delta t$ a une précision du second ordre en Δt, l'erreur après de nombreux pas de temps pourrait s'aggraver. Dans cette section, nous montrons par une analyse de Chapman-Enskog [232] que cette précision est bien préservée pour l'évolution aux temps longs.

Principe

Les phénomènes macroscopiques émergeant de la dynamique microscopique peuvent se produire sur des échelles de temps et d'espace variables. L'équation de Boltzmann, peut conduire à des effets élastiques, comme la propagation du son, aux temps courts, et des effets visqueux, comme l'atténuation des ondes sonores, sur des temps plus longs. L'idée du développement de Chapman-Enskog consiste à supposer une séparation d'échelles entre ces phénomènes, pour les analyser avec les méthodes d'analyse asymptotique multi-échelles. On développe alors les populations et les dérivées (spatiales et temporelle) en puissances d'un paramètre ϵ caractérisant la séparation d'échelles.

[2] Soit $(a^E/\gamma)^2 < v_T^2$, analogue du critère des "petits nombres de Mach" pour la méthode Lattice-Boltzmann.

Dans le cas de l'hydrodynamique d'un fluide pur, le paramètre pertinent est le nombre de Knudsen, défini comme le rapport entre le libre parcours moyen des molécules et une distance physique d caractéristique du système (par exemple le diamètre d'un pore). La limite hydrodynamique correspond alors à $\epsilon \ll 1$, c'est-à-dire un grand nombre de collisions lorsque l'on parcourt une distance d. Dans cette limite les variations spatiales macroscopiques se font à l'échelle ϵ^{-1}, et il est naturel d'introduire une variable de position macroscopique $\mathbf{x}_1 = \epsilon\mathbf{x}$. Puisque l'on attend à la fois des phénomènes de propagation et de diffusion, il faut développer les variations temporelles au second ordre en ϵ, car les inhomogénéités à l'échelle spatiale ϵ^{-1} relaxent par diffusion à l'échelle de temps ϵ^{-2}. Ainsi il faut introduire deux variables temporelles $t_1 = \epsilon t$ et $t_2 = \epsilon^2 t$. En suivant les méthodes classiques d'analyse multi-échelles, on écrit alors :

$$g_i = g_i^{(0)} + \epsilon g_i^{(1)} + \epsilon^2 g_i^{(2)} \tag{4.56a}$$

$$\partial_t = \epsilon\partial_t^{(1)} + \epsilon^2\partial_t^{(2)} \tag{4.56b}$$

$$\partial_\alpha = \epsilon\partial_\alpha^{(1)} \tag{4.56c}$$

Dans le cas de Fokker-Planck, on adopte le même traitement, mais le paramètre d'expansion pertinent est plutôt défini par

$$\epsilon = \frac{(v_T/R)}{\gamma} \tag{4.57}$$

avec R le rayon du soluté. Le développement en puissances de ϵ correspond alors à une limite des grandes frictions, c'est-à-dire un grand nombre de collisions soluté-solvant lorsque le soluté se déplace sur une distance égale à sa taille. C'est exactement ce paramètre d'expansion qui a été utilisé par Bocquet pour retrouver l'équation de Smoluchowski à partir de celle de Fokker-Planck [233].

Développement de l'opérateur de transport

Toutes les observables sont des combinaisons linéaires des populations g, et sont développées comme dans (4.56a). Pour parvenir à l'évolution macroscopique induite par l'algorithme LFP, il faut exprimer les populations $\tilde{g}_i' \equiv \tilde{g}_i(\mathbf{x} + \mathbf{v}_i\Delta t; t + \Delta t)$ par une expansion de Taylor autour de $\tilde{g}_i \equiv \tilde{g}_i(\mathbf{x}; t)$. On a en effet $\tilde{g}_i' - \tilde{g}_i = \Delta t\, \hat{C}_S[\tilde{g}_i]$, avec au second ordre en Δt pour l'opérateur de transport (streaming) :

$$\hat{C}_S[\tilde{g}_i] = \left[\partial_t + v_{i\alpha}\partial_\alpha + \frac{\Delta t}{2}(\partial_t + v_{i\alpha}\partial_\alpha)^2\right]\tilde{g}_i \tag{4.58}$$

En utilisant les développements (4.56), puis en regroupant par puissance de ϵ, on obtient jusqu'à l'ordre ϵ^2 :

$$\begin{aligned}\hat{C}_S[\tilde{g}_i] = \epsilon \times \left\{\partial_t^{(1)}\tilde{g}_i^{(0)} + \partial_\alpha^{(1)} v_{i\alpha}\tilde{g}_i^{(0)}\right\} \;+\; \epsilon^2 \times \Big\{&\partial_t^{(1)}\tilde{g}_i^{(1)} + \partial_\alpha^{(1)} v_{i\alpha}\tilde{g}_i^{(1)} + \partial_t^{(2)}\tilde{g}_i^{(0)} \\ &+\frac{\Delta t}{2}\left[\partial_t^{(1)}(\partial_t^{(1)}\tilde{g}_i^{(0)} + \partial_\beta^{(1)} v_{i\beta}\tilde{g}_i^{(0)}) + \partial_\alpha^{(1)}(\partial_t^{(1)} v_{i\alpha}\tilde{g}_i^{(0)} + \partial_\beta^{(1)} v_{i\alpha} v_{i\beta}\tilde{g}_i^{(0)})\right]\Big\}\end{aligned} \tag{4.59}$$

Développement de l'opérateur de collision

La forme particulière de l'opérateur de collision (4.51), fait que le développement en puissances de ϵ agit ordre par ordre sur les moments de g et l'on peut écrire :

$$\hat{L}_i[g] = \hat{L}_i^{(0)} + \epsilon\hat{L}_i^{(1)} + \epsilon^2\hat{L}_i^{(2)} \tag{4.60a}$$

$$\hat{L}_i^{(\mu)}/w_i = -\gamma[J_\alpha^{(\mu)} - J_\alpha^{eq,(\mu)}]\frac{v_{i\alpha}}{v_T^2} - 2\gamma[P_{\alpha\beta}^{(\mu)} - P_{\alpha\beta}^{eq,(\mu)}]\frac{v_{i\alpha}v_{i\beta} - v_T^2\delta_{\alpha\beta}}{2v_T^4} \tag{4.60b}$$

pour $\mu \in \{0, 1, 2\}$.

Relations entre moments aux ordres ϵ^0, ϵ^1 et ϵ^2

Après égalisation des termes de même ordre en ϵ dans les équations (4.59) et (4.60), on peut calculer les relations entre moments à chaque ordre. Pour le moment d'ordre zéro, il suffit de sommer sur i les deux membres des équations. Pour les moments suivants, il faut avant de sommer multiplier les deux membres des équations par $v_{i\gamma}$, $v_{i\gamma}v_{i\delta}$, etc. On peut donc, pour chaque ordre en ϵ, calculer plusieurs relations entre moments.

A l'ordre ϵ^0, l'égalité entre (4.59) et (4.60) conduit à :

$$0 = -\gamma\left[J_\alpha^{(0)} - J_\alpha^{eq,(0)}\right]\frac{v_{i\alpha}}{v_T^2}w_i - 2\gamma\left[P_{\alpha\beta}^{(0)} - P_{\alpha\beta}^{eq,(0)}\right]\frac{v_{i\alpha}v_{i\beta} - v_T^2\delta_{\alpha\beta}}{2v_T^4}w_i \tag{4.61}$$

En faisant la somme sur les populations i, on n'obtient aucune information, car d'après les règles de somme rappelées dans l'annexe B, la somme sur les termes du membre de droite est nulle. Si on fait la somme après avoir multiplié les deux membres par $v_{i\gamma}$, les mêmes règles fournissent :

$$0 = -\gamma\left[J_\gamma^{(0)} - J_\gamma^{eq,(0)}\right] \tag{4.62a}$$

tandis que la somme après multiplication par $v_{i\gamma}v_{i\delta}$ donne :

$$0 = -2\gamma\left[P_{\gamma\delta}^{(0)} - P_{\gamma\delta}^{eq,(0)}\right] \tag{4.62b}$$

A ce stade, il est important de souligner qu'en utilisant (4.62) et (4.52) on a également :

$$\tilde{\rho}^{(\mu)} = \rho^{(\mu)} \quad , \forall\mu \tag{4.63a}$$

$$\tilde{J}_\gamma^{(0)} = J_\gamma^{(0)} \tag{4.63b}$$

$$\tilde{P}_{\gamma\delta}^{(0)} = P_{\gamma\delta}^{(0)} \tag{4.63c}$$

A l'ordre ϵ^1, on a :

$$\begin{aligned}\partial_t^{(1)}\tilde{g}_i^{(0)} + \partial_\alpha^{(1)}v_{i\alpha}\tilde{g}_i^{(0)} = &-\gamma\left[J_\alpha^{(1)} - J_\alpha^{eq,(1)}\right]\frac{v_{i\alpha}}{v_T^2}w_i \\ &- 2\gamma\left[P_{\alpha\beta}^{(1)} - P_{\alpha\beta}^{eq,(1)}\right]\frac{v_{i\alpha}v_{i\beta} - v_T^2\delta_{\alpha\beta}}{2v_T^4}w_i\end{aligned} \tag{4.64}$$

et les relations entre moments qui en découlent sont :

$$\partial_t^{(1)}\tilde{\rho}^{(0)} + \partial_\alpha^{(1)}\tilde{J}_\alpha^{(0)} = 0 \tag{4.65a}$$

$$\partial_t^{(1)}\tilde{J}_\gamma^{(0)} + \partial_\alpha^{(1)}\tilde{P}_{\alpha\gamma}^{(0)} = -\gamma\left[J_\gamma^{(1)} - J_\gamma^{eq,(1)}\right] \tag{4.65b}$$

$$\partial_t^{(1)}\tilde{P}_{\gamma\delta}^{(0)} + \partial_\alpha^{(1)}\tilde{Q}_{\alpha\gamma\delta}^{(0)} = -2\gamma\left[P_{\gamma\delta}^{(1)} - P_{\gamma\delta}^{eq,(1)}\right] \tag{4.65c}$$

Enfin, à l'ordre ϵ^2, on a :

$$\partial_t^{(1)}\tilde{g}_i^{(1)} + \partial_\alpha^{(1)} v_{i\alpha}\tilde{g}_i^{(1)} + \partial_t^{(2)}\tilde{g}_i^{(0)} + \frac{\Delta t}{2}\Big[\partial_t^{(1)}(\partial_t^{(1)}\tilde{g}_i^{(0)} + \partial_\beta^{(1)} v_{i\beta}\tilde{g}_i^{(0)}) + \partial_\alpha^{(1)}(\partial_t^{(1)} v_{i\alpha}\tilde{g}_i^{(0)} + \partial_\beta^{(1)} v_{i\alpha} v_{i\beta}\tilde{g}_i^{(0)})\Big]$$
$$= -\gamma\left[J_\alpha^{(2)} - J_\alpha^{eq,(2)}\right]\frac{v_{i\alpha}}{v_T^2}w_i - 2\gamma\left[P_{\alpha\beta}^{(2)} - P_{\alpha\beta}^{eq,(2)}\right]\frac{v_{i\alpha}v_{i\beta} - v_T^2\delta_{\alpha\beta}}{2v_T^4}w_i \tag{4.66}$$

et les relations entre moments qui en découlent sont :

$$\partial_t^{(2)}\rho^{(0)} + \partial_t^{(1)}\rho^{(1)} + \partial_\alpha^{(1)}J_\alpha^{(1)} = 0 \tag{4.67a}$$
$$\partial_t^{(2)}J_\gamma^{(0)} + \partial_t^{(1)}J_\gamma^{(1)} + \partial_\alpha^{(1)}P_{\alpha\gamma}^{(1)} = -\gamma[J_\gamma^{(2)} - J_\gamma^{eq,(2)}] \tag{4.67b}$$

Pour parvenir à ces résultats, on a également utilisé les relations (4.52), (4.63) et (4.65).

Évolution aux temps longs

Nous reconstruisons maintenant les dérivées (spatiales et temporelle) en formant les combinaisons ϵ^1(4.65a)+ϵ^2(4.67a) pour le moment d'ordre zéro, et ϵ^0(4.62a)+ϵ^1(4.65b) +ϵ^2(4.67b) pour celui d'ordre un. Dans (4.65a) et (4.65b), on peut de plus remplacer les moments des populations *décalées* $\tilde{g}$ par les vraies observables en vertu de (4.63a). En remarquant que les dérivées d'une grandeur X quelconque se développent au second ordre en ϵ comme :

$$\partial_\alpha X = \epsilon\partial_\alpha^{(1)}(X^{(0)} + \epsilon X^{(1)}) = \epsilon\partial_\alpha^{(1)}X^{(0)} + \epsilon^2\partial_\alpha^{(1)}X^{(1)} \tag{4.68a}$$
$$\partial_t X = \epsilon\partial_t^{(1)}X^{(0)} + \epsilon^2\partial_t^{(2)}X^{(0)} + \epsilon^2\partial_t^{(1)}X^{(1)} \tag{4.68b}$$

les combinaisons ci-dessus se mettent finalement sous la forme :

$$\partial_t\rho + \partial_\alpha J_\alpha = 0 \tag{4.69a}$$
$$\partial_t J_\gamma + \partial_\alpha P_{\alpha\gamma} = -\gamma\left(J_\gamma - J_\gamma^{eq}\right) \tag{4.69b}$$

qui coïncident exactement avec les équations (4.11) issues de l'équation continue de Fokker-Planck.

4.4 Validation de Lattice Fokker-Planck

L'analyse multi-échelles de Chapman-Enskog confirme donc que la précision de l'algorithme trapézoïdal proposé est bien du second ordre, y compris aux temps longs. Dans cette section, nous présentons une validation numérique de la méthode sur deux exemples (à une dimension) solubles analytiquement. Une troisième étude de cas, combinant les opérateurs LFP et BGK, a également été publiée dans [199]. L'opérateur BGK rend compte dans ce cas des collisions entre particules de soluté.

4.4.1 Première étude de cas

Système et résultat analytique

Dans le premier exemple, on considère un système unidimensionnel infini (grâce à l'utilisation de conditions aux limites périodiques), initialement homogène de densité ρ_0 et au repos

($J = 0$). Une force constante et uniforme $ma^E = m\gamma u^E$ est appliquée. Dans ce cas la densité reste constante et homogène $\rho(x,t) = \rho_0$, et la solution analytique de (4.11) pour le courant, indépendant de la position, est :

$$J(t) = \rho u^E \left[1 - \exp(-\gamma t)\right]. \tag{4.70}$$

La pression, également indépendante de la position, vérifie alors $\partial_t P = -2\gamma(P - \rho v_T^2 - u^E J)$, avec comme solution analytique :

$$P(t) = \rho\left[(u^E)^2 + v_T^2\right] - 2\rho(u^E)^2 e^{-\gamma t} + \left\{P(0) + \rho[(u^E)^2 - v_T^2]\right\} e^{-2\gamma t} \tag{4.71}$$

Résultats de LFP

Le système est simulé sur le réseau D1Q3, analogue unidimensionnel du réseau D2Q9 présenté à la section 4.2.2. Il comporte trois vitesses, correspondant aux déplacements vers le nœud voisin de gauche, celui de droite, ou l'absence de déplacement. Les populations sont initialisées avec une distribution de Maxwell-Boltzmann correspondant à $\rho = \rho_0$ et $J/\rho \equiv u = 0$. Les moments des populations effectivement simulées, $\tilde{\rho}$ et $\tilde{u} = \tilde{J}/\tilde{\rho}$ sont initiés en conséquence, c'est-à-dire en fixant $\tilde{\rho} = \rho_0$ et $\tilde{u} = -u^E\gamma\Delta t/2$. La quantité $\tilde{P}(0)$ est alors complètement déterminée, ce qui fournit la pression initiale $P(0) = \rho v_T^2 + \rho\tilde{u}^2/(1 + \gamma\Delta t)$. Remarquons que dans le cas continu on a simplement $P(0) = \rho v_T^2$.

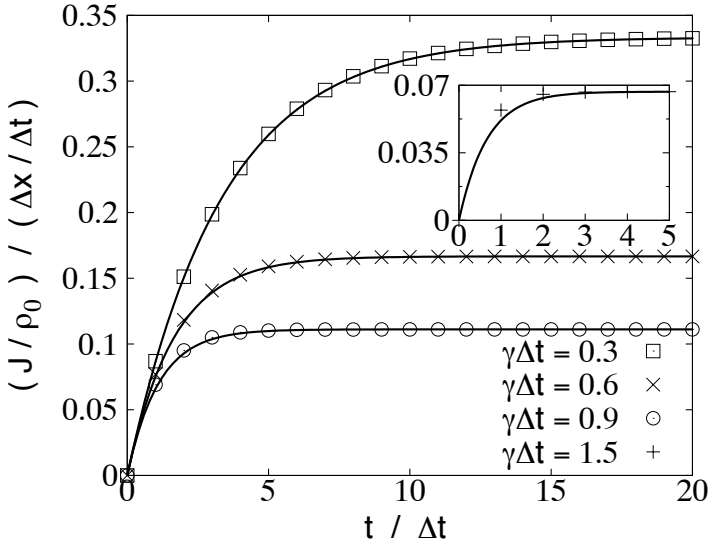


FIG. 4.5: Evolution de la vitesse $u = J/\rho$ en fonction du temps, pour la première étude de cas avec un champ appliqué $a^E = 0,1 \times \Delta x/\Delta t^2$. Les résultats de simulation pour $\gamma\Delta t = 0,3$ (□), $0,6$ (×), $0,9$ (○) et $1,5$ (+) sont comparés aux solutions analytiques correspondantes (lignes continues) données par (4.70).

Le système est soumis à un champ $a^E = 0,1 \times \Delta x/\Delta t^2$ pour des frictions :

$$\gamma\Delta t \in \{0,3; 0,6; 0,9; 1,5\}.$$

Les résultats de simulation pour la vitesse $u = J/\rho$ sont comparés sur la figure 4.5 avec les résultats analytiques correspondants (4.70). Les simulations reproduisent parfaitement la solution attendue, avec pour seule exception le premier pas de temps pour la friction la plus élevée

$\gamma\Delta t = 1,5$ (en insert sur la figure). On vérifie ainsi sur ce cas simple que l'évolution du flux est correctement reproduite. Notons que le résultat pour $\gamma\Delta t = 1,5$ est satisfaisant, puisque dans ce cas l'algorithme corrigé (non présenté ici, mais dans [199]) n'est même pas stable numériquement. De plus, l'algorithme trapézoïdal est sensé avoir une précision du second ordre en Δt, il n'est donc pas surprenant que le régime transitoire ne soit pas parfaitement reproduit lorsqu'il se produit sur un ou deux pas de temps ($\gamma\Delta t \sim 1$).

La pression P est également correctement prédite, comme le montre la figure 4.6, où l'erreur relative sur la pression P en fonction du temps est indiquée pour une friction élevée $\gamma\Delta t = 0,9$. Dans ce cas simple, l'erreur reste inférieure à quelques 10^{-5}. L'algorithme trapézoïdal est par ailleurs en meilleur accord avec les résultats analytiques que l'algorithme corrigé [200].

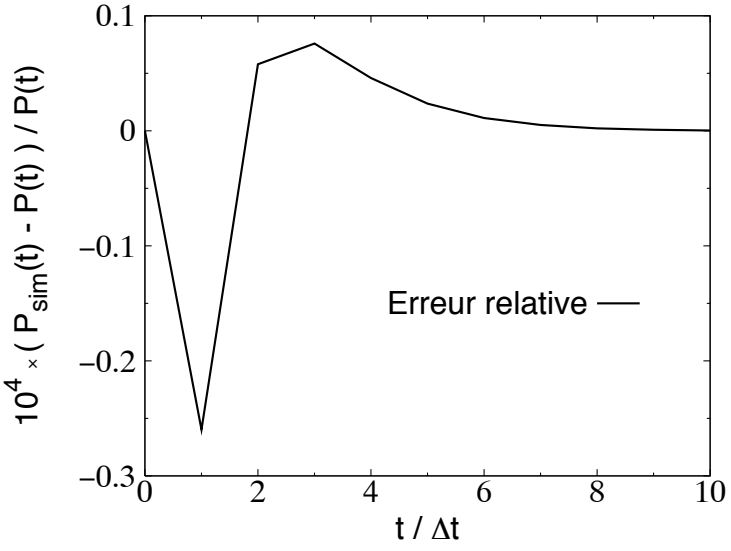


FIG. 4.6: Erreur relative sur la pression P en fonction du temps, pour la première étude de cas avec un champ appliqué $a^E = 0,1 \times \Delta x/\Delta t^2$ et une friction $\gamma\Delta t = 0,9$. Le résultat de simulation P_{sim} est comparé au résultat (4.71). L'erreur relative a été multipliée par un facteur 10^4.

4.4.2 Deuxième étude de cas

Système et résultat analytique

Le deuxième système test étudié est illustré sur la figure 4.7. Un fluide initialement homogène entre deux murs réfléchissants (imposant un flux nul aux surfaces) est soumis à un champ a^E perpendiculaire aux surfaces. L'accumulation aux surfaces sous l'effet de la migration résulte en un gradient de concentration opposé au champ appliqué. A l'état stationnaire, l'équilibre des flux impose pour la densité la loi barométrique :

$$\rho_{eq}(x) \propto \exp(ax/v_T^2) \equiv \exp(u^E x/D_0) \tag{4.72}$$

où l'on a défini le coefficient de diffusion $D_0 = v_T^2/\gamma$ selon la loi d'Einstein (4.5).

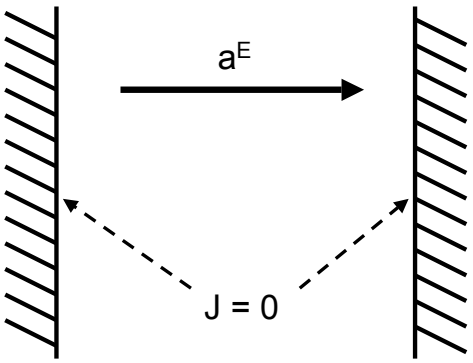


FIG. 4.7: Pour la deuxième étude de cas, un fluide initialement homogène entre deux murs (imposant un flux nul aux surfaces) est soumis à un champ a^E perpendiculaire aux surfaces.

Résultats de LFP

Les simulations ont été effectuées avec le réseau D1Q3, avec $N_x = 128$ nœuds entre les deux surfaces. Pour imposer la nullité des flux aux surfaces, on utilise les conditions aux limites réfléchissantes sans glissement (*no-slip bounce-back*), présentées à la section 4.2.1. Une fois l'état stationnaire atteint, le coefficient de diffusion D_{sim} est déterminé, suivant (4.72), à partir d'un ajustement linéaire de $\ln \rho(x)$.

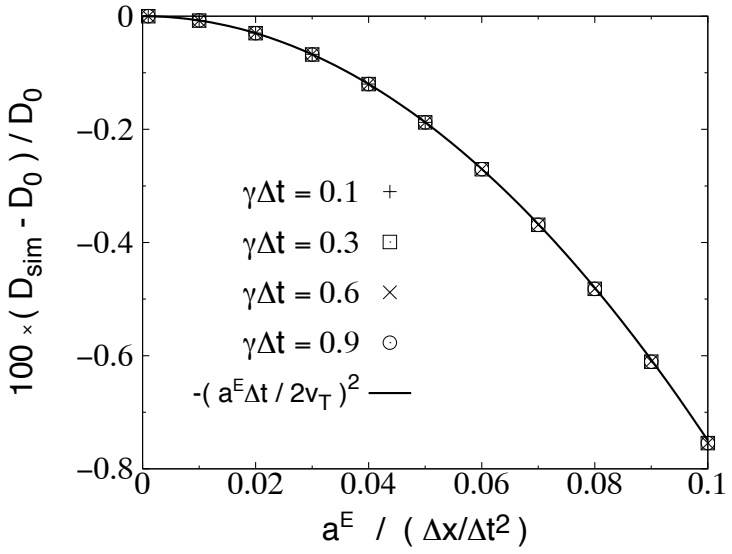


FIG. 4.8: Erreur relative sur le coefficient de diffusion obtenu par ajustement du profil de densité stationnaire à l'équation (4.72), en fonction du champ appliqué (voir la figure 4.7). Les simulations sont faites pour le réseau D1Q3, avec $N_x = 128$ nœuds entre les surfaces, et pour des frictions $\gamma\Delta t = 0,1$ (+), $0,3$ (□), $0,6$ (×) et $0,9$ (○). L'erreur relative est inférieure à 1%, même pour les forts champ appliqués. De plus, elle ne dépend pas de la friction, et est bien représentée par $-(a^E \Delta t/2v_T)^2$.

Le résultat de simulation pour le coefficient de diffusion est en bon accord avec D_0, et l'erreur relative est reportée sur la figure 4.8, en fonction du champ appliqué a^E. L'erreur relative est

inférieure à 1%, même pour les forts champs appliqués. Pour le cas extrême $a^E = 0,1 \times \Delta x/\Delta t^2$ et $\gamma\Delta t = 0,1$ on n'est pourtant déjà plus dans la limite des faibles champs appliqués. En effet, on a dans ce cas :

$$\frac{a^E}{\gamma v_T} = \frac{0,1\dfrac{\Delta x}{\Delta t^2}}{0,1\dfrac{1}{\Delta t} \times \dfrac{1}{\sqrt{3}}\dfrac{\Delta x}{\Delta t}} = \sqrt{3} > 1 \tag{4.73}$$

ce qui prouve que l'on est hors du domaine des "petits nombres de Mach" introduit lors de l'expansion de la fonction de distribution en polynômes de Hermite. Ceci indique que le domaine de validité est en pratique plus large que ce qu'impose ce critère.

Par ailleurs, l'erreur relative est indépendante de la friction, et est bien approximée par l'expression :

$$\frac{D_{sim} - D_0}{D_0} \sim -\left(\frac{a^E \Delta t}{2v_T}\right)^2 = -\frac{3}{4}\frac{a^E}{(\Delta x/\Delta t^2)} \tag{4.74}$$

qui est du second ordre en $a^E\Delta t/v_T$. Ces deux éléments laissent penser qu'il s'agit d'un effet des conditions aux limites. Nous avons en effet appliqué les règles *bounce-back* dans leur version la plus simple, qui n'ont une précision qu'au premier ordre en Δt [214]. Des améliorations sont donc à attendre de l'utilisation de règles de collision aux limites plus élaborées [234]. Quoi qu'il en soit, cette deuxième étude de cas montre que l'algorithme LFP reproduit bien le comportement diffusif attendu aux temps longs.

4.5 Discussion

4.5.1 Limitations de la méthode

Nous avons donc obtenu un algorithme sur réseau permettant la résolution de l'équation numérique de Fokker-Planck. Cette méthode exploite des quadratures pour l'évaluation exacte des moments de la fonction de distribution dont les premiers sont la densité, le flux et le tenseur des contraintes. L'évolution de ces observables suit celle prévue par l'équation de Fokker-Planck continue, avec une précision d'ordre Δt^2, comme le montrent l'analyse multi-échelles par le développement de Chapman-Enskog et la validation numérique sur des exemples solubles analytiquement. Nous discutons ici certains aspects liés d'une part à l'utilisation de l'équation de Fokker-Planck pour la description d'un système, d'autre part à l'algorithme sur réseau développé ici.

Limitations d'une description par l'équation de FP

La description de la dynamique d'un système par une équation de Fokker-Planck constitue en soi une approximation. Nous avons déjà insisté sur le fait qu'elle repose sur une séparation d'échelles de temps entre la dynamique du solvant et celle du soluté, et celle-ci n'est jamais complète. On doit alors prendre en compte des termes correctifs (effets de mémoire). Par ailleurs, les corrélations entre particules de soluté doivent être traitées de façon approchée. Une première possibilité consiste à utiliser, en plus de l'opérateur de Fokker-Planck, un opérateur BGK pour rendre compte des collisions entre solutés. Cette approche a été présentée dans [199]. Une seconde possibilité pour introduire les interactions à longue portée, en particulier électrostatiques,

est de les traiter au niveau champ moyen dans le terme de force ma^E. Cependant il serait impossible de traiter par l'une ou l'autre méthode les interactions hydrodynamiques induites par les flux de solvant générés par le mouvement des solutés.

Une autre limitation intrinsèque à l'utilisation de l'équation de Fokker-Planck (4.6) est que la fonction de distribution à une particule ne permet pas d'obtenir certaines observables comme le facteur de structure cohérent, qui implique les distributions à deux corps (il s'agit de la transformée de Fourier par rapport au temps de la fonction intermédiaire de diffusion collective (2.53b) mentionnée au chapitre 2). Néanmoins de nombreuses observables sont accessibles par la seule distribution à une particule. C'est bien entendu le cas de ses moments ρ, $\mathbf{J}$ et P. Nous en verrons un autre exemple au chapitre 5.

Limitations de l'algorithme LFP

D'autres limitations apparaissent lorsque l'on considère la résolution numérique par l'algorithme Lattice Fokker-Planck. Si l'algorithme trapézoïdal présenté dans ce chapitre est stable quelle que soit la valeur de la friction, ce qui constitue un progrès par rapport à l'algorithme proposé initialement [199], il ne reproduit en principe l'évolution (4.11) des observables qu'à la condition des faibles champs appliqués $a^E/(\gamma v_T) < 1$. Cette restriction, imposée par le développement de la fonction de distribution en polynômes de Hermite, est analogue à la limite des faibles nombres de Mach imposée à la méthode Lattice-Boltzmann. Cependant, nous avons pu mettre en évidence sur les situations utilisées pour la validation que ce critère est trop restrictif : les résultats numériques sont en bon accord avec les prédictions analytiques y compris lorsque l'on s'en éloigne modérément.

Par ailleurs, la friction du solvant conditionne le choix du pas de temps Δt. En effet, toujours pour assurer une bonne reproduction de l'évolution des observables, il faut choisir $\gamma\Delta t < 1$. Si l'on ne veut pas utiliser des pas de temps trop petits (pour éviter des simulations trop longues), on devra développer des algorithmes de précision supérieure à Δt^2. Remarquons cependant que si $\gamma\Delta t > 1$, la relaxation des vitesses a lieu sur seulement quelques pas de temps. Si l'étude du régime transitoire nous importe, il vaut mieux qu'il s'établisse sur plusieurs pas de temps, pour échantillonner suffisamment souvent les observables lors du régime transitoire. Si l'on ne s'intéresse pas au régime transitoire, on peut envisager de résoudre directement l'équation de Smoluchowski, qui ne dépend que de la position. L'analogue de la dynamique de Langevin dans ce régime est alors la dynamique brownienne reposant sur l'algorithme d'Ermak [235, 236].

4.5.2 Perspectives

Analogies avec d'autres méthodes sur réseau

Malgré ces limitations, il convient de souligner que l'algorithme proposé constitue une méthode numérique efficace de résolution de l'équation de Fokker-Planck, quand celle-ci est pertinente pour le système considéré. Elle permet d'envisager des problèmes complexes, en particulier à deux ou trois dimensions. La méthode LFP pourra notamment profiter des nombreux développements de celle de Lattice Boltzmann. Par sa structure locale (collision sur les nœuds et transport uniquement vers les nœuds voisins), elle se prête facilement à la parallélisation. De plus, la généralisation de la méthode à des systèmes a plusieurs composants ne pose pas de problème particulier, comme cela a été fait pour LB [221, 237–239]. Une application intéressante serait un système à deux composants explicites (cations et anions) avec un solvant implicite,

et d'introduire les interactions coulombiennes par le calcul du champ électrique. Une approche similaire a été proposée, avec un solvant explicite (donc un système à trois composants) pour la résolution des équations électrocinétiques par Capuani, Pagonabarraga et Frenkel [222].

Force dépendant de la position et du temps

La stabilité et le comportement aux temps longs de l'algorithme présenté dans ce chapitre ne faisaient pas d'hypothèse sur l'éventuelle dépendance du champ appliqué a^E par rapport au temps ou à la position. Cependant, si ce dernier est évalué de manière numérique sur le réseau, par exemple comme dérivée d'un potentiel, ou s'il contient un terme champ moyen impliquant une intégrale sur les nœuds du réseau, des effets dûs à la discrétisation spatiale pour l'évaluation de la force pourraient faire perdre le bénéfice d'un algorithme précis à l'ordre Δt^2. Il conviendra donc soit d'utiliser si possible une expression analytique de la force, évaluée aux nœuds du réseau, soit d'utiliser un pas de réseau Δx suffisamment petit pour rendre ces effets négligeables. Dans le même ordre d'idée, la stabilité de l'algorithme et sa bonne reproduction des équations continues n'est pas garantie a priori si la force ma^E varie au cours du temps. L'analyse multi-échelles implique alors deux paramètres de changement d'échelles dont l'un implique la fréquence caractéristique des variations de $a^E(t)$. Des travaux préliminaires semblent indiquer que le comportement des équations continues est bien reproduit dans un cas simple (généralisation de la première étude de cas de ce chapitre à un champ $a^E(t) = a_0^E + a_1^E \sin \omega t$).

LFP et autres équations cinétiques

Si dans l'équation de Fokker-Planck la force correspond à la force électrostatique calculée à partir de la distribution des ions, on obtient l'équation de Vlasov utilisée pour décrire les plasmas dilués. En couplant l'algorithme LFP à une méthode de calcul du champ électrostatique à partir des densités ioniques, on obtient immédiatement une méthode de résolution numérique de l'équation de Vlasov.

Par ailleurs, il est connu que l'équation cinétique obtenue en remplaçant dans l'équation de Fokker-Planck la vitesse $u^E = a^E/\gamma$ par la vitesse locale $\mathbf{u}$ du fluide conduit aux temps longs à l'équation de Navier-Stokes (comme avec l'opérateur BGK) [240]. L'application de LFP avec la même modification a été effectuée par Moroni *et al.* [241]. Les résultats obtenus reproduisent parfaitement ceux des simulations de Lattice Boltzmann sur le test de référence du *cavity flow* (cellules de convection dans un fluide confiné sous cisaillement). Ceci indique que les limitations potentielles évoquées ci-dessus pour un champ dépendant du temps et de la position ne sont pas forcément importantes en pratique.

Enfin, il y a aussi une correspondance entre l'équation de Fokker-Planck et l'équation de Schrödinger avec un temps imaginaire [202]. On pourrait donc envisager d'utiliser l'algorithme de Lattice Fokker-Planck pour la détermination de l'état fondamental de problèmes quantiques.

Résumé du chapitre

Après avoir introduit le mouvement brownien et sa description en termes de fonction de distribution évoluant selon l'équation de Fokker-Planck, nous avons présenté comment obtenir une nouvelle méthode de résolution numérique de cette dernière : la méthode Lattice Fokker-Planck. Cette méthode sur réseau est analogue à la méthode Lattice Boltzmann utilisée pour les simulations hydrodynamiques.

La démonstration repose sur une expansion de la fonction de distribution et de l'opérateur de collision en polynômes de Hermite, l'utilisation de quadratures pour le calcul des moments ($\rho, \mathbf{J}$ et P) avec un nombre réduit de vitesses, et une discrétisation temporelle. L'algorithme final comprend trois étapes : transport entre nœuds du réseau, collision sur les nœuds, et application des conditions aux limites.

L'algorithme trapézoïdal proposé est stable numériquement, et l'analyse multi-échelles par un développement de Chapman-Enskog confirme que l'évolution des observables est reproduite avec une précision d'ordre Δt^2.

Enfin, la méthode a été testée sur deux cas simples, pour lesquels une solution analytique existe.

Chapitre 5

Modèles à gros grains pour la dynamique et la fixation des ions

Sommaire

5.1 Stratégie de "coarse-graining" 138
5.1.1 Résultats des simulations microscopiques 138
5.1.2 Lien avec le modèle de diffusion/réaction 140
5.1.3 Niveau de description intermédiaire : le solvant continu 141
5.1.4 Calibration du modèle mésoscopique 142
5.2 Du solvant continu au modèle de diffusion/réaction 145
5.2.1 Principe 145
5.2.2 Mobilité apparente avec Lattice Fokker-Planck 147
5.2.3 Comparaison à diverses approximations 149
5.2.4 Coefficient de partage 154
5.2.5 États libre et lié 155
5.2.6 Bilan 158
5.3 Retour sur le lien micro/méso 159
5.3.1 Potentiel issu de la dynamique moléculaire 159
5.3.2 Autocorrélation des vitesses 159
5.3.3 Choix de la friction 161
5.3.4 Discussion 162

Le concept de coefficient de partage K_d fait référence à un modèle de diffusion/réaction impliquant deux états pour les ions : soit libres de diffuser, soit immobilisés par l'argile. Généralement, on considère une partition entre les ions mobiles dans la porosité extraparticulaire d'une part, et les ions fixés dans l'interfoliaire ou sur les surfaces externes des particules d'autres part. C'est ce que nous avons fait au chapitre 3 lors de l'étude de l'échange ionique. Nous avons par ailleurs utilisé ce modèle de diffusion/réaction dans l'interfoliaire au chapitre 2 pour faire le lien avec les propriétés diélectriques. Cependant à l'échelle microscopique, une telle partition entre états fixes et mobiles n'est pas claire, car la probabilité $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ d'avoir un ion à la position $\mathbf{x}$ avec une vitesse $\mathbf{v}$ à l'instant t est une fonction continue. Dans ce chapitre, nous montrons d'abord qu'il est possible de définir un modèle de diffusion/réaction compatible avec la notion de mobilité apparente (c'est-à-dire de diffusion ralentie par les interactions avec les

surfaces), et ce de façon systématique à partir des interactions à l'échelle microscopique entre ions et surfaces. Nous montrons ensuite comment les paramètres définissant le processus de diffusion/réaction (coefficient de partage et constantes cinétiques) sont influencés par les interactions avec la surfaces en traitant ces dernières de façon simplifiée. Enfin, nous étudions plus en détail la validité de la représentation par un solvant continu dans le cas des argiles très peu hydratées.

5.1 Stratégie de "coarse-graining"

Un modèle à gros grains (*coarse-grained*) représente un système par des interactions effectives entre groupes d'atomes ou de particules (les gros grains). D'une certaine façon, il s'agit du prolongement de l'approche consistant à passer d'une description quantique (en termes de noyaux et de densité électronique) à une description classique (en terme de champ de force décrivant les interactions entre atomes). La procédure permettant de passer d'une description microscopique à une autre à gros grains s'appelle "gros-grainisation" (*coarse-graining*) ou "nivellement", même si aucun terme ne s'est encore imposé en français. L'intérêt d'une telle approche est de simplifier la description d'un système en ne retenant que les caractéristiques pertinentes pour l'étude d'un phénomène donné. Elle s'accompagne nécessairement d'une perte d'information sur le système, et il convient de sélectionner les bonnes informations à garder dans le modèle à gros grains. Nous en avons déjà présenté un exemple au chapitre précédent avec la dynamique de Langevin, qui simplifie la description du solvant en ne gardant, dans sa forme la plus simple, qu'un terme de friction pour son action sur le soluté. Nous suivons ici cette démarche dans le cas de la dynamique interfoliaire des ions dans l'argile.

5.1.1 Résultats des simulations microscopiques

La simulation moléculaire a permis d'obtenir des données précises sur la diffusion de l'eau et des ions dans les espaces interfoliaires d'argiles peu hydratées. En plus du calcul des coefficients de diffusion de chacune des espèces, il a même été possible de calculer pour l'eau les fonctions de diffusion $I(\mathbf{q}, t)$ et $S(\mathbf{q}, \omega)$, introduites au chapitre 2 dans le cas des ions, pour les comparer aux données de diffusion quasi-élastique des neutrons et valider ainsi le modèle microscopique utilisé dans les simulations [33].

Trajectoires

Nous rappelons ici certains résultats obtenus au laboratoire par Virginie Marry et Natalie Malikova durant leurs thèses. L'étude des trajectoires des ions révèle tout d'abord que leur mouvement dans une argile peu hydratée (voir le cas d'argiles sodiques et césiques monohydratées sur la figure 5.1) est quasi-bidimensionnel, puisque leur coordonnée z normale aux feuillets reste pratiquement constante. De plus, le comportement diffusif le long des feuillets dépend de la nature du contre-ion : le sodium, qui reste hydraté dans l'espace interfoliaire, a un comportement "brownien" proche de la diffusion dans de l'eau bulk, tandis que le césium, qui se déshydrate partiellement pour faire entrer des oxygènes de surface dans sa première sphère de coordination, diffuse plutôt par sauts de site en site. Cette différence de comportement persiste à haute température.

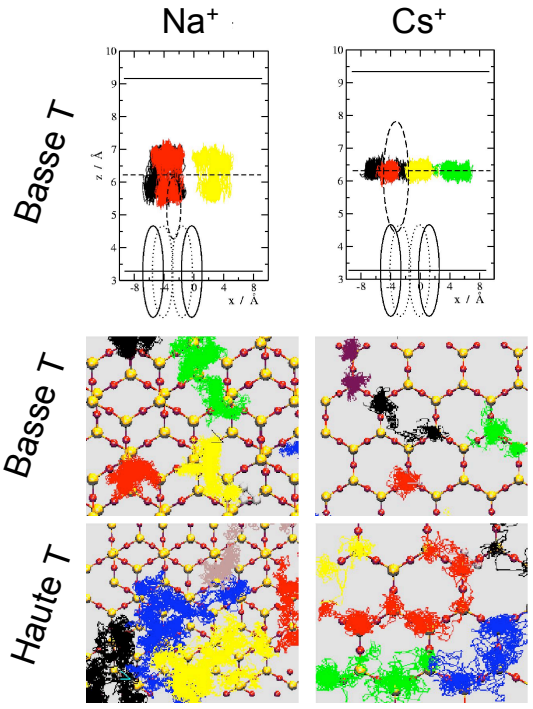
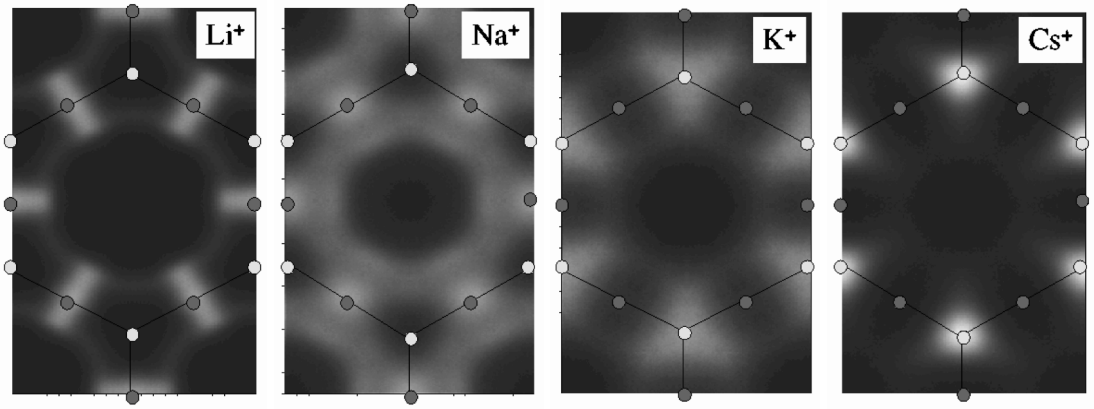


FIG. 5.1: Trajectoires d'ions Na^+ (à gauche) et Cs^+ (à droite) dans une argile monohydratée, d'après la thèse de Natalie Malikova [88]. Les couleurs indiquent les trajectoires d'ions différents. La coordonnée z perpendiculaire aux feuillets (en haut) est presque constante, ce qui traduit le fait que le mouvement est quasi-bidimensionnel le long des feuillets. Le mouvement des ions le long des feuillets à basse et haute températures (270 K au milieu, 400 K en bas) illustre les différents comportements selon les ions : diffusion "brownienne" pour Na^+, diffusion par sauts de site en site pour Cs^+.

Distributions ioniques

Cette différence de comportement peut également être discutée au niveau de la densité d'équilibre des cations. Les profils de densité pour les ions Li^+, Na^+, K^+ et Cs^+ ont été calculés par Virginie Marry pour une argile monohydratée. Les feuillets sont contraints dans une position où les cavités formées par les atomes de silicium et d'oxygène de feuillets différents se font face, afin de faciliter la comparaison. Les distances interfoliaires sont préalablement équilibrées par une simulation Monte-Carlo dans l'ensemble (N, σ_{zz}=1 bar, T=298 K), et les distances d'équilibre sont respectivement 12.25 Å, 12.3 Å, 12.4 Å et 12.7 Å pour Li^+, Na^+, K^+ et Cs^+. Ces résultats sont en accord avec les mesures de diffraction des rayons X [15, 34, 242, 243] et d'autres résultats de simulations de montmorillonites [62–65]. Pour chaque cation, deux à quatre simulations de dynamique moléculaire d'une durée de 720 ps ont été effectuées dans l'ensemble NVT.

Les distributions ioniques le long des feuillets pour les quatre cations sont données sur la figure 5.2. Les gros cations (K^+ et Cs^+) sont en moyenne principalement au-dessus des atomes de silicium, et passent peu de temps hors de ces "sites". Ils complètent leur sphère de coordination en y incluant trois atomes d'oxygène de surface. Les cations plus petits (Li^+ et Na^+) préfèrent les oxygènes de surface plutôt que d'être à l'aplomb des atomes de silicium ou dans les cavités hexagonales. Lorsque les feuillets ne sont pas contraints latéralement, les cavités hexagonales



(a) Lithium (b) Sodium (c) Potassium (d) Césium

FIG. 5.2: Distributions ioniques le long des feuillets pour des argiles monohydratées avec contre-ions Li^+, Na^+, K^+ et Cs^+. Les distributions sont données pour une maille cristallographique. La densité augmente avec la luminosité. Les disques sombres et clairs indiquent respectivement la position des atomes de silicium et d'oxygène de surface de l'argile.

se font effectivement face pour le contre-ion Cs^+, mais pas pour l'ion Na^+, de sorte que dans ce dernier cas la localisation des contre-ions est en réalité moins prononcée. On peut également remarquer que lorsque l'on passe de Na^+ à K^+, puis à Cs^+, le profil de densité est de plus en plus localisé.

Coefficients de diffusion

Les coefficients de diffusion de l'eau et des ions, ainsi que leur évolution avec la température, ont pu être évalués par dynamique moléculaire [82–85, 244]. Les valeurs déterminées indiquent une diffusion ralentie d'un facteur deux à trois par rapport à la diffusion dans l'eau bulk pour les argiles bihydratées, d'un facteur dix pour les argiles monohydratées. L'énergie d'activation déterminée pour la diffusion de l'eau interfoliaire a été estimée par ajustement à une loi d'Arrhenius $D \propto \exp(-E_a/k_BT)$ avec $E_a \sim 12 - 15$ kJ.mol^{-1} pour les états monohydratés et $14 - 19$ kJ.mol^{-1} pour les états bihydratés. Ces énergies d'activation sont du même ordre de grandeur que dans l'eau bulk (18 kJ.mol^{-1}) même si les mécanismes déterminant cette énergie d'activation diffèrent peut-être pour l'eau confinée.

Les simulations moléculaires nous renseignent donc très précisément sur la structure et la diffusion interfoliaire. Cependant, le rapport entre cette dynamique et le modèle de diffusion/réaction utilisé pour rendre compte de façon simplifié de la dynamique n'est pas évident. Nous proposons donc maintenant un lien entre dynamique microscopique et modèle à deux états.

5.1.2 Lien avec le modèle de diffusion/réaction

Rappelons que le modèle de diffusion/réaction fait intervenir l'échange :

$$C_{aq} \underset{k_-}{\overset{k_+}{\rightleftharpoons}} \overline{Q} \tag{5.1}$$

avec k_+ et k_- les constantes cinétiques d'adsorption et désorption. La fraction f_m d'ions mobiles est liée au coefficient de partage K_d par la relation[1] :

$$f_m = 1 - f_a = \frac{1}{1 + K_d} \tag{5.2}$$

avec f_a la fraction d'ions adsorbés. Ces derniers sont immobiles, de sorte que le coefficient de diffusion apparent pour un ion qui subit un échange entre les deux formes est :

$$D_{app} = f_a \times 0 + f_m \times D_0 = f_m D_0 \tag{5.3}$$

avec D_0 le coefficient de diffusion des ions mobiles, c'est-à-dire qui ne sont pas influencés par la surface. Dans l'interfeuillet, le coefficient de diffusion des ions peut être évalué par les simulations microscopiques. Nous pouvons donc calculer la proportion d'ions mobiles, sans pour l'instant chercher à préciser ce qu'ils sont en formant le rapport D_{app}/D_0.

Calcul de la mobilité apparente

Le raisonnement ci-dessus repose sur l'évaluation du coefficient de diffusion apparent dans l'interfeuillet. Si l'on veut pouvoir étudier l'influence des interactions ion/surface sur le coefficient de partage et les constantes cinétiques, il est délicat de procéder à cette évaluation par la dynamique moléculaire. Il faudrait en effet effectuer une simulation par contre-ion, état d'hydratation, et température, ce qui peut devenir très coûteux en temps de calcul. La seconde difficulté est la définition d'un état de référence sans interactions avec les surfaces associé au coefficient de diffusion D_0, puisque le système microscopique est défini comme un tout et ne peut être séparé entre un état de référence et un état comprenant toutes les interactions.

5.1.3 Niveau de description intermédiaire : le solvant continu

On pourrait contourner cette dernière difficulté, par la simulation d'un système dans lequel les interactions ion/solvant sont "éteintes". Nous avons procédé différemment pour simplifier le problème. En effet, une façon usuelle bien qu'approchée d'étudier la diffusion consiste à introduire un niveau de description intermédiaire (mésoscopique), dans lequel le solvant est traité comme un milieu continu et les collisions entre l'ion et les molécules de solvant sont caractérisées par un simple coefficient de friction γ. Par ailleurs, les interactions entre un ion donné d'une part, les surfaces et les autres ions d'autre part, sont traitées au niveau champ moyen comme un potentiel extérieur $V(x, y)$. L'utilisation d'un potentiel[2] fonction de x et y seulement (coordonnées le long des feuillets) constitue une approximation, justifiée par les résultats de dynamique moléculaire qui montrent que le mouvement des ions est quasi-bidimensionnel. Enfin, le mouvement des ions n'est plus décrit en terme de trajectoires, que l'on peut obtenir à ce niveau de description par des simulations de dynamique de Langevin [202], mais en terme de la densité de probabilité $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$. Ce traitement mésoscopique, présenté en détail au chapitre 4, simplifie la description du système en réduisant de manière significative le nombre de degrés de libertés, et il s'est révélé très efficace pour traiter les phénomènes de diffusion de surface [211,212,245,246]. La densité de probabilité évolue alors selon l'équation de Fokker-Planck [202] :

$$\partial_t f + \mathbf{v} \cdot \nabla f = \nabla_{\mathbf{v}} \cdot \left(\gamma \mathbf{v} + \frac{\nabla V}{m} + \frac{\gamma k_B T}{m} \nabla_{\mathbf{v}} \right) f \tag{5.4}$$

[1] Voir l'équation (2.46).

[2] Il s'agit en fait d'une énergie libre.

avec m la masse de l'ion. Cette équation, introduite avec des notations différentes sous la forme (4.6), traite les ions de façon indépendante, ou inclut leurs interactions au niveau champ moyen dans le potentiel $V(x, y)$. Notons que les interactions auto-cohérentes au niveau champ moyen, c'est-à-dire due au champ moyen généré par les autres ions, s'annulent dans le liquide par symétrie (invariance par translation), mais ce n'est pas le cas en présence d'interfaces (ou de potentiels extérieurs dépendant de la position) qui conduisent à des inhomogénéités de densité.

L'évolution de la densité de probabilité $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)$ permet d'obtenir celle de la densité ionique ρ et la vitesse locale $\mathbf{u}$. La densité et le flux à une position donnée sont en effet les moments de f dans l'espace des vitesses :

$$\rho(\mathbf{x}, t) = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)\, \mathrm{d}\mathbf{v} \tag{5.5a}$$

$$\rho(\mathbf{x}, t)\mathbf{u}(\mathbf{x}, t) = \int f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t)\mathbf{v}\, \mathrm{d}\mathbf{v} \tag{5.5b}$$

Les deux étapes de coarse-graining

Le schéma général choisi pour faire le lien entre la dynamique microscopique et le processus de diffusion/réaction est résumé sur la figure 5.3. A partir d'une description atomique, on construit un modèle mésoscopique à solvant continu, qui sert de base pour la définition d'un modèle de diffusion/réaction. Nous détaillons dans les sections suivantes chacune de ces deux étapes.

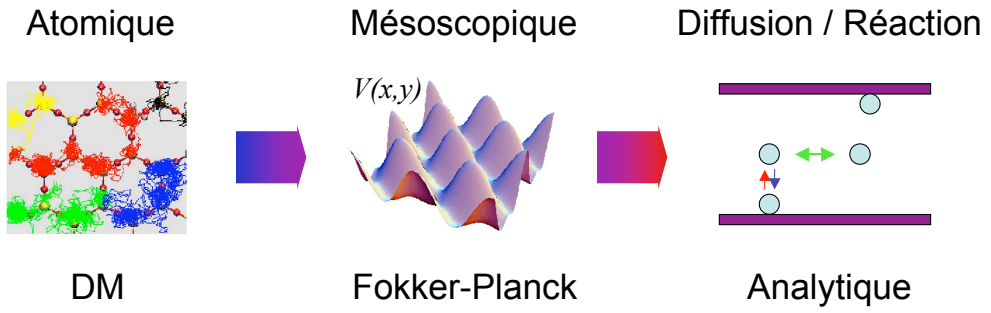


FIG. 5.3: Principe de la procédure de coarse-graining : à partir d'une description atomique, on construit un modèle mésoscopique à solvant continu, qui sert de base pour la définition d'un modèle de diffusion/réaction. La dynamique est décrite pour chacun de ces niveaux par la dynamique moléculaire, l'équation de Fokker-Planck (résolue numériquement par l'algorithme Lattice Fokker-Planck) et l'équation de diffusion/réaction (en général soluble analytiquement).

5.1.4 Calibration du modèle mésoscopique

Friction

La friction est telle qu'en l'absence de potentiel externe et d'interactions entre les ions (c'est-à-dire à dilution infinie), le coefficient de diffusion des ions est [233] :

$$D_0 = \frac{k_B T}{m\gamma} = \mu_0 \frac{k_B T}{m} \tag{5.6}$$

Le problème de l'état de référence discuté ci-dessus se trouve ici simplifié par le traitement des interactions comme un potentiel externe : l'état de référence (ions mobiles) correspond à l'absence de potentiel externe dans la surface bidimensionnelle (2D) où les ions sont confinés. La tâche se réduit donc à la détermination de la valeur de la friction à partir des simulations de dynamique moléculaire. Nous verrons cependant que cette étape n'est pas cruciale pour la construction du modèle de diffusion/réaction, car dans le domaine de friction pertinent (frictions élevées), le coefficient de diffusion réduit (D_{app}/D_0) ou la mobilité réduite (μ_{app}/μ_0), identifiés à la fraction d'ions mobiles f_m ne dépendent pas de γ. C'est pourquoi dans un premier temps nous avons choisi de résoudre l'équation de Fokker-Planck (5.4) pour un choix raisonnable de la friction et non pour la valeur extraite des simulations. Nous reviendrons à la section 5.3.3 sur la façon d'extraire la friction des simulations de dynamique moléculaire. Un choix raisonnable serait la friction de Stokes (4.3) qui fait intervenir le rayon ionique et la viscosité du solvant. En plus de la force $-\nabla V(x, y)$ générée par les interactions avec les surfaces, on peut également appliquer une force (par exemple un champ électrique) dans l'équation (5.4), comme nous le verrons à la section 5.2.

Potentiel effectif

Outre la friction, nous avons besoin de connaître le potentiel effectif pour compléter notre description mésoscopique. A cause de la structure cristalline de l'argile, la symétrie du potentiel est hexagonale (en première approximation). En particulier, cela a pour conséquence une diffusion isotrope le long des feuillets [33]. Comme pour la friction, nous avons choisi dans un premier temps de ne pas extraire directement le potentiel effectif des simulations microscopiques, ce que nous présenterons à la section 5.3.1, mais de choisir un potentiel modèle plus simple, qui nous permette d'étudier rapidement l'influence de l'interaction ion/surface sur les paramètres définissant le modèle de diffusion/réaction. La forme la plus simple pour un potentiel analytique respectant la symétrie hexagonale est [247] :

$$V(x, y) = V_{max} \times v(x, y) \tag{5.7a}$$

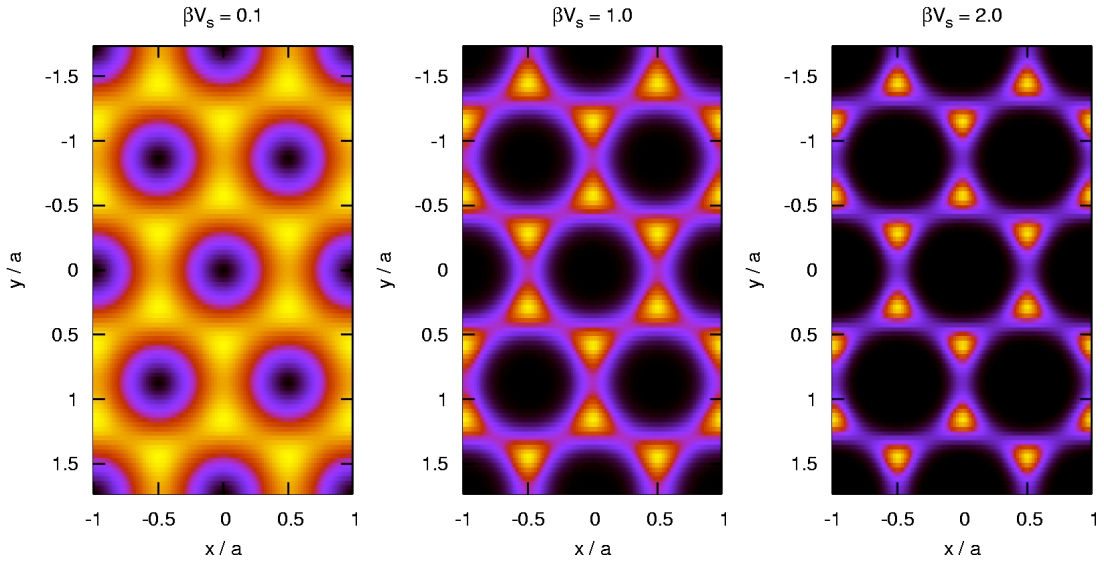
où $v(x, y)$ prend des valeurs entre 0 et 1 selon :

$$v(x, y) = \frac{1}{3} + \frac{2}{9} \times \left[\cos \frac{2\pi}{a} \left(x + \frac{y}{\sqrt{3}} \right) + \cos \frac{2\pi}{a} \left(x - \frac{y}{\sqrt{3}} \right) + \cos \frac{2\pi}{a} \left(\frac{2y}{\sqrt{3}} \right) \right] \tag{5.7b}$$

La distance a entre deux maxima est le seul paramètre géométrique, et il fixe la longueur caractéristique du problème, tandis que V_{max} spécifie complètement l'intensité des interactions avec les surfaces. Ce potentiel à des minima (avec $V_{min} = 0$) connectés par des points selles correspondant à une barrière d'énergie $V_s = V_{max}/9$. Pour la montmorillonite, on a $a \approx 5.2$ Å. Par ailleurs, nous verrons dans la section 5.2 que l'ordre de grandeur pour la diffusion du césium à l'état monocouche est d'environ $V_s \approx 12 - 15$ kJ.mol^{-1}. Une maille cristallographique est définie par :

$$(x, y) \in [na, (n + 1)a] \times [ma\sqrt{3}, (m + 1)a\sqrt{3}] \tag{5.8}$$

avec n et m entiers. Chaque maille a une aire de $a^2\sqrt{3}$ et contient deux maxima, 4 minima et 6 points selles. A titre d'illustration, la densité d'équilibre correspondant à ce potentiel, proportionnelle à $\exp(-\beta V(x, y))$, est donnée sur la figure 5.4 pour trois valeurs de $\beta V_{max} = V_{max}/k_B T$, correspondant à $\beta V_s = 0, 1, 1$ et 2. Quatre mailles sont représentées (2×2). Pour une barrière V_s entre deux minima supérieure à l'énergie thermique $k_B T$, la définition de "sites" distincts est assez naturelle, mais elle l'est moins lorsque les interactions avec la surface sont plus faibles.



(a) $\beta V_s = 0,1$ (b) $\beta V_s = 1$ (c) $\beta V_s = 2$

FIG. 5.4: Densité d'équilibre dans le potentiel effectif (5.7) pour $\beta V_s = 0,1$ (a), 1 (b) et 2 (c). Les densités les plus faibles correspondent au noir, les plus élevées au jaune. Des couleurs identiques sur deux figures différentes ne correspondent pas à la même densité. Le potentiel modèle rend qualitativement compte de l'évolution observée avec la série des alcalins (figure 5.2).

Limite des hautes frictions

Dans la limite des hautes frictions ($\gamma \to +\infty$), la relaxation de la vitesse des ions est très rapide par rapport à l'évolution de leur position. On peut alors réduire par une analyse multi-échelles en temps [233] l'équation de Fokker-Planck (5.4) à celle de Smoluchowski qui ne dépend plus que des positions :

$$\partial_t \tilde{f}(\mathbf{x}, t) = D_0 \nabla \cdot \left(\nabla \tilde{f}(\mathbf{x}, t) + \beta \tilde{f}(\mathbf{x}, t) \nabla V(\mathbf{x}) \right) \tag{5.9}$$

avec D_0 donné par (5.6). La densité $\tilde{f}(\mathbf{x}, t)$ est la partie dépendant de la position dans $f(\mathbf{x}, \mathbf{v}, t) = \tilde{f}(\mathbf{x}, t) f^{MB}(\mathbf{v})$, la partie dépendant des vitesses $f^{MB}(\mathbf{v})$ étant égale à la distribution de Maxwell pour tous les temps. Dans ce régime, le coefficient de diffusion D_{app} des ions confinés peut être calculé par [236, 248] :

$$D_{app} = D_0 - \frac{D_0^2}{2k_B^2 T^2} \int_0^{+\infty} \langle \mathbf{F}(t) \cdot \mathbf{F}(0) \rangle \, \mathrm{d}t \tag{5.10}$$

avec $\mathbf{F}(t) = -\nabla V(\mathbf{x}) = -\nabla V(x, y)$ la force instantanée s'exerçant sur l'ion. L'intégrale est proportionnelle à $1/D_0$, car le temps de relaxation est a^2/D_0, avec a la distance caractéristique des variations du potentiel effectif. Ainsi, D_{app}/D_0 ne dépend pas de D_0. La limite de Smoluchowski est le niveau de modélisation usuel pour le transport des électrolytes en solution [138]. Elle permet de retrouver l'approche classique de Debye, Hückel et Onsager.

5.2 Du solvant continu au modèle de diffusion/réaction

5.2.1 Principe

Nous disposons à présent d'un modèle mésoscopique pour décrire la dynamique des ions dans l'interfoliaire. Nous présentons maintenant comment faire le lien avec un modèle de diffusion/réaction. Ceci implique trois étapes :

- la détermination du coefficient de partage K_d à partir de la mobilité apparente,
- la définition des états libre et lié à partir de K_d et des distributions ioniques,
- la détermination des constantes cinétiques d'échange entre ces deux états.

Nous détaillons ici ces trois étapes, avant de présenter les résultats obtenus en suivant cette procédure.

Coefficient de partage K_d

Nous avons déjà mentionné le fait que dans le cadre d'un modèle à deux états, la mobilité apparente est attribuée au fait que seule une partie des ions diffuse. On peut donc déterminer K_d à partir de la mobilité apparente des ions dans le potentiel $V(x, y)$, que l'on calcule pour chaque valeur de βV_{max}. D'après (5.2) et (5.3), on a en effet :

$$K_d = \frac{1}{f_m} - 1 = \frac{D_0}{D_{app}} - 1 = \frac{\mu_0}{\mu_{app}} - 1 \tag{5.11}$$

Définition des états

Connaissant la fraction f_a (ou K_d), on peut proposer une définition des états libres et liés. Bien qu'une telle définition soit toujours d'une certaine façon arbitraire, on s'attend intuitivement à ce que les ions fixes soient localisés à proximités des régions attractives de la surface, c'est-à-dire près des minima de $V(x, y)$, qui correspondent à des maxima de la densité d'équilibre. Nous proposons donc de *définir* la frontière $\mathcal{F}$ entre ions "adsorbés" et "mobiles" de telle sorte que la fraction d'ions situés dans la région où la densité d'équilibre est supérieure à celle à la frontière ($\rho_{\mathcal{F}}$) soit égale à f_a. La fraction d'ions situés dans une région où la densité est plus faible que sur la frontière est automatiquement f_m.

$$\begin{aligned} f_a &= \frac{\displaystyle\int_{\rho^{eq}(x,y)\geq\rho_{\mathcal{F}}} \rho^{eq}(x,y)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y}{\displaystyle\int_{\rho^{eq}(x,y)\geq\rho_{\mathcal{F}}} \rho^{eq}(x,y)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y + \int_{\rho^{eq}(x,y)\leq\rho_{\mathcal{F}}} \rho^{eq}(x,y)\,\mathrm{d}x\mathrm{d}y} \\ &= \frac{N_a}{N_a + N_m} \end{aligned} \tag{5.12}$$

avec N_a (resp. N_m) le nombre d'ions adsorbés (resp. mobiles) par unité de surface. Avec une telle définition, la frontière est une ligne d'isodensité, et par conséquent équipotentielle, puisque $\rho^{eq} \propto \exp(-\beta V)$, où le potentiel V peut éventuellement dépendre de la densité si l'on tient compte des interactions auto-cohérentes. La frontière est donc la réunion de courbes équipotentielles, centrées sur les minima de $V(x, y)$ où l'on s'attend à trouver les sites de fixation. Il n'y a pas de raison d'exclure *a priori* la possibilité que ces courbes soient connectées, mais par

anticipation nous pouvons déjà dire qu'elle ne le sont pas, quelle que soit la valeur de βV_{max}, bien que la position de la frontière en dépende (au moins dans une certaine gamme de valeurs).

Notons que cette définition entre ions fixes et mobiles n'est pas sans analogies avec la définition de la surface de Fermi d'un solide (dans l'espace des quantités de mouvement). Dans notre cas, décrit de manière classique, le potentiel effectif est défini comme une fonction des coordonnées dans l'espace réel (et non des quantités de mouvement), ce qui permet une localisation des états dans l'espace réel.

Cinétique d'échange

Après avoir défini la frontière entre états, nous pouvons calculer le flux sortant à travers cette frontière, que nous interprétons dans le cadre du modèle à deux états comme le nombre de particules (par maille) passant de l'état fixe à l'état mobile par unité de temps :

$$j_{out} = \int_{\mathcal{F}} \int_{\mathbf{v}\cdot\mathrm{d}\mathbf{n}>0} f(\mathbf{x},\mathbf{v},t)\mathbf{v}\cdot\mathrm{d}\mathbf{n}\,\mathrm{d}\mathbf{v} \tag{5.13}$$

où $\mathrm{d}\mathbf{n} = \mathrm{d}l\,\mathbf{n}$, avec $\mathrm{d}l$ l'élément de longueur le long de la frontière, et $\mathbf{n}$ un vecteur unitaire sortant normal à la frontière. A l'équilibre, ce flux est compensé par le flux entrant j_{in}, c'est-à-dire dans le cadre du modèle à deux états par la réaction inverse.

Le calcul de cette intégrale peut être fait analytiquement. En effet, la densité de probabilité à l'équilibre est le produit de la densité d'équilibre par la distribution de Maxwell des vitesses :

$$f^{eq}(\mathbf{x},\mathbf{v}) = \rho^{eq}(\mathbf{x}) \times \frac{m}{2\pi k_B T} e^{-m\mathbf{v}^2/2k_BT} \tag{5.14}$$

Le facteur de normalisation correspond à un espace des vitesses à deux dimensions. Le long de la frontière, la densité est constante et égale à $\rho_{\mathcal{F}}$, et peut être factorisée. Par ailleurs, l'intégrale sur le demi-plan dans l'espace des vitesses ($\mathbf{v}\cdot\mathrm{d}\mathbf{n} > 0$) ne dépend pas de la position et peut être calculée analytiquement avec pour résultat $\sqrt{k_BT/2\pi m}$. Enfin, l'intégrale le long de la frontière de l'élément de longueur est simplement la longueur du contour $l_{\mathcal{F}}$ (toujours par maille, c'est-à-dire autour des quatre minima). Le résultat final pour le flux est donc :

$$j_{out} = \rho_{\mathcal{F}}\, l_{\mathcal{F}} \sqrt{\frac{k_BT}{2\pi m}} = \rho_{\mathcal{F}}\, l_{\mathcal{F}} \frac{v_T}{\sqrt{2\pi}} \tag{5.15}$$

où l'on a introduit la vitesse thermique $v_T = \sqrt{k_BT/m}$. Le flux est donc calculé par (5.15) en utilisant les valeurs de $\rho_{\mathcal{F}}$ et $l_{\mathcal{F}}$ déterminées numériquement par la méthode décrite ci-dessus à partir de la mobilité apparente.

En termes de modèle à deux états, l'échange d'adsorption/désorption est décrit par (5.1), et l'évolution des populations est régie par l'équation :

$$\frac{\partial N_a}{\partial t} = -\frac{\partial N_m}{\partial t} = k_+ N_m - k_- N_a \tag{5.16}$$

Le temps de relaxation chimique est $\tau_\chi = 1/(k_+ + k_-)$, et bien sûr $K_d = k_+/k_-$. Le lien entre représentation continue et le modèle à deux états est établi par l'identification entre j_{out} et $k_- N_a A_{cell}$ avec $A_{cell} = a^2\sqrt{3}$ l'aire de la maille. De même, $j_{in} = k_+ N_m A_{cell}$ et à l'équilibre ces deux flux sont égaux.

$$k_+ = K_d\, k_- = \frac{\rho_{\mathcal{F}}\, l_{\mathcal{F}}\, v_T}{\sqrt{2\pi} A_{cell} N_m} \tag{5.17}$$

Après avoir exposé le principe permettant de faire le lien entre le niveau mésoscopique et le modèle à deux états, nous passons maintenant aux résultats.

5.2.2 Mobilité apparente avec Lattice Fokker-Planck

La mobilité apparente est calculée de la façon suivante. Pour chaque valeur du maximum de potentiel βV_{max}, la solution d'équilibre à l'équation (5.4) est calculée numériquement, et les moments (5.5) ρ et $\mathbf{j}$ sont comparés aux résultats analytiques donnés par les moments de (5.14). Partant de la situation d'équilibre, une force ma_x est ensuite appliquée dans la direction x, et le flux moyen à l'état stationnaire $j_{x,st}$ est échantillonné. Pour les faibles valeurs de a_x, on a une relation de proportionnalité entre $j_{x,st}$ et ρa_x. La constante de proportionnalité définit la mobilité apparente $\mu_{x,app}$. La même procédure avec une force appliquée dans la direction y permet de définir $\mu_{y,app}$. Aucun flux n'est observé dans la direction perpendiculaire à la force appliquée (voir ci-dessous).

En l'absence d'interactions avec la surface ($\beta V_{max} = 0$), la mobilité est isotrope et sa valeur est simplement $\mu_0 = 1/\gamma$. Pour le potentiel hexagonal, le tenseur des mobilités est toujours isotrope (voir ci-dessous), et la valeur $\mu_{app} = \mu_{x,app} = \mu_{y,app}$ est plus faible que μ_0 par suite des interactions avec les surfaces.

Détail des simulations

L'équation de Fokker-Planck est résolue en utilisant l'algorithme Lattice Fokker-Planck pour le réseau D2Q9 (2 dimensions et 9 vitesses, voir le chapitre 4). La grille définissant le système comporte 256×443 nœuds pour satisfaire $L_y/L_x = \sqrt{3}$ comme l'impose la forme de la maille cristallographique. Sur cette grille, nous avons simulé 4 mailles (2×2), comme représentées sur la figure 5.4. Le pas du réseau est donc $\Delta x = a/128$. L'unité de temps du réseau est ensuite fixée par la relation (4.25) : $v_T^2 = 1/3 \times (\Delta x/\Delta t)^2 = k_B T/m$, où le facteur $1/3$ est une caractéristique du réseau D2Q9. Pour l'ion césium ($m = 0.133$ kg.mol^{-1}), on a à température ambiante une vitesse thermique $v_T \sim 136$ m.s^{-1}.

Le potentiel externe est introduit sous la forme de la force correspondante $\mathbf{F}/m = -\nabla V/m$, calculée analytiquement par dérivation de (5.7b). Les conditions aux limites utilisées sont périodiques selon les deux directions, pour rendre compte de la diffusion le long d'une surface infinie. Enfin, les simulations sont effectuées pour une friction correspondant au coefficient de diffusion des ions mobiles $D_0 = v_T^2/\gamma$, c'est-à-dire $\gamma \Delta t = D_{latt}/D_0$, avec $D_{latt} = 1/3 \times (\Delta x^2/\Delta t)$ l'unité de coefficient de diffusion du réseau. Sauf mention contraire, les simulations ont été effectuées pour $\gamma \Delta t = 0,1$ c'est-à-dire une mobilité en l'absence d'interactions avec la surface $\mu_0 = 10 \Delta t$. Ce choix correspond pour le césium dans la montmorillonite ($a \approx 5.2$ Å) à un coefficient de diffusion à température ambiante $D_0 \approx 3\ 10^{-9}$ m^{2}s^{-1}.

L'algorithme utilisé a une précision au second ordre en Δt pour des forces appliquées uniformes (voir chapitre 4), et nous avons admis qu'il en était de même pour le cas des forces variant lentement dans l'espace. C'est pour cela que nous avons choisi un grand nombre de nœuds pour décrire le potentiel dans chaque maille. Les simulations pour atteindre l'état d'équilibre avant application de la force ma_x partent d'un état initial homogène avec une densité d'ions $\rho_0 \times \Delta x^2 = 1,0$. La valeur exacte de la densité importe peu puisque nous traitons les ions comme indépendants (gaz idéal dans un potentiel extérieur). Cette valeur commode du point de vue numérique est en réalité beaucoup plus élevée que la densité réelle dans la montmorillonite (environ 0,75 ion par maille, soit $\rho_0 \times \Delta x^2 \approx 2,6\ 10^{-5}$).

La durée des simulations est de $3\ 10^3$ pas, ce qui nécessite une vingtaine de secondes sur une station de travail (les phases de lecture de l'état initial et d'écriture de l'état final contribuant de façon significative à la durée totale). Par comparaison, une simulation de dynamique moléculaire

typique pour le calcul du coefficient de diffusion prend quelques heures sur la même station de travail. On comprend ainsi l'intérêt pratique d'un modèle mésoscopique si l'on veut étudier le coefficient de diffusion pour un grand nombre de situations.

La densité à l'équilibre coïncide avec la distribution de Boltzmann, mais la vitesse moyenne dans la cellule est non nulle. Même pour les faibles potentiels ($\beta V_{max} \ll 1$), on observe une vitesse résiduelle qui augmente lorsque le potentiel externe augmente : en unités réduites, elle est de l'ordre de 10^{-9} pour $\beta V_{max} \approx 0,1$ et 10^{-4} pour $\beta V_{max} \approx 20$, bien que l'état stationnaire soit atteint. Ces valeurs sont bien plus faibles que les vitesses à l'état stationnaire en présence d'une force appliquée (voir ci-dessous et la figure 5.5), de sorte que l'on peut considérer que l'on a bien atteint la solution (5.14) de l'équation de Fokker-Planck. Cette valeur résiduelle peut venir de la discrétisation du potentiel sur le réseau, ou bien de la moindre précision de l'algorithme LFP pour une force appliquée non-uniformément.

Pour chaque valeur βV_{max}, la frontière entre ions fixes et mobiles décrite ci-dessus est déterminée à partir de la valeur numérique de la fraction d'ion mobiles f_m par une intégration numérique "à la Lebesgue", c'est-à-dire par "tranches" de densité, partant des plus faibles densités jusqu'à ce que l'on atteigne la valeur $f_m \times \rho$. Pour que le contour soit bien défini, il faut avoir suffisamment de nœuds du réseau dans chaque tranche, et le nombre de tranches N_s doit être choisi en conséquence. On doit donc trouver un compromis entre la précision de l'intégrale et la définition de la frontière. Cette dernière a en effet une influence sur le calcul des taux d'échange k_+ et k_-. La valeur de $N_s = 50$ s'est révélée être un bon compromis, sauf pour les plus faibles valeurs de βV_{max}. Pour améliorer la résolution du contour, la courbe déterminée numériquement est ensuite ajustée à une courbe équipotentielle -pour le potentiel (5.7a)- grâce au logiciel GNUPLOT [249]. La densité le long de la frontière ainsi que la longueur $l_{\mathcal{F}}$ de cette dernière sont ensuite évaluées numériquement pour calculer les flux et les taux d'échange.

Résultat "exact"

Pour la "mesure" de la mobilité apparente, nous avons appliqué des accélérations allant de 10^{-4} à 10^{-2} (en unités du réseau). La vitesse moyenne est évaluée après $3\ 10^3$ pas, ce qui est suffisant pour atteindre l'état stationnaire, par la relation :

$$\langle u_{x,st} \rangle = \frac{\int_{cell} \rho(x,y) u_x(x,y)\, \mathrm{d}x\mathrm{d}y}{\int_{cell} \rho(x,y)\, \mathrm{d}x\mathrm{d}y} \tag{5.18}$$

et une relation similaire pour $\langle u_{y,st} \rangle$. La proportionnalité entre $\langle u_{x,st} \rangle$ et a_x est illustrée sur la figure 5.5, pour une interaction ion/surface caractérisée par $\beta V_{max} = 12$. La pente de la droite définit la mobilité apparente. Il apparaît également sur cette figure que la vitesse moyenne dans la direction perpendiculaire au champ appliqué est négligeable, c'est-à-dire du même ordre que la vitesse résiduelle en l'absence de champ appliqué. Le tenseur de mobilité est donc isotrope et ceci justifie la définition d'une seule mobilité apparente μ_{app}. La comparaison des valeurs obtenues pour $\mu_{x,app}$ et $\mu_{y,app}$ donne une estimation de l'erreur sur μ_{app}.

La mobilité a été évaluée pour des valeurs de βV_{max} allant de 0 à 27 (βV_s entre 0 et 3). Les résultats sont indiqués sur la figure 5.6. Comme attendu, la mobilité diminue lorsque l'affinité pour la surface augmente (βV_{max} augmente). Ceci est cohérent avec le modèle à deux états, dans lequel μ_{app}/μ_0 est simplement la fraction d'ions mobiles f_m. On distingue deux régimes, correspondant approximativement à $\beta V_s < 1$ et $\beta V_s > 1$. Leur signification sera plus évidente une fois interprétée en termes de K_d. Notons que la fraction d'ions mobiles ne dépend pas de

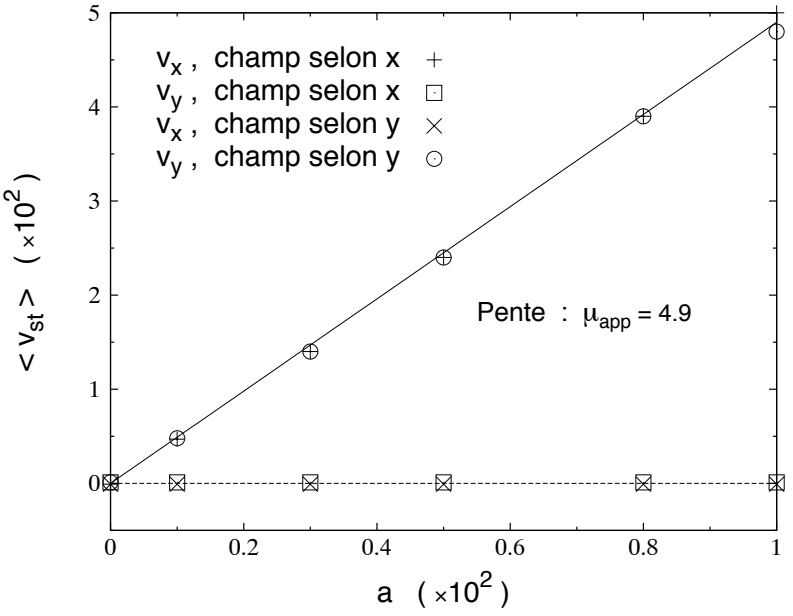


FIG. 5.5: Vitesse à l'état stationnaire en fonction du champ appliqué, pour une interaction ion/surface caractérisée par $\beta V_{max} = 12$ ($\beta V_s = 4/3$). La pente de la droite est la mobilité apparente μ_{app}, qui ne dépend pas de la direction du champ appliqué. La vitesse résiduelle dans la direction perpendiculaire au champ appliqué est négligeable. Les unités sont $\Delta x/\Delta t^2$ pour a, $\Delta x/\Delta t$ pour v_{st} et Δt pour μ_{app}.

la friction du solvant, c'est-à-dire de leur mobilité "libre" μ_0, tout au moins dans le régime des grandes frictions considéré ici. Ce résultat est illustré dans l'insert de la figure 5.6 où les valeurs sont reportées pour $\gamma\Delta t = 0,1$ et $0,2$. Ceci justifie *a posteriori* le fait que la valeur exacte de la friction n'a pas besoin d'être déterminée à partir des simulations de dynamique moléculaire, car seule la mobilité réduite importe pour la définition de f_m.

5.2.3 Comparaison à diverses approximations

Avant de poursuivre la construction du modèle à deux états, nous comparons les résultats obtenus pour la mobilité apparente grâce à l'algorithme Lattice Fokker-Planck avec les résultats approchés obtenus par trois approximations proposées dans la littérature pour résoudre le problème :

- une approximation dans la limite des faibles potentiels introduite par Bagchi [250],
- l'approximation "quasi-bidimensionnelle" [212],
- et la "diffusion path approximation" [212], ou approximation du chemin de diffusion.

Ces trois approximations sont applicables dans le domaine des grandes frictions. Elles sont toutes plus simples que la méthode Lattice Fokker-Planck, mais donnent toutes des résultats inexacts dans au moins un domaine de température (généralement les basses températures, ou les fortes affinités pour la surface). Ceci justifie l'utilisation de la méthode LFP, plus complexe mais qui peut être considérée comme exacte pour le modèle à solvant implicite avec des ions indépendants.

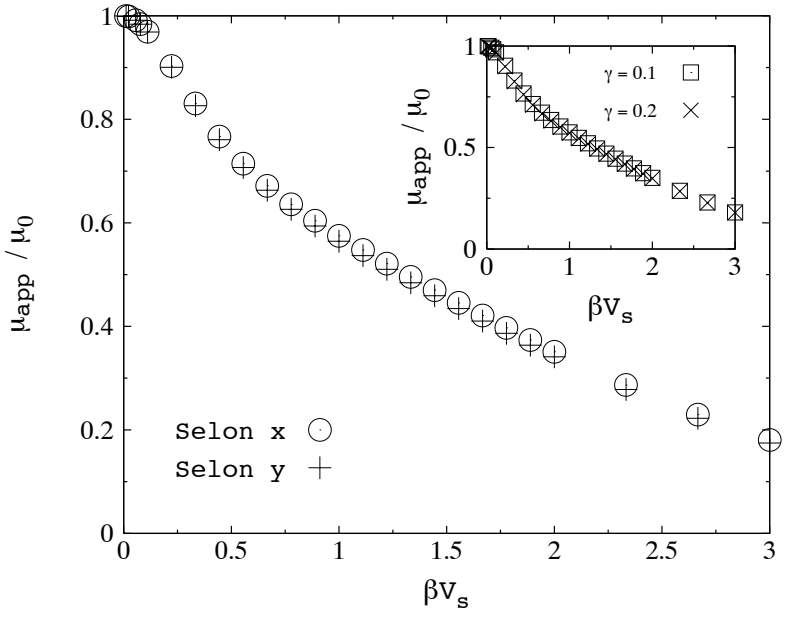


FIG. 5.6: Mobilité réduite μ_{app}/μ_0 en fonction de βV_s. Les valeurs obtenues pour les directions x et y sont reportées pour une friction $\gamma\Delta t = 0,1$. On observe que la mobilité est isotrope dans le potentiel en nid d'abeille (5.7). L'insert montre la valeur de la mobilité selon x pour deux valeurs de la friction, $\gamma\Delta t = 0,1$ et $0,2$; dans ce domaine des grandes frictions, μ_{app}/μ_0 est indépendant de la friction (régime de Smoluchowski). Comme attendu, la mobilité diminue lorsque l'affinité pour la surface augmente. Ceci est cohérent avec le modèle à deux états, dans lequel μ_{app}/μ_0 est simplement la fraction d'ions mobiles.

Traitement perturbatif (Approximation des faibles potentiels)

Dans le contexte des cristaux liquides, Bagchi a introduit un traitement perturbatif de la diffusion d'une particule dans un potentiel extérieur, dans la limite des hautes frictions (régime de Smoluchowski) [250]. Le calcul repose sur l'expression exacte suivante du coefficient de diffusion apparent (c'est-à-dire dépendant du potentiel) :

$$D_P = \frac{1}{2}\ \mathrm{Tr}\ \left[\nabla_{\mathbf{k}}\nabla_{\mathbf{k}}\lambda(\mathbf{k})\right]_{\mathbf{k}=0} \tag{5.19}$$

avec dans la limite $\mathbf{k} \to 0$:

$$\lambda(\mathbf{k}) = D_0 k^2 - iD_0\mathbf{k}\cdot\frac{\int \mathrm{d}\mathbf{x}\exp(-\beta V)\nabla\xi_{\mathbf{k}}(\mathbf{x})}{\int \mathrm{d}\mathbf{x}\exp(-\beta V)} \tag{5.20}$$

où $i^2 = -1$ et $\xi_{\mathbf{k}}$ est solution de l'équation aux dérivées partielles :

$$-\nabla\cdot(\exp(-\beta V)\nabla\xi_{\mathbf{k}}) = i\mathbf{k}\cdot\nabla\exp(-\beta V). \tag{5.21}$$

Du fait de la périodicité du système, il est pratique de travailler dans l'espace réciproque. Les composantes de Fourier sont définies par :

$$E(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Delta}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\exp(-\beta V)e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \tag{5.22a}$$

$$F_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \frac{1}{\Delta}\int \mathrm{d}\mathbf{x}\,\xi_{\mathbf{k}}e^{-i\mathbf{q}\cdot\mathbf{x}} \tag{5.22b}$$

avec $\mathbf{q}$ un vecteur du réseau réciproque[3] et Δ le volume de la maille cristallographique. Un traitement perturbatif pour trouver une solution pour $F_{\mathbf{k}}(\mathbf{q})$ peut alors être appliqué [250]. A haute température (ou faible potentiel), le premier terme est :

$$F_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = \frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}\beta V(\mathbf{q})}{q^2} \tag{5.23}$$

où $V(\mathbf{q})$ désigne une composante de Fourier de $V(\mathbf{x})$ dans l'espace réciproque définie de manière analogue à (5.22). Par substitution de (5.23) dans (5.19) et (5.20) on obtient :

$$\frac{D_{P1}}{D_0} = 1 + \sum_{\mathbf{q}} \frac{\beta V(\mathbf{q}) E(-\mathbf{q})}{2E(\mathbf{0})}. \tag{5.24}$$

Une expression alternative pour le coefficient de diffusion apparent peut être obtenue plus directement en écrivant :

$$F_{\mathbf{k}}(\mathbf{q}) = -\frac{\mathbf{k}\cdot\mathbf{q}E(\mathbf{q})}{q^2 E(\mathbf{0})} \tag{5.25}$$

qui conduit à :

$$\frac{D_{P2}}{D_0} = 1 - \sum_{\mathbf{q}} \frac{E(\mathbf{q})E(-\mathbf{q})}{2E^2(\mathbf{0})} \tag{5.26}$$

Les équations (5.24) et (5.26) sont équivalentes aux solutions proposées dans [250] dans le contexte des cristaux liquides. Les variations de D_{P1} et D_{P2} avec βV_s sont reportées sur la figure 5.7 (tirets longs et courts respectivement). A haute température ($\beta V_s \ll 1$), le traitement perturbatif est en bon accord avec le résultat de LFP. Ceci est attendu, puisque le traitement perturbatif est exact dans la limite $\beta V_s \to 0$. Par contre, à basse température, les coefficients de diffusion prédits par les équations (5.24) et (5.26) sont trop faibles, et prennent même des valeurs négatives. Le domaine de validité de l'approximation (5.26) est plus étendu que celui de (5.24).

Approximation quasi-bidimensionnelle

Un second type d'approximation a été introduit par Ala-Nissila et Ying [245, 246] pour l'étude de la diffusion de surface. Appelée ensuite approximation quasi-bidimensionnelle par Caratti [212], elle revient à faire une moyenne de la mobilité dans la direction de x (resp. y), selon la direction des y (resp. x), c'est-à-dire :

$$\mu_{Q2,x} = \langle \mu_x \rangle_y. \tag{5.27}$$

La mobilité selon x correspond dans ce cas à des particules diffusant le long de trajectoires unidimensionnelles (dans la direction des x), et la moyenne s'effectue sur des trajectoires parallèles, contrairement à l'approche décrite précédemment pour Lattice Fokker-Planck où la moyenne était faite sur une maille sans aucune hypothèse sur les trajectoires effectivement suivies par les particules. Dans le cas d'une maille de dimensions $L_x \times L_y$, le résultat est [211,251] :

$$\frac{D_{Q2,x}}{D_0} = L_x^2 \times \frac{\displaystyle\int_0^{L_y} \mathrm{d}y \left[\int_0^{L_x} \mathrm{d}x \exp[\beta V(x,y)] \right]^{-1}}{\displaystyle\int_0^{L_y} \mathrm{d}y \int_0^{L_x} \mathrm{d}x \exp[-\beta V(x,y)]} \tag{5.28}$$

[3] Noter la différence entre $\mathbf{k}$, vecteur quelconque de l'espace de Fourier (donc variant continûment), et $\mathbf{q}$, vecteur du réseau réciproque associé à la symétrie de la maille cristallographique (donc prenant des valeurs discrètes).

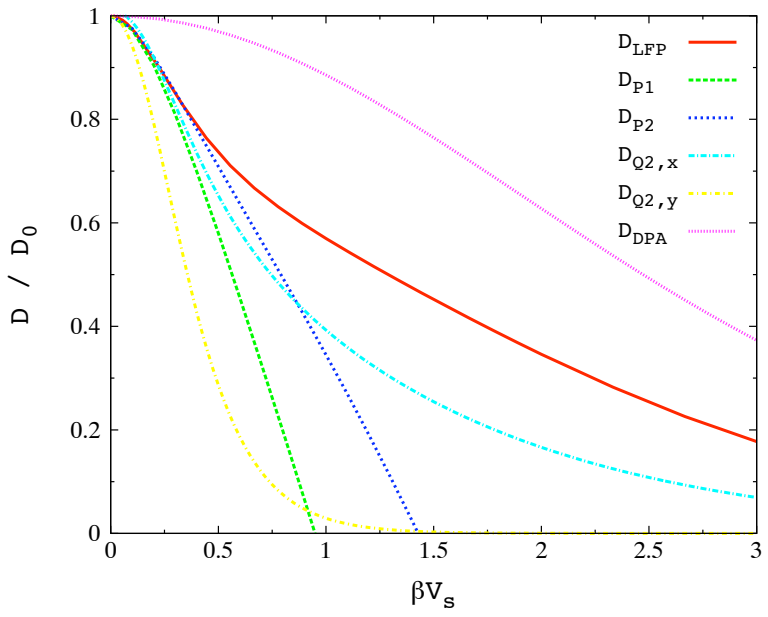


FIG. 5.7: Coefficient de diffusion réduit D/D_0 en fonction de βV_s, obtenu avec le traitement perturbatif de [250] (tirets), l'approximation quasi-bidimensionnelle (pointillés-tirets, selon x et y), et la "diffusion path approximation" (pointillés). Le résultat obtenu avec Lattice Fokker-Planck est également indiqué (trait plein, même courbe que figure 5.6).

avec un résultat analogue pour la mobilité selon y.

Les résultats sont indiqués figure 5.7. On observe tout d'abord que l'approximation quasi-bidimensionnelle prédit une forte anisotropie ($D_{Q2,y} \ll D_{Q2,x}$), en contradiction à la fois avec les résultats de dynamique moléculaire et le comportement général pour la diffusion dans un potentiel en nid d'abeille [247]. L'échec de cette approximation dans ce cas particulier était en fait attendu dans la référence [212], qui indiquait que "l'approximation quasi-bidimensionnelle doit donner de bons résultats lorsque les minima et les points selles sont situés sur des lignes droites (...) ; dans un potentiel en nid d'abeille, ce n'est pas le cas et l'on doit s'attendre à un moins bon accord entre ses prédictions et les résultats exacts". En effet, les trajectoires suivies par les particules (approximativement le long des lignes connectant les minima en passant par les points selles) sont dans ce cas des lignes brisées.

Le deuxième aspect de cette approximation est qu'elle sous-estime le coefficient de diffusion. Ceci vient du fait qu'elle suppose que les trajectoires sont des lignes droites, et par conséquent elles doivent passer par des régions de fort potentiel (ce qui diminue la mobilité). Or celles-ci ne sont en fait jamais explorée par les particules, qui peuvent les contourner. Aux basses températures (forts potentiels), on observe un comportement de type Arrhenius $D \propto \exp(-\beta E_a)$, mais avec une énergie d'activation E_a qui dépend de la direction et qui est plus grande que la différence V_s entre minima et points selles (résultat non reporté sur la figure). Ces observations sont également des conséquences directes des limitations de cette approximation évoquées plus haut.

Approximation du chemin de diffusion

La dernière approximation que nous avons testée est la "Diffusion Path Approximation" (DPA, ou approximation du chemin de diffusion). Celle-ci réduit le problème bidimensionnel à un problème unidimensionnel en supposant que les trajectoires suivies par les particules dans le plan sont restreintes aux chemins d'énergie minimale (connectant les minima en passant par les points selles). Cette approximation n'est en général acceptable que pour les basses températures (forts potentiels) où les trajectoires effectivement suivies sont proches des chemins d'énergie minimale. Dans le cas d'un potentiel périodique dans lequel les trajectoires sont des lignes droites, le potentiel unidimensionnel correspondant est également périodique, et l'on a le résultat classique [211, 212] :

$$\frac{D_{DPA}}{D_0} = \frac{L^2}{\displaystyle\int_0^L \mathrm{d}s \exp[\beta \mathcal{V}(s)] \int_0^L \mathrm{d}s \exp[-\beta \mathcal{V}(s)]} \tag{5.29}$$

avec L la distance entre deux minima, et $\mathcal{V}(s)$ la restriction de $V(x, y)$ au chemin (unidimensionnel) d'énergie minimale. Dans notre cas, les chemins d'énergie minimale ne sont pas des lignes droites. Cependant, la démonstration de (5.29) repose sur le temps moyen de saut d'un minimum à l'autre [252], et l'on retrouve dans ce cas le même résultat pour le coefficient de diffusion réduit D_{DPA}/D_0, sans facteur de correction géométrique (qui lie le temps de saut au coefficient de diffusion).

Les résultats sont indiqués sur la figure 5.7. L'approximation du chemin de diffusion surestime le coefficient de diffusion sur tout le domaine de température. On peut comprendre ce résultat de la façon suivante. Dans le cas d'une diffusion vraiment bidimensionnelle, les particules explorent l'ensemble de la surface avec une probabilité non nulle, ce qui conduit à une diffusion "moins efficace" que dans la situation supposée par la DPA. En effet, dans ce cas les particules sont restreintes à des trajectoires unidimensionnelles (qui sont pertinentes pour les forts potentiels). Or il est connu que la réduction de la dimensionnalité augmente l'efficacité de la diffusion, et les exemples de telles situations, en particulier pour les systèmes biologiques, sont nombreux [253]. On peut citer notamment la mobilisation de réactifs sur les surfaces (2D) des cellules (3D), ou les molécules qui localisent un gène sur un brin d'ADN en se fixant d'abord sur le brin, puis en diffusant le long de celui-ci (à 1D au lieu de 3D). Bien que ces systèmes soient infiniment plus complexes que celui étudié ici, ils illustrent la notion d'augmentation de l'efficacité de la diffusion par réduction de la dimension. Un aspect positif de la DPA est qu'elle prédit pour les faibles températures (forts potentiels, $\beta V_{max} \gg 1$) un comportement d'Arrhenius avec un énergie d'activation $E_a = V_s$ comme attendu (résultat non reporté sur la figure). Le préfacteur est cependant surestimé, ce qui conduit à des coefficients de diffusion trop grands.

Bilan

Aucune de ces trois approximations n'est capable de reproduire correctement le coefficient de diffusion apparent dans le potentiel en nid d'abeille sur tout le domaine de température, soit parce que ce sont des limites (D_{P1} et D_{P2}), soit à cause de la topologie complexe de la surface de potentiel (D_{Q2} et D_{DPA}). Ceci justifie l'utilisation pour la suite des résultats obtenus par la méthode Lattice Fokker-Planck, qui est purement numérique. A partir de la mobilité apparente, nous sommes en mesure de construire explicitement le modèle à deux états selon le principe décrit à la section 5.2.1.

5.2.4 Coefficient de partage

Résultats

Nous commençons par traduire la mobilité apparente déterminée à la section 5.2.2 en termes de coefficient de partage K_d grâce à l'équation (5.11). Les résultats sont indiqués sur la figure 5.8 avec une échelle semi-logarithmique.

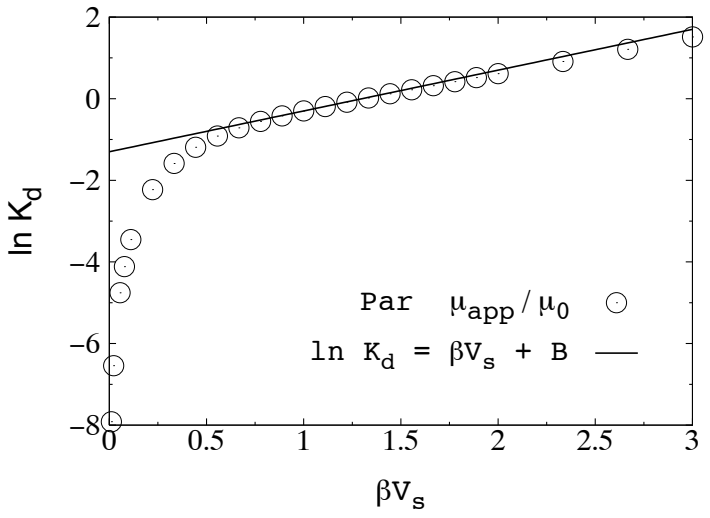


FIG. 5.8: Coefficient de partage K_d en fonction de βV_s sur une échelle semi-logarithmique. Pour les fortes interactions avec la surfaces (basses températures), $\ln K_d$ est une fonction linéaire de βV_s.

Discussion

On observe tout d'abord que l'équilibre d'adsorption/désorption se déplace dans le sens de l'adsorption lorsque l'affinité de l'ion pour la surface augmente, comme l'indique l'augmentation de K_d avec βV_s. De plus, on peut distinguer deux régimes : pour les grands βV_s, $\ln K_d$ varie linéairement avec βV_s, tandis que cette linéarité n'est pas observée pour les faibles interaction avec la surface (ou les hautes températures). Plus précisément, on a $\ln K_d = \beta V_s + B$, avec $B \approx -1,35$. Rappelons que V_s est la différence d'énergie entre les minima et les points selles. La transition entre ces deux régimes correspond au passage d'une diffusion brownienne, similaire à la diffusion dans un liquide, pour les hautes températures (ou faibles interactions, $k_B T \gg V_s$) à une diffusion activée par sauts pour les basses températures (ou fortes interactions, $k_B T \ll V_s$). Ceci est cohérent avec l'apparition de sites localisés dans ce cas (voir la figure 5.4). L'énergie d'activation est $E_a = V_s$. Notons que certaines des approximations présentées à la section 5.2.3 sont capables de prédire une transition entre diffusion brownienne et diffusion par sauts, mais avec une mauvaise énergie d'activation, sauf la "Diffusion Path Approximation" qui par construction donne la bonne énergie d'activation, mais surestime le préfacteur.

La définition de V_s comme une énergie gagnée par un ion par son interaction avec la surface (sa fixation, dans le modèle à deux états) semble assez naturelle, bien que l'approche par la mobilité apparente suggère plutôt une interprétation en termes d'énergie d'activation. La signification de la constante B est moins évidente. Une interprétation possible serait la suivante. Si

l'on considère que la réaction d'échange implique également les sites de fixation, on doit écrire (comme précédemment, on note C_{aq} les ions libres, $\overline{S}$ les sites de surface et $\overline{Q}$ les ions fixés en surface) :

$$C_{aq} + \overline{S} \quad \rightleftharpoons \quad \overline{Q} \tag{5.30}$$

et la constante de réaction est alors :

$$K_{\text{fixation}} = \frac{\overline{a_Q}}{a_C^{aq}\,\overline{a_S}} = \frac{\left[\overline{Q}\right]}{\left[C_{aq}\right]\left[\overline{S}\right]} \tag{5.31}$$

avec a_i l'activité de l'espèce i, $[i]$ sa concentration surfacique, et où l'on a supposé l'idéalité. La dernière équation peut se récrire :

$$K_{\text{fixation}} = \frac{K_d}{\left[\overline{S}\right]} \tag{5.32}$$

ou en termes d'énergie libre de fixation :

$$-\beta\Delta F_{\text{fixation}} = \ln K_{\text{fixation}} = \ln K_d - \ln\left[\overline{S}\right]. \tag{5.33}$$

Par identification, cela suggère :

$$\beta\Delta F_{\text{fixation}} = -\beta V_s \tag{5.34a}$$

$$B = -\ln\left[\overline{S}\right]. \tag{5.34b}$$

La densité surfacique de sites déterminerait alors la valeur de B. Cette valeur est cohérente avec la proportion de la surface correspondant à une énergie inférieure à V_s. On peut en effet facilement montrer que celle-ci vaut :

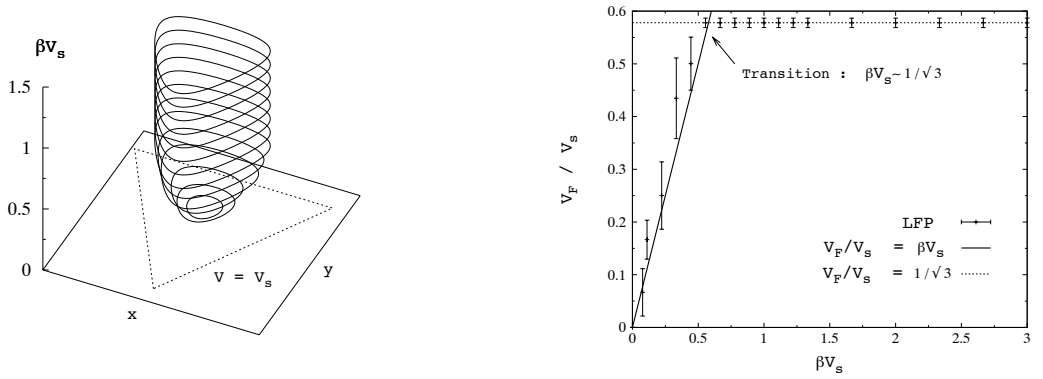
$$\alpha = \frac{\displaystyle\int_{V(x,y)\leq V_s} \mathrm{d}x\mathrm{d}y}{\displaystyle\int_{cell} \mathrm{d}x\mathrm{d}y} = \frac{1}{4} \tag{5.35}$$

de sorte que $\ln\alpha \approx -1,39$. Il est donc tentant de définir la concentration en sites par α. Cependant il nous faut maintenant revenir sur la notion de site et des états libre et lié.

5.2.5 États libre et lié

Définition des états

La définition des sites de fixation que nous venons d'évoquer semble naturelle, parce qu'elle ne fait pas référence aux ions qui viennent s'y fixer. Cependant, elle est d'une certaine façon arbitraire. Par ailleurs, la proportion d'ions situés à l'équilibre sur ces sites définis de manière géométrique ne coïncide pas en général avec la fraction d'ions adsorbés f_a définis par (5.12). Comme cette dernière est celle correspondant à l'approche par la mobilité apparente, c'est elle qui est pertinente pour notre objectif de départ, à savoir définir un modèle à deux états pour rendre compte de la mobilité apparente. Nous présentons ici les résultats obtenus en suivant la procédure expliquée à la section 5.2.1. La frontière définie par (5.12) est représentée en fonction de βV_{max} sur la figure 5.9a. Seule la portion de frontière correspondant à un minimum de $V(x, y)$



(a) Frontière. (b) Potentiel.

FIG. 5.9: (a) Frontière entre états lié (intérieur) et libre (extérieur) en fonction de βV_s. Seule une partie de la frontière correspondant à un minimum de $V(x, y)$ est représentée. Les courbes correspondent à l'ajustement des frontières déterminées numériquement par des équipotentielles. L'équipotentielle pour $V = V_s$ est aussi indiquée (pointillés). Pour les fortes interactions, la position de la frontière ne dépend plus de βV_s, bien que K_d et la densité à la frontière $\rho_{\mathcal{F}}$ en dépendent. (b) Potentiel $V_{\mathcal{F}}$ (divisé par V_s) le long de la frontière en fonction de βV_s. Pour les fortes interactions avec la surface (ou faibles températures), $V_{\mathcal{F}} \sim \lambda V_s$ avec $\lambda \approx 1/\sqrt{3}$, tandis que pour les faibles interactions (températures élevées), on a $\beta V_{\mathcal{F}} \sim (\beta V_s)^2$.

est indiquée. Les courbes correspondent à l'ajustement des frontières déterminées numériquement (sur le réseau) par des équipotentielles (voir la section 5.2.2). Les valeurs correspondantes du potentiel $V_{\mathcal{F}}$ sont indiquées sur la figure 5.9b.

Notons tout d'abord que la région correspondant aux ions "adsorbés" est toujours plus petite que celle définie par $V \leq V_s$, et qu'elle dépend de βV_s, c'est-à-dire de l'intensité des interactions avec la surface (ou de la température). Ainsi, la définition "naturelle" d'un site n'est peut-être pas la plus pertinente pour décrire le changement de mobilité par suite des interactions avec la surface. Nous remarquons ensuite que la frontière s'élargit lorsque les interactions augmentent ou la température diminue, jusqu'à une courbe limite caractérisée par $V_{\mathcal{F}} = \lambda V_s$, avec $\lambda \approx 1/\sqrt{3}$. Comme on peut le voir sur la figure 5.9b, le potentiel correspondant croît environ comme $\beta V_{\mathcal{F}} \sim (\beta V_s)^2$, jusqu'à une valeur de transition $\beta V_s \sim \lambda$. Il n'est pas surprenant de trouver une transition impliquant le rapport entre V_s et l'énergie thermique $k_B T$, cependant la valeur exacte dépend très vraisemblablement de la forme analytique particulière du potentiel. Une valeur inférieure à 1 indique que l'on surestime K_d en définissant les ions adsorbés par $V \leq V_s$. Enfin, pour les fortes interactions avec la surface (ou les basses températures), la position de la frontière ne dépend plus de la valeur de βV_s, bien que K_d, $V_{\mathcal{F}}$, et $\rho_{\mathcal{F}}$ en dépendent. Ceci justifie un peu plus la notion de site de fixation dans cette limite. Une conséquence pour le calcul des vitesses d'échange est que la longueur du contour $l_{\mathcal{F}}$ ne dépend plus de βV_s dans cette limite, de sorte que les variations de j_{out} sont gouvernées par celles de $\rho_{\mathcal{F}}$, d'après l'équation (5.15).

Cinétique d'échange

Le flux j_{out} à travers la frontière est maintenant calculé par (5.15) avec les valeurs numériques de la densité $\rho_{\mathcal{F}}$ et de la longueur du contour $l_{\mathcal{F}}$. $\rho_{\mathcal{F}}$ est déterminée en faisant une moyenne le long de la frontière, et l'erreur estimée par la différence entre les valeurs extrêmes obtenues dans la "tranche" correspondant à la frontière (voir la section 5.2.1). Les résultats sont donnés dans l'insert de la figure 5.10. Puisque le flux est proportionnel à la vitesse thermique $v_T = \sqrt{k_B T/m}$, il faut comprendre les résultats en fonction de βV_s comme étant à température fixe et affinité pour la surface variable. Les variations du flux j_{out} (figure 5.10) sont dominées par celles de la densité sur la frontière $\rho_{\mathcal{F}}$.

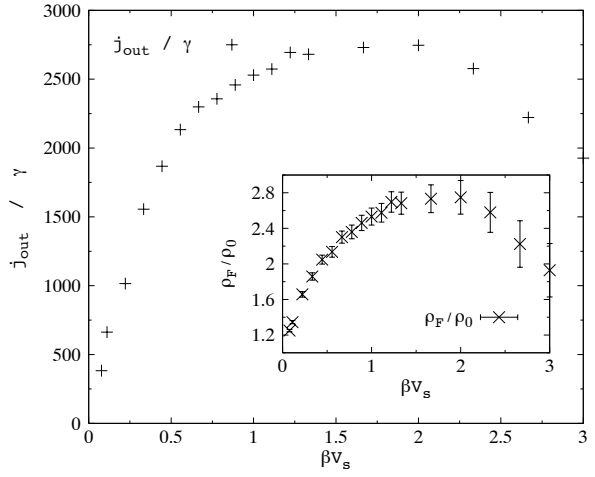


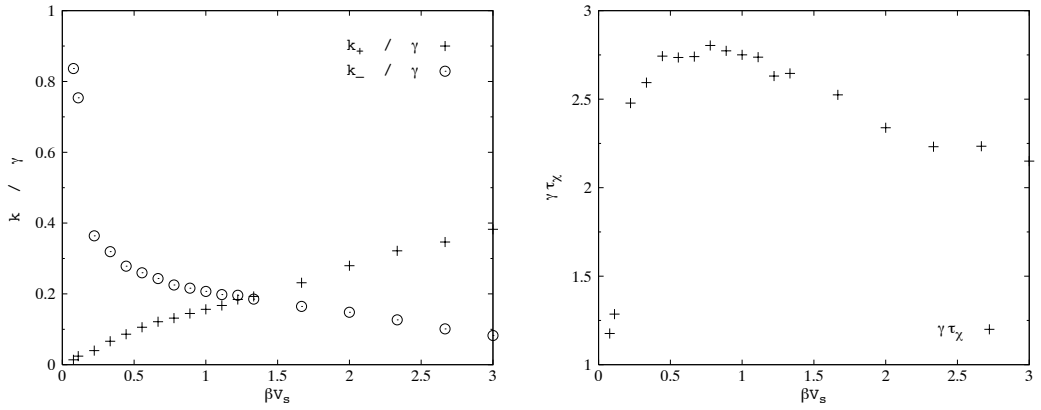
FIG. 5.10: Flux d'ions à travers la frontière en fonction de βV_s. Le résultat est donné par maille, divisé par la friction $\gamma = 0,1\Delta t^{-1}$. Les variations de j_{out} sont dominées par celles de $\rho_{\mathcal{F}}$, indiquées en insert. La densité y est rapportée à la densité moyenne ρ_0. La densité présente un maximum en fonction de βV_s. Pour les fortes interactions avec la surface, $\rho_{\mathcal{F}}$ diminue car le profil de densité est très "piqué" autour du minimum de V, et la frontière se trouve déjà dans la queue du pic de densité, et s'en éloigne lorsque βV_s augmente.

L'évolution des constantes cinétiques d'adsorption/désorption avec βV_s sont données sur la figure 5.11a, ainsi que celle du temps de relaxation de l'échange d'adsorption/désorption $\tau_\chi = 1/(k_+ + k_-)$ (figure 5.11b). L'adsorption devient plus rapide à mesure que l'affinité pour les surfaces augmente, en même temps que la désorption devient plus lente.

Le temps de relaxation τ_χ est toujours supérieur à l'inverse de la friction γ^{-1}, et présente un maximum pour une valeur intermédiaire de βV_s. On peut comparer τ_χ au temps caractéristique de diffusion τ_{diff} défini, comme nous l'avons fait au chapitre 2, par le temps nécessaire à un ion pour diffuser sur la distance qui le sépare en moyenne des ions voisins :

$$\tau_{\text{diff}} = \frac{L^2}{D} = \frac{L^2}{v_T^2} \times \gamma \tag{5.36}$$

Dans la montmorillonite on a $L \approx 8$ Å, ce qui conduit à un rapport $\tau_\chi/\tau_{\text{diff}} \sim 10^{-4}$. Pour reprendre les termes introduits lors de l'étude des propriétés diélectriques, nous nous trouvons donc dans la limite de l'échange rapide, caractérisé par un grand nombre de processus d'adsorption et désorption pendant le temps τ_{diff}. C'est parce que selon l'approche développée au



(a) Constantes cinétiques.

(b) Temps de relaxation de l'échange.

FIG. 5.11: (a) Constantes cinétiques d'adsorption (+) et désorption (∘) en fonction de βV_s. Les résultats sont rapportés à la friction $\gamma = 0,1\Delta t^{-1}$. Le rapport entre les deux est simplement K_d. (b) Temps de relaxation de l'échange chimique en fonction de βV_s. Les résultats sont rapportés à l'inverse de la friction $\gamma^{-1} = 10\Delta t$.

cours du présent chapitre, la réaction d'échange correspond à des oscillations dans le minimum de potentiel (ou plus exactement au franchissement de la frontière définie par $V = V_{\mathcal{F}}$), tandis que la diffusion d'un site à l'autre nécessite le franchissement des points selles, ce qui arrive moins souvent (en tout cas à basse température). Puisque ces oscillations sont forcées par les fluctuations (la friction) du solvant, il n'est par surprenant de trouver un rapport $\gamma\tau_\chi \sim 1$. Au chapitre 2, nous avions montré que dans la limite de l'échange rapide, une seule relaxation était observable, tandis que deux pouvaient l'être si l'échange était lent. Cependant la comparaison ne doit pas être poussée trop loin, car le temps de relaxation était alors défini de manière différente : la surface était alors considérée comme homogène, et l'adsorption et la désorption pouvaient avoir lieu n'importe où sur la surface.

5.2.6 Bilan

Nous avons montré qu'il était possible de faire le lien entre la dynamique microscopique des ions (soit au niveau atomique avec la dynamique moléculaire, soit au niveau mésoscopique à solvant continu) et un modèle simplifié de diffusion/réaction semblable à celui introduit de manière opérationnelle pour traduire la réduction de la mobilité des ions par leurs interactions avec les surfaces. Toutes les caractéristiques de ce modèle, à la fois thermodynamiques (K_d) et dynamiques (constantes cinétiques d'adsorption et désorption) ont été étudiées en fonction des interactions des ions avec les surfaces (ou de façon équivalente de la température). Cette approche fournit une base microscopique pour une définition d'ions fixes et mobiles cohérente avec le concept de mobilité apparente. En particulier, nous avons montré que la notion de site de fixation était pertinente dans ce contexte pourvu que les interactions avec la surface soient suffisamment fortes (ou la température suffisamment basse). De plus, dans ce régime, la diffusion est activée, ce qui est cohérent avec la représentation de diffusion par sauts.

La comparaison des résultats de Lattice Fokker-Planck pour la mobilité apparente avec ceux de trois approximations (traitement perturbatif, approximation quasi-bidimensionnelle et ap-

proximation du chemin de diffusion) nous a permis de justifier la nécessité d'utiliser cette méthode plus complexe pour obtenir des résultats satisfaisants. La procédure présentée ici repose sur un potentiel modèle, qui reproduit tous les effets observés avec les simulations moléculaires (mécanisme de diffusion, influence de la température). Nous présentons maintenant comment calibrer plus précisément le modèle mésoscopique sur les simulations de dynamique moléculaire.

5.3 Retour sur le lien micro/méso

5.3.1 Potentiel issu de la dynamique moléculaire

Le potentiel effectif (5.7) que nous avons utilisé jusqu'à présent nous a permis d'étudier simplement l'influence des surfaces sur la dynamique des ions. Le *vrai* potentiel effectif (à un corps) peut être obtenu par inversion des distributions ioniques (figure 5.2) en utilisant la définition :

$$V(x,y) = -k_B T \ln \rho(x,y) + V_0. \tag{5.37}$$

En effet, la densité d'équilibre est donnée par la distribution de Boltzmann pour le potentiel effectif[4]. Le potentiel pour l'ion Cs^+ dans une argile monohydratée est donné sur la figure 5.12a. Pour les simulations mésoscopiques, on a ajusté ce potentiel en utilisant une décomposition en série de Fourier sous la forme :

$$\beta V(x,y) = \sum_{n_x,n_y} a(n_x,n_y) \times \cos\left(\frac{2\pi n_x}{a}x\right)\cos\left(\frac{2\pi n_y}{a\sqrt{3}}y\right) \tag{5.38}$$

qui généralise l'expression (5.7). L'ajustement obtenu avec les entiers $(n_x, n_y) \in [-7;7]\times[-7;7]$ est représenté sur la figure 5.12b. Cet ajustement permet d'introduire comme précédemment le gradient $-\nabla V$ sous une forme analytique, et non comme dérivée numérique d'un potentiel, ce qui limite les effets de la discrétisation sur le réseau.

5.3.2 Autocorrélation des vitesses

Réponse linéaire

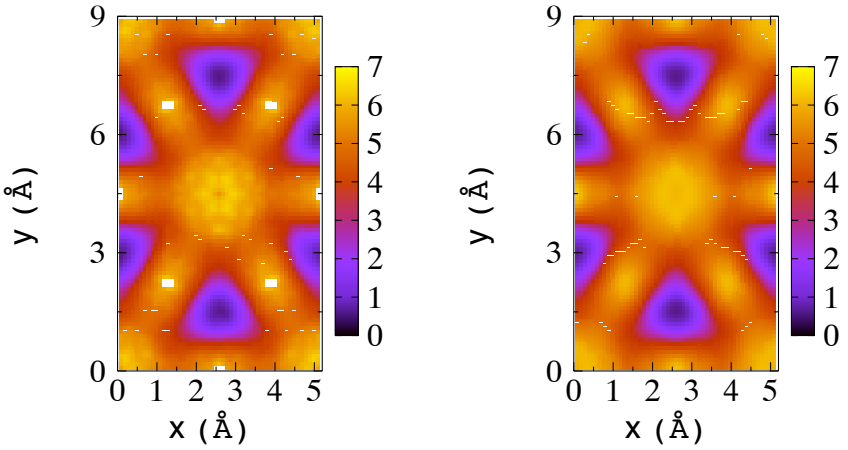
A partir de l'équilibre dans le potentiel $V(x,y)$, on applique à $t = 0$ un champ constant a_0^E et on mesure la vitesse moyenne $\langle u_r(t)\rangle$ (dans la direction du champ), où l'indice r indique qu'il s'agit de la réponse au champ appliqué. D'après la théorie de la réponse linéaire, il existe un lien entre la réponse $\langle u_r(t)\rangle$ et la fonction d'autocorrélation des vitesses *en l'absence de champ appliqué* :

$$\begin{aligned} Z(t) &= \langle u(t)u(0)\rangle \\ &= \frac{1}{2}\left\langle u_x(t)u_x(0) + u_y(t)u_y(0)\right\rangle \end{aligned} \tag{5.39}$$

Plus précisément, on a dans la limite des faibles champs a_0^E la relation [120] :

$$Z(t) = \frac{k_B T}{m a_0^E}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle u_r(t)\rangle = \frac{v_T^2}{a_0^E}\frac{\mathrm{d}}{\mathrm{d}t}\langle u_r(t)\rangle \tag{5.40}$$

[4] Il s'agit d'une énergie libre. Nous reviendrons sur cette relation, que nous réutiliserons au chapitre 6.



(a) Données brutes. (b) Ajustement.

FIG. 5.12: (a) Potentiel effectif issu de la dynamique moléculaire pour l'ion Cs^+ dans une argile monohydratée. (b) Ajustement par l'équation (5.38). Les énergies sont normalisées par l'énergie thermique k_BT.

Il est intéressant de remarquer que $Z(t)$ corrèle la vitesse des particules à deux instants différents, alors que la description au niveau de la fonction de distribution (Fokker-Planck) ne contient pas les trajectoires, puisque l'on procède à une moyenne, à un instant donné, sur les trajectoires des différentes particules. C'est la théorie de la réponse linéaire qui permet de relier la moyenne $\langle u(t)u(0)\rangle$ à la réponse à un faible champ appliqué.

Comparaison avec la dynamique de Langevin

Dans un premier temps, nous avons souhaité valider l'approche combinant Lattice Fokker-Planck et la théorie de la réponse linéaire pour obtenir $Z(t)$ en comparant les résultats à ceux obtenus par des simulations de dynamique de Langevin effectuées par Jean-François Dufrêche. Les deux méthodes se placent au même niveau de description du système, mais la dynamique de Langevin donne accès aux trajectoires, ce qui permet d'évaluer directement la fonction d'autocorrélation des vitesses.

Les résultats pour une friction $\gamma = 5$ ps^{-1}, dans le potentiel modèle (5.7) avec $\beta V_s = 0, 5; 1; 2$ et 3 sont reportés sur la figure 5.13. On peut remarquer un excellent accord entre les résultats obtenus par les deux méthodes. Pour les temps très courts, toutes les courbes se comportent comme :

$$Z(t) \overset{t\to 0}{\sim} \frac{k_BT}{m} e^{-\gamma t} = v_T^2 e^{-\gamma t} \tag{5.41}$$

c'est-à-dire le résultat en l'absence de potentiel extérieur pour des particules browniennes indépendantes. C'est d'ailleurs à partir de cette limite que l'on peut calibrer la friction γ à partir du $Z(t)$ obtenue par dynamique moléculaire. L'effet des interactions avec la surface sur $Z(t)$ est double. D'une part le temps au bout duquel on s'écarte de cette limite est d'autant plus court que les interactions sont fortes. D'autre part le minimum de $Z(t)$ est plus négatif et est atteint plus

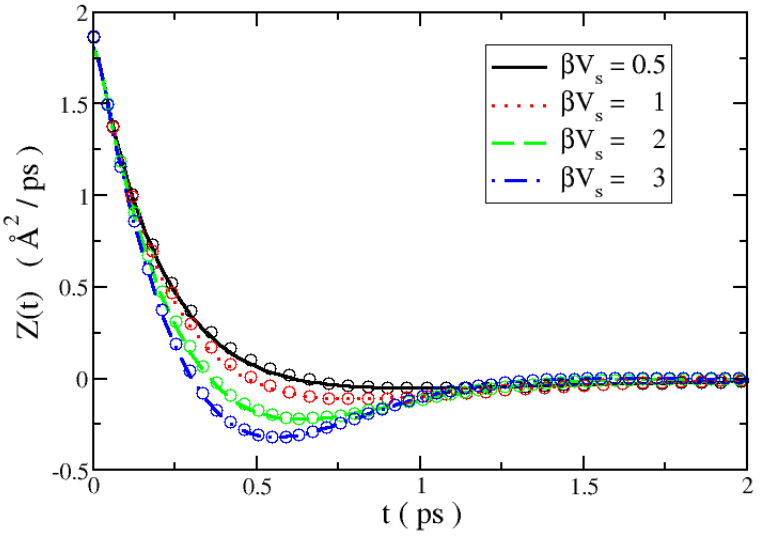


FIG. 5.13: Fonction d'autocorrélation des vitesses $Z(t)$ obtenues par Lattice Fokker-Planck (lignes) et dynamique de Langevin (∘), pour une friction $\gamma = 5$ ps^{-1}, dans le potentiel modèle (5.7) avec $\beta V_s = 0,5$ (ligne continue), 1 (pointillés), 2 (tirets) et 3 (pointillés-tirets).

vite lorsque βV_s augmente. Ces résultats, ainsi que la limite (5.41) peuvent s'interpréter par un modèle d'oscillateur harmonique, et nous présentons cette étude dans l'annexe C. La présence de ce minimum, qui indique qu'en moyenne les vitesses sont opposées au champ appliqué à cet instant, est due au potentiel effectif qui tend à ramener les ions à leur position initiale.

La figure 5.14 illustre quant à elle l'influence de la friction, pour le potentiel (5.7) avec $\beta V_s = 1$. Notons que l'accord entre LFP et dynamique de Langevin est bon pour les frictions $\gamma = 10$ et 5 ps^{-1}, mais pas pour la plus faible friction (1 ps^{-1}). Le désaccord dans ce dernier cas, vient de ce que le critère des faibles vitesses limites $a^E/\gamma < v_T$ exposé au chapitre 4 n'est plus vérifié. L'algorithme LFP ne reproduit donc pas dans ce cas l'évolution des observables correspondant à la solution de l'équation continue de Fokker-Planck.

L'influence de la friction est complexe : lorsque la friction augmente, le minimum est atteint plus vite, celui-ci est moins marqué, et le retour vers zéro plus long (ce dernier point n'est pas visible sur la figure). Ces observations peuvent également être interprétées par analogie avec le cas de l'oscillateur harmonique présenté dans l'annexe C.

5.3.3 Choix de la friction

Nous pouvons donc maintenant déterminer la fonction d'autocorrélation des vitesses d'ions dans le potentiel effectif issu des simulations de dynamique moléculaire. Le seul paramètre libre est la friction γ. Celle-ci correspond en principe à la limite aux temps courts de la fonction d'autocorrélation des vitesses par la relation (5.41). Le meilleur choix de la friction est alors $\gamma = 5$ ps^{-1}, comme on peut le voir sur la figure 5.15. Cependant, pour cette friction $Z(t)$ relaxe trop vite vers 0, et l'on n'observe pas le minimum prononcé ($Z(t) \sim -0,6$ Å^2/ps) pour $t \sim 0,45$ ps de la dynamique moléculaire. Une friction plus faible ($\gamma = 1$ ps^{-1}) permet d'atteindre cette valeur,

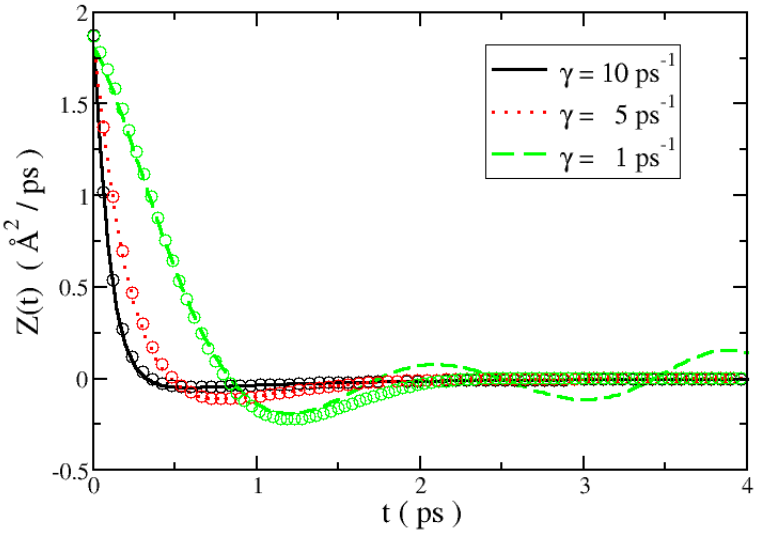


FIG. 5.14: Fonction d'autocorrélation des vitesses $Z(t)$ obtenues par Lattice Fokker-Planck (lignes) et dynamique de Langevin (∘), dans le potentiel modèle (5.7) avec $\beta V_s = 1$, pour une friction $\gamma = 10$ (ligne continue), 5 (pointillés) et 1 ps^{-1} (tirets).

mais seulement après $t \sim 0,8$ ps (voir la figure 5.15). Les valeurs intermédiaires de la friction permettent de réaliser un compromis, mais l'on ne peut complètement reproduire le résultat de dynamique moléculaire avec le potentiel effectif, quelle que soit la valeur de la friction.

5.3.4 Discussion

Le fait qu'aucune friction ne permette de reproduire exactement le $Z(t)$ de la dynamique moléculaire, lorsque l'on fait des simulations mésoscopiques dans le potentiel effectif issue de ces dernières peut paraître décevant. Cependant il ne remet pas en cause l'approche adoptée au cours de ce chapitre pour faire le lien avec un modèle de diffusion-réaction (et la constante de partage K_d). On peut d'ailleurs remarquer que l'accord entre niveau moléculaire et mésoscopique, s'il n'est pas quantitatif, est au moins qualitatif : on a le bon comportement aux temps courts (5.41) et passage par un minimum négatif. Il n'est pas surprenant qu'un modèle si simple ne permette pas de reproduire toutes les propriétés du système réel. On peut par contre se demander quelles voies d'amélioration s'offrent à nous pour décrire le système au niveau mésoscopique de façon plus réaliste.

Une première limitation possible consiste à avoir supposé une séparation complète d'échelles de temps entre le solvant et les ions. Si cette hypothèse est justifiée dans le cas des colloïdes, elle ne l'est peut-être pas parfaitement dans le cas des ions. Cependant le Cs^+ est bien plus lourd que l'eau, et nous avons pu vérifier que la fonction d'autocorrélation des vitesses de l'eau décroît de l'ordre de 5 fois plus vite que celle du Cs^+. On peut donc conclure qu'à l'échelle de la relaxation des vitesses de l'ion, celles des molécules d'eau est très rapide, comme nous l'avions supposé. Par ailleurs, le même problème persiste pour la simulation (à la fois par dynamique moléculaire et simulations mésoscopiques) d'un ion avec les mêmes paramètres de

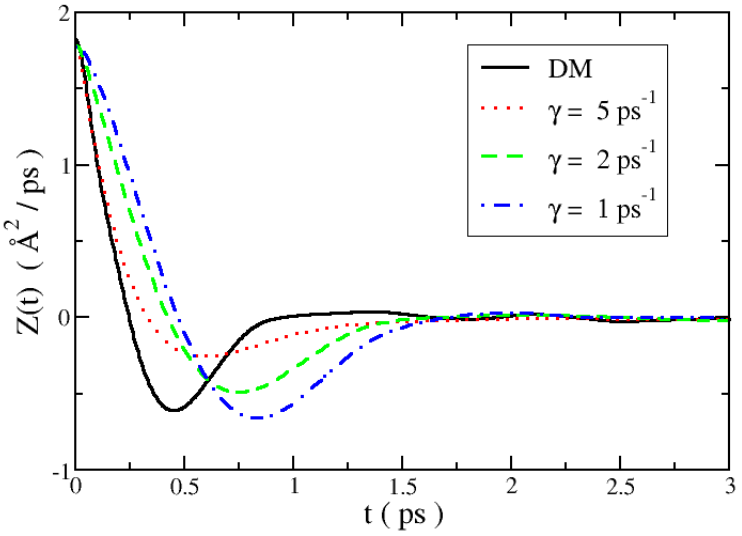


FIG. 5.15: Fonction d'autocorrélation des vitesses $Z(t)$ obtenue par dynamique moléculaire (ligne continue), et et par Lattice Fokker-Planck dans le potentiel effectif issu des simulations de dynamique moléculaire (figure 5.12), pour des frictions $\gamma = 5$ (pointillés), 2 (tirets) et 1 ps^{-1} (pointillés-tirets).

Lennard-Jones que le césium, mais une masse dix fois plus grande, ce qui assure une séparation d'échelles de temps d'un facteur 50 environ (résultat non illustrés ici). On peut donc exclure le problème de la séparation d'échelle de temps (en tout cas pour l'ion césium).

On pourrait par ailleurs complexifier la description en utilisant une friction dépendant de la position (donc du potentiel), éventuellement anisotrope. Cependant nous ne disposerions pas de moyen de calibrer ces paramètres supplémentaires, ce qui limite l'intérêt d'une telle approche.

Une autre hypothèse que nous avons faite ici est de négliger toutes les interactions entre ions. Il serait possible de revenir sur cette hypothèse, en calculant le potentiel d'interaction de paires $v(r)$ à partir de la fonction de distribution radiales :

$$v(r) = -k_B T \ln g_{CsCs}(r) + v_0. \tag{5.42}$$

On pourrait alors les inclure directement dans une dynamique de Langevin, ou dans le champ moyen au niveau Fokker-Planck. C'est sans doute la piste principale à explorer pour améliorer le résultat sur la fonction d'autocorrélation des vitesses. Cependant, si les corrélations entre ions sont fortes, elles peuvent influer sur la distribution d'équilibre, et il faudra déterminer simultanément le potentiel effectif à un corps et le potentiel de paires pour obtenir la bonne densité d'équilibre.

Résumé du chapitre

Nous avons montré qu'il était possible de faire le lien entre la dynamique microscopique des ions (soit au niveau atomique avec la dynamique moléculaire, soit au niveau mésoscopique à solvant continu) et un modèle simplifié de diffusion/réaction semblable à celui introduit de manière opérationnelle pour traduire la réduction de la mobilité des ions par leurs interactions avec les surfaces. Toutes les caractéristiques de ce modèle, à la fois thermodynamiques (K_d) et dynamiques (constantes cinétiques d'adsorption et désorption) ont été étudiées en fonction des interactions des ions avec les surfaces (ou de façon équivalente de la température).

La comparaison des résultats de Lattice Fokker-Planck pour la mobilité apparente avec ceux de trois approximations (traitement perturbatif, approximation quasi-bidimensionnelle et approximation du chemin de diffusion) nous a permis de justifier la nécessité d'utiliser cette méthode numérique pour obtenir des résultats exacts.

L'influence des interactions avec la surface dans le cadre du modèle mésoscopique a été établie en utilisant un potentiel effectif simplifié et une valeur raisonnable de la friction. Dans la dernière partie de ce chapitre, nous sommes revenus sur cette description en incluant le potentiel effectif issu des simulations de dynamique moléculaire (DM), et en essayant de calibrer la friction pour reproduire la fonction d'autocorrélation des vitesses obtenue par DM.

Chapitre 6

Échange et exclusion en bordure de feuillet : simulations moléculaires et implications pour le transport macroscopique

Sommaire

6.1 Introduction 166
6.1.1 Porosités multiples et transport macroscopique 166
6.1.2 Description de l'échange et de l'exclusion 167
6.2 Système d'étude 169
6.2.1 Système et champ de force 169
6.2.2 Détail des simulations 172
6.2.3 Observation des trajectoires 173
6.3 Coordonnée de réaction 174
6.3.1 Potentiel de force moyenne et coordonnée de réaction 174
6.3.2 Coordonnées géométriques 176
6.3.3 Coordonnée de solvatation 177
6.3.4 Choix de la coordonnée de réaction 180
6.4 Potentiel de force moyenne 182
6.4.1 Profils de densité 182
6.4.2 Méthodes de calcul 184
6.4.3 Résultats et discussion 186
6.5 Tenseur de diffusion 190
6.5.1 Méthode 190
6.5.2 Résultats et discussion 191
6.6 Implications pour le transport macroscopique 193
6.6.1 Discussion 193
6.6.2 Perspectives 193

La diffusion de l'eau et des ions à travers une argile compactée implique, selon la charge des espèces, la porosité interfoliaire et les porosités extraparticulaires. Une description globale nécessite donc la mise en cohérence du transport à travers ces différentes porosités : pour l'eau et les cations, il est admis que toute la porosité est accessible, tandis que les anions sont exclus à la fois de la surface externe des particules, mais aussi de la porosité interfoliaire, du fait de la charge négative des feuillets. Cependant les informations expérimentales conduisant à ces conclusions (de bon sens) sont en général indirectes, et les modèles de transport actuels traitent la transition entre interfoliaire et porosité extraparticuliaire de manière très simplifiée, quand ils ne la négligent pas complètement. Dans ce chapitre, nous montrons que les simulations moléculaires permettent d'obtenir une description précise de cette transition à l'interface particule/pore, qui se traduit par l'échange pour l'eau et les cations, et par l'exclusion pour les anions.

6.1 Introduction

6.1.1 Porosités multiples et transport macroscopique

Le transport de traceurs à travers l'argile est moyenné sur toute la porosité accessible : interfoliaire, micropores ($\geq 2-10$ nm), mésopores (≥ 10 nm) et macropores (≥ 50 nm). Pour une argile compactée, les macropores contribuent peu à la porosité totale, et les proportions d'interfoliaire, micropores et mésopores dépendent du taux de compaction[1] [2, 12]. Cependant une simple prise de moyenne pour calculer les propriétés de transport comme le coefficient de diffusion effectif suppose un échange entre les diverses porosités. Pour interpréter les variations de D_e avec la charge des traceurs, il est maintenant admis que la porosité accessible à chaque espèce dépend de sa charge et de sa taille [2, 254] : à cause de la charge négative des feuillets, les anions doivent être exclus des surfaces externes des particules d'argile, ainsi que des espaces interfoliaires ; à l'inverse les cations sont attirés par les surfaces et peuvent s'échanger avec les contre-ions interfoliaires. Ils peuvent également être fixés sur des sites de bordure de feuillet [2]. Les preuves expérimentales de l'exclusion anionique et de l'échange cationique (comme voie de transport supplémentaire) sont en général indirectes : elles sont déduites soit des expériences de diffusion de traceurs, soit de la mesure de constante de sélectivité en "batch" (pour l'échange) [2, 254, 255].

Nous avons déjà présenté au chapitre 3 l'intérêt des simulations microscopiques pour la compréhension de la thermodynamique de l'échange ionique. Du point de vue thermodynamique, l'étude de l'échange ne nécessite que la connaissance des états initiaux et finaux. Cependant, on ne peut rien apprendre sur le *processus* d'échange et sa cinétique sans considérer explicitement la zone de transition entre les deux états (dans l'interfoliaire ou dans la porosité extraparticulaire), qui se trouve sur les surfaces latérales des particules. En effet, un ion ou une molécule d'eau quittant l'interfoliaire (où il diffuse à deux dimensions le long des feuillets, voir le chapitre 5) pour l'espace poral (où il diffuse à trois dimensions) subit l'influence de l'interface, qu'il franchit avec une certaine probabilité. Cette situation est représentée sur la figure 6.1. L'échange global entre Na^+ et Cs^+ se décompose donc en deux étapes : (1) sortie de Na^+ vers le pore et (2) entrée de Cs^+ dans l'interfoliaire. Les deux processus peuvent se produire simultanément ou non, et peuvent s'accompagner d'un changement d'état d'hydratation à mesure que le

[1] Voir le chapitre 1, figure 1.7.

rapport Cs/Na évolue. Nous avons en effet mentionné le fait que le contenu en eau interfoliaire pouvait être fonction de la nature du contre-ion.

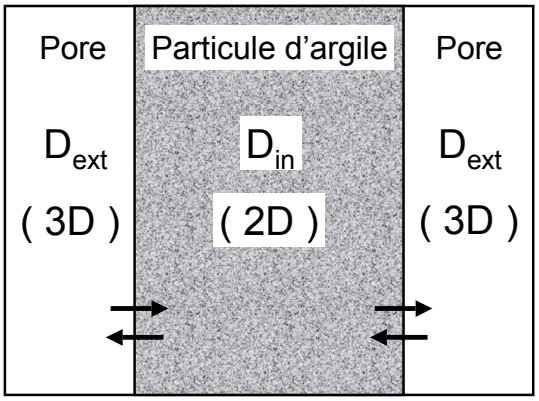


FIG. 6.1: Schéma conceptuel pour la dynamique d'échange entre interfoliaire et micropore. La diffusion est bidimensionnelle dans l'interfoliaire, tridimensionnelle dans le pore. Un ion ou une molécule atteignant l'interface la franchit avec une probabilité contrôlée par le profil d'énergie libre le long de l'interface (voir le texte). Les doubles flèches symbolisent les réactions de franchissement de l'interface.

Nous avons étudié par dynamique moléculaire l'interface entre particule argileuse et porosité extraparticulaire, afin de préciser les mécanismes gouvernant l'échange ionique et l'exclusion anionique. Nous avons considéré séparément le transfert de chacune des espèces, et nous nous sommes limités aux faibles taux d'échange[2], qui est le régime correspondant à la diffusion de traceurs radioactifs au sein d'une argile naturelle. En particulier, le contenu en eau dans l'argile est déterminé par le contre-ion initialement présent (Na^+).

6.1.2 Description de l'échange et de l'exclusion

Système d'étude

Pour comprendre le transport global à travers l'argile, il faut pouvoir préciser la contribution de chaque porosité, et donc bien comprendre les mécanismes et la cinétique de transfert entre porosités. Comme les données expérimentales directes à ce sujet sont très peu nombreuses, les simulations moléculaires constituent une voie intéressante pour obtenir des informations. Cependant une telle étude est délicate parce qu'elle requiert d'une part d'inclure explicitement, dans une même boîte de simulation, une particule d'argile (comprenant porosité interfoliaire et contre-ions) et un pore (rempli d'une solution saline), et d'autre part d'adopter une description raisonnable des bords de feuillets.

Les premières études des bords de feuillets se sont intéressées à la structure et l'acidité des sites de bordure, par la simulation *ab-initio* [96, 97]. En effet, l'interprétation des données expérimentales telles que les courbes de titration reposent sur un grand nombre de paramètres ajustables [256], dont la valeur est en partie guidée par des approches semi-empiriques telles

[2] Voir le chapitre 3.

que MUSIC [56]. L'évaluation de certaines constantes d'acidité à partir des "premiers principes" vise à renforcer l'interprétation de ces données, qui sont très importantes d'un point de vue pratique puisqu'elles influencent significativement la rétention des ions par l'argile[3]. Ces études ont été initiées dans le vide sur de courts fragments de pyrophyllite, analogue non chargé de la montmorillonite, et ont permis de faire des prédictions sur l'acidité relative de sites de bordure [97]. Plus récemment, Churakov a prolongé ce travail par l'étude d'un film d'eau confiné entre deux bords de feuillets, ce qui a permis d'observer pour la première fois un échange de proton entre un site de bordure acide et une molécule d'eau adsorbée à la surface [98].

Le système requis pour l'étude du transfert particule/pore est actuellement hors de portée des simulations *ab-initio*, pour deux raisons : le système est trop gros (il contient trop d'atomes, voir plus loin), et l'échelle de temps pertinente est trop longue (plusieurs nanosecondes). C'est pourquoi une description plus simple doit être adoptée. A cette fin, nous avons dans le cadre d'un collaboration avec Rodolphe Vuilleumier, du Laboratoire de Physique Théorique de la Matière Condensée (Université Pierre et Marie Curie-Paris6), développé un champ de force (classique) pour décrire les sites de bordure, à partir de calculs de DFT (théorie de la fonctionnelle de la densité) sur un système plus petit. Dans un deuxième temps, ce champ de force a été utilisé pour simuler un système plus gros, comprenant à la fois porosité interfoliaire et micropore, pendant plusieurs nanosecondes.

Cadre théorique

La description microscopique du système n'est pas le seul défi. En effet, il convient de définir avec précision le cadre théorique pertinent pour la description de la cinétique de transfert. L'approche traditionnelle pour décrire une transition entre deux états consiste à évaluer le profil d'énergie libre en fonction d'une coordonnée de réaction décrivant l'avancement du processus. Pour une réaction chimique, une situation typique est illustrée sur la figure 6.2 : elle a lieu si le système franchit une barrière $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}$. La réaction inverse se produit si le système franchit la barrière $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{2\to1}$, et la variation globale d'énergie libre est $\Delta\mathcal{F}_{1\to2} = \Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2} - \Delta\mathcal{F}^{\#}_{2\to1}$.

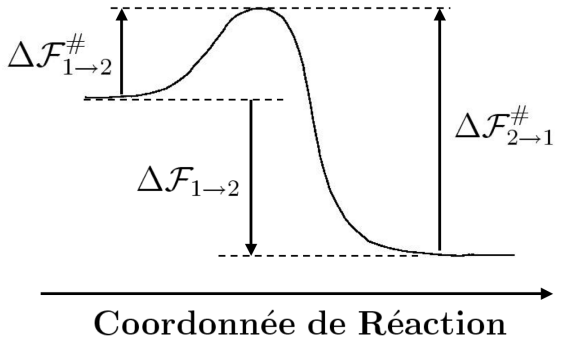


FIG. 6.2: Profil d'énergie libre selon une coordonnée de réaction : pour passer d'un état 1 (par exemple correspondant à une molécule donnée dans l'interfoliaire), à un état 2 (correspondant à la même molécule dans le pore), le système doit en principe franchir une barrière $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}$. La réaction inverse se produit si le système franchit la barrière $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{2\to1}$. La variation globale d'énergie libre est $\Delta\mathcal{F}_{1\to2}$.

[3] Voir le chapitre 1, partie 1.2.3.

Lorsque l'on considère la transition particule/pore, plusieurs questions doivent être résolues :

- Quelle est la coordonnée de réaction pertinente pour décrire le transfert, et quelle est la forme du profil d'énergie libre, selon l'espèce considérée (eau/cation/anion) ? En particulier, la présence de barrières d'activation ($\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}$ ou $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{2\to1}$) n'est pas *a priori* évidente.
- Comment décrire la dynamique du système le long de ce profil d'énergie libre ? Ceci implique la détermination du coefficient de diffusion dans les différentes régions du système (interfoliaire et micropore). Nous verrons que ceci constitue également un point délicat, car le tenseur de diffusion est anisotrope (2D dans l'interfoliaire, 3D dans le pore) et dépend de plus de la position.

Dans ce chapitre, nous présentons la détermination par des simulations de dynamique moléculaire du profil d'énergie libre et du tenseur de diffusion, selon une coordonnée de réaction préalablement sélectionnée pour décrire le transfert d'eau et d'ions entre particule d'argile et pore. La partie 6.2 présente le système étudié et le détail des simulations. La partie 6.3 est consacrée au choix de la coordonnée de réaction. Les résultats pour les profils d'énergie libre et les tenseurs de diffusion sont présentés respectivement dans les parties 6.4 et 6.5. Enfin, les implications de ces résultats pour le transport macroscopique sont discutées dans la partie 6.6.

6.2 Système d'étude

6.2.1 Système et champ de force

Système

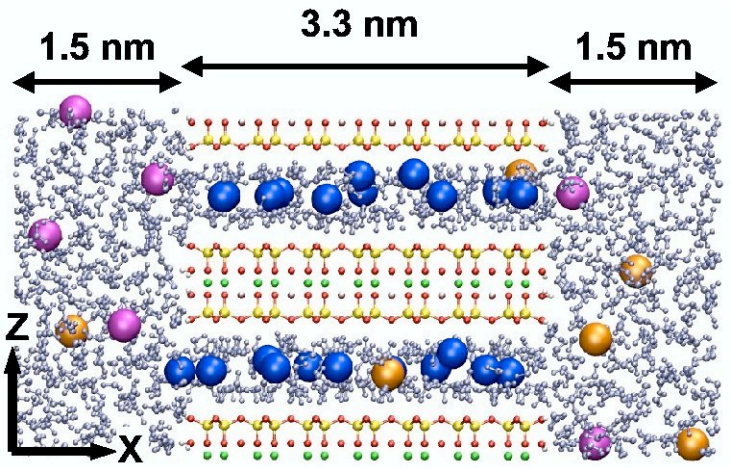


FIG. 6.3: Système simulé pour l'étude des transferts particule/pore. Les ions Na^+ sont en bleu, les Cs^+ en orange et les Cl^- en rose. Les atomes d'Al sont en vert, les Si en jaune, les O en rouges et H en blanc. Les molécules d'eau sont en gris.

Le système simulé est représenté sur la figure 6.3 : il contient une courte particule d'argile faisant face a un pore rempli d'une solution saline. La structure de la montmorillonite est la même que celle présentée aux chapitres 3 et 5 pour l'étude des propriétés interfoliaires : chaque maille a pour composition $Na_{0.75}\ Si_8\ (Al_{3.25}\ Mg_{0.75})\ O_{20}\ (OH)_4$, avec des dimensions

8.97×5.18 Å^2. Chaque feuillet est constitué de 2×4 mailles "bulk", la plus grande dimension étant selon l'axe des x, et de 4 "demi-mailles" à chaque extrémité (4 répétitions selon y), qui correspondent à des faces [010], et dont la structure illustrée sur la figure 6.4 a été obtenue en coupant la maille élémentaire selon la direction [010], puis en saturant toutes les liaisons rompues par des atomes d'hydrogène ou des groupes hydroxyles.

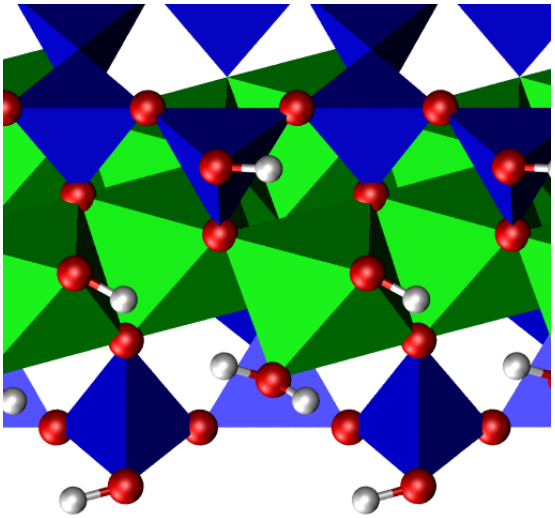


FIG. 6.4: Structure du bord de feuillet (face [010]). Les Si tétracoordonnés (bleu) conduisent à des groupes silanols (haut et bas), tandis que les Al octacoordonnés (vert) conduisent à la fois à des groupes AlOH (haut) et des $AlOH_2$ (bas).

La distance interfoliaire a été fixée à $d = 15.4$ Å ce qui correspond à une bicouche d'eau [83]. Le micropore a une épaisseur de 30 Å, répartis en 15 Å de part et d'autre de la particule[4]. Les dimensions de la boîte sont donc de $63.0 \times 20.72 \times 30.8$ Å^3, et les conditions aux limites périodiques dans les trois directions sont appliquées. Le système simulé correspond ainsi à un empilement infini (selon z) de feuillets infinis selon y, mais finis selon x. La boîte de simulation contient en tout 898 molécules d'eau (voir la section 6.2.2). En plus des cations interfoliaires, 6 ions Na^+ et 6 ions Cl^- sont introduits dans le micropore, ce qui correspond à une concentration en électrolyte de 0,52 mol.dm^{-3}, ce qui est supérieur à la force ionique typique dans les pores du Callovo-Oxfordien (plus proche de 0,1 mol.dm^{-3}). Cette concentration relativement élevée présente plusieurs avantages : meilleure statistique pour les ions avec moins de molécules d'eau[5] ce qui diminue le temps de calcul, plus grande probabilité d'observer des événements de transfert particule/pore, et meilleur écrantage des interactions électrostatiques entre les deux faces de la particule à travers le pore.

Champ de force : argile bulk, eau et ions

Le champ de force utilisé est celui présenté pour l'étude des propriétés interfoliaires, défini par les équations (3.25) et (3.26). Pour les atomes de l'argile "bulk", l'eau et les ions, les valeurs des paramètres de paires ϵ_{ij} et σ_{ij} pour le calcul des interactions de Lennard-Jones sont

[4] Avec les conditions aux limites périodiques, il s'agit bien du même pore.

[5] Si l'on se contentait d'augmenter le nombre d'ions à concentration constante, il faudrait également augmenter le nombre de molécules d'eau.

obtenues par les règles de Lorentz-Berthelot (3.27) à partir des paramètres individuels ϵ_i et σ_i. Ces derniers sont résumés dans les tableaux 3.5 et 3.6 (paramètres de Koneshan uniquement pour les cations) avec les charges partielles q_i pour le calcul des interactions coulombiennes. Nous décrivons plus loin les paramètres correspondant aux atomes de bords de feuillets. Notons que le champ de force utilisé traite les feuillets comme rigides, limitation dont ne souffrent pas d'autres champs de force comme CLAYFF [171]. Cependant nous avons déjà mentionné le fait qu'il décrit de manière satisfaisante un certain nombre de propriétés des argiles infinies, en particulier pour la dynamique interfoliaire (voir les chapitres 1 et 3). Notre premier objectif étant de développer le cadre théorique pour comprendre le transfert entre particule et pore, et en l'absence (à ce jour) de données expérimentales directes pour établir la supériorité de l'un des champs de force en présence de bords de feuillets, nous avons préféré utiliser le plus simple. Cependant l'analyse que nous allons développer pourra être reprise en utilisant d'autres champs de force. En particulier, ne pas permettre la rotation des liaisons OH dans nos simulations constitue seulement une première approximation, qu'il conviendra plus tard de dépasser.

Champ de force : bords de feuillet

Les paramètres de Lennard-Jones pour les oxygènes en bords de feuillets ont été choisis identiques à ceux des autres atomes d'oxygène de l'argile (qui sont les mêmes que pour l'eau SPC/E dans le champ de force de Smith). Les charges partielles ont été obtenues à partir d'un ajustement du potentiel électrostatique autour du fragment d'argile. A cette fin, des calculs de DFT ont été entrepris par Rodolphe Vuilleumier sur un court fragment de pyrophyllite, coupé à deux extrémités selon la direction [010] et dont les liaisons rompues sont saturées par des atomes d'hydrogène ou des groupes hydroxyles. Ces derniers proviennent de la dissociation de molécules d'eau pour compléter la coordination des atomes d'Al et Si en bordure de feuillet, comme expliqué par Churakov [97].

Les détails des simulations effectuées par Rodolphe Vuilleumier sont résumés ici[6]. La fonctionnelle employée est BLYP, qui tient compte des corrections de gradient de densité dans la partie d'échange-corrélation [257, 258], et une base d'ondes planes est utilisée avec une énergie de coupure de 70 Ry (Rydberg). Des pseudo-potentiels conservant la norme sont utilisés pour décrire les électrons de cœur, et seuls les électrons de valence sont traités explicitement. Les pseudo-potentiels de Trouiller-Martins [259] pour H, O et Si et de Bachelet-Hamann-Schlutter [260] pour Al, dans la représentation de Kleinman-Bylander [261], décrivent les électrons de cœur de chacun de ces atomes. La boîte de simulation a une largeur de 5,18 Å, ce qui correspond à la périodicité de l'argile dans la direction y, et des dimensions de 25 Å dans les deux autres directions (non-périodiques pour le fragment d'argile). Deux types de conditions aux limites ont été testés pour cette boîte : périodique dans toutes les directions, ou seulement dans une direction en utilisant la méthode de Martyna *et al.* pour écranter le potentiel électrostatique [262]. Les deux méthodes fournissent des résultats identiques pour la densité électronique. Tous les calculs ont été effectués avec le logiciel de simulation CPMD [263].

Les charges partielles des atomes de bordure sont ensuite estimées par la méthode dite "Restrained Electrostatic Potential" [264–266]. Celle-ci consiste à déterminer quelles charges partielles permettent de reproduire au mieux le potentiel électrostatique à l'extérieur du feuillet

[6]N'ayant pas d'expérience avec les calculs *ab-initio*, nous n'aurions pas été en mesure de choisir seuls la fonctionnelle, les pseudo-potentiels et l'énergie de coupure (donc le nombre de fonctions d'ondes planes utilisées comme base pour la description de la fonction d'onde).

généré par la distribution de charge exacte (noyaux et densité électronique). Les charges des atomes n'appartenant pas aux bords (c'est-à-dire ceux de l'argile bulk) ont été fixées à leur valeur dans le champ de force de Smith (puisqu'au terme de cette procédure les atomes de bordure seront "collés" à des mailles d'argile non perturbées pour décrire le feuillet complet), tandis que celles des atomes de bordure sont ajustées en introduisant une contrainte (*restrain*) les maintenant au voisinage de valeurs "cibles" raisonnables. On a choisi pour ces dernières celles correspondant pour chaque type d'atome à la valeur dans l'argile bulk, afin que les charges partielles finales soient représentatives du réarrangement de la densité de charge après coupure du feuillet et dissociation de molécules d'eau en surface (voir plus haut).

En pratique, le potentiel électrostatique est évalué à partir de la distribution de charge exacte (noyaux et densité électronique) sur les noeuds i d'une grille, fournissant un ensemble de valeurs $\{V(\mathbf{r_i})\}_{i=\text{nœud}}$, et les charges partielles $\{q_I\}_{I=\text{atome}}$ sont obtenues par minimisation de la quantité :

$$\min_{\{q_I\}} \left[\sum_{i=\text{nœud}} \left(V(\mathbf{r_i}) - \sum_{I=\text{atome}} \frac{q_I}{4\pi\epsilon_0} \frac{1}{\|\mathbf{r_i} - \mathbf{r_I}\|} \right)^2 + \lambda \sum_{I=\text{atome}} (q_I - q_I^*)^2 \right] \tag{6.1}$$

où les q_I^* désignent les charges cibles évoquées plus haut, et λ est un paramètre caractérisant la force de la contrainte au voisinage de ces charges. L'introduction de cette contrainte est nécessaire car la méthode ESP (Electrostatic Potential) converge mal pour les gros systèmes. La valeur de λ a été choisie pour s'assurer que tous les atomes d'oxygène portent une charge partielle négative et que tous les autres atomes ont des charges partielles positives, comme attendu du point de vue chimique. Une valeur trop faible ne garantit pas ce dernier point, tandis qu'une valeur trop élevée augmente l'erreur commise sur le potentiel électrostatique (premier terme de (6.1)). Enfin, dans une gamme de valeurs relativement large, les charges partielles finales dépendent peu de λ (variations de l'ordre de 1%), et nous avons choisi pour nos calculs la valeur $\lambda = 2$.

Ce choix de charges cibles et de λ, tout en permettant une bonne convergence de la méthode RESP, n'influe pas beaucoup sur le résultat de la procédure. En effet, les différences entre charges cibles et charges finales peuvent être assez importantes, jusqu'à 20% pour les atomes d'aluminium et 35% pour les atomes de silicium. Les charges obtenues sur les deux faces du fragment sont similaires bien que celles-ci ne soient pas parfaitement symétriques (différence de l'ordre de 1 à 5%), et une valeur moyenne a été utilisée pour les simulations classiques. Nous avons également vérifié que les charges obtenues pour une boîte deux fois plus grande étaient identiques. Churakov a montré récemment que la structure prédite dans le vide pour la face [010] considérée ici était en bon accord avec celle obtenue en présence d'un film d'eau à la surface [98]. Ceci nous conforte dans l'utilisation de la structure et des charges partielles déterminées dans le vide pour les simulations classiques en présence d'eau. Nous poursuivons actuellement nos travaux pour déterminer si les charges partielles déterminées par cette méthode à partir de la densité électronique en présence d'eau diffèrent ou non de celles déterminées dans le vide.

6.2.2 Détail des simulations

Les ions et les molécules d'eau ont d'abord été introduits aléatoirement dans la boîte de simulation, et le système a été équilibré par des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble NVT (déplacements d'ions et de molécules d'eau uniquement), pour 5 10^6 pas à 1000 K, puis 5 10^6 pas à 500 K et enfin 1,5 10^7 pas à 298 K. Les 6 ions Na^+ dans le micropore après équilibration

ont ensuite été remplacés par 6 ions Cs^+ pour étudier l'échange entre cations. Après 10^6 autres pas de Monte-Carlo à 298 K, des simulations de dynamique moléculaires dans l'ensemble *NVT* ont été effectuées avec le logiciel DLPOLY. Des simulations ont par ailleurs été conduites sans remplacer les ions Na^+ par des Cs^+, et les résultats obtenus pour l'eau, les ions Na^+ et Cl^- sont identiques à ceux présentés dans cette section (le calcul des potentiels de force moyenne et du tenseur de diffusion n'a pas été repris dans ce cas).

Le choix de simulations à volume constant est le plus simple pour prendre en compte la coexistence entre une solution bulk (micropore) et une argile bihydratée observée dans les conditions souterraines. Au cours de l'équilibration, les molécules d'eau se répartissent entre micropore et interfeuillet, et la situation finale correspond à la fois à la densité de l'eau massique dans le pore et à un contenu interfoliaire de 12-13 molécules d'eau par contre-ion. Ceci indique que le nombre de molécules d'eau choisi est cohérent avec la coexistence entre argile bihydratée et micropore, puisque la distance interfoliaire expérimentale de $15,4$ Å [242, 243] a été obtenue par simulations Monte-Carlo avec le champ de force de Smith pour un contenu en eau similaire [83].

La température est maintenue à 298 K en utilisant un thermostat de Nosé-Hoover, et les équations du mouvement pour l'eau sont intégrées en utilisant l'algorithme SHAKE (voir la section 3.2.2 page 88). Les interactions électrostatiques sont calculées par la méthode d'Ewald. Le pas de temps utilisé est $\Delta t = 1$ fs. Après l'équilibration par Monte-Carlo, le système est à nouveau équilibré pendant 500 ps, avant une simulation de 20 ns.

6.2.3 Observation des trajectoires

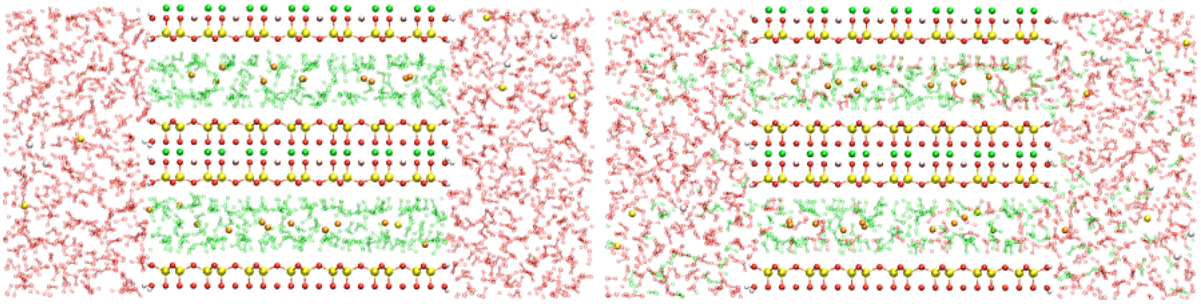
L'observation des trajectoires au cours de la simulation fournit déjà une première approche de la dynamique de transfert en bordure de feuillet.

Eau

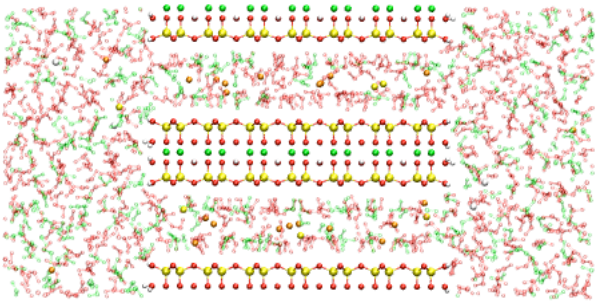
La figure 6.5 illustre trois configurations des molécules d'eau : à l'instant initial, après 500 ps et après 10 ns. Les molécules initialement dans le pore sont indiquées en rouge, celles initialement dans l'interfoliaire en vert. On observe qu'en quelques nanosecondes les molécules d'eau se sont complètement homogénéisées. Même si la dynamique complète fait également intervenir la géométrie de la boîte, cela indique clairement que les molécules d'eau sont susceptibles de passer rapidement d'un type de porosité à l'autre, sous l'effet de l'agitation thermique.

Cations et anions

La figure 6.6 illustre deux configurations des ions, à l'état initial et après quelques nanosecondes. On observe que les cations sont susceptibles de passer d'une porosité à l'autre sous l'effet de l'agitation thermique, ce qui n'est pas le cas des anions. Ceci est cohérent avec les notions d'échange cationique et d'exclusion anionique.

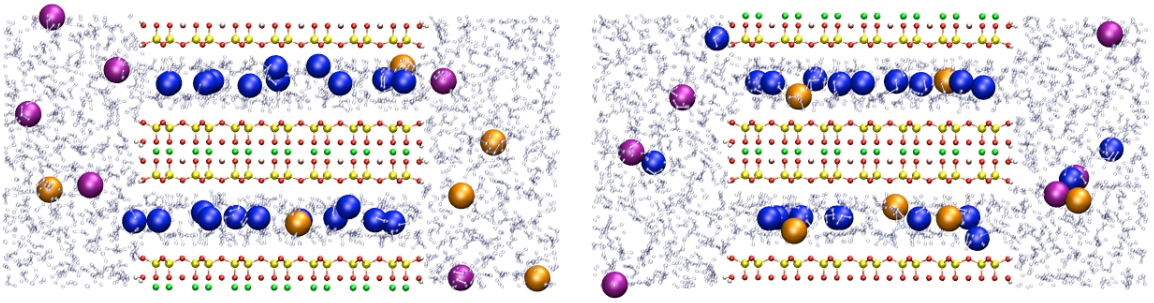


(a) $t = 0$ ns (b) $t = 0,5$ ns



(c) $t = 10$ ns

FIG. 6.5: Configurations des molécules d'eau à l'instant initial (a), après 500 ps (b) et après 10 ns (c). Les molécules d'eau initialement dans le pore sont en rouge, celles initialement dans l'interfoliaire en vert.



(a) $t = 0$ ns (b) $t = 8,5$ ns

FIG. 6.6: Configurations des ions à l'instant initial (a) et après 8,5 ns (b). Les molécules d'eau sont grisées pour mieux voir les ions Na^+ (bleu), Cs^+ (orange) et Cl^- (rose).

6.3 Coordonnée de réaction

6.3.1 Potentiel de force moyenne et coordonnée de réaction

Paramètre d'ordre

Nous avons mentionné à la section 6.1.2 que pour étudier le transfert d'un ion ou d'une molécule à travers l'interface particule/pore, il faut d'abord définir ce que sont les états initiaux

et finaux, et déterminer la coordonnée de réaction pertinente. La position x est un paramètre d'ordre naturel pour distinguer l'intérieur de la particule (état initial, caractérisé par une abscisse $|x| \leq x_1$, avec $x = 0$ au centre de la boîte) et le pore (état final, $|x| \geq x_2$), la frontière entre les deux restant à définir précisément. Un paramètre d'ordre pertinent pour distinguer réactifs et produits n'est pas *a priori* une bonne coordonnée de réaction, qui doit rendre compte de la dynamique de la transition entre réactifs et produits. En effet, lorsque plusieurs paramètres d'ordre sont nécessaires pour décrire les états (par exemple une distance entre atomes et un angle), il se peut que seul l'un d'entre eux, ou une combinaison de plusieurs, soit nécessaire pour la description de la cinétique. Une coordonnée de réaction idéale, du moins en principe, est le "committeur"[7] [267], c'est-à-dire la probabilité pour une configuration donnée du système de conduire à l'état final (produits) plutôt que de retourner à l'état initial (réactifs), mais le committeur n'est pas une grandeur calculable simplement. L'évaluation de la distribution de committeurs pour des états supposés correspondre à l'état de transition permet de valider ou infirmer le choix d'une coordonnée de réaction [268].

Potentiel de force moyenne

Dans la suite de cette partie, nous tenterons de montrer que x peut en fait être choisie comme coordonnée de réaction. Avant de discuter plus en détail ce choix, nous précisons ici la signification du profil d'énergie libre introduit à la section 6.1.2 et illustré sur la figure 6.2. Cette courbe représente l'énergie libre en fonction de la coordonnée de réaction ξ. L'énergie libre d'un système dépend de tous ses degrés de liberté, et mesure la probabilité P avec laquelle chaque partie de l'espace des phases est explorée. On a en effet la relation :

$$\mathcal{F} = -k_B T \ln P + \mathcal{F}_0 \tag{6.2}$$

avec $\mathcal{F}_0$ une constante assurant la normalisation de la probabilité P. Le potentiel de force moyenne $\mathcal{F}(\xi)$ est donc relié à la probabilité de trouver le système à une valeur ξ de la coordonnée de réaction, *moyennée sur tous les autres degrés de liberté du système*. Une telle moyenne peut être effectuée pour n'importe quelle variable, et pas seulement la coordonnée de réaction.

Coordonnée de réaction

La définition d'une coordonnée de réaction n'est pas aisée. Cette dernière doit permettre de suivre dans l'espace des phases les chemins correspondant aux trajectoires réactives (nous reviendrons sur ce concept) suivies le plus souvent pour aller de la région correspondant aux réactifs vers celle correspondant aux produits. Le formalisme pertinent pour décrire ces notions est celui de la théorie des chemins de transitions (transition path theory, ou TPT) [267,269,270]. Les chemins en question correspondent au flux maximal de trajectoires réactives, et la coordonnée de réaction, lorsque les lignes de courant concentrant l'essentiel du flux sont suffisamment localisées dans des tubes de courant, peut être vue comme une coordonnée curviligne le long de ces tubes. Cette définition est délibérément vague pour être suffisamment générale, et le lecteur intéressé est invité à consulter les références ci-dessus, en particulier celle de Metzner [270] qui illustre la TPT sur des cas simples.

[7] Committor en anglais, introduit par simplification de "commitment probability".

Dans le cas d'événement rares, les trajectoires les plus empruntées pour passer des réactifs aux produits, correspondant à deux bassins d'énergie libre, suivent le chemin d'énergie libre minimale (CELM, ou *Minimum Free Energy Path*). C'est d'ailleurs dans ce cas que les premières théories pour le calcul des cinétiques de réaction, comme la théorie de l'état de transition [271], sont les plus justifiées. Il existe des méthodes permettant de calculer le CELM sans reposer sur un choix *a priori* de la coordonnée de réaction : c'est par exemple le cas de la méthode des cordes [272] et de la métadynamique [273]. Même dans ces cas, on suppose qu'il s'agit d'une fonction d'un certain nombre de variables prédéfinies (distances ou angles). En faisant l'hypothèse selon laquelle le CELM peut être exprimé en fonction de seulement quelques variables, on peut calculer complètement la surface d'énergie libre en fonction de ces variables et déterminer le CELM *a posteriori*. Le calcul n'est alors possible que si le nombre de variables n'est pas trop élevé. L'hypothèse la plus forte réside dans le choix des variables considérées. Lorsque les chemins réactifs ne sont pas tous au voisinage d'un même tube de courant, il est plus délicat de définir une coordonnée de réaction. C'est notamment le cas pour les processus purement diffusifs [270].

Le Potentiel de Force Moyenne (PFM, ou *Potential of Mean Force*, PMF) est appelé ainsi car son gradient est la force thermodynamique conduisant le système vers son état final. Pour un système aussi complexe que celui étudié ici, il est difficile d'établir rigoureusement que le choix de la seule coordonnée x de l'espèce transférée est suffisante pour décrire la transition particule/pore. Nous présentons ici des arguments pour ne pas retenir les coordonnées y et z, puis discutons la possible influence de la solvatation sur le transfert. Nous passerons ensuite à l'étude de l'énergie libre en fonction de x seulement (partie 6.4).

6.3.2 Coordonnées géométriques

Il est facile de comprendre pourquoi la coordonnée y n'est pas pertinente pour décrire le transfert. Le système étant presque invariant par translation selon y, la probabilité P pour un ion ou une molécule d'être à une position définie par ses trois coordonnées (x, y, z) ne dépend pas de y : on a $P(x, y, z) = P(x, y', z)$, $\forall (y, y')$. Aucune propriété ne doit donc dépendre de y, en particulier celles liées au transfert entre la particule d'argile et le pore (dont le committeur).

La discussion est un peu plus complexe pour la coordonnée z. Le paysage d'énergie libre en fonction de la position dans le plan (x, z) peut être évalué directement à partir de l'équation (6.2), puisque la probabilité P est simplement proportionnelle à la densité $\rho(x, z) = \int \rho(x, y, z)\, \mathrm{d}y$. On a ainsi $\mathcal{F}(x, z) = -k_B T \ln \rho(x, z) + \mathcal{F}_0'$, avec $\mathcal{F}_0'$ une constante arbitraire. Cette formule n'est utilisable en pratique que si la densité est connue avec suffisamment de précision, et nous verrons à la section 6.4.2 comment traiter le problème lorsque cela n'est pas le cas.

La figure 6.7 indique la densité à deux dimensions $\rho_{\mathrm{OW}}(x, z) = \int \rho_{\mathrm{OW}}(x, y, z)\, \mathrm{d}y$ en oxygène de l'eau, avec $\rho_{\mathrm{OW}}(x, y, z)$ la densité tridimensionnelle habituelle. Il apparaît clairement sur cette figure que la densité ne dépend pratiquement pas de z dans le pore, ce qui veut dire que l'énergie libre varie très peu avec z dans cette région, tandis que dans la particule d'argile (correspondant à $|x| < x_1$), illustrée sur la figure 6.1, elle n'est non nulle que dans l'espace interfoliaire, de sorte que l'énergie libre dépend fortement de z. Le paysage d'énergie libre est donc constitué de deux montagnes (les feuillets) séparées par deux profonds canyons (les espaces interfoliaires), ces derniers étant connectés à une plaine (le pore). Si l'on force une molécule selon la direction x vers l'intérieur de la particule (vers les faibles $|x|$), elle trouvera spontanément son chemin vers l'interfoliaire, même si elle ne lui faisait pas face initialement (voir les flèches sur la figure 6.7),

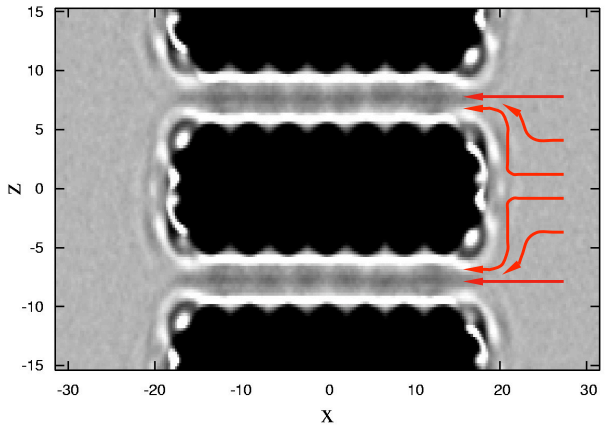


FIG. 6.7: Densité à deux dimensions $\rho_{OW}(x, z)$ en atomes d'oxygène de l'eau. Les zones sombres correspondent à des densités plus faibles. Les flèches symbolisent les trajectoires de molécules d'eau, initialement dans le pore, tirées dans la direction x vers l'intérieur de la particule : quelle que soit leur coordonnée z initiale, elles trouvent spontanément leur chemin vers l'interfoliaire.

car elle ne peut rentrer dans le feuillet. Ainsi, cela suggère que l'on peut négliger l'influence de z sur la coordonnée de réaction.

Notons que l'échange défini en fonction de x seul correspond à un échange entre particule d'argile et micropore, même si en pratique il a bien lieu entre l'espace interfoliaire (défini non seulement en fonction de x, mais aussi de z) et le pore.

6.3.3 Coordonnée de solvatation

La description de processus en solution, comme la formation de paires ioniques, les transferts d'électron ou de proton ou encore la dissociation de liaisons, fait souvent intervenir une quantité liée à la structure ou la dynamique du solvant autour du soluté [274–276]. La nature exacte de cette quantité est délicate à expliciter en fonction des configurations du solvant, car il s'agit d'une grandeur collective. Pour les réactions d'ionisation de HCl dans l'eau ou d'auto-ionisation de l'eau, il a par exemple été proposé d'utiliser comme descripteur la différence d'énergie entre deux configurations du solvant pour une configuration donnée du soluté [275, 277–279]. L'influence des molécules de solvant ne se limite pas forcément à la première sphère de solvatation et peut être déterminante, comme pour le transfert d'électron dans le cadre de la théorie de Marcus [280]. Cette influence collective des molécules de solvant est parfois décrite en termes de champ électrique, ou de champ de polarisation.

Nombre de coordination

Une grandeur plus simple à appréhender et à relier à la structure du solvant est parfois invoquée pour décrire le rôle du solvant : il s'agit du nombre de coordination du soluté. Il a notamment été proposé pour l'étude de l'auto-ionisation de l'eau [274, 276]. Il existe plusieurs définitions du nombre de coordination. On peut par exemple le calculer à partir des fonctions de distributions radiales $g_{iO}(r)$, en intégrant la fonction $f(r) = 4\pi r^2 g_{iO}(r) \times \rho_O$ entre 0 et un rayon maximal, choisi au point d'inflexion de $f(r)$. Une autre définition, introduite notamment pour

pouvoir effectuer des simulations microscopiques à nombre de coordination constant [274], attribue à tous les atomes d'oxygène du système une contribution valant 1 lorsque l'atome est dans la première sphère de solvatation, puis décroissant rapidement vers 0. Le nombre de coordination de l'atome i (Na^+ ou Cs^+) par des atomes d'oxygène est alors :

$$n_{iO} = \sum_{j=1}^{N_O} S(\|\mathbf{r_{O_j}} - \mathbf{r_i}\|) \tag{6.3a}$$

$$S(r) = \frac{1}{1 + e^{\kappa(r-r_c)}} \tag{6.3b}$$

Les paramètres κ et r_c définissant la fonction de Fermi (6.3b) sont choisis tels que r_c corresponde au premier minimum de $g_{iO}(r)$ situé après le premier maximum, et $\kappa r_c \gg 1$ pour que les atomes d'oxygène situés au-delà de r_c ne contribuent pas significativement à la somme (6.3a) définissant n_{iO}. Pour l'ion Na^+, nous avons utilisé $r_c = 3,25$ Å et pour Cs^+ $r_c = 4,15$ Å. Dans les deux cas nous avons pris $\kappa = 10$ Å^{-1}. La valeur de n_{iO} est peu sensible au choix exact de κ pourvu que ce dernier soit assez grand, c'est-à-dire que κ^{-1} soit plus petit que la distance entre les deux maxima de $g_{iO}(r)$ définissant r_c (voir figure 6.8).

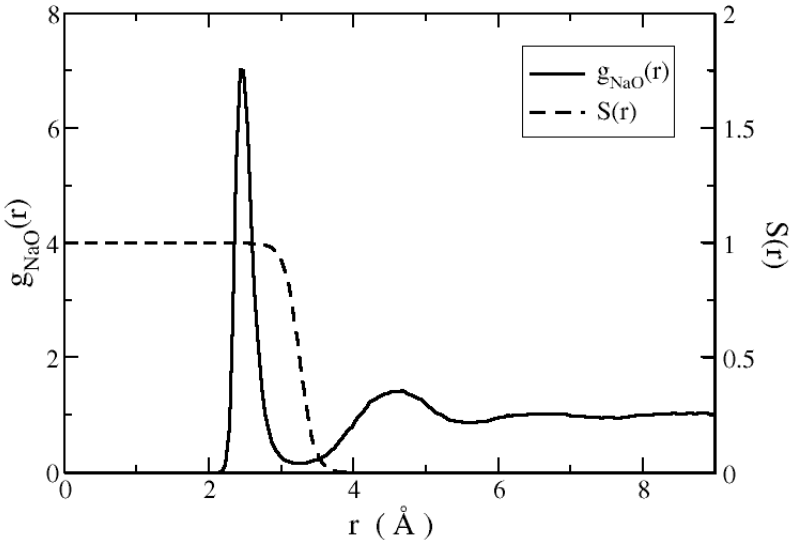
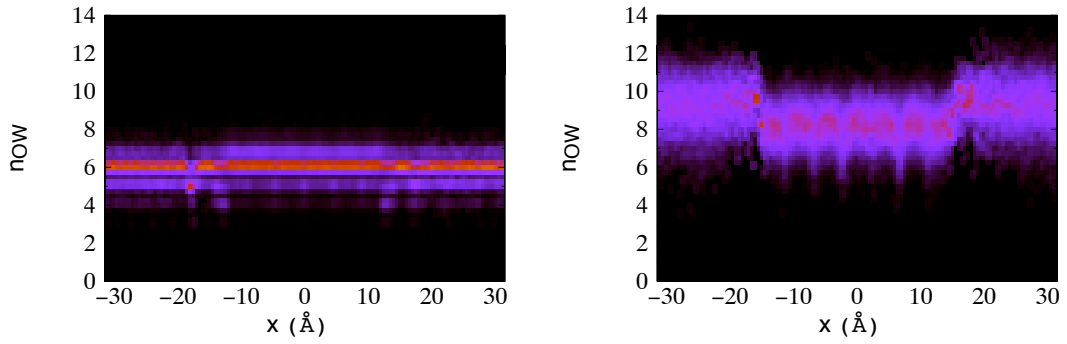


FIG. 6.8: Fonction de distribution radiale $g_{NaO}(r)$ pour un cation Na^+ en solution avec les mêmes paramètres de simulations que ceux utilisés ici. La fonction de coupure $S(r)$ définie par (6.3b), avec $r_c = 3,25$ Å et $\kappa = 10$ Å^{-1} permet de calculer le nombre de coordination instantané de l'ion par (6.3a).

Pertinence de n_{OW} comme coordonnée de réaction

Avec cette définition, on peut essayer de déterminer si le nombre de coordination de l'espèce en train de transiter entre interfeuillet et pore est ou non une coordonnée pertinente pour décrire la réaction de transfert. En effet, si la première sphère de coordination des ions Na^+ dans l'interfoliaire est inchangée (par rapport à l'eau bulk), ce n'est pas le cas pour celle du Cs^+, qui perd une partie de ses molécules d'eau (OW) pour y faire entrer des oxygènes de l'argile.



(a) Sodium (b) Césium

FIG. 6.9: Nombre de coordination n_{OW} des ions Na^+ (a) et Cs^+ (b) en fonction de la position x. n_{OW} est calculé par (6.3a) et ne concerne que les oxygènes de l'eau. Plus la probabilité conditionnelle $p(n_{OW}|x)$ est faible plus la région correspondante est sombre. L'ion Na^+ reste entouré de six molécules d'eau quand il se trouve dans l'interfoliaire (état bicouche), tandis que le Cs^+ perd une partie de ses molécules d'eau. Dans ce dernier cas, des oxygènes de surface complètent la sphère d'hydratation, et le Cs^+ est plus coordonné dans l'interfoliaire que dans le pore (résultat non montré sur la figure).

La figure 6.9 illustre les variations du nombre de coordination n_{OW} des ions Na^+ et Cs^+ en fonction de la position. La carte indique la probabilité conditionnelle

$$p(n_{OW}|x) = \frac{p(x, n_{OW})}{p(x)} = \frac{p(x, n_{OW})}{\int \mathrm{d}n_{OW}\ p(x, n_{OW})} \tag{6.4}$$

c'est-à-dire les proportions, pour chaque position, d'ions avec un nombre de coordination donné. L'ion Na^+ reste entouré de six molécules d'eau quand il se trouve dans l'interfoliaire (état bicouche). Ceci indique que le nombre de coordination n'est très vraisemblablement pas un paramètre important pour la description de l'échange. L'ion Cs^+ perd une partie de ses molécules d'eau en rentrant dans l'interfoliaire, puisqu'il passe d'une distribution (plus large que pour le sodium) centrée sur 9-10 molécules d'eau dans le pore à environ 8 dans l'interfoliaire. Dans ce cas, la perte de molécules d'eau est compensée par des atomes d'oxygène de surface (environ 3), de sorte que le césium est plus coordonné dans l'interfoliaire que dans le pore (résultat non montré sur la figure).

On peut donc penser que la coordination de l'ion joue un rôle dans le cas du césium. Cependant, on peut remarquer que les simulations d'équilibre permettent d'observer un changement de coordination au cours du transfert particule/pore, ce qui veut dire que les fluctuations thermiques sont suffisantes pour franchir une éventuelle barrière d'énergie libre liée aux variations de n_{OW}. En la négligeant, on commet donc au plus une erreur de l'ordre de 1-2 k_BT sur la barrière globale. Ceci est relativement peu, mais nous verrons (partie 6.4) que cette dernière est également de cet ordre. Il se peut cependant que le changement de coordination soit une conséquence de l'entrée dans l'interfoliaire, et non une étape limitante (qui serait caractérisée par une grande variation d'énergie libre en fonction de n_{OW}).

6.3.4 Choix de la coordonnée de réaction

Un moyen de tester la qualité d'un paramètre d'ordre (x dans notre cas) comme coordonnée de réaction consiste à étudier directement les *trajectoires réactives*, c'est-à-dire qui viennent de l'état initial 1 et atteignent l'état final 2 sans repasser par l'état 1. Une analyse complète dépasse le cadre de notre étude, et doit être effectué dans le cadre de la théorie des chemins de transitions (transition path theory, ou TPT) [267,269]. Ces trajectoires peuvent être en particulier obtenues, dans le cas des événements rares, par la méthode de Transition Path Sampling [268]. Dans notre cas, il ne s'agit pas d'événements trop rares, puisque l'on peut en observer un nombre raisonnable au cours d'une simulation d'équilibre (dans le cas de l'eau et des cations, mais pas des anions). Nous avons donc pu obtenir des trajectoires réactives sans recourir à la méthode de Transition Path Sampling.

Pour analyser ces chemins de transition et les relier à la coordonnée de réaction (que l'on cherche) ou au committeur, nous utilisons ici sans le justifier un critère proposé par Eric Vanden-Eijnden [269], qui consiste à étudier, en fonction du paramètre d'ordre choisi (x), le rapport entre la probabilité d'être sur une trajectoire réactive $p_r(x)$ et la probabilité d'équilibre $p_{eq}(x)$ d'être en x, la trajectoire correspondante étant réactive ou non. S'il s'agit d'une bonne coordonnée de réaction, alors le rapport p_r/p_{eq} doit augmenter à mesure que l'on s'éloigne de l'état 1, passer par un maximum (correspondant à l'ensemble de transition), puis diminuer à mesure que l'on se rapproche de l'état 2. En effet, lorsque l'on est proche de 1 on a une forte probabilité d'y retourner avant de passer par l'état 2, tandis que lorsque l'on est proche de 2 on a une faible probabilité de venir de 1 (on vient plus probablement de 2). L'ensemble de transition correspond à une partie de l'espace des phases où la plupart des trajectoires sont réactives. Si p_r/p_{eq} n'a pas ce type de variations avec x, alors ce n'est pas une bonne coordonnée de réaction.

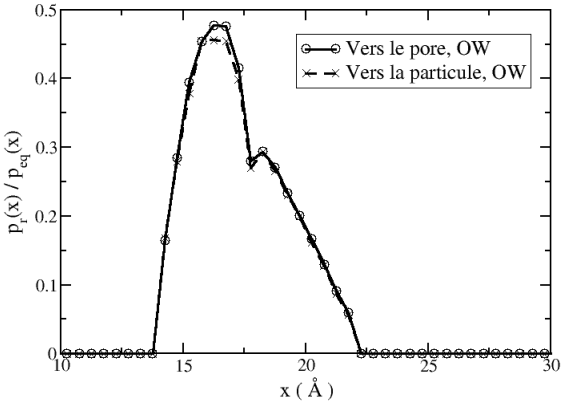
Définition des trajectoires réactives

La méthode présentée ci-dessus est particulièrement bien adaptée à l'étude des événements rares, lorsque les deux états occupent une petite partie de l'espace des phases mais concentrent l'essentiel de la probabilité d'occurrence. Dans notre cas, il n'est pas évident de définir *a priori* de tels états. Par anticipation sur la partie suivante, on peut définir approximativement l'état 1 "à l'intérieur de la particule" par $|x| < 14$ Å et l'état 2 "dans le pore" par $|x| > 22$ Å, avec une zone de transition entre les deux. Nous laissons de côté les difficultés associées à la définition des états, et appliquons maintenant le critère proposé par Vanden-Eijnden.

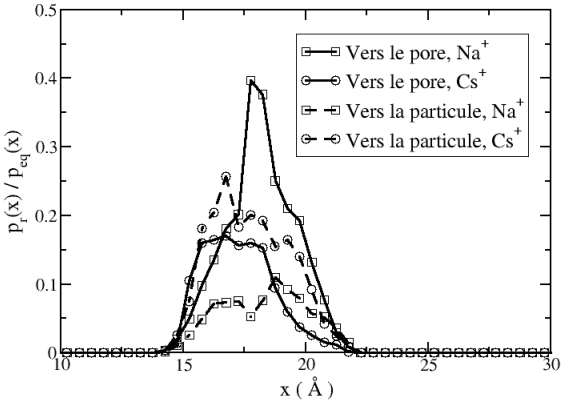
Choix de la coordonnée de réaction

Nous avons déterminé les trajectoires réactives au sens défini ci-dessus à partir des simulations d'équilibre, à la fois pour la réaction dans le sens $1 \rightarrow 2$ (sortie vers le pore) et le sens $2 \rightarrow 1$ (vers la particule). La figure 6.10 indique le rapport p_r/p_{eq} en fonction de la position x. On a reporté la moyenne entre les deux faces de la particule, dans le cas de l'eau et des ions Na^+ et Cs^+. La position x vérifie donc le critère évoqué plus haut, même si pour les cations cela est plus probant dans le cas de l'entrée dans la particule que celui de la sortie vers le pore. Ceci signifie, comme attendu, qu'il s'agit d'une coordonnée de réaction raisonnable.

On peut également faire la même étude en fonction des variables (x, z) d'une part, et (x, n_{OW}) d'autre part. La figure 6.11 indique les résultats pour le transfert d'eau en fonction de x et z, et pour le transfert de Cs^+ en fonction de x et n_{OW}. Dans le premier cas, on voit que la zone de



(a) Eau

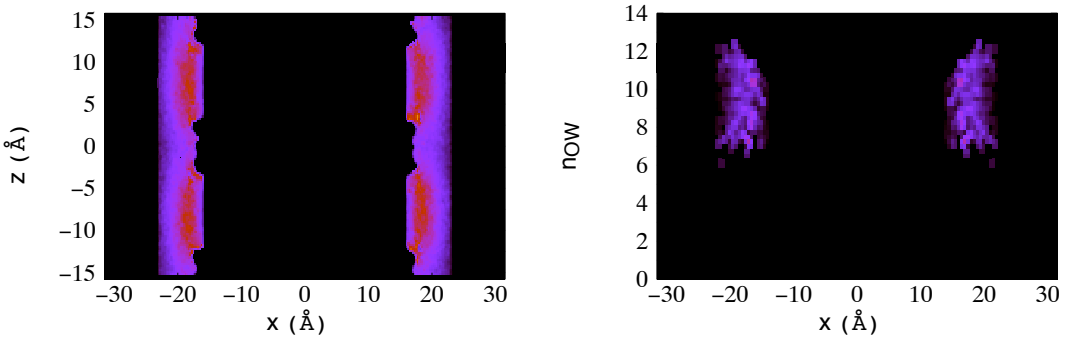


(b) Cations

FIG. 6.10: Rapport p_r/p_{eq} (en unités arbitraires), entre la probabilité d'avoir une trajectoire réactive passant en x, et la probabilité d'avoir une trajectoire quelconque passant par x. La position x vérifie le critère que doit satisfaire une bonne coordonnée de réaction (voir texte).

transition, correspondant aux grandes valeurs de p_r/p_{eq}, dépend de z, puisqu'elle est localisée à l'embouchure entre l'espace interfoliaire et le pore. Ceci est bien sûr attendu, puisque l'entrée d'eau dans la particule ne peut pas avoir lieu par les feuillets. On remarque cependant qu'à l'abscisse correspondant à la zone de transition ($x \sim \pm 18$ Å), on trouve très peu de molécules en face des feuillets (voir la figure 6.7). Ainsi, si l'on néglige la dépendance en z de la coordonnée de réaction, ce qui revient à faire une moyenne selon cette variable, on ne commet pas une grosse erreur, puisque la zone de transition concentre l'essentiel des molécules d'eau à l'abscisse correspondante. Ceci confirme l'hypothèse avancée à la section 6.3.2.

Dans le cas du transfert de Cs^+, on voit que la zone de transition (plus colorée sur la figure 6.11b, également située à $x \sim \pm 18$ Å) dépend peu du nombre de coordination, ce qui signifie que ce dernier n'est pas un paramètre indispensable à la description de la cinétique d'échange. Cette conclusion pourrait être différente dans le cas d'ions multivalents ou d'une



(a) Transfert d'eau : influence de z

(b) Transfert de césium : influence de n_{OW}

FIG. 6.11: Rapport p_r/p_{eq} (en unités arbitraire), entre la probabilité d'avoir une trajectoire réactive et la probabilité d'avoir une trajectoire quelconque (réactive ou non), en fonction des positions x et z pour le transfert d'une molécule d'eau (a) et en fonction de x et du nombre de coordination n_{OW} pour le transfert de l'ion césium (b). Les zones sombres correspondent aux plus faibles valeurs de p_r/p_{eq}. Pour (b), on a symétrisé par rapport à l'axe $x = 0$.

argile monohydratée.

Nous disposons donc d'éléments pour exclure certains paramètres qui auraient pu intervenir dans la coordonnée de réaction associée à l'échange particule/pore, et d'un argument pour justifier le choix de la seule position x de l'espèce transférée. Il s'agit cependant d'une hypothèse. Il faut garder à l'esprit qu'il n'est pas impossible qu'une autre variable collective, comme par exemple un champ électrique local, soit à prendre en compte. Nous faisons cependant cette hypothèse pour la suite du chapitre.

6.4 Potentiel de force moyenne

6.4.1 Profils de densité

Nous avons évoqué plus haut la position de la frontière entre l'état initial (dans la particule d'argile, $|x| \leq x_1$) et l'état final (dans le pore, $|x| \geq x_2$). On peut la préciser par l'étude des profils de densité de chaque espèce. Nous verrons à la section 6.4.2 que ces derniers fournissent également une première estimation du potentiel de force moyenne. Tous les profils de densités indiquent clairement trois régions :

- la particule (approximativement pour $|x| < 14$ Å), l'eau et les ions se trouvant plus précisément dans l'espace interfoliaire,
- le pore ($|x| > 22$ Å),
- et une zone de transition étroite correspondant à l'interface particule/pore.

La densité en atomes d'oxygène des molécules d'eau $\rho_{\mathrm{OW}}(x) = \iint \rho_{\mathrm{OW}}(x, y, z)\, \mathrm{d}y\mathrm{d}z$ est reportée sur la figure 6.12, avec la densité en hydrogène $\rho_{\mathrm{HW}}(x)$. Cette figure confirme que la particule et le pore simulés sont suffisamment grands pour atteindre le comportement "bulk" (massique) à la fois pour la particule et le pore, du moins pour les aspects statiques. Dans l'interfoliaire,

les petites oscillations de la densités sont dues à la présence des substitutions dans le feuillet. Ceci sera encore plus évident sur les profils de cations ; comme la plupart des molécules d'eau interfoliaires font partie de la première ou deuxième sphère d'hydratation des contre-ions, il n'est pas surprenant d'observer de telles oscillations pour l'eau.

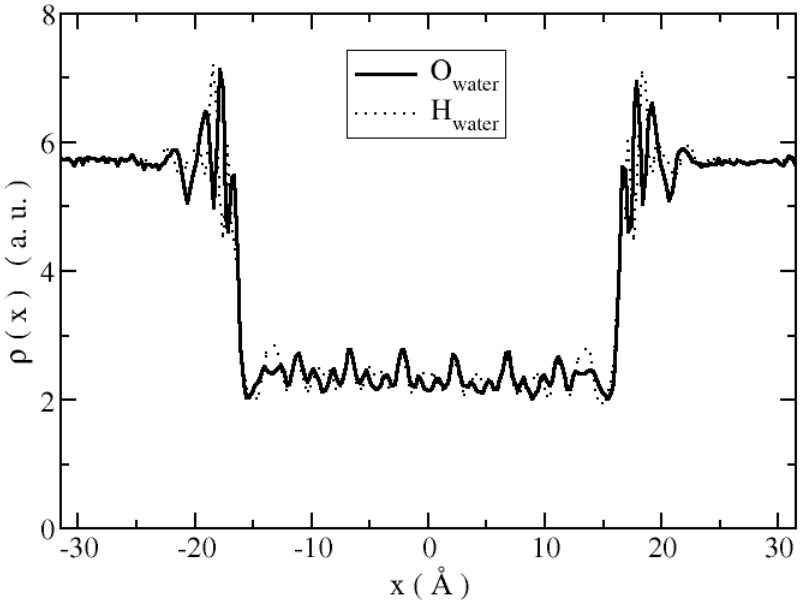


FIG. 6.12: Profils de densité en oxygène (trait plein) et hydrogène (pointillés) des molécules d'eau en fonction de x. La densité en hydrogène a été divisée par deux. Les densités sont presque constantes dans la particule et le pore. Au voisinage de l'interface, on a une forte structuration par couches (approximativement pour 14 Å$\leq |x| \leq$ 22 Å).

Dans le pore, les maxima alternés des distributions d'oxygène et d'hydrogène indiquent une forte structuration en couches du solvant à la surface de la particule. Cette structuration est due à la formation de liaisons hydrogène entre l'eau et les groupes SiOH, AlOH et $AlOH_2$ de surface. Le même comportement a déjà été mis en évidence par simulations moléculaires d'eau sur des surfaces [001] d'autres minéraux tels que brucite, gibbsite, hydrotalcite, muscovite et talc [92]. La structuration de l'eau sous l'effet des liaisons hydrogène a également été observée pour un film d'eau confiné entre deux surfaces latérales de pyrophyllite [98], la portée de cet effet n'ayant pas pu être évaluée dans ce cas car le film étudié ne comprenait que deux couches d'eau ; cependant cette étude a permis de décrire l'échange de protons entre l'eau et les sites de surface, ce qui est exclu dans notre description classique.

Les profils de densités ioniques sont représentés sur la figure 6.13. Les barres d'erreur représentent les intervalles de confiance de 95% obtenus par la méthode des moyennes par blocs [174] présentée dans l'annexe D. Dans l'interfoliaire, la densité de cations est modulée par la présence des substitutions dans le feuillet (également indiquées sur la figure 6.13), tandis qu'aucun anion n'est présent. Ce dernier point indique que les fluctuations thermiques ne permettent pas aux anions de franchir la barrière d'énergie libre correspondant à leur entrée dans l'interfoliaire ($\Delta\mathcal{F}^{\#}_{2\to 1} \gg k_B T$ pour un anion sur la figure 6.2). Dans le micropore, les densités d'anions et de cations tendent vers des valeurs constantes au centre du pore, c'est-à-dire aux bords de la boîte de simulation, ce qui confirme que cette dernière est suffisamment grande pour reproduire

le comportement d'une solution d'électrolyte. La densité de cations présente un maximum au voisinage de la surface ($x \sim \pm 18$ Å), que l'on peut expliquer par la présence de substitutions au voisinage du bord de feuillet (qui est globalement neutre), les plus proches étant situées à environ $5,3$ Å du maximum de densité. La densité d'anions présente également un maximum (pour $x \sim \pm 20$ Å), vraisemblablement corrélé à la présence du maximum de densité de cations. Il serait intéressant de voir si ces observations persistent à faible force ionique dans le pore, ou lorsque les sites de bordure sont déprotonés.

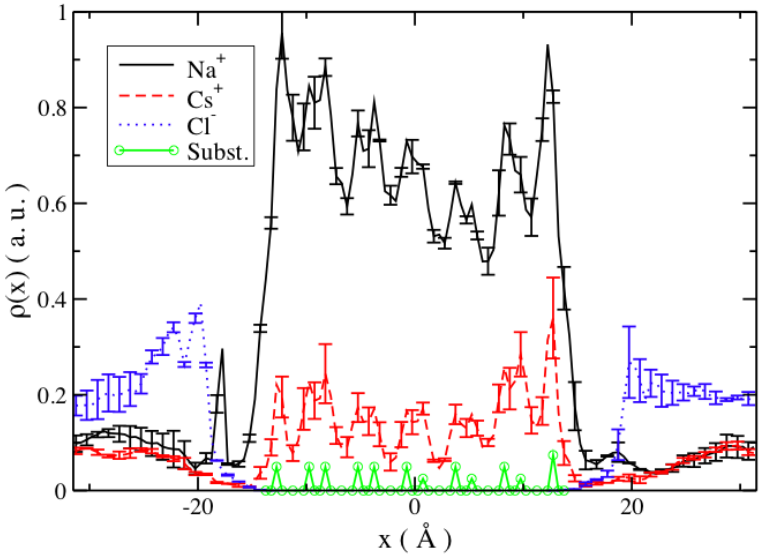


FIG. 6.13: Profils de densité de Na^+ (trait plein), Cs^+ (tirets) et Cl^- (pointillés) en fonction de x. La position et le nombre des substitutions des Al^{III} par des Mg^{II} au sein des feuillets sont également indiqués (∘).

6.4.2 Méthodes de calcul

A partir des profils d'équilibre

Nous avons déjà mentionné le fait que la densité pouvait fournir une estimation du potentiel de force moyenne, puisque la relation (6.2) donne immédiatement :

$$\mathcal{F}(x) = -k_B T \ln \rho(x) + \mathcal{F}_0'' . \tag{6.5}$$

En pratique, l'utilisation de (6.5) est limitée aux régions de l'espace des phases qui sont correctement échantillonnées par des simulations d'équilibre, c'est-à-dire celles accessibles au système sous l'effet des fluctuations thermiques. Ceci exclut donc les régions où l'énergie libre est élevée. Pour évaluer le potentiel de force moyenne dans ces régions, plusieurs approches peuvent être adoptées. La première consiste à effectuer des simulations de systèmes contraints à une valeur donnée de la coordonnée de réaction x, et à échantillonner directement la force moyenne le long de la coordonnée de réaction. On remonte ensuite au potentiel de force moyenne par intégration par rapport à x. C'est notamment le cas de la méthode Blue Moon [281–283]. Une autre approche procède en deux étapes :

– On force d'abord le système à explorer des régions d'énergie libre élevée, par exemple en utilisant la méthode d'Umbrella Sampling [86].
– On débiaise ensuite la quantité échantillonnée (par exemple la coordonnée de réaction elle-même) pour reconstruire le potentiel de force moyenne.

Nous avons utilisé la combinaison de l'Umbrella Sampling avec deux méthodes pour reconstruire le potentiel de force moyenne : d'une part la Weighted Histogram Analysis Method (WHAM) introduite par Kumar [284], d'autre part l'Umbrella Integration (UI) introduite par Kästner [285]. Nous présentons maintenant ces trois méthodes.

Umbrella Sampling, WHAM et UI

Pour forcer le système à rester au voisinage d'une valeur x_0^i de la coordonnée de réaction (ici la coordonnée x de l'espèce en train de passer de la particule au pore) on utilise une force de rappel, qui correspond au potentiel harmonique :

$$V_{bias}^i(x) = \frac{1}{2} k_{bias}(x - x_0^i)^2, \tag{6.6}$$

et on échantillonne la coordonnée de réaction au cours de ces simulations biaisées. Les positions de rappel $\{x_0^i\}$ définissent un ensemble de fenêtres, et pour chacune des simulations biaisées on construit un histogramme de la probabilité (biaisée) $P_b^i(x)$ de trouver l'ion ou la molécule à la position x. WHAM et UI utilisent ensuite de manière différente le même ensemble $\{P_b^i(x)\}$ pour reconstruire le potentiel de force moyenne. Dans chacune des fenêtres, la probabilité biaisée obtenue par échantillonnage de la coordonnée de réaction vérifie :

$$P_b^i(x) \propto e^{-[\mathcal{F}(x)+V_{bias}^i(x)]/k_BT} \tag{6.7}$$

et doit être corrigée d'un facteur $\exp(+V_{bias}^i(x)/k_BT)$. Enfin, le potentiel de force moyenne $\mathcal{F}$ est reconstruit de manière à assurer la cohérence entre les différentes fenêtres. Ces deux étapes sont effectuées de manière itérative par la méthode WHAM, qui exploite le recouvrement entre histogrammes correspondant à des fenêtres voisines [284, 286], et dont le principe est détaillé dans l'annexe E. Pour la méthode UI, expliquée dans l'annexe F, la force thermodynamique $(-\nabla\mathcal{F})$ est évaluée indépendamment dans chaque fenêtre, et le potentiel de force moyenne est ensuite obtenu par intégration numérique [285]. Comme l'incertitude associée à chacune des deux méthodes est délicate à évaluer (dans le cas de l'Umbrella Integration, une méthode a été proposée dans [287]), la comparaison des potentiels de force moyenne obtenus par les deux approches donne une indication de l'incertitude sur le résultat.

Pour l'Umbrella Sampling, 70 à 85 valeurs (selon l'ion) réparties de manière inhomogène entre $x_0 = 3,0$ Å et $x_0 = 30,0$ Å ont été utilisées. Elles ont été choisies plus resserrées autour dans la région 14-25 Å pour augmenter la précision là où les variations d'énergie libre sont plus importantes. Nous avons utilisé une constante de rappel $k_{bias} = 20$ kJ.mol^{-1} Å^{-2}. afin d'assurer à la fois une contrainte forte autour des positions x_0^i, et un recouvrement entre les trajectoires biaisées correspondant à x_0^i et x_0^{i+1}. Pour chaque simulation, le système est équilibré pendant 50 ps (partant d'une configuration équilibrée en l'absence de force de rappel), avant un échantillonnage de 300 ps. Le coût en temps de calcul de l'Umbrella Sampling est très élevé, puisqu'une simulation relativement longue doit être effectuée pour chaque valeur de x_0^i, afin de bien échantillonner la probabilité biaisée $P_b^i(x)$. Cependant une telle approche est nécessaire, au moins dans le cas des anions, comme nous allons à présent le montrer.

On peut estimer l'erreur sur le potentiel de force moyenne obtenu par l'équation (6.5) par $\sigma[\rho(x)]/\rho(x)$, avec σ la largeur de l'intervalle de confiance de 95% pour $\rho(x)$. Elle est négligeable dans le cas de l'eau, mais pas pour les ions. L'erreur sur le résultat de l'Umbrella Integration peut-être évaluée par la méthode de Kästner et Thiel [287]. Le résultat est cependant petit (de l'ordre de 0,2 kJ.mol^{-1} c'est-à-dire 0,1 k_BT) comparé aux variations de $\mathcal{F}$ (voir ci-dessous)[8]. Nous n'avons pas pu estimer directement l'erreur associée au résultat de la méthode WHAM. La comparaison entre les résultats de WHAM et UI nous donne une indication de l'erreur globale associée aux résultats des méthodes biaisées.

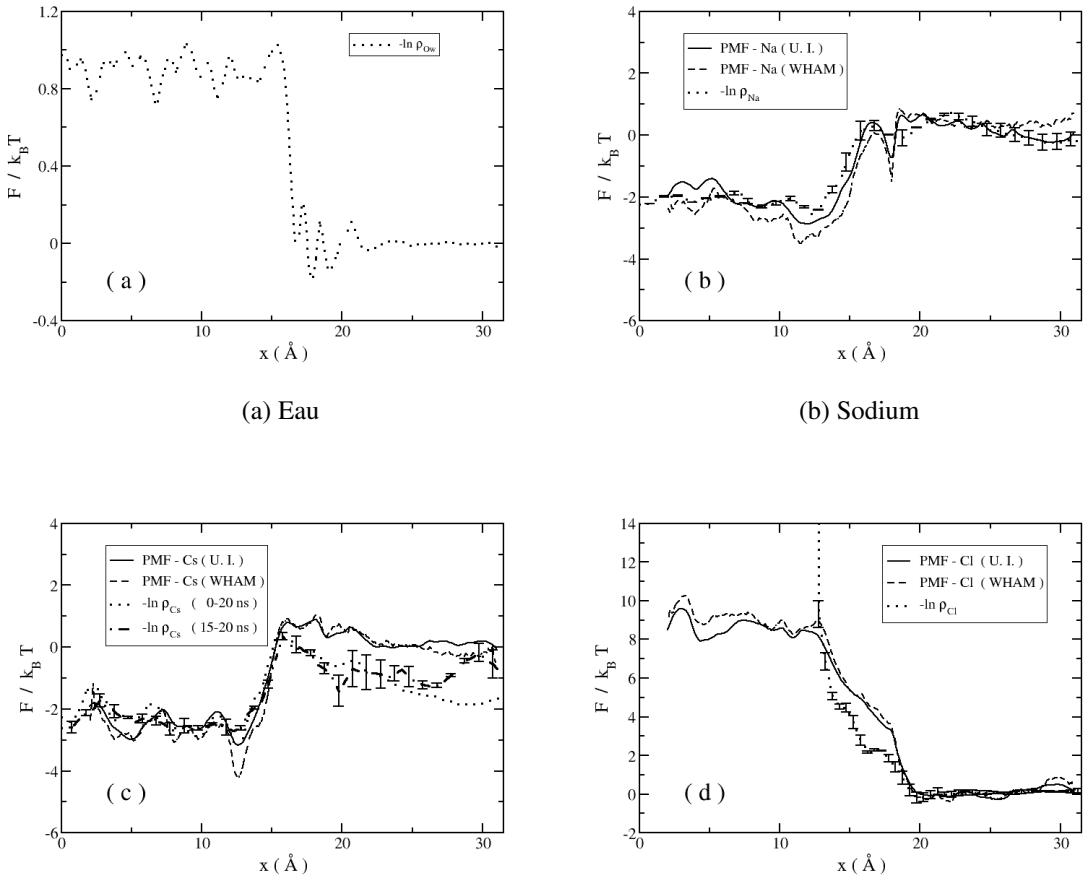
6.4.3 Résultats et discussion

Le potentiel de force moyenne obtenu par l'équation (6.5) est représenté sur la figure 6.14 pour l'eau, Na^+, Cs^+ et Cl^-, pour l'échange particule/pore à l'extrémité droite de la particule d'argile ($x > 0$). Pour les ions, les résultats obtenus par WHAM et UI sont également indiqués. Puisque les potentiels de force moyenne sont déterminés à une constante près (voir (6.5)), nous avons arbitrairement fixé à zéro sa valeur au centre du micropore pour chacune des espèces. Le grand nombre de molécules d'eau dans le système et les faibles variations de $\mathcal{F}(x)$ permettent d'obtenir une précision statistique suffisante sur la densité, de sorte qu'il n'est pas nécessaire d'entreprendre la méthode biaisage/débiaisage pour l'eau. En effet, l'absence de barrière pour l'échange particule/pore et la très faible valeur de l'énergie d'activation $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{2\to1} < k_BT$ indique que les fluctuations thermiques permettent d'échantillonner correctement l'espace des phases par des simulations d'équilibre.

L'accord entre le résultat de (6.5) avec WHAM et avec UI est relativement bon pour les cations Na^+ et Cs^+, car la différence d'énergie libre n'est que d'environ deux fois l'énergie thermique : les fluctuations d'équilibre permettent de franchir cette barrière. On peut donc observer des transitions lors de simulations d'équilibre, et la densité de cations est correctement échantillonnée. Le moins bon accord observé dans le cas du Cs^+ entre WHAM et UI d'une part et le résultat de (6.5) d'autre part est dû au faible nombre d'ions Cs^+ dans le système (6 seulement), ce qui diminue la précision sur $\rho_{Cs}(x)$. Par ailleurs, le résultat obtenu en ne moyennant que sur les 5 dernières nanosecondes de simulation est plus proche du résultat de WHAM et UI (voir la figure 6.14c). Ceci indique que la densité de Cs^+ n'est peut-être pas encore complètement équilibrée (avant l'équilibration tous les ions Cs^+ étaient dans le micropore). La nécessité d'utiliser les méthodes biaisées est encore plus évidente dans le cas de Cl^- : le résultat de (6.5) diverge vers $x = 13$ Å, car on ne trouve aucun anion à des abscisses plus faibles lors des simulations d'équilibre.

Une borne supérieure de l'incertitude sur $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}$ est donnée par l'amplitude des variations de $\mathcal{F}$ dans chaque région (interfoliaire et micropore), qui sont plus grandes que les erreurs associées à chaque valeur de $\mathcal{F}(x)$, ou que les différences entre les résultats des diverses méthodes (Eq. (6.5), WHAM et UI). Les résultats finaux pour les cations sont $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}(\mathrm{Na}) = 2.0 \pm 1.0\ k_BT$ et $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}(\mathrm{Cs}) = 2.5 \pm 1.0\ k_BT$. Cette borne supérieure n'est donc pas négligeable par rapport aux différences de potentiel de force moyenne. Ceci est dû en partie à la faible valeur de ces dernières pour le processus considéré (sortie des cations dans le micropore) : pour les anions,

[8]Notons que cette méthode ne fournit qu'une sous-estimation de l'erreur, car elle néglige d'une part les corrélations entre les valeurs échantillonnées de la coordonnée de réaction, d'autre part l'incertitude associée à la modélisation des données pour chaque fenêtre par une loi normale, c'est-à-dire l'erreur sur les valeurs moyennes ξ^i_b et les variances $(\sigma^i_b)^2$ (voir l'annexe F).



(a) Eau (b) Sodium

(c) Césium (d) Chlorure

FIG. 6.14: Potentiel de force moyenne pour l'échange particule/pore à l'extrémité droite de la particule d'argile ($x > 0$), divisé par l'énergie thermique. Pour l'eau (a), seul le résultat de l'équation (6.5) est reporté (pointillés). Pour Na^+ (b), Cs^+ (c) et Cl^- (d), les résultats d'Umbrella Integration (trait plein) et de Weighted Histogram Analysis Method (tirets) sont également indiqués. Noter la différence d'échelle entre les différentes espèces.

on a $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{2\to1}(\mathrm{Cl}) = 9.0 \pm 1.0\ k_BT$, de sorte que l'erreur relative est plus faible.

Discussion

Pour l'eau et les anions, l'énergie libre est plus élevée dans la particule que dans le pore. Cet effet est beaucoup moins prononcé dans le cas de l'eau, pour laquelle la variation est due essentiellement à la diminution d'entropie par un effet de volume exclu (celui des feuillets, voir la figure 6.7), que dans le cas des anions pour lesquels la contribution énergétique (répulsion électrostatique) domine. La tendance inverse est observée pour les cations : l'énergie libre est plus basse dans la particule, ce qui signifie que la contribution énergétique favorable domine le terme entropique défavorable. Ce bilan simplifié doit être pris avec précaution, car des effets plus subtils peuvent être mis en jeu, notamment la solvatation des cations.

La différence d'énergie libre est de 2-3 k_BT pour les cations, de sorte que la transition peut avoir lieu sous l'effet de l'agitation thermique. La différence est beaucoup plus grande dans le cas des anions (8-10 k_BT), ce qui signifie que les anions sont exclus de l'interfoliaire. Pour simplifier, la probabilité pour qu'un anion atteignant la surface de la particule finisse par y rentrer est très faible, de l'ordre de $e^{-9} \sim 10^{-4}$. Par ailleurs, un anion finalement entré dans l'interfoliaire a une forte probabilité d'en ressortir. Notons qu'à la précision de nos estimations (incertitude inférieure à k_BT), la transition d'eau ou d'anions de la particule vers le micropore n'est pas activée ($\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2} \sim 0$ sur la figure 6.2). Ceci indique que la probabilité de transition pour une molécule d'eau ou un anion atteignant la surface depuis l'interfoliaire est voisine de l'unité. La même observation peut être faite pour la transition de cations du pore vers l'intérieur de la particule d'argile. Ces raisonnements simplifiés devront toutefois dans le futur être validés par l'étude du committeur évoqué plus haut. Il sera également intéressant d'étudier l'évolution de ces potentiels de force moyenne avec la force ionique dans le pore et l'état de protonation de la surface.

L'étude du potentiel de force moyenne nous permet d'évaluer les barrières d'activation $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}$ associées à la sortie de cations interfoliaires vers les pores d'un échantillon d'argile. Cependant seules les différences $\Delta\mathcal{F}_{1\to2}$ sont susceptibles d'être comparées aux grandeurs thermodynamiques (obtenues expérimentalement ou par simulation) présentées au chapitre 3. Nous présentons maintenant comment faire le lien entre les différences de potentiel de force moyenne calculées dans ce chapitre et l'énergie libre d'échange ionique, avant de discuter l'influence de la concentration en Na^+ (majoritaire) sur la barrière d'activation $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}$ pour la sortie des cations vers le micropore.

D'après la définition (6.5), la différence de potentiel de force moyenne est :

$$\Delta\mathcal{F}_{1\to2}(i) = -k_BT \ln \frac{\rho_{\text{ext}}(i)}{\rho_{\text{int}}(i)} = -k_BT \ln \frac{C_{\text{ext}}(i)}{C_{\text{int}}(i)} \tag{6.8}$$

La première égalité concerne des nombres d'ions par unité de coordonnée de réaction (c'est-à-dire une densité linéique) ; la seconde implique la concentration en chaque espèce $C_{\text{ext}}(i)$ dans le micropore ainsi que sa concentration volumique dans l'argile $C_{\text{int}}(i)$, et découle de la relation $C_{\text{ext}}/C_{\text{int}} = \rho_{\text{ext}}/\rho_{\text{int}}$. Si l'on prend comme états de référence la dilution infinie pour les espèces en phase aqueuse, et l'argile homoionique bicouche (avec seulement le contre-ion i =Cs^+ ou Na^+) pour la phase argile, on peut écrire les potentiels chimiques dans chaque phase :

$$\mu_{\text{ext}}(i) = \mu^\circ_{\text{ext}}(i) + k_BT \ln C_{\text{ext}}(i) \tag{6.9a}$$

$$\mu_{\text{int}}(i) = \mu^\circ_{\text{int}}(i) + k_BT \ln \alpha_{\text{int}}(i) \tag{6.9b}$$

avec $\mu^\circ(i)$ les potentiels chimiques standards correspondants, et $\alpha_{\text{int}}(i) = C_{\text{int}}(i)/C^{\text{tot}}_{\text{int}}$ la fraction ionique de l'ion i dans l'argile. La concentration totale en contre-ions $C^{\text{tot}}_{\text{int}}$ est fixée par la densité de substitutions dans l'argile[9]. L'hypothèse d'idéalité dans (6.9a) est valide pour les faibles concentrations dans le micropore, tandis que (6.9b) suppose l'idéalité de l'argile hétéroionique[10], c'est-à-dire que chaque ion se comporte dans l'interfoliaire comme dans l'argile homoionique correspondante. Il a été montré par simulation moléculaire qu'il s'agissait d'une approximation raisonnable pour Cs^+ dans une argile sodique bicouche [83]. Notons que l'état de référence pour Cs^+ n'est pas stable expérimentalement.

[9]Si tous les cations sont échangeables, elle est proportionnelle à la capacité d'échange cationique (qui est donnée par unité de masse et non de volume).

[10]Contenant à la fois les ions Cs^+ et Na^+.

A l'équilibre, la variation d'énergie libre accompagnant l'échange d'un ion Cs^+ dans le micropore avec un ion Na^+ interfoliaire est nulle, de sorte que :

$$\mu_{\text{int}}(\text{Na}) + \mu_{\text{ext}}(\text{Cs}) = \mu_{\text{int}}(\text{Cs}) + \mu_{\text{ext}}(\text{Na}) \tag{6.10}$$

En utilisant la définition (6.8) de $\Delta\mathcal{F}_{1\to2}(i)$ et les relations (6.9), on a :

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{F}_{1\to2}(\text{Na}) - \Delta\mathcal{F}_{1\to2}(\text{Cs}) &= \left[\mu^\circ_{\text{ext}}(\text{Cs}) + \mu^\circ_{\text{int}}(\text{Na})\right] - \left[\mu^\circ_{\text{int}}(\text{Cs}) + \mu^\circ_{\text{ext}}(\text{Na})\right] \\ &= \Delta_r F^\circ\end{aligned} \tag{6.11}$$

D'après les résultats obtenus pour les différences de potentiel de force moyenne, nous arrivons à la conclusion que l'échange complet entre une argile sodique bicouche et une argile césique bicouche a une énergie libre $\Delta_r F^\circ \sim -0.5 \pm 2.0\ k_BT$ ($-1,3 \pm 5$ kJ.mol^{-1}). Nous avions indiqué au chapitre 3 que la réaction d'échange total (d'une argile sodique à une argile césique) en dispersion avait une enthalpie libre légèrement négative ($\Delta G^0 \sim -7$ kJ.mol^{-1}, avec des valeurs reportées dans la littérature allant de 0 à -15 kJ.mol^{-1} [95]), mais nous avions également souligné le possible changement d'état d'hydratation lors de ce processus. Nous avions par ailleurs évalué par simulation l'énergie libre d'échange de traces de Cs^+ dans une argile sodique monocouche et conclu à une valeur d'environ -4 ± 4 kJ.mol^{-1} (chapitre 3, tableau 3.9). Le résultat obtenu ici pour une argile sodique bicouche est du même ordre de grandeur, mais on ne peut s'avancer plus précisément dans la comparaison compte tenu des incertitudes associées à chaque résultat. En outre, nous nous intéressons plus particulièrement dans ce chapitre à la cinétique de franchissement de l'interface particule/pore et non à la thermodynamique de l'échange.

L'analyse précédente nous permet de discuter l'influence de la concentration en ions majoritaires Na^+ sur la cinétique de sortie des cations vers le micropore. Si l'on ne considère que la limite des faibles taux d'échange (traces de Cs^+ dans une argile sodique avec un sel NaCl dans le pore), on peut approcher $C_{\text{int}}(\text{Na})$ par $C^{\text{tot}}_{\text{int}}$ et $C_{\text{ext}}(\text{Na})$ par la concentration totale en cations[11] dans le pore $C^{\text{tot}}_{\text{ext}}$. L'équation (6.8) donne alors :

$$\Delta\mathcal{F}_{1\to2}(\text{Na}) \approx -k_BT \ln \frac{C^{\text{tot}}_{\text{ext}}}{C^{\text{tot}}_{\text{int}}} \tag{6.12}$$

L'étude des potentiels de force moyenne nous a permis de montrer que $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{2\to1} \sim 0$ pour le transfert de cations du micropore vers l'interfoliaire, de sorte que l'énergie d'activation $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}$ est égale à $\Delta\mathcal{F}_{1\to2}$. Pour un bord globalement neutre, les interactions des ions avec la surface latérale doivent peu dépendre de la concentration en ions dans le micropore (ceci serait faux pour un bord chargé) et l'absence de barrière $\Delta\mathcal{F}^{\#}_{2\to1}$ est sans doute préservée pour d'autres concentrations en ions dans le micropore. On peut donc s'attendre à ce que la transition de cations de l'interfoliaire vers le pore soit de moins en moins activée à mesure que $C^{\text{tot}}_{\text{ext}}$ augmente. D'après (6.11) et (6.12) la barrière doit varier comme :

$$\begin{aligned}\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}(\text{Cs}) &\approx \Delta\mathcal{F}_{1\to2}(\text{Cs}) \\ &\approx -\Delta_r F^\circ - k_BT \ln \frac{C^{\text{tot}}_{\text{ext}}}{C^{\text{tot}}_{\text{int}}}\end{aligned} \tag{6.13}$$

[11] Pour le sel NaCl dont les ions sont monovalents, la concentration en cations $C^{\text{tot}}_{\text{ext}}$ coïncide avec la force ionique (1.1). Voir aussi la discussion page 78.

Notons que la deuxième égalité n'est qu'une autre forme de l'équation (3.22) démontrée au chapitre 3, qui décrivait bien la variation expérimentale du coefficient de partage K_d avec la concentration en sodium dans la phase aqueuse. En pratique la concentration en cations dans le micropore $C_{\text{ext}}^{\text{tot}}$ est toujours (très) inférieure à celle dans l'argile $C_{\text{int}}^{\text{tot}}$ de sorte que l'équation (6.13) correspond bien à une barrière d'activation ($\Delta\mathcal{F}_{1\to 2}^{\#} > 0$). Cette relation prévoit que la probabilité pour un cation interfoliaire arrivant en bord de particule d'être relâché dans le pore augmente à mesure que la concentration en sodium dans ce dernier augmente.

Le potentiel de force moyenne nous permet d'estimer les probabilités de transition pour des ions ou molécules arrivant à l'interface particule/pore. Les résultats obtenus sont en accord avec ce que l'on attend pour l'échange ionique et l'exclusion anionique. Des études supplémentaires seront néanmoins nécessaires d'une part pour quantifier les diverses contributions (stérique, électrostatique, solvatation, ...) au potentiel de force moyenne pour chacune des espèces, d'autre part pour préciser le lien entre ce dernier et les constantes cinétiques d'échange. Nous passons à présent à l'autre aspect de la dynamique évoqué à la section 6.1.2 : l'évaluation du tenseur de diffusion.

6.5 Tenseur de diffusion

6.5.1 Méthode

Principe

Pour compléter le modèle simplifié schématisé sur la figure 6.1 (diffusion bidimensionnelle avec un coefficient de diffusion D_{in} dans l'interfoliaire, diffusion tridimensionnelle avec un coefficient de diffusion D_{ext} dans le pore), il nous faut évaluer les composantes du tenseur de diffusion :

$$\mathbb{D} = \begin{pmatrix} D_{xx} & 0 & 0 \\ 0 & D_{yy} & 0 \\ 0 & 0 & D_{zz} \end{pmatrix} \tag{6.14}$$

qui sont toutes fonction de la position x. Nous avons pour cela utilisé la méthode décrite par Liu, Harder et Berne dans la référence [288] qui introduit des frontières fictives. Nous en rappelons ici les éléments principaux. Le système est d'abord divisé en fenêtres centrées sur des positions x_i. On calcule ensuite de manière différente les composantes $D_{\alpha\alpha}(x_i)$ selon que la diffusion a lieu le long de x ou dans le plan (y, z), à partir des trajectoires des ions ou molécules qui restent dans la fenêtre (fictive) autour de x_i.

Composantes selon y et z

La composante D_{yy} (resp. D_{zz}) est calculée à partir du déplacement quadratique moyen $\langle \Delta y_i^2(t) \rangle$ selon y (resp. z) pour les ions ou molécules qui restent dans une fenêtre donnée i et de leur probabilité de survie dans cette fenêtre $\mathcal{P}_i(t)$:

$$D_{yy}(x_i) = \lim_{t\to\infty} \frac{\langle \Delta y_i^2(t) \rangle}{2t\mathcal{P}_i(t)} \tag{6.15}$$

Il s'agit de la méthode utilisée habituellement pour déterminer les coefficients de diffusion, où l'on a juste tenu compte du fait que certains ions ou molécules pouvaient quitter la tranche considérée.

Composante selon x

Dans les régions où le potentiel de force moyenne ne varie pas, on peut obtenir la composante D_{xx} par l'autocorrélation des fonctions propres de l'opérateur de diffusion libre (avec comme conditions aux limites des parois absorbantes) :

$$\Psi^i_n(t) = \sin\left(n\pi \frac{x(t) - x^i_{min}}{x^i_{max} - x^i_{min}}\right) \tag{6.16}$$

où x^i_{min} et x^i_{max} définissent la fenêtre i de largeur $L = x^i_{max} - x^i_{min}$ (nous avons utilisé $L = 4$ Å pour toutes les fenêtres) et avec n entier. Lorsque le potentiel de force moyenne est constant, on peut montrer que l'autocorrélation $\langle \Psi^i_n(t)\Psi^i_n(0)\rangle$ décroît comme $\exp(-(n\pi/L)^2 D_{xx}t)$. On obtient ainsi D_{xx} par :

$$D_{xx}(x_i) = -\left(\frac{L}{n\pi}\right)^2 \lim_{t\to 0} \frac{\ln \langle \Psi^i_n(t)\Psi^i_n(0)\rangle}{t} \tag{6.17}$$

Nous avons limité notre étude du tenseur de diffusion aux régions ou le potentiel de force moyenne est constant (espace interfoliaire et pore, mais pas l'interface), car lorsqu'il varie les composantes doivent être évaluées à partir de l'autocorrélation de fonctions faisant intervenir le potentiel de force moyenne $\mathcal{F}(x)$ [202], et celui-ci doit donc être connu avec une grande précision. De plus dans la zone interfaciale entre particule et pore $\mathcal{F}(x)$ varie brutalement sur une distance de l'ordre de la largeur des fenêtres nécessaires à l'évaluation des différentes composantes, ce qui accentue la première difficulté. La comparaison des résultats obtenus pour D_{xx} avec des fonctions propres Ψ_n ($n = 1, 2, 3$) confirme que le mouvement est bien diffusif dans les régions considérées. Plus n est grand, plus $\langle \Psi_n(t)\Psi_n(0)\rangle$ décroît rapidement avec t, et plus vite les valeurs correspondantes deviennent proches de zéro (donc sont plus bruitées). Les meilleures estimations de D_{xx} sont donc obtenues pour $n = 1$, et ce sont celles reportées ci-dessous.

6.5.2 Résultats et discussion

Eau

Les composantes du tenseur de diffusion de l'eau sont représentées sur la figure 6.15 en fonction de la position x dans l'interfoliaire et dans le pore, où le potentiel de force moyenne $\mathcal{F}(x)$ reste constant. Pour les raisons indiquées ci-dessus, nous n'avons pas fait le calcul dans la zone de transition. Dans l'espace interfoliaire, la diffusion est bidimensionnelle ($D_{zz} \sim 0$, non indiqué sur la figure) et presque isotrope dans le plan xy ($D_{xx} \sim D_{yy}$). De plus, D_{xx} et D_{yy} dépendent peu de la position et valent $0,9 \pm 0,1\ 10^{-9} \mathrm{m^2 s^{-1}}$. Ces observations sont en accord avec les résultats de simulations de dynamique moléculaire d'argile massique [83, 84] et les résultats expérimentaux de diffusion quasi-élastique des neutrons [32, 33]. Bien que plus petite que des particules d'argiles réelles, la particule simulée est donc suffisamment grande pour retrouver le comportement bulk de l'argile dès que l'on s'éloigne de l'interface.

Dans le micropore, la diffusion le long de la surface de la particule ($D_{yy} \sim D_{zz}$) est similaire à la diffusion de l'eau massique : la valeur de $2,5 \pm 0,2\ 10^{-9} \mathrm{m^2 s^{-1}}$ est en accord à la fois

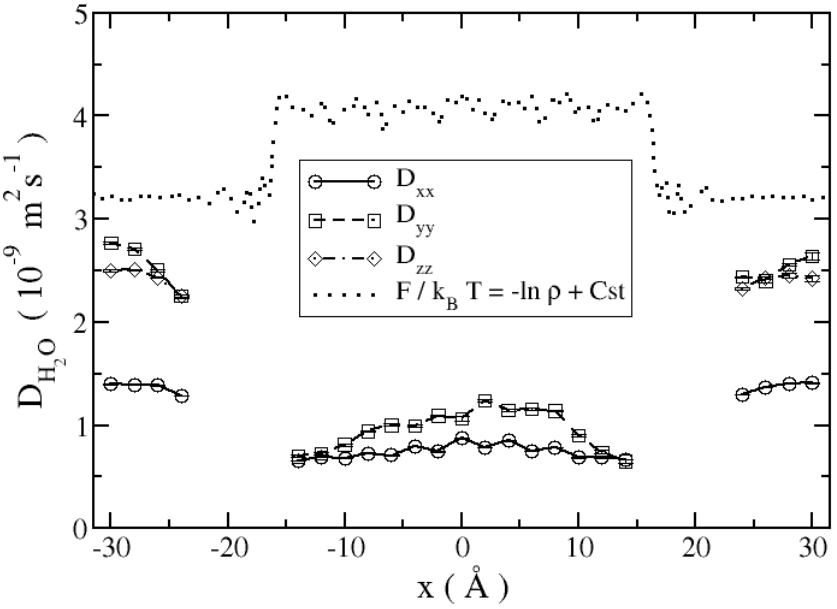


FIG. 6.15: Composantes du tenseur de diffusion de l'eau en fonction de la position dans l'espace interfoliaire et dans le pore. Dans l'interfoliaire on a $D_{xx} \sim D_{yy}$ (et $D_{zz} \sim 0$) tandis que dans le pore $D_{xx} \neq D_{yy} \sim D_{zz}$. Le coefficient de diffusion le long de la surface de la particule d'argile ($D_{yy} \sim D_{zz}$) est plus grand que la composante perpendiculaire à la surface. Le potentiel de force moyenne pour l'eau est également indiqué (pointillés).

avec les résultats expérimentaux ($2,3 \pm 0,1\ 10^{-9}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$) [289] et les simulations de dynamique moléculaire d'eau SPC/E massique ($D^{\mathrm{SPC/E}} = 2,4 \pm 0,1\ 10^{-9}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$) [173,290]. Il est intéressant de constater que la composante perpendiculaire à la surface est plus petite que les deux autres : $D_{xx} \sim 1,5 \pm 0,1\ 10^{-9}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$. Il semble donc que l'influence des surfaces sur la diffusion soit à plus longue portée que sur la densité (qui a déjà atteint la valeur du bulk). Cependant on s'attend à ce que D_{xx} tende également vers la valeur bulk $D^{\mathrm{SPC/E}}$ avec un pore plus grand. Il pourrait par ailleurs être intéressant de voir s'il existe une différence pour D_{xx} entre les molécules d'eau faisant face à l'espace interfoliaire et celles faisant face aux feuillets. Ceci nécessiterait donc une étude plus précise de $D_{xx}(x,z)$.

Ions

Pour Na^+, $D_{xx} \sim D_{yy}$ dépend peu de x dans l'interfoliaire, avec $D_{in}^{Na} \sim 0,6 \pm 0,2\ 10^{-9}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$, en accord avec les résultats obtenus par simulation pour une argile sodique bihydratée [83]. Dans le pore, on a $D_{xx} \sim D_{yy} \sim D_{zz}$ avec $D_{ext}^{Na} \sim 1,2 \pm 0,2\ 10^{-9}\mathrm{m}^2\mathrm{s}^{-1}$, en accord avec la valeur expérimentale [291] et de précédents résultats de simulation [176] pour des solutions diluées d'électrolyte. Il n'y a donc apparemment pas d'anisotropie de la diffusion dans le pore, contrairement au comportement observé pour l'eau. Pour les ions Cs^+ et Cl^-, il y a trop peu d'ions dans la boîte de simulation pour obtenir une estimation raisonnable des coefficients de diffusion.

6.6 Implications pour le transport macroscopique

6.6.1 Discussion

Nous avons utilisé les simulations moléculaires pour étudier l'échange d'eau et d'ions entre particule d'argile et porosité extraparticulaire. Après avoir identifié une coordonnée de réaction plausible pour décrire la cinétique d'échange, nous avons évalué le potentiel de force moyenne correspondant au transfert d'eau, de cations et d'anions, ainsi que les composantes du tenseur de diffusion de ces espèces dans l'interfoliaire et dans le pore. Les résultats confirment les idées généralement admises d'échange cationique et d'exclusion anionique, et permettent une description plus quantitative de ces phénomènes.

D'un point de vue plus général, la conclusion principale de ce chapitre est que les modèles simples tels que celui illustré par la figure 6.1 sont pertinents, à condition que les probabilités de transition à l'interface et le tenseur de diffusion pertinents soient utilisés. Ces derniers peuvent être évalués par simulation moléculaire par la méthode développée dans ce chapitre. Le fait que l'échange d'eau entre particule et pore se fasse sans barrière d'activation justifie la prise de moyenne implicite dans le modèle de Bourg et Sposito [12], qui s'est révélée très utile pour interpréter les expériences macroscopiques de diffusion de traceurs, notamment l'influence de la densité sèche de l'argile sur le coefficient de diffusion effectif. La généralisation de leur étude au cas des cations est actuellement en cours par ces auteurs.

6.6.2 Perspectives

Champ de force

Le travail présenté ici ouvre de nombreuses perspectives. Tout d'abord, nous comptons poursuivre les efforts dans la définition du champ de force à partir des calculs de DFT. En particulier, nous étudions l'influence de la présence de molécules d'eau au voisinage de la surface sur la définition des charges partielles. En effet, le calcul des charges présenté ici est effectué dans le vide, et la relaxation de la structure ainsi que la polarisation des liaisons de surface, notamment des liaisons OH, pourraient être modifiées par la présence de molécules d'eau. L'utilisation de fragments plus gros pour effectuer cette détermination serait souhaitable, de même que le développement d'un champ de force plus élaboré, permettant notamment la rotation des liaisons OH. Nous avons été informés par Randall T. Cygan, développeur de CLAYFF, et par Jeffery A. Greathouse, chercheurs au Sandia National Laboratory (Albuquerque, Nouveau-Mexique, Etats-Unis), qu'ils cherchent actuellement à adapter ce champ de force pour la description des bords. Enfin, la face [010] étudiée ici n'est pas la seule stable, et la même étude devra être reprise pour les autres faces.

Paramètres physiques

Il serait également utile de reprendre cette étude pour d'autres forces ioniques dans le pore. En effet, la différence d'énergie libre entre interfoliaire et pore dépend de la quantité d'ions dans le pore : plus la force ionique est faible, plus la barrière d'énergie libre correspondant à l'entrée de sel (dominée bien sûr par la contribution défavorable de l'entrée de l'anion) est importante. Un tel effet dans les milieux poreux chargés est connu sous le nom d'effet Donnan [292]. Cependant sa description pour un milieu dont la plus petite porosité est sub-nanométrique (ici

interfoliaire) ne peut reposer sur les modèles continus utilisés pour les milieux à plus large porosité. La validité de la description de l'effet Donnan en termes de potentiel chimique local n'est même pas garantie [136, 293]. La relation (6.13) démontrée dans ce cadre devra donc être confrontée à des simulations à d'autres concentrations.

Un autre paramètre intéressant est la nature du sel en solution : des ions multivalents pourraient modifier le profil d'énergie libre associé à l'entrée des anions. Il a en effet été suggéré que l'ion Ca^{2+} pourrait favoriser l'entrée de paires ioniques $CaCl^{+}$ [294]. De même, le contenu en eau interfoliaire a sans doute une influence sur la cinétique d'échange. Dans les conditions de stockage envisagées, l'état bicouche coexiste avec un état tricouche, pour lequel la cinétique d'échange d'eau et d'ions doit également être peu ou pas activée. Inversement, une diminution du contenu en eau (monocouche) devrait accentuer les variations de $\mathcal{F}(x)$, et l'on s'attend dans ce cas à observer une différence entre les cations Na^{+} et Cs^{+}.

Enfin, un paramètre important pour les propriétés de diffusion dans l'argile est le pH. Son influence sur la cinétique de transfert particule/pore pourrait être envisagée par la simulation de bords déprotonés, avec un champ de force déterminé par la méthode employée ici pour un bord neutre. Cependant des phénomènes plus complexes sont susceptibles de rendre cette description moins pertinente dans ce cas. En particulier, des sites déprotonés échangent facilement des protons avec les molécules d'eau avoisinantes, phénomène que nous avons négligé dans le cas de bords non chargés. Par ailleurs, selon les cations considérés, il pourrait devenir nécessaire de prendre en compte la formation de liaisons chimiques avec les oxygènes de surface. On pourrait alors éventuellement envisager de recourir à une approche mixte classique/quantique (QM/MM) [295–297].

Description de la cinétique

Pour conclure, notons qu'il reste des possibilités d'amélioration du cadre théorique proposé pour étudier la cinétique de transfert particule/pore. Si l'évaluation du potentiel de force moyenne fournit bien des informations pertinentes sur la cinétique, le calcul des constantes cinétiques associées à partir du potentiel de force moyenne n'est pas une chose aisée lorsque les barrières d'activation sont faibles. En effet, les théories bien établies pour effectuer ce passage, telles que la théorie de l'état de transition [271] ou la procédure de Bennett-Chandler [298], sont surtout adaptées aux événements rares.

Nous mentionnons également ici le fait, sur lequel nous avons déjà insisté, que notre approche repose sur le choix raisonnable de la seule position x comme coordonnée de réaction. Il conviendrait de poursuivre la justification de ce choix, ou d'identifier d'autres paramètres importants. Nous avons exclu les autres coordonnées (y et z) de l'espèce transférée, ainsi que son nombre de coordination. D'autres variables collectives sont envisageables, par exemple le champ électrique local.

Remarquons enfin qu'à ce jour aucune information expérimentale n'est disponible sur la cinétique d'échange entre particule et pore à l'échelle atomique, bien que l'on puisse espérer des avancées grâce aux développements de la spectroscopie d'absorption des rayons X [98]. La simulation de systèmes comme celui présenté ici est une approche pertinente pour répondre en partie aux questions fondamentales liées à l'échange, afin de tester les hypothèses généralement admises pour le calcul des propriétés de transport aux plus grandes échelles. Les paramètres utilisés pour les simulations doivent être soit validés par la confrontation aux résultats expérimentaux (pour l'argile massique et le pore), soit issus "des principes premiers", c'est-à-dire des simulations *ab-initio* (pour les bords).

Résumé du chapitre

Nous avons étudié par des simulations de dynamique moléculaire l'échange d'eau et d'ions entre l'espace interfoliaire des particules d'argile et la microporosité extraparticulaire. Un champ de force a d'abord été développé à partir de calculs de DFT pour la description des bords de feuillets.

Des simulations de dynamique moléculaire classique ont ensuite permis d'obtenir plusieurs éléments importants pour la description de la dynamique du transfert particule/pore : (1) la définition d'une coordonnée de réaction pertinente, (2) l'évaluation du profil d'énergie libre le long de cette coordonnée de réaction, et (3) le calcul des composantes du tenseur de diffusion de l'eau et des ions, à la fois dans la particule et dans le pore au voisinage de la surface de la particule.

Les résultats confirment les idées généralement admises d'un échange facile pour l'eau et les cations et de l'exclusion des anions. D'un point de vue plus général, ils justifient l'utilisation de modèles simplifiés (tels que celui décrit au début de ce chapitre), à condition que les paramètres utilisés (probabilités de transition à l'interface et tenseur de diffusion) soient calibrés sur les échelles inférieures.

Conclusion et Annexes

Conclusion Générale

L'objectif de cette thèse consistait à proposer des éléments de réflexion sur la modélisation du transport et de la rétention de l'eau et des ions dans l'argile compactée, milieu chargé à porosités multiples.

- A l'échelle macroscopique le transport et la rétention sont décrits par des paramètres empiriques, comme le coefficient de diffusion effectif D_e ou le coefficient de partage K_d entre espèces fixes et mobiles. Ils permettent de rendre compte des phénomènes observés, mais ne permettent pas de comprendre l'origine microscopique de ces phénomènes.
- A l'échelle microscopique, les descriptions reposant sur la simulation moléculaire, ne permettent d'étudier que des systèmes nanométriques, sur de courtes durées (de l'ordre de la nanoseconde). A cette échelle les études antérieures portaient essentiellement sur la structure et la dynamique des espaces interfoliaires, ce qui ne permet d'appréhender qu'une partie du problème.
- Les échelles intermédiaires doivent être traitées dans le cadre de modèles à solvant continu : c'est ainsi qu'est décrit le transport dans les mésopores et macropores. Ils permettent de faire le lien avec certaines propriétés macroscopiques comme la conductivité ou la perméabilité par des méthodes d'homogénéisation, mais reposent sur des paramètres (coefficients de diffusion, constantes cinétiques de fixation en surface ou d'échange avec la porosité interfoliaire), qui ne sont pas forcément mesurables ou déductibles de descriptions microscopiques.

Des méthodes expérimentales permettent de sonder chacune de ces échelles séparément (par exemple la diffusion des neutrons à l'échelle microscopique, la résonance magnétique nucléaire à l'échelle mésoscopique, et la diffusion de traceurs à l'échelle macroscopique). Cependant il n'y a pas pour l'instant de continuité entre les descriptions aux différentes échelles.

Les recherches menées au cours de cette thèse ont permis de proposer des idées nouvelles pour parvenir à une description véritablement multi-échelles, dans laquelle les paramètres propres à chaque niveau peuvent être déduits des échelles inférieures.

Nous avons notamment montré qu'il était possible d'évaluer la contribution ionique aux propriétés diélectriques (macroscopiques) des argiles à partir de la dynamique des ions. Les simulations moléculaires, qui se sont déjà révélées utiles pour la compréhension de la structure et la dynamique interfoliaires, ainsi que pour la thermodynamique de l'hydratation des argiles, ont été utilisées pour aborder des problèmes nouveaux :

- la thermodynamique de l'échange ionique,
- le passage de paramètres pour des modèles à solvant continu de la dynamique ionique (potentiel effectif pour l'interaction des ions avec les surfaces et friction du solvant),

- le transfert entre nanoporosité interfoliaire et porosité extraparticulaire, avec la définition et l'évaluation des grandeurs physiques pertinentes pour sa description (notamment la coordonnée de réaction, le potentiel de force moyenne, et les composantes du tenseur de diffusion).

Nous avons ainsi élargi la portée des études à l'échelle microscopique en "sortant" de l'espace interfoliaire, et en faisant le lien avec les autres porosités, tant du point de vue thermodynamique (échange ionique) que dynamique (transfert d'eau et d'ions à l'interface particule/pore).

Le caractère multi-échelles de notre travail ne se réduit pas à l'utilisation des simulations moléculaires classiques pour le passage de paramètres aux échelles supérieures. En effet, les calculs ab-initio (théorie de la fonctionnelle de la densité) permettent de calibrer ces modèles moléculaires classiques, ce que nous avons fait pour la description des bords de feuillets. Par ailleurs, le modèle à solvant continu dérivé des simulations pour la dynamique ionique a servi de base pour la définition d'un modèle de diffusion-réaction et l'évaluation des paramètres physiques correspondants. On voit ainsi que l'on peut réellement établir une continuité entre les différents niveaux de représentation.

Au cours de ce travail, nous avons également contribué au développement d'une nouvelle méthode (sur réseau) de résolution de l'équation de Fokker-Planck, sans laquelle nous n'aurions pu mener à bien la procédure de "gros-grainisation" définissant le modèle de diffusion-réaction. Elle pourra bien entendu trouver des applications dans d'autres contextes où cette équation est pertinente pour la description des phénomènes.

Cette thèse s'inscrit dans un contexte plus large, et ne règle bien sûr pas à elle seule les questions posées dans le cadre d'un stockage de déchets radioactifs en couche géologique profonde. Cependant nous espérons qu'elle participera à une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques mis en jeu. Pour y parvenir, il sera nécessaire de poursuivre les travaux théoriques (à toutes les échelles et sur les liens entre ces dernières), ainsi que la détermination expérimentale des données physico-chimiques, seule garante de la validité des prédictions des modèles.

Annexe A

Publications

A.1 Publications issues de ce travail

- B. Rotenberg, A. Cadène, J.-F. Dufrêche, S. Durand-Vidal, J.-C. Badot et P. Turq, An analytical model for probing ion dynamics in clays with Broadband Dielectric Spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **109**, 15548-15557 (2005).
- B. Rotenberg, J.-F. Dufrêche, et P. Turq , Frequency-dependent dielectric permittivity of salt-free charged lamellar systems, *J. Chem. Phys.* **123**, 154902-154913 (2005).
- B. Rotenberg, J.-F. Dufrêche, B. Bagchi, E. Giffaut, J.-P. Hansen et P. Turq, Ion dynamics in compacted clays : Derivation of a two-state diffusion-reaction scheme from the lattice Fokker-Planck equation, *J. Chem. Phys.* **124**, 154701-154712 (2006).
- D. Moroni, B. Rotenberg, J.-P. Hansen, S. Succi, et S. Melchionna, Solving the Fokker-Planck kinetic equation on a lattice, *Phys. Rev. E* **73**, 066607 (2006).
- A. Cadène, B. Rotenberg, S. Durand-Vidal, J.-C. Badot et P. Turq, Dielectric Spectroscopy as a probe for dynamic properties of compacted smectites, *Phys. Chem. Earth* **31**(10-14), 505-510 (2006).
- B. Rotenberg et D. Moroni, Second-order lattice Fokker-Planck algorithm from the trapezoidal rule, *Phys. Rev. E* **74**, 037701 (2006).
- B. Rotenberg, V. Marry, J.-F. Dufrêche, E. Giffaut et P. Turq, A multiscale approach to ion diffusion in clays : Building a two-state diffusion-reaction scheme from microscopic dynamics, *J. Coll. and Interf. Sci.* **309**(2), 289-295 (2007).
- B. Rotenberg, V. Marry, J.-F. Dufrêche, N. Malikova, E. Giffaut et P. Turq, Modeling water and ion diffusion in clays : A multiscale approach, *A paraître dans Comptes Rendus Chimie.*
- B. Rotenberg, V. Marry, N. Malikova, R. Vuilleumier, J.-F. Dufrêche, E. Giffaut et P. Turq, Ions at clay particle surfaces and ionic exchange : A molecular dynamics study, *A paraître dans un rapport AEN/OCDE.*
- B. Rotenberg, V. Marry, R. Vuilleumier, N. Malikova, C. Simon et P. Turq, Water and ions in clays : Unraveling the interlayer/micropore exchange using molecular dynamics, *A paraître dans Geochimica et Cosmochimica Acta.*

A.2 Autres publications

- B. Rotenberg, R. Taïeb, V. Véniard et A. Maquet, H^{2+} in intense laser field pulses : ionization versus dissociation within moving nuclei simulations, *J. Phys. B* **35**(17), L397-L402 (2002).
- A. Moncho-Jorda, B. Rotenberg et A.A. Louis, Effect of polymer-polymer interactions on the surface tension of colloid-polymer mixtures, *J. Chem. Phys.* **119**(23), 12667-12672 (2003).
- B. Rotenberg, J. Dzubiella, J.-P. Hansen et A.A. Louis, Thermodynamic perturbation theory of the phase behavior of colloid / interacting polymer mixtures, *Molec. Phys.* **102**(1), 1-11 (2004).
- V. Krakoviack, B. Rotenberg et J.-P. Hansen, An integral equation approach to effective interactions between polymers in solution, *J. Phys. Chem. B* **108**(21), 6697-6706 (2004).
- S. Mandal, N. Lequeux, B. Rotenberg, M. Tramier, J. Fattaccioli, J. Bibette et B. Dubertret, Encapsulation of magnetic and fluorescent nanoparticles in emulsion droplets, *Langmuir* **21**, 4175-4179 (2005).
- D. Zerrouki, B. Rotenberg, S. Abramson, J. Baudry, C. Goubault, F.L. Calderon, D. Pine et J. Bibette, Preparation of doublet, triangular, and tetrahedral colloidal clusters by controlled emulsification, *Langmuir* **22**, 57-62 (2006).

Annexe B

Polynômes de Hermite

Une base orthonormale de l'espace des polynômes à D variables peut être obtenue à partir de produits des polynômes de Hermite à une variable [299]. Nous donnons ici la définitions des polynômes utilisés dans l'algorithme de Lattice Fokker-Planck et quelques-unes de leur propriétés. Considérons l'espace des fonctions réelles $f(\mathbf{v})$ de D variables telles que l'intégrale $\int d\mathbf{v}\omega(\mathbf{v})f(\mathbf{v})^2$ converge, avec $\omega(\mathbf{v})$ la distribution gaussienne :

$$\omega(\mathbf{v}) = \frac{e^{-v^2/(2v_T^2)}}{(2\pi v_T^2)^{D/2}}. \tag{B.1}$$

Un polynôme de Hermite à D variables d'ordre l est un tenseur $\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{x})$ de rang l. Chaque composante de ce tenseur est une fonction polynomiale de D variables. Ces polynômes forment une base orthogonale dans le sens :

$$\int \mathrm{d}\mathbf{v}\omega(\mathbf{v})\frac{1}{v_T^{l+m}}\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})\mathcal{H}^{(m)}_{\underline{\beta}}(\mathbf{v}) = \delta_{lm}\delta^{(l)}_{\underline{\alpha}\underline{\beta}} \tag{B.2}$$

où $\delta^{(l)}_{\underline{\alpha}\underline{\beta}}$ vaut zéro sauf si l'ensemble d'indices $\underline{\alpha} = \alpha_1 \ldots \alpha_l$ est une permutation de $\underline{\beta} = \beta_1 \ldots \beta_l$. Il s'agit d'une somme de $l!$ termes, chacun étant un produit de fonctions δ de Kronecker correspondant à toutes les permutations possibles des deux ensembles $\underline{\alpha}$ et $\underline{\beta}$. Deux polynômes d'ordres $l \neq m$ sont orthogonaux. Les premiers termes sont :

$$\mathcal{H}^{(0)}(\mathbf{v}) = 1 \tag{B.3}$$

$$\mathcal{H}^{(1)}_{\alpha}(\mathbf{v}) = v_\alpha \tag{B.4}$$

$$\mathcal{H}^{(2)}_{\alpha\beta}(\mathbf{v}) = v_\alpha v_\beta - v_T^2\delta_{\alpha\beta} \tag{B.5}$$

$$\mathcal{H}^{(3)}_{\alpha\beta\gamma}(\mathbf{v}) = v_\alpha v_\beta v_\gamma - v_T^2(v_\alpha\delta_{\beta\gamma} + v_\beta\delta_{\alpha\gamma} + v_\gamma\delta_{\alpha\beta}) \tag{B.6}$$

$$\begin{aligned}\mathcal{H}^{(4)}_{\alpha\beta\gamma\delta}(\mathbf{v}) = {} & v_\alpha v_\beta v_\gamma v_\delta - v_T^2(v_\alpha v_\beta\delta_{\gamma\delta} + v_\alpha v_\gamma\delta_{\beta\delta} \\ & + v_\alpha v_\delta\delta_{\beta\gamma} + v_\beta v_\gamma\delta_{\alpha\delta} + v_\beta v_\delta\delta_{\alpha\gamma} + v_\gamma v_\delta\delta_{\alpha\beta}) \\ & + v_T^4(\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma})\end{aligned} \tag{B.7}$$

Dans le cas d'une seule variable, ils se réduisent aux polynômes de Hermite-Tchebyschev, qui ne diffèrent des polynômes de Hermite que par la normalisation [141]. Les dérivées de ces polynômes vérifient deux propriétés importantes pour la détermination de l'algorithme Lattice Fokker-Planck. La première relie les polynômes de degré l à ceux de degré $l-1$:

$$\partial_{v_\beta}\mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v}) = \delta_{\beta\alpha_1}\mathcal{H}^{(l-1)}_{\alpha_2\ldots\alpha_l}(\mathbf{v}) + \ldots + \delta_{\beta\alpha_l}\mathcal{H}^{(l-1)}_{\alpha_1\ldots\alpha_{l-1}}(\mathbf{v}). \tag{B.8}$$

La seconde est la relation de récurrence :

$$\partial_{v_\beta} \mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v}) = \frac{1}{v_T^2}[v_\beta \mathcal{H}^{(l)}_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v}) - \mathcal{H}^{(l+1)}_{\beta\underline{\alpha}}(\mathbf{v})] \tag{B.9}$$

avec $\beta\underline{\alpha}$ les $l+1$ indices $\beta\alpha_1 \dots \alpha_l$.

Quadratures et règles de somme

En utilisant les quadratures présentées au chapitre 4, les intégrales de produits de polynômes de Hermite avec une gaussienne peuvent être exprimées comme sommes discrètes sur les vitesses définissant le réseau. L'ordre maximal des polynômes impliqués dépend de l'ordre des quadratures (donc du nombre de vitesses utilisées). Dans le cas présenté au chapitre 4, une quadrature d'ordre 4 est utilisée dans l'algorithme utilisant l'opérateur de collision (4.48) avec $K = 2$. Les relations d'orthonormalité (B.2) donnent les règles de somme suivantes :

$$\sum_i w_i = 1 \tag{B.10}$$

$$\sum_i w_i v_{i\alpha} v_{i\beta} = v_T^2 \delta_{\alpha\beta} \tag{B.11}$$

$$\sum_i w_i (v_{i\alpha} v_{i\beta} - v_T^2 \delta_{\alpha\beta})(v_{i\gamma} v_{i\delta} - v_T^2 \delta_{\gamma\delta}) = v_T^4 (\delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) \tag{B.12}$$

et les autres combinaisons telles que $\sum_i w_i v_{i\alpha}$ sont nulles. De la dernière de ces relations, on peut également déduire la formule d'ordre 4 :

$$\sum_i w_i v_{i\alpha} v_{i\beta} v_{i\gamma} v_{i\delta} = v_T^4 (\delta_{\alpha\beta}\delta_{\gamma\delta} + \delta_{\alpha\gamma}\delta_{\beta\delta} + \delta_{\alpha\delta}\delta_{\beta\gamma}) \tag{B.13}$$

Annexe C

Dynamique de Langevin et potentiel harmonique

Dans cette annexe, nous résolvons l'équation de Langevin pour une particule de masse m soumise à une friction γ élevée, dans un potentiel harmonique unidimensionnel :

$$V(x) = \frac{1}{2} m\omega_0^2 x^2, \tag{C.1}$$

avec $m\omega_0^2 = k$ la courbure ($V''(x) = k, \forall x$) du potentiel. Ce cas simple nous permet de préciser l'effet du potentiel et de la friction sur la fonction d'autocorrélation des vitesses

$$Z(t) = \langle \dot{x}(t)\dot{x}(0) \rangle = \langle \dot{x}\dot{x}_0 \rangle \tag{C.2}$$

étudiée au chapitre 5. La notation $\dot{x}$ désigne la dérivée temporelle de la fonction $x(t)$, c'est-à-dire la vitesse. En effet, le potentiel harmonique constitue souvent une bonne approximation d'un potentiel au voisinage de son minimum. Or ce dernier correspond au maximum de densité à l'équilibre, et contribue significativement aux propriétés moyennées sur la distribution. Il convient de noter dès à présent que les résultats représentés ici ne peuvent bien entendu pas rendre compte de tous les effets correspondant au vrai potentiel (voir le chapitre 5), d'une part parce que celui-ci a une topologie complexe, d'autre part parce que le potentiel harmonique exclut tout transport d'un minimum à un autre.

L'équation de Langevin (4.1) pour le potentiel harmonique s'écrit :

$$\ddot{x} + \gamma\dot{x} + \omega_0^2 x = \frac{1}{m} f_s(t) \tag{C.3}$$

avec $f_s(t)$ une force aléatoire de moyenne nulle, indépendante de la position x et de la vitesse $\dot{x}$. La solution générale de cette équation, dans le cas des fortes frictions, s'écrit sous la forme :

$$x(t) = \alpha e^{\lambda t} + \beta e^{\mu t} + x_{p1}(t) + x_{p2}(t) \tag{C.4a}$$

$$\lambda = \frac{-\gamma + \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0^2}}{2} \quad \gamma \gg \omega_0 \quad -\frac{\omega_0^2}{\gamma} \tag{C.4b}$$

$$\mu = \frac{-\gamma - \sqrt{\gamma^2 - 4\omega_0^2}}{2} \quad \gamma \gg \omega_0 \quad -\gamma \tag{C.4c}$$

avec, $x_{p1}(t)$ et $x_{p2}(t)$ deux solutions particulières linéairement indépendantes, qui dépendent de la force aléatoire $f_s(t)$, et α et β deux constantes fixées par les conditions initiales x_0 et $\dot{x}_0$. On a donc deux modes de relaxation, l'un rapide (temps caractéristique γ^{-1}), l'autre plus lent (temps caractéristique γ/ω_0^2). Il est aisé de vérifier que la force aléatoire n'a pas d'effet sur la fonction d'autocorrélation des vitesses $Z(t)$. Celle-ci correspond à une moyenne d'ensemble, donc en particulier sur les différentes réalisations de la force aléatoire, qui s'annule en moyenne, et qui est décorrélée de la position et de la vitesse par hypothèse. On peut donc négliger les termes $x_{p1}(t)$ et $x_{p2}(t)$ pour le calcul de $Z(t)$.

Les constantes α et β s'expriment facilement en fonction des conditions initiales, et le résultat pour la vitesse $\dot{x}$ est :

$$\dot{x}(t) = \frac{\lambda(\dot{x}_0 - \mu x_0)e^{\lambda t} - \mu(\dot{x}_0 - \lambda x_0)e^{\mu t}}{\lambda - \mu} \tag{C.5}$$

Pour obtenir $Z(t)$, il faut multiplier ce résultat par $\dot{x}_0$ et faire la moyenne sur toutes les conditions initiales possibles, avec un poids correspondant à la distribution d'équilibre de Maxwell-Boltzmann :

$$f^{eq}(x_0, \dot{x}_0) \propto e^{-\beta\left[V(x_0)+\frac{1}{2}m\dot{x}_0^2\right]} \tag{C.6}$$

On a en particulier $\langle \dot{x}_0 \dot{x}_0 \rangle = v_T^2 = k_B T/m$. En utilisant la propriété $\langle \dot{x}_0 x_0 \rangle = 0$, c'est-à-dire le fait que vitesse et position sont décorrélées, on trouve à partir de (C.5) le résultat :

$$Z_{harm}(t) = v_T^2 \times \frac{\lambda e^{\lambda t} - \mu e^{\mu t}}{\lambda - \mu} \tag{C.7}$$

avec λ et μ donnés par (C.4).

Discussion

Une première propriété de $Z_{harm}(t)$ est que son intégrale est nulle. Ceci est un résultat attendu, puisque l'intégrale

$$D = \int_0^\infty Z(t)\,\mathrm{d}t \tag{C.8}$$

n'est autre que le coefficient de diffusion, qui est nul parce que la particule est piégée dans le potentiel harmonique. Ceci constitue une différence importante avec le cas du potentiel de surface correspondant à l'argile étudié au chapitre 5. Dans ce cas, un ion pouvait passer de site en site, c'est-à-dire d'un minimum de potentiel à un autre.

Les deux exponentielles correspondent à deux régimes. D'une part le comportement aux temps courts est :

$$Z_{harm}(t) \overset{t \to 0}{\sim} v_T^2 e^{-\gamma t} \tag{C.9}$$

indépendamment du potentiel, ce qui était aussi le cas pour le potentiel modélisant l'argile (figure 5.13). D'autre part on a aux temps longs :

$$Z_{harm}(t) \overset{t \gg \gamma^{-1}}{\sim} -v_T^2 \left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 e^{-\frac{\omega_0^2}{\gamma}t} \tag{C.10}$$

c'est-à-dire une partie négative, retournant d'autant plus vite vers 0 que le potentiel est fort ou que la friction est faible. Le temps caractéristique correspond dans la limite des hautes frictions

à l'exploration du potentiel avec un coefficient de diffusion $D_0 = v_T^2/\gamma$, comme nous l'avions évoqué pour l'équation (5.10). Dans le cas du potentiel de surface pour l'argile, le comportement au temps longs de $Z(t)$ dépend aussi du franchissement de la barrière de potentiel V_s, on ne peut donc conclure sur les variations avec le potentiel et la friction par la seule analogie avec le potentiel harmonique.

La fonction $Z_{harm}(t)$ présente un minimum pour t_m solution de l'équation $\dot{Z}_{harm}(t_m) = 0$, c'est-à-dire :

$$t_m = \frac{1}{\lambda - \mu} \ln\left(\frac{\mu}{\lambda}\right)^2$$
$$\gamma \gg \omega_0 \quad \frac{4}{\gamma} \ln\left(\frac{\gamma}{\omega_0}\right). \tag{C.11}$$

Dans la limite des hautes frictions, on atteint donc le minimum d'autant plus vite que la friction est forte ou que le potentiel est fort ($m\omega_0^2$ est la courbure au minimum, proportionnelle à V_s dans le cas du potentiel modèle du chapitre 5). C'est bien ce que nous observons sur les figures 5.13 et 5.14.

Enfin, on peut obtenir une estimation de $Z(t_m)$ au minimum dans la limite des hautes frictions $\gamma \gg \omega_0$ et le résultat à l'ordre dominant en (ω_0/γ) est :

$$Z_{harm}(t_m) \sim -v_T^2 \left(\frac{\omega_0}{\gamma}\right)^2 \tag{C.12}$$

On voit donc que le minimum est d'autant plus prononcé que le potentiel est fort et que la friction est faible. C'est effectivement le comportement observé sur les figures 5.13 et 5.14.

Annexe D

Erreurs statistiques

D.1 Observables, mesures et intervalles de confiance

Supposons que l'on cherche à déterminer la valeur moyenne $\langle \mathcal{A} \rangle$ d'une observable au sein d'un ensemble statistique[1]. Dans l'ensemble statistique considéré, la grandeur microscopique $\mathcal{A}$ est généralement distribuée selon une loi normale (gaussienne) de moyenne $\langle \mathcal{A} \rangle$ et de variance :

$$\sigma^2(\mathcal{A}) = \langle \mathcal{A}^2 \rangle - \langle \mathcal{A} \rangle^2 \tag{D.1}$$

Cette dernière est une propriété intrinsèque du système. Par exemple, les fluctuations du volume dans l'ensemble NPT sont liées à la compressibilité isotherme par $\sigma^2(V) = Vk_BT\chi_T$.

Lorsque l'on explore l'espace des phases ou des configurations par dynamique moléculaire ou par Monte-Carlo, on collecte un ensemble de valeurs $\{\mathcal{A}(\tau)\}_{\tau=1\ldots\tau_{\text{run}}}$ *supposées pour l'instant statistiquement indépendantes*. Chaque observation $\mathcal{A}(\tau)$ est une variable aléatoire qui suit la distribution de $\mathcal{A}$. D'après le théorème de la limite centrale, lorsque le nombre d'observations indépendantes est grand, la moyenne

$$\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}} = \frac{1}{\tau_{\text{run}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{run}}} \mathcal{A}(\tau) \tag{D.2}$$

est également une variable aléatoire distribuée normalement, avec une moyenne $\langle \mathcal{A} \rangle$ et une variance :

$$\sigma^2(\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}}) = \frac{\sigma^2(\mathcal{A})}{\tau_{\text{run}}} \tag{D.3}$$

Cela veut dire que si l'on répétait un grand nombre de simulations de durée τ_{run}, on trouverait des valeurs distribuées selon une loi normale centrée en $\langle \mathcal{A} \rangle$ et de variance $\sigma^2(\mathcal{A})$. En pratique, on souhaite pourtant pouvoir dire, à partir d'une seule simulation de durée τ_{run}, que $\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}}$ est *proche* de la valeur recherchée $\langle \mathcal{A} \rangle$. Plus précisément, on définit un *intervalle de confiance* de $x\%$ tel que la probabilité que l'intervalle $[\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}} - \delta, \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}} + \delta]$ contienne $\langle \mathcal{A} \rangle$ de l'observable soit égale à $x\%$. Pour $x = 95$ on montre que la demi-largeur δ de l'intervalle de confiance est :

$$\delta = 1,96 \times \sigma(\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}}) = 1,96 \times \frac{\sigma(\mathcal{A})}{\sqrt{\tau_{\text{run}}}} \tag{D.4}$$

[1] Par exemple le volume d'un système dans l'ensemble NPT.

Cette formule n'est pas utilisable telle que car la variance $\sigma^2(\mathcal{A})$ nous est inconnue. Pour un nombre de "mesures" τ_{run} suffisant, on peut cependant l'estimer par :

$$\sigma^2(\mathcal{A}) \approx \sigma^2_{\text{run}}(\mathcal{A}) = \frac{1}{\tau_{\text{run}}} \sum_{\tau=1}^{\tau_{\text{run}}} [\mathcal{A}(\tau) - \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}}]^2 \tag{D.5}$$

ce qui donne finalement pour intervalle de confiance de 95% :

$$I = \left[\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}} - 1,96 \frac{\sigma_{\text{run}}(\mathcal{A})}{\sqrt{\tau_{\text{run}}}} \, , \, \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}} + 1,96 \frac{\sigma_{\text{run}}(\mathcal{A})}{\sqrt{\tau_{\text{run}}}} \right] \tag{D.6}$$

En multipliant par 4 le nombre d'observations, on affine ainsi l'intervalle de confiance d'un facteur 2.

D.2 Corrélations entre mesures et moyennes par blocs

En pratique, les valeurs successives de $\mathcal{A}(\tau)$ sont souvent corrélées : deux points proches dans l'espace des phases (ou des configurations), comme le sont deux configurations successives lors d'une simulation de dynamique moléculaire ou de Monte-Carlo, correspondent généralement à des valeurs proches des observables.

Pour estimer l'erreur statistique, on divise l'ensemble des données en n_b blocs ($n_b \tau_b = \tau_{\text{run}}$) sur lesquels on effectue les moyennes par blocs :

$$\langle \mathcal{A} \rangle_b = \frac{1}{\tau_b} \sum_{\tau=1}^{\tau_b} \mathcal{A}(i_b \times \tau_b + \tau) \qquad \text{pour} \quad i_b = 0 \ldots n_b - 1 \, , \tag{D.7}$$

ce qui permet de calculer :

$$\sigma^2(\langle \mathcal{A} \rangle_b) = \frac{1}{n_b} \sum_{b=1}^{n_b} [\langle \mathcal{A} \rangle_b - \langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}}]^2 \tag{D.8}$$

On reproduit cette opération en augmentant le nombre de blocs et l'on définit un "temps" de corrélation (ou *inefficacité statistique*) par [86, 174] :

$$s_{\text{run}} = \lim_{\tau_b \to \infty} \frac{\tau_b \sigma^2(\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{b}})}{\sigma^2(\mathcal{A})} \tag{D.9}$$

Cette méthode permet d'obtenir un *intervalle de confiance* de 95% par $\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{run}} \pm \delta$, avec

$$\delta = 1,96 \times \sqrt{\frac{s_{\text{run}}}{\tau_{\text{run}}} \sigma^2(\mathcal{A})} = 1,96 \times \sqrt{\frac{1}{\tau_{\text{run}}} \lim_{\tau_b \to \infty} \tau_b \sigma^2(\langle \mathcal{A} \rangle_{\text{b}})} \tag{D.10}$$

car le nombre de données statistiquement indépendantes n'est que $\tau_{\text{run}} / s_{\text{run}}$.

Annexe E

Weighted Histogram Analysis Method

La méthode WHAM permet de reconstruire le potentiel de force moyenne (PFM) $\mathcal{F}(\xi)$ en fonction d'une coordonnée de réaction $\xi[\mathbf{r}^N]$ dépendant des coordonnées des atomes du système, à partir d'une série de simulations biaisées par Umbrella Sampling présentées au chapitre 6. Cette méthode a été introduite par Kumar *et al.* [284] et cette annexe est largement inspirée de l'article de Roux [286]. Rappelons que le PFM est défini à partir de la distribution d'équilibre $P(\xi)$ par :

$$\mathcal{F}(\xi) = \mathcal{F}(\xi_0) - k_B T \ln\left[\frac{P(\xi)}{P(\xi_0)}\right] \tag{E.1}$$

avec ξ_0 une valeur arbitraire de la coordonnée de réaction et $\mathcal{F}(\xi_0)$ une constante arbitraire. La probabilité $P(\xi)$ est obtenue par la moyenne :

$$P(\xi) = \langle \rho(\xi) \rangle = \frac{\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \, \delta\left(\xi'[\mathbf{r}^N] - \xi\right) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \, e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}} \tag{E.2}$$

avec $\beta = 1/k_B T$ et $U(\mathbf{r}^N)$ l'énergie du système.

Par ailleurs la méthode d'Umbrella Sampling consiste à effectuer un ensemble de simulations contraintes à une valeur donnée ξ_0^i de la coordonnée de réaction par un potentiel harmonique

$$V^i_{bias}(\xi) = \frac{1}{2} k_{bias} \left(\xi - \xi_0^i\right)^2 . \tag{E.3}$$

La méthode WHAM permet de *débiaiser* les simulations d'Umbrella Sampling pour remonter au potentiel de force moyenne. La distribution $P^i_b(\xi)$ de la coordonnée de réaction pour la i-ème simulation biaisée est donnée par :

$$\begin{aligned} P^i_b(\xi) &= \frac{\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \, \delta\left(\xi'[\mathbf{r}^N] - \xi\right) e^{-\beta[U(\mathbf{r}^N) + V^i_{bias}(\xi')]}}{\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \, e^{-\beta[U(\mathbf{r}^N) + V^i_{bias}(\xi')]}} \\ &= e^{-\beta V^i_{bias}(\xi)} \times \frac{\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \, \delta\left(\xi'[\mathbf{r}^N] - \xi\right) e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \, e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}} \times \frac{\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \, e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}}{\int \mathrm{d}\mathbf{r}^N \, e^{-\beta V^i_{bias}(\xi')} e^{-\beta U(\mathbf{r}^N)}} \\ &= e^{-\beta V^i_{bias}(\xi)} \times P(\xi) \times \langle e^{-\beta V^i_{bias}(\xi)} \rangle^{-1} = e^{-\beta V^i_{bias}(\xi)} \times P(\xi) \times e^{+\beta F_i} \end{aligned} \tag{E.4}$$

où l'on a introduit la définition :

$$e^{-\beta F_i} = \langle e^{-\beta V^i_{bias}(\xi)} \rangle. \tag{E.5}$$

Les constantes F_i correspondent à l'énergie libre associée à l'introduction du potentiel $V^i_{bias}(\xi)$ et devront être déterminées par la suite.

On peut calculer grâce à (E.1) et (E.4) le potentiel de force moyenne *sans biais* à partir de la distribution $P^i_b(\xi)$ de la i-ème simulation biaisée :

$$\mathcal{F}_i(\xi) = \mathcal{F}_0 - k_B T \ln\left[\frac{P^i_b(\xi)}{P(\xi_0)}\right] - V^i_{bias}(\xi) + F_i \tag{E.6}$$

Puisque le potentiel *sans biais* ne doit pas dépendre de la fenêtre i considérée, on doit déterminer les constantes F_i pour assurer la cohérence entre les différentes fenêtres. *Ceci nécessite un recouvrement* entre ces dernières. Le principe de cet ajustement est illustré sur la figure E.1. Lorsque le nombre de fenêtre est limité, on peut effectuer cette opération manuellement. Dans le cas contraire, on peut utiliser la procédure itérative suivante.

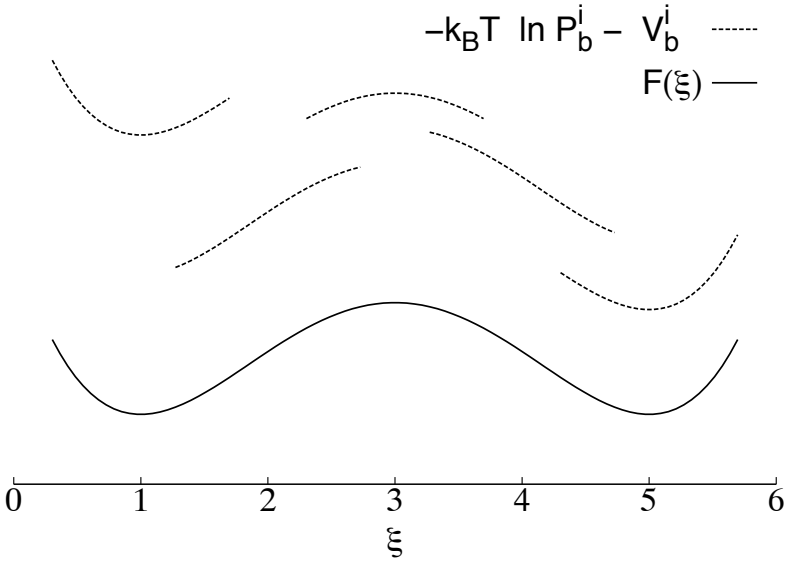


FIG. E.1: Principe de la méthode WHAM. Chaque simulation biaisée permet d'obtenir le potentiel de force moyenne $\mathcal{F}(\xi)$ à une constante F_i près pour une certaine gamme de la coordonnée de réaction ξ (tirets). Le recouvrement entre ces courbes permet l'ajustement des constantes F_i pour reconstruire $\mathcal{F}(\xi)$ sur l'ensemble du domaine (trait plein).

Notons N_w le nombre de simulations biaisées effectuées par Umbrella Sampling, et n_i le nombre de données statistiquement indépendantes utilisées pour construire la distribution biaisée $P^i_b(\xi)$. La relation entre distribution *sans biais* $P(\xi)$ et les distributions *débiaisées* $P^i_u(\xi)$ s'écrit :

$$P(\xi) = \sum_{i=1}^{N_w} P^i_u(\xi) \times \frac{n_i e^{-\beta[V^i_{bias}(\xi) - F_i]}}{\sum_{j=1}^{N_w} n_j e^{-\beta[V^j_{bias}(\xi) - F_j]}} \tag{E.7}$$

Les $P^i_u(\xi)$ sont obtenues par (E.4), c'est-à-dire :

$$P^i_u(\xi) = e^{+\beta V^i_{bias}(\xi)} \times P^i_b(\xi) \times e^{-\beta F_i} \tag{E.8}$$

de sorte que (E.7) peut se mettre sous la forme :

$$P(\xi) = \sum_{i=1}^{N_w} \frac{n_i P_b^i(\xi)}{\sum_{j=1}^{N_w} n_j e^{-\beta[V_{bias}^j(\xi) - F_j]}}. \tag{E.9}$$

Les F_j peuvent être estimées à partir de la distribution *sans biais* :

$$e^{-\beta F_j} = \int \mathrm{d}\xi \; e^{-\beta V_{bias}^j(\xi)} P(\xi) \tag{E.10}$$

Puisque la distribution $P(\xi)$ dépend des constantes F_j, on doit résoudre simultanément (E.9) et (E.10), ce qui est fait en pratique par une procédure itérative.

La méthode WHAM se généralise aisément au cas d'un potentiel de force moyenne dépendant de plusieurs variables. Pour les calculs du chapitre 6, nous avons utilisé le code d'Alan Grossfield [300].

Annexe F

Umbrella Integration

La méthode d'Umbrella Integration (UI) introduite par Kästner et Thiel [285] permet comme la méthode WHAM présentée à l'annexe E de reconstruire le potentiel de force moyenne $\mathcal{F}(\xi)$ à partir d'un ensemble de simulations biaisées par Umbrella Sampling, mais par une approche différente. Nous reprenons ici les notations de l'annexe E pour le potentiel de force moyenne $\mathcal{F}(\xi)$, le potentiel de biais $V^i_{bias}(\xi)$ (E.3) et les distributions de la coordonnée de réaction *sans biais* $P(\xi)$, *biaisées* $P^i_b(\xi)$ et *débiaisées* $P^i_u(\xi)$ (E.8).

La méthode UI repose sur une estimation directe de la force moyenne :

$$-\frac{\partial \mathcal{F}_i(\xi)}{\partial \xi} = +k_B T \frac{\partial \ln P^i_b(\xi)}{\partial \xi} + \frac{\mathrm{d}V^i_{bias}(\xi)}{\mathrm{d}\xi} \tag{F.1}$$

qui ne dépend en principe pas de la simulation biaisée i considérée et constitue une relation exacte. Cette relation est ensuite complétée par une expression approchée de la distribution biaisée $P^i_b(\xi)$ supposée suivre une loi normale :

$$P^i_b(\xi) = \frac{1}{\sigma^i_b \sqrt{2\pi}} \exp\left[-\frac{1}{2}\left(\frac{\xi - \xi^i_b}{\sigma^i_b}\right)^2\right] \quad , \tag{F.2}$$

où la moyenne ξ^i_b et la variance $(\sigma^i_b)^2$ sont calculées dans chaque fenêtre i à partir des simulations biaisées. En insérant (F.2) dans (F.1), on peut estimer la dérivée du potentiel de force moyenne à partir de la simulation i :

$$\frac{\partial \mathcal{F}_i(\xi)}{\partial \xi} = k_B T \frac{\xi - \xi^i_b}{(\sigma^i_b)^2} - k_{bias}\left(\xi - \xi^i_0\right) \tag{F.3}$$

où l'on a également utilisé la définition du potentiel de biais (E.3).

Les estimations des différentes fenêtres sont combinées de manière analogue à (E.7), en pondérant par la contribution statistique de la fenêtre i à l'échantillonnage de la coordonnée de réaction autour d'une valeur ξ donnée :

$$\frac{\partial \mathcal{F}(\xi)}{\partial \xi} = \sum_{i=1}^{N_w} \left(\frac{\partial \mathcal{F}_i(\xi)}{\partial \xi}\right) \times \frac{n_i P^i_b(\xi)}{\sum_{j=1}^{N_w} n_j P^j_b(\xi)}. \tag{F.4}$$

Les équations (F.3) et (F.4) permettent de calculer localement la dérivée du potentiel de force moyenne sans nécessiter en principe de recouvrement entre les différentes fenêtres, contrairement à WHAM. Cependant pour remonter au potentiel de force moyenne il faut procéder à une intégration numérique, ce qui nécessite d'avoir un échantillonnage assez fin de $\partial_\xi \mathcal{F}$.

Pour les calculs numériques du chapitre 6, nous avons procédé à un ajustement des histogrammes de $P_b^i(\xi)$ par la méthode des moindres carrés pour évaluer les paramètres ξ_b^i et $(\sigma_b^i)^2$, puis utilisé un code spécialement écrit par nous pour les combiner par l'équation (F.4) et procéder à l'intégration numérique.

Notations utilisées

Chapitre 1 .....

I	Force ionique
$\varnothing$	Diamètre de pore
ρ_S	Densité sèche
RH	Humidité relative
P	Pression partielle en eau
P^0	Pression de vapeur saturante de l'eau
CEC	Capacité d'échange cationique
CSE	Complexe de Sphère Externe
CSI	Complexe de Sphère Interne
$\mathbf{j}$	Flux de particules
D_0	Coefficient de diffusion microscopique
D_e	Coefficient de diffusion effectif
D_a	Coefficient de diffusion apparent
ω	Porosité
δ	Constrictivité
τ	Tortuosité
C	Concentration en espèce mobile
Q	Concentration en espèce fixe
K_d	Coefficient de partage
K	Constante de la réaction de fixation
Γ_m	Quantité de sites de sorption par kg d'argile
Γ	Quantité de sites de sorption occupés
K', n	Paramètres de l'isotherme de Freundlich
ψ	Potentiel électrostatique
κ^{-1}	Longueur de Debye
Λ	Longueur de Johnson (rapport volume sur surface pondéré par l'énergie électrostatique)

Chapitre 2 .....

j_c	Densité de courant
E	Champ électrique
P	Polarisation électrique
ω	Fréquence (en rad/s)
σ	Conductivité
σ_{dc}	Conductivité à fréquence nulle
σ_{NE}	Expression de Nernst-Einstein de la conductivité
ϵ_0	Permittivité du vide
ϵ, ϵ_r	Permittivité relative
ϵ'	Partie réelle de la permittivité relative
ϵ''	Partie imaginaire de la permittivité relative
ϵ_S	Permittivité relative du solvant
ϵ_∞	Limite à haute fréquence de la permittivité
$\Delta\epsilon_i$	Amplitude de la i-ème relaxation
τ_i	Temps caractéristique de la i-ème relaxation
z	Charge
D	Coefficient de diffusion
c, ρ	Concentration en ions
Γ	Quantité d'ions adsorbés
j	Flux d'ions
σ_0, σ_S	Densité de charge de surface
k'_1, k_+	Constantes cinétiques d'adsorption
k_2, k_-	Constantes cinétiques de désorption
L	Distance entre surfaces, distance moyenne entre ions
α^{-1}	Distance d'écrantage électrostatique
L_B	Longueur de Bjerrum
λ	Longueur de Gouy
$\tau_\chi = k_\chi^{-1}$	Temps de relaxation de l'échange chimique
τ_D	Temps de relaxation électrique
$\tau_{diff} = k_{diff}^{-1}$	Temps caractéristique de diffusion
μ	Rapport de temps caractéristiques
$C(Q)$	Concentration en ions mobiles (fixes)
$\mathbf{r}$	Position
$\mathbf{v}$	Vitesse
$\mathbf{k}$	Vecteur d'onde
$F(\mathbf{k}, t)$	Fonction intermédiaire de diffusion
$S(\mathbf{k}, \omega)$	Facteur de structure dynamique

Chapitre 3 .....

U	Energie
H	Enthalpie
F	Energie libre
G	Enthalpie libre
$\Delta_h X$	Grandeur d'hydratation
$\Delta_i X$	Grandeur d'immersion
$\Delta_r X^0$	Grandeur standard de réaction
ΔX	Grandeur par mole de cation
ΔH_∞	Enthalpie d'échange pour l'argile dispersée
$\Delta_r X(n)$	Grandeur de réaction d'échange d'ions entre l'argile avec n H_2O par cation et la phase aqueuse
$\Delta_r X_g(n)$	Grandeur de réaction d'échange d'ions entre l'argile avec n H_2O par cation et la phase gazeuse
$\Delta_r X(\mu_{H_2O})$	Grandeur de réaction d'échange d'ions entre l'argile en équilibre avec une atmosphère d'humidité relative donnée et la phase aqueuse
$\Delta_r X_g(\mu_{H_2O})$	Grandeur de réaction d'échange d'ions entre l'argile en équilibre avec une atmosphère d'humidité relative donnée et la phase gazeuse
K_s	Constante de sélectivité expérimentale
K_e^0	Constante thermodynamique d'échange
K_d	Coefficient de partage
α	Taux d'échange
a_{Na}^{aq}	Activité de l'ion Na^+ en solution
[Na]	Concentration de l'ion Na^+ en solution
γ_{Na}	Coefficient d'activité de l'ion Na^+ en solution
$\overline{a_{Na}}$	Activité de l'ion Na^+ dans l'argile
$\overline{x_{Na}}$	Fraction d'ion Na^+ dans l'argile
f_{Na}	Coefficient d'activité de l'ion Na^+ dans l'argile
R	Constante des gaz parfaits
μ	Potentiel chimique
RH	Humidité relative
$\langle \ldots \rangle$	Valeur moyenne
k_B	Constante de Boltzmann
T	Température
β	$1/k_B T$
N	Nombre de particules
V	Volume
P	Pression
$\mathbf{r}^N$ ($\mathbf{p}^N$)	Vecteur à $3 \times N$ dimensions des positions (moments) des N atomes
U	Energie potentielle du système
K	Energie cinétique du système
$\mathcal{A}$	Une observable

q_i	Charge partielle de l'atome i
σ_i, ϵ_i	Paramètres de Lennard-Jones individuels
r_{cut}	Rayon de coupure

Chapitre 4

γ	Coefficient de friction
m	Masse
$\mathbf{F}_{ext}$	Force extérieure
$\mathbf{F}_s$	Force aléatoire
η	Viscosité
D_0	Coefficient de diffusion libre
t	Temps
$\mathbf{x}$	Position
$\mathbf{v}$	Vitesse
D	Dimension de l'espace
$\alpha, \beta, \gamma, \delta$	Coordonnées cartésiennes $\in \{x, y, z\}$
$\delta_{\alpha\beta}$	Symbole de Kronecker (1 si $\alpha = \beta$, 0 sinon)
x_α	Composantes de la position
v_α	Composantes de la vitesse
a^E_α	Composantes de l'accélération
∂_t	Dérivée par rapport au temps
∂_α	Dérivée par rapport à la coordonnée α
∂_{v_α}	Dérivée par rapport à la coordonnée v_α
$f(\mathbf{x}, \mathbf{v}; t)$	Fonction de distribution
ρ	Moment d'ordre 0 de f : densité
J	Moment d'ordre 1 de f : flux
u	Vitesse
u^{EF}	Vitesse limite sous l'effet de a^E
P	Moment d'ordre 2 de f
Q	Moment d'ordre 3 de f
$\hat{C}$	Opérateur de collision
$\hat{C}^{EXT}, \hat{C}_S$	Opérateurs de collision extérieur et de transport (streaming)
$\hat{C}^{FP}, \hat{C}^{BGK}$	Opérateurs de collision de Fokker-Planck et BGK
f^{eq}	Fonction de distribution d'équilibre de Maxwell-Boltzmann
v_T	Vitesse thermique
$\omega(\mathbf{v})$	Distribution de Maxwell
$\underline{\alpha}$	Ensemble d'indices $\alpha_1 \ldots \alpha_l$
$\mathcal{H}^l_{\underline{\alpha}}(\mathbf{v})$	Composante $\underline{\alpha}$ du polynôme de Hermite à D variables d'ordre l (voir l'annexe B)

$\mathcal{F}^l_{\underline{\alpha}}(\mathbf{x}, t)$	Coefficient du développement de f en polynômes de Hermite
$C^l_{\underline{\alpha}}(\mathbf{x}, t)$	Coefficient du développement de $\hat{C}[f]$ en polynômes de Hermite
$\underline{K}$	Ordre du développement en polynômes de Hermite
l, m	Indices dans le développement polynômes de Hermite $\in 0 \dots K$
Δx	Pas du réseau
Δt	Pas de temps
D2Q9	Réseau à deux dimensions et neuf vitesses
b	Nombre de vecteurs pour la quadrature
i, j	Indices des vecteurs pour la quadrature $\in 1 \dots b$
$\mathbf{v}_i$	Nœud pour la quadrature
$v_{i\alpha}$	Composante de la vitesse $\mathbf{v}_i$
w_i	Poids pour la quadrature
$g_i(\mathbf{x}; t)$	Population du réseau $w_i f(\mathbf{x}, \mathbf{v}_i; t)/\omega(\mathbf{v}_i)$
$g(\mathbf{x}; t)$	Vecteur des populations g_i
g'	Vecteur des populations g_i à l'instant $t + \Delta t$
$\hat{L}[g]$	Opérateur de collision du réseau (discret), fonction de l'ensemble des populations g
$\hat{L}_i[g]$	Composante de l'opérateur de collision du réseau, fonction de l'ensemble des populations g, agissant seulement sur g_i
$\tilde{g}$	Population décalée $g - \hat{L}[g] \times \Delta t/2$
$\hat{L}^{BGK}$	Opérateur de collision BGK discret
τ^{-1}	Fréquence de collision BGK
g^{eq}	Distribution de Maxwell-Boltzmann discrète
J^{eq}	Voir l'équation (4.49)
P^{eq}	Voir l'équation (4.50)
$\tilde{\rho}$	Voir l'équation (4.52a)
$\tilde{J}$	Voir l'équation (4.52b)
$\tilde{P}$	Voir l'équation (4.52c)
ϵ	Paramètre de séparation d'échelles pour le développement de Chapman-Enskog
$X^{(0)}, X^{(1)}, X^{(2)}$	Partie de X variant à l'échelle $\epsilon^0, \epsilon^1, \epsilon^2$
$\partial_t^{(1)}, \partial_t^{(2)}$	Dérivée temporelle à l'échelle $t_1 = \epsilon t$, $t_2 = \epsilon t^2$
$\partial_\alpha^{(1)}$	Dérivée spatiale à l'échelle $\mathbf{x}_1 = \epsilon \mathbf{x}$

Chapitre 5 .....

f_m	Fraction d'ions mobiles
f_a	Fraction d'ions adsorbés
D_0	Coefficient de diffusion "libre"

D_{app}	Coefficient de diffusion apparent
μ_0	Mobilité "libre"
μ_{app}	Mobilité apparente
$V(x, y)$	Potentiel effectif
∇V	Gradient de V
V_{max}	Valeur maximale de V (valeur minimale nulle)
V_s	Valeur de V au point selle ($V_s = V_{max}/9$)
a	Paramètre de maille
A_{cell}	Aire d'une maille
$\mathcal{F}$	Frontière entre ions mobiles et adsorbés
$\rho_{\mathcal{F}}$	Densité sur la frontière
$V_{\mathcal{F}}$	Potentiel sur la frontière
$l_{\mathcal{F}}$	Longueur de la frontière
N_a (N_m)	Nombre d'ions adsorbés (mobiles) par unité de surface
j_{out}	Flux d'ions à travers la frontière
u_{st}	Vitesse à l'état stationnaire
D_P	D : résultat du traitement perturbatif
D_{Q2}	D : résultat de l'approximation quasi-bidimensionnelle
D_{DPA}	D : résultat de l'approximation du chemin de diffusion
$Z(t)$	Fonction d'autocorrélation des vitesses
$g(r)$	Fonction de distribution radiale

Chapitre 6 . . . . . .

$\Delta\mathcal{F}^{\#}_{1\to2}$ ($\Delta\mathcal{F}^{\#}_{2\to1}$)	Barrière d'activation de la réaction $1 \to 2$ ($2 \to 1$)
$\Delta\mathcal{F}_{1\to2}$	Energie libre de la réaction $1 \to 2$
CPMD	Car-Parrinello Molecular Dynamics
$\mathbf{r_i}$	Position où le potentiel électrostatique est évalué pour l'ajustement des charges
$\mathbf{r_I}$	Position des atomes dont les charges sont ajustées
q_I	Charges partielles des atomes
q^*_I	Charges "cibles" pour l'ajustement par la méthode RESP
λ	Paramètre de contrainte pour la méthode RESP
RESP	Restrained Electrostatic Potential
P, p	Probabilité d'occurrence d'un état
$\mathcal{F}$	Energie libre d'un état
TPT	Transition Path Theory
CELM	Chemin d'énergie libre minimale
PFM (PMF)	Potentiel de force moyenne (Potential of mean force)

n_{iO}	Nombre de coordination de l'atome i par des oxygènes O
$S(r)$	Fonction de Fermi pour la définition (6.3a) de n_{iO}
κ, r_c	Paramètres pour la fonction de Fermi (6.3b)
n_{OW}	Nombre de coordination de l'atome par des oxygènes de l'eau OW
p_r	Probabilité d'être sur une trajectoire réactive
p_{eq}	Probabilité d'équilibre
x_1, x_2	Abscisses limites pour la définition des états
$V^i_{bias}(x)$	Potentiel de rappel autour de x^i_0 pour l'Umbrella Sampling
x^i_0	Centre de rappel pour l'Umbrella Sampling
k_{bias}	Constante de rappel pour l'Umbrella Sampling
$P^i_b(x)$	Probabilité biaisée par $V^i_{bias}(x)$
WHAM	Weighted Histogram Analysis Method
UI	Umbrella Integration
$\mu^\circ_{\text{ext}}(i), \mu^\circ_{\text{int}}(i)$	Potentiel chimique standard de i dans le micropore, dans l'interfoliaire
$C_{\text{ext}}(i), C_{\text{int}}(i)$	Concentration volumique en i dans le micropore, dans l'interfoliaire
$C^{\text{tot}}_{\text{ext}}, C^{\text{tot}}_{\text{int}}$	Concentration volumique totale dans le micropore, dans l'interfoliaire
D_{xx}, D_{yy}, D_{zz}	Composantes du tenseur de diffusion
$\langle \Delta y^2_i(t) \rangle$	Déplacement quadratique moyen selon y dans la fenêtre i
$\mathcal{P}_i(t)$	Probabilité de survie dans la fenêtre d'observation i
x^i_{min}, x^i_{max}	Abscisses définissant la fenêtre d'observation i
L	Largeur de la fenêtre d'observation
Ψ^i_n	Fonction propre (6.16) de l'opérateur de diffusion libre, pour le calcul de D_{xx}
QM/MM	Quantum Mechanics/Molecular Mechanics

Annexes .....

ω_0	Fréquence propre de l'oscillateur harmonique
λ^{-1}, μ^{-1}	Temps caractéristiques de l'oscillateur amorti
t_m	Temps correspondant au minimum de $Z(t)$
$P(\xi)$	Distribution *sans biais* de la coordonnée de réaction
ξ^i_0	Position du centre de rappel pour la i-ème simulation biaisée
F_i	Energie libre associée à l'introduction du biais $V^i_{bias}(\xi)$
$P^i_b(\xi)$	Distribution *biaisée* de ξ pour la i-ème simulation biaisée
$P^i_u(\xi)$	Distribution *débiaisée* de ξ pour la i-ème simulation biaisée
$\mathcal{F}_i(\xi)$	Estimation du potentiel de force moyenne à partir de $P^i_u(\xi)$
N_w	Nombre de simulations biaisées
n_i	Nombre de données pour la i-ème simulation biaisée
$\xi^i_b, (\sigma^i_b)^2$	Moyenne et variance de $P^i_b(\xi)$ supposée suivre une loi normale

Bibliographie

[1] Loi n° 91-1381 du 30 décembre 1991 relative aux recherches sur la gestion des déchets radioactifs, http://www.legifrance.gouv.fr/texteconsolide/UPH2S.htm.

[2] Dossier 2005 Argile : Synthèse (2005) Évaluation de la faisabilité du stockage géologique en formation argileuse , ANDRA, Châtenay-Malabry.

[3] Loi n° 2006-739 du 28 juin 2006 de programme relative à la gestion durable des matières et déchets radioactifs, http://www.legifrance.gouv.fr/WAspad/UnTexteDeJorf?numjo=ECOX0600036L.

[4] S. Guggenheim et R. T. Martin, Definition of clay and clay mineral : joint report of the AIPEA nomenclature and CMS nomenclature committees, *Clay Clay Miner.* **43**, 255–256 (1995).

[5] S. W. Bailey, Summary of recommandations of AIPEA nomenclature committee, *Clay Miner.* **15**, 85–93 (1980).

[6] G. W. Brindley et G. Brown, *Crystal Structures of Clay Minerals and their X-ray Identification* , **Mineralogical Society, London**, (1980).

[7] Svensk Kärnbränslehantering AB, http://www.skb.se.

[8] A. Meunier, *Argiles* , **GB Science Publisher**, (2003).

[9] Référentiel Matériaux (2005) Tome 1 : Matériaux à base d'argiles gonflantes , ANDRA, Châtenay-Malabry.

[10] F. Villiéras, L.J. Michot, J.M. Cases, I. Bérend, F. Bardot, M. François, G. Gérard, et J. Yvon, *Static and dynamic studies of the energetic surface heterogeneity of clay minerals* , **Elsevier**, in Equilibria and dynamics of gas adsorption on heterogeneous solid surfaces (W. Rudzinsky, W. A. Steele and G. Zgrablich eds), (1996).

[11] Référentiel de comportement de radionucléides et des toxiques chimiques d'un stockage dans le Callovo-Oxfordien jusqu'à l'homme (2005) Tome 1/2 : Chapitres 1 à 4 , ANDRA, Châtenay-Malabry.

[12] I.C. Bourg, G. Sposito, et A.C.M. Bourg, Tracer diffusion in compacted, water-saturated bentonite, *Clay Clay Miner.* **54**(3), 363–374 (2006).

[13] L.L. Schramm et J.C.T. Kwak, Influence of exchangeable cation composition on the size and shape of montmorillonite particles in dilute suspensions, *Clay Clay Miner.* **30**, 40–48 (1982).

[14] J.M. Cases, I. Bérend, M. François, J.-P. Uriot, F. Thomas, et J.E. Poirier, Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite 1. The Sodium Exchanged Form, *Langmuir* **8**, 2730–2739 (1992).

[15] 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 vapour by homoionic montmorillonite 2. The Li^+, Na^+, K^+ etc. exchanged forms, *Clay Clay Miner.* **43**, 324–336 (1995).

[16] J.M. Cases, I. Bérend, M. Francois, J.-P. Uriot, L.J. Michot, et F. Thomas, Mechanism of adsorption and desorption of water vapour by homoionic montmorillonite 3. The Mg^{2+}, Ca^{2+} and Ba^{2+} exchanged forms, *Clay Clay Miner.* **45**, 8–22 (1997).

[17] L.J. Michot, F. Villiéras, M. François, I. Bihannic, M. Pelletier, et J.M. Cases, Water organisation at the solid-aqueous solution interface, *C. R. Geosciences* **334**, 611–631 (2002).

[18] E. Ferrage, B. Lanson, N. Malikova, A.Plancon, B.A. Sakharov, et V.A. Drits, New Insights on the distribution of interlayer water in bi-hydrated smectite from X-ray diffraction profile modeling pf 00l reflections, *Chem. Mater.* **17**(13), 3499–3512 (2005).

[19] A. Delville et M. Letellier, Structure and dyamics of simple liquids in heterogeneous condition : An NMR Study of the clay-water interface, *Langmuir* **11**(4), 1361–1367 (1995).

[20] C.A. Weiss, R.J. Kirkpatrick, et S.P. Altaner, Variations in interlayer cation sites of clay minerals as studied by ^{133}Cs MAS nuclear magnetic resonance spectroscopy, *Am. Mineralogist* **75**, 970–982 (1990).

[21] G. Trausch, D. Canet, A. Cadène, et P. Turq, Separation of components of a ^1H NMR composite signal by nutation experiments under low amplitude radio-frequency fields. Application to the water signal in clays, *Chem. Phys. Lett.* **433**(1-3), 228–233 (2006).

[22] G. Sposito, R. Prost, et J.-P. Gaultier, Infrared spectroscopic stury of adsorbed water on reduced-charge Na/Li montmorillonites, *Clay Clay Miner.* **31**, 9–16 (1983).

[23] 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).

[24] D.J. Cebula, R.K. Thomas, et J.W. White, Diffusion of water in Li-montmorillonite studied by quasielastic neutron scattering, *Clay Clay Miner.* **29**, 241–248 (1981).

[25] J.J. Tuck, P.L. Hall, M.H.B. Hayes, D.K. Ross, et C. Poinsignon, Quasi-elastic Neutron-scattering Studies of the Dynamics of Intercalated Molecules in Charge-deficient Layer Silicates, Part 1. Temperature Dependence of the Scattering from Water in Ca-exchanged montmorillonite, *J. Chem. Soc. Farady Trans. 1* **80**, 309–324 (1984).

[26] J.J. Tuck, P.L. Hall, M.H.B. Hayes, D.K. Ross, et J.B. Hayter, Quasi-elastic Neutron-scattering Studies of the Dynamics 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).

[27] C. Poinsignon, J. Estrade-Szwarckopf, J. Conard, et A.J. Dianoux, Water dynamics in the clay-water system : A quasielastic neutron scattering study, *Proc. Int. Clay Conf., Denver 1985* pp. 284–291 (1987).

[28] J. Swenson, R. Bergman, et W.S. Howells, Quasielastic neutron scattering of two-dimensional water in a vermiculite clay, *J. Chem. Phys.* **113**, 2873–2879 (2000).

[29] J. Swenson, R. Bergman, et S. Longeville, A neutron spin-echo study of confined water, *J. Chem. Phys.* **115**, 11299–11305 (2001).

[30] R.K. Hawkins et P.A. Egelstaff, Interfacial water structure in montmorillonite from neutron diffraction experiments, *Clay Clay Miner.* **28**, 19–28 (1980).

[31] 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, *Clay Clay Miner.* **45**, 290–294 (1997).

[32] N. Malikova, A. Cadène, V. Marry, E. Dubois, et P. Turq, Diffusion of water in clays on the microscopic scale : modeling and experiments, *J. Phys. Chem. B* **110**(7), 3206–3214 (2006).

[33] N. Malikova, A. Cadène, V. Marry, E. Dubois, P. Turq, J.-M. Zanotti, et S. Longeville, Diffusion of water in clays - microscopic simulation and neutron scattering, *Chem. Phys.* **317**(2-3), 226–235 (2005).

[34] R.W. Mooney, A.G. Keenan, et L.A. Wood, Adsorption of Water Vapor by Montmorillonite. 1. Effect of exchangeable ions and lattice swelling as measured by X-ray diffraction, *J. Am. Chem. Soc.* **74**, 1371 (1952).

[35] K. Norrish, The swelling of montmorillonite, *Discuss. Faraday Trans.* **18**, 120–134 (1954).

[36] C. Chen et F. Hayes, X-ray absorption spectroscopy investigation of Co^{II} and Sr^{II} sorption at clay-water interfaces, *Geochim. Cosmochim. Acta* **63**(19-20), 3205–3215 (1999).

[37] P. Di Leo et P. O'Brien, Nuclear magnetic resonance (NMR) study of Cd^{II} sorption on montmorillonite, *Clay Clay Miner.* **47**(6), 761–768 (1999).

[38] P. Di Leo et J. Cuadros, ^{113}Cd, ^{1}H MAS NMR and FTIR analysis of Cd^{2+} adsorption on dioctahedral and trioctahedral smectite, *Clay Clay Miner.* **51**(4), 403–414 (2003).

[39] C. Pitteloud, D.H. Powell, M.A. Gonzalez, et G.J. Cuello, Neutron diffraction studies of ion coordination and interlayer water structure in smectite clays : lanthanide(III)-exchanged Wyoming monmorillonite, *Coll. Surf. A : Physicochemical Engineering Aspects* **217**(1-3), 129–136 (2003).

[40] E.A. Hudson, L.J. Terminello, B.E. Viani, M. Denecke, T. Reich, P.G. Allen, J.J. Bucher, D.K. Shuh, et N.M. Edelstein, The structure of U^{6+} sorption complexes on vermiculite and hydrobiotite, *Clay Clay Miner.* **47**(4), 439–457 (1999).

[41] M. L. Schlegel, A. Manceau, D. Chateigner, et L. Charlet, Sorption of metal ions on clay minerals I. Polarized EXAFS evidence for the adsorption of Co on the edges of hectorite particles, *J. Coll. Interf. Sci.* **215**(1), 140–158 (1999).

[42] M. L. Schlegel, L. Charlet, et A. Manceau, Sorption of metal ions on clay minerals - II. Mechanism of Co sorption on hectorite at high and low ionic strength and impact on the sorbent stability, *J. Coll. Interf. Sci.* **220**(2), 392–405 (1999).

[43] M. L. Schlegel, A. Manceau, L. Charlet, et J. L. Hazemann, Adsorption mechanisms of Zn on hectorite as a function of time, pH, and ionic strength, *Am. J. Sci.* **301**(9), 798–830 (2001).

[44] R. Dahn, A.M. Scheidegger, A. Manceau, M. L. Schlegel, B. Baeyens, M.H. Bradbury, et D. Chateigner, Structural evidence for the sorption of Ni(II) atoms on the edges of montmorillonite clay, *Geochim. Cosmochim. Acta* **67**(1), 1–15 (2003).

[45] G. Sposito et R. Prost, Structure of water adsorbed on smectites, *Chemical Reviews* **82**, 553–573 (1982).

[46] E.S. Boek, P.V. Coveney, et N.T. Skipper, Monte Carlo Molecular Modelling Studies of hydrated Li-, Na- and K-smectites : Understanding the role of Potassium as a clay swelling inhibitor, *J. Am. Chem. Soc.* **117**(50), 12608–12617 (1995).

[47] A. Okada et A. Usuki, Twenty years of polymer-clay nanocomposites, *Macromol. Mater. Eng.* **291**(12), 1449–1476 (2006).

[48] J. P. Ferris et G. Ertem, Montmorillonite catalysis of RNA oligomer formation in aqueous-solution - a model for the prebiotic formation of RNA, *J. Am. Chem. Soc.* **115**(26), 12270–12275 (1993).

[49] M.M. Hanczyc, S.M. Fujikawa, et J.W. Szostak, Experimental models of primitive cellular compartments : Encapsulation, growth, and division, *Science* **302**(5645), 618–622 (2003).

[50] L. Onsager, Reciprocal relations in irreversible processes I., *Phys. Rev.* **37**(4), 405–426 (1931).

[51] L. Onsager, Reciprocal relations in irreversible processes II., *Phys. Rev.* **38**(12), 2265–2279 (1931).

[52] D.L. Parkhurst et C.A.J. Appelo (1999) A user's guide to PHREEQC (version 2) a computer program for speciation, batch-reaction, one-dimensional transport, and inverse geochemical calculations U.S. Geological Survey, Water Resources investigation.

[53] Référentiel Matériaux (2001) Tome 1 : Contexte et objet, rapport c.rp.amat.01.060 , ANDRA, Châtenay-Malabry.

[54] T. Hiemstra, W.H. VanRiemsdijk, et G. H. Bolt, Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : a new approach. I. Model description and evaluation of intrinsic reaction constants, *J. Coll. Interf. Sci.* **133**(1), 91–104 (1989).

[55] T. Hiemstra, J. C. M. De Wit, et W.H. VanRiemsdijk, Multisite proton adsorption modeling at the solid/solution interface of (hydr)oxides : a new approach. II. Application to various important (hydr)oxides, *J. Coll. Interf. Sci.* **133**(1), 105–117 (1989).

[56] T. Hiemstra, P. Venema, et W.H. VanRiemsdijk, Intrinsic proton affinity of reactive surface groups of metal (hydr)oxides : The bond valence principle, *J. Coll. Interf. Sci.* **184**(2), 680–692 (1996).

[57] N.T. Skipper, K. Refson, et J.D.C. McConnell, Computer calculation of water-clay interactions using atomic pair potentials, *Clay Minerals* **24**(2), 411–425 (1989).

[58] A. Delville, Structure of liquids at a solid interface : An application to the swelling of clay by water, *Langmuir* **8**(7), 1796–1805 (1992).

[59] A. Delville, Structure and Properties of Confined Liquids : A Molecular Model of the Clay-Water Interface, *J. Phys. Chem.* **97**(38), 9703–9712 (1993).

[60] N.T. Skipper, F.-R.C. Chang, et G. Sposito, Monte-Carlo simulation of interlayer molecular-structure in swelling clay-minerals, 1. Methodology, *Clay Clay Miner.* **43**(3), 285–293 (1995).

[61] N.T. Skipper, G. Sposito, et F.-R.C. Chang, Monte Carlo Simulation of Interlayer Molecular Structure in Swelling clay minerals, 2. Monolayer Hydrates, *Clay Clay Miner.* **43**(3), 294–303 (1995).

[62] 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).

[63] F.-R.C. Chang, N.T. Skipper, et G. Sposito, Monte-Carlo and Molecular Dynamics Simulations of interfacial structure in Li-montmorillonite hydrates, *Langmuir* **13**(7), 2074–2082 (1997).

[64] F.-R.C. Chang, N.T. Skipper, et G. Sposito, Monte-Carlo and Molecular Dynamics Simulations of Electrical Double-Layer Structure in Potassium- Montmorillonite Hydrates, *Langmuir* **14**(5), 1201–1207 (1998).

[65] D.E. Smith, Molecular Computer Simulations of the Swelling Properties and Interlayer Structure of Cesium Montmorillonite, *Langmuir* **14**(20), 5959–5967 (1998).

[66] G. Sposito, N.T. Skipper, R. Sutton, S.H. Park, A.K. Soper, et J.A. Greathouse, Surface geochemistry of the clay minerals, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **96**(7), 3358–3364 (1999).

[67] S.H. Park et G. Sposito, Monte-Carlo simulation of total radial distribution functions for interlayer water in Li-, Na- and K-montmorillonite, *J. Phys. Chem. B* **104**(19), 4642–4648 (2000).

[68] E.S. Boek, P.V. Coveney, et N.T. Skipper, Molecular modeling of clay hydration : a study of hysteresis loops in the swelling curves of sodium montmorillonites, *Langmuir* **11**(12), 4629–4631 (1995).

[69] A.V.C. de Siqueira, N.T. Skipper, P.V. Coveney, et E.S. Boek, Computer simulation evidence for enthalpy driven dehydration of smectite clays at elevated pressures and temperatures, *Mol. Phys.* **92**(1), 1–6 (1997).

[70] R.M. Shroll et D.E. Smith, Molecular dynamics simulations in the grand canonial ensemble : Application to clay mineral swelling, *J. Chem. Phys.* **111**(19), 9025–9033 (1999).

[71] 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).

[72] 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).

[73] 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).

[74] 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).

[75] 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).

[76] E.J.M. Hensen et B. Smit, Why clays swell, *J. Phys. Chem. B* **106**(49), 12664–12667 (2002).

[77] T.J. Tambach, P.G. Bolhuis, et B. Smit, A molecular mechanism of hysteresis in clay swelling, *Angew. Chem. Int. Ed.* **43**(20), 2650–2652 (2004).

[78] T.J. Tambach, E.J.M. Hensen, et B. Smit, Molecular simulations of swelling clay minerals, *J. Phys. Chem. B* **108**(23), 7586–7596 (2004).

[79] 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).

[80] R. Sutton et G. Sposito, Molecular Simulation of Interlayer Structure and Dynamics in 12.4 ÅCs-smectite Hydrates, *J. Coll. Interf. Sci.* **237**(2), 174–184 (2001).

[81] J.O. Titiloye et N.T. Skipper, Molecular dynamics simulation of methane in sodium montmorillonite clay hydrates at elevated pressures and temperatures, *Mol. Phys.* **99**(10), 899–906 (2001).

[82] V. Marry, P. Turq, T. Cartailler, et D. Levesque, Microscopic simulation for structure and dynamics of water and counterions in a monohydrated montmorillonite, *J. Chem. Phys.* **117**(7), 3454–3463 (2002).

[83] 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).

[84] 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).

[85] N. Malikova, V. Marry, J.-F. Dufrêche, et P. Turq, Na/Cs - montmorillonite : temperature activation of diffusion by simulation, *Curr. Opinion in Coll. Int. Sci.* **9**(1-2), 124–127 (2004).

[86] D. Frenkel et B. Smit, *Understanding Molecular Simulations, From Algorithms to Applications* , **Academic Press**, (2002).

[87] V. Marry, *Modélisation Microscopique de la structure et de la dynamique de l'eau et des ions dans les argiles de stockage de type montmorillonite*, Thèse, Université Pierre et Marie Curie (2002).

[88] N. Malikova, *Dynamique de l'eau et des ions dans des argiles de type montmorillonite par simulation microscopique et diffusion quasi-élastique des neutrons*, Thèse, Universite Pierre et Marie Curie (2005).

[89] J.W. 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).

[90] R.J. Kirkpatrick, A.G. Kalinichev, et J.W. Wang, Molecular dynamics modelling of hydrated mineral interlayers and surfaces : structure and dynamics, *Miner. Mag.* **69**(3), 289–308 (2005).

[91] J.W. 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).

[92] J.W. Wang, A.G. Kalinichev, et R.J. Kirkpatrick, Effects of substrate structure and composition on the structure, dynamics and energetics of water on mineral surfaces : a molecular dynamics modeling study, *Geochim. Cosmochim. Acta* **70**(3), 562–582 (2006).

[93] 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**(20), 3580–3586 (2005).

[94] 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, *Env. Sci. Technol.* **40**(12), 3865–3871 (2006).

[95] B.J. Teppen et D.M. Miller, Hydration energy determines isovalent cation exchange selectivity by clay minerals, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **70**(1), 31–40 (2006).

[96] B.R. Bickmore, K.M. Rosso, K.L. Nagy, R.T. Cygan, et C.J. Tadanier, Ab initio determination of edge surface structures for dioctahedral 2 : 1 phyllosilicates : Implications for acid-base reactivity, *Clay Clay Miner.* **51**(4), 359–371 (2003).

[97] S.V. Churakov, Ab initio study of sorption on pyrophyllite : Structure and acidity of the edge sites, *J. Phys. Chem. B.* **110**(9), 4135–4146 (2006).

[98] S.V. Churakov, Structure and dynamics of the water films confined between edges of pyrophyllite : A first principle study, *Geochim. Cosmochim. Acta* **71**(5), 1130–1144 (2007).

[99] D. Coelho, M. Shapiro, J. F. Thovert, et P. M. Adler, Electroosmotic phenomena in porous media, *J. Coll. Interf. Sci.* **181**(1), 169–190 (1996).

[100] A. Revil, Ionic diffusivity, electrical conductivity, membrane and thermoelectric potentials in colloids and granular porous media : A unified model, *J. Coll. Interf. Sci.* **212**(2), 503–522 (1999).

[101] P. Leroy et A. Revil, A triple-layer model of the surface electrochemical properties of clay minerals, *J. Coll. Interf. Sci.* **270**(2), 371–380 (2004).

[102] P. Leroy, A. Revil, et D. Coelho, Diffusion of ionic species in bentonite, *J. Coll. Interf. Sci.* **296**(1), 248–255 (2006).

[103] A. K. Gupta, D. Coelho, et P. M. Adler, Electroosmosis in porous solids for high zeta potentials, *J. Coll. Interf. Sci.* **303**(2), 593–603 (2006).

[104] A. Revil, Thermodynamics of ions and water transport in porous media, *J. Coll. Interf. Sci.* **307**(1), 254–264 (2007).

[105] S. Whitaker, *The Method of Volume Averaging* , **Kluwer Academic Publisher**, (1999).

[106] D. L. Johnson, J. Koplik, et L. M. Schwartz, New pore-size parameter characterizing transport in porous media, *Phys. Rev. Lett.* **57**(20), 2564–2567 (1986).

[107] C. Moyne et M. A. Murad, A two-scale model for coupled electro-chemo-mechanical phenomena and Onsager's reciprocity relations in expansive clays : I homogenization analysis, *Transport in Porous Media* **62**(3), 333–380 (2006).

[108] C. Moyne et M. A. Murad, A two-scale model for coupled electro-chemo-mechanical phenomena and Onsager's reciprocity relations in expansive clays : II. Computational validation, *Transport in Porous Media* **63**(1), 13–56 (2006).

[109] M. Molera et T. Eriksen, Diffusion of $^{22}Na^{+}$, $^{85}Sr^{2+}$, $^{134}Cs^{+}$ and $^{57}Co^{2+}$ in bentonite clay compacted to different densities : Experiments and modelling, *Radiochim. Acta* **90**, 753–760 (2004).

[110] I. C. Bourg, A. C. M. Bourg, et G. Sposito, Modeling diffusion and adsorption in compacted bentonite : A critical review, *J. Cont. Hyd.* **61**, 293–302 (2003).

[111] M. Bée, *Quasi-elastic neutron scattering : Principles and Applications in Solid State Chemistry, Biology and Material Science* , **Adam Hilger**, (1988).

[112] P. Porion, M. P. Faugere, E. Lecolier, B. Gherardi, et A. Delville, ^{23}Na Nuclear Quadrupolar Relaxation as a Probe of the Microstructure and Dynamics of Aqueous Clay Dispersions : An Application to Laponite Gels, *J. Phys. Chem. B* **102**(18), 3477–3485 (1998).

[113] A. Delville, P. Porion, et A.-M. Faugere, Ion diffusion within charged porous network as probed by nuclear quadrupolar relaxation, *J. Phys. Chem. B* **104**(7), 1546–1551 (2000).

[114] R. Touillaux, P. Salvador, C. Vandermeersche, et J.-J. Fripiat, Study of water layers adsorbed on Na- and Cs-Montmorillonite by the pulsed nuclear magnetic resonance technique, *Israel J. Chem.* **6**, 337–348 (1968).

[115] A. Cadène, *Etude expérimentale multi-échelles du transport ionique et aqueux en milieu poreux chargé : argiles*, Thèse, Université Pierre et Marie Curie (2005).

[116] P. J. W. Debye, *Polar Molecules* , **Dover Publications**, (1929).

[117] K. S. Cole et R. H. Cole, Dispersion and absorption in dielectrics. I. Alterning current characteristics, *J. Chem. Phys.* **9**(4), 341–351 (1941).

[118] S. Havriliak et S. Negami, Complex plane analysis of $\alpha-$dispersions in some polymer systems, *J. Polymer Science part C : Polymer Symposia* **14**(1), 99–103 (1966).

[119] R. Kubo, The fluctuation-dissipation theorem, *Rev. Prog. Phys.* **29**, 255–284 (1966).

[120] J.-P. Hansen et I.R. McDonald, *Theory of Simple Liquids, 3rd Edition* , **Academic Press**, (2006).

[121] K. W. Wagner, Erklärung der dielektrischen Nachwirkungsvorgänge auf Grund Maxwellscher Vorstellungen, *Arch. Electrotech.* **2**(9), 371–387 (1914).

[122] R. W. Sillars, The properties of a dielectric containing semi-conducting particles of various shapes, *J. Inst. Electr. Eng.* **80**, 378–394 (1937).

[123] P. Debye et H. Falkenhagen, Dispersion von Leitfähigkeit und Dielektrizitätskonstante bei starken Elektrolyten, *Phys. Zeit.* **29**, 121 (1928).

[124] A. Chandra et B. Bagchi, Frequency dependance of ionic conductivity of electrolyte solutions, *J. Chem. Phys.* **112**, 1876–1886 (2000).

[125] J. R. Macdonald, Theory of ac Space-Charge Polarization Effects in Photoconductors, Semiconductors, and Electrolytes, *Phys. Rev.* **92**(1), 4–17 (1953).

[126] R. Coelho, Sur la relaxation d'une charge d'espace, *Rev. Phys. Appl.* **18**, 137–146 (1983).

[127] R. Coelho, On the static permittivity of dipolar and conductive media : an educational approach, *J. Non-Cryst. Solids* **131-133**(2), 1136–1139 (1991).

[128] T. L. Chelidze et Y. Gueguen, Electrical spectroscopy of porous rocks : a review. I. Theoretical models, *Geophys. J. Int.* **137**, 1–15 (1999).

[129] T.S. Sørensen, Nernst-Planckian Electrodynamics, the Excess Interfacial Impedance, and the Complex Permittivity of two Semi-Infinite Phases and of Lamellar Membranes : The Case of Identical Ionic Diffusion Coefficients and Identical Nernst Distribution Coefficients, *J. Coll. Interf. Sci.* **168**(1), 437–450 (1994).

[130] T.S. Sørensen et V. Compañ, Nernst-Planckian Electrodynamics, the Excess Interfacial Impedance, and the Complex Permittivity of a Lamellar Membrane with Overlapping Dynamic Electric Double Layers II. The Case of Negligible End Effects, Identical Ionic Diffusion Coefficients in Each Phase, and Identical Nernst Distribution Coefficients, *J. Colloid Interface Sci.* **178**(1), 186–203 (1996).

[131] T.S. Sørensen, Dielectric dispersion of a membrane consisting of a large number of solid bilayers containing mobile ions, *J. Chem. Soc. Farad. Trans.* **93**(24), 4327–4342 (1997).

[132] P.A. Cirkel, J.P.M. van der Ploeg, et G.J.M. Koper, Electrode effects in dielectric spectroscopy of colloidal suspensions, *Physica A* **235**(1-2), 269–278 (1997).

[133] C. Chassagne, D. Bedeaux, J.P.M. van der Ploeg, et G. J. M. Koper, Theory of electrode polarization : application to parallel plate cell dielectric spectroscopy experiments, *Colloids Surf. A* **210**, 137–145 (2002).

[134] E. M. Trukhan, Dispersion of the dielectric constant of heterogeneous systems, *Sov. Phys. Solid State* **4**(12), 2560–2570 (1963).

[135] J. Bisquert, V. Halpern, et F. Henn, Simple model for ac ionic conduction in solids, *J. Chem. Phys* **122**, 151101 (2005).

[136] J.-F. Dufrêche, V. Marry, O. Bernard, et P. Turq, Models for electrokinetic phenomena in montmorillonite, *Coll. Surf. A* **195**, 171–180 (2001).

[137] V. Marry, J.-F. Dufrêche, M. Jardat, et P. Turq, Equilibrium and electrokinetic phenomena in charged porous media from microscopic and mesoscopic models : electroosmosis in montmorillonite, *Mol. Phys.* **101**(20), 3111–3119 (2003).

[138] J.-F. Dufrêche, O. Bernard, S. Durand-Vidal, et P. Turq, Analytical theories of transport in concentrated electrolyte solutions from the MSA, *J. Phys. Chem. B* **109**, 9873–9884 (2005).

[139] J.-P. Hansen et H. Löwen, Effective interactions between electric double layers, *Ann. Rev. Phys. Chem.* **51**, 209–242 (2000).

[140] A. Delville et P. Lazlo, The origin of the swelling of clays by water, *Langmuir* **6**(7), 1289–1294 (1990).

[141] M. Abramowitz et I. A. Stegun, *Handbook of Mathematical Functions* , **Dover**, (1964).

[142] H. S. Gutowsky et C. H. Holm, Rate Processes and Nuclear Magnetic Resonance Spectra. II. Hindered Internal Rotation of Amide, *J. Chem. Phys.* **25**(6), 1228–1234 (1956).

[143] E. Grunwald, A. Loewenstein, et S. Meiboom, Rates and Mechanisms of Protolysis of Methylammonium Ion in Aqueous Solution Studied by Proton Magnetic Resonance, *J. Chem. Phys.* **27**(3), 630–640 (1957).

[144] A. Loewenstein et S. Meiboom, Rates and Mechanisms of Protolysis of Di- and Trimethylammonium Ions Studied by Proton Magnetic Resonance, *J. Chem. Phys.* **27**(5), 1067–1071 (1957).

[145] W. Olivares, B. Sulbaran, et M. Lozada-Cassou, Static and transport porperties of symmetric and asymmetric electrolytes in micropores at fixed surface potential, *J. Chem. Phys.* **103**, 8179 (1995).

[146] S. Senapati et A. Chandra, Dielectric Constant of Water Confined in a Nanocavity, *J. Phys. Chem. B* **105**(22), 5106 (2001).

[147] R. Kjellander et S. Marčelja, Inhomogeneous Coulomb fluids with image interactions between planar surfaces. III. Distribution functions, *J. Chem. Phys.* **88**(11), 7138–7146 (1988).

[148] C. Baar, R. Büchner, et W. Kunz, Dielectric Relaxation of Cationic Surfactants in Aqueous Solution. 1. Solvent Relaxation, *J. Phys. Chem. B* **105**(15), 2906–2913 (2001).

[149] C. Baar, R. Büchner, et W. Kunz, Dielectric Relaxation of Cationic Surfactants in Aqueous Solution. 2. Solute Relaxation, *J. Phys. Chem. B* **105**(15), 2914–2922 (2001).

[150] P. Levtiz, J.-P. Korb, et D. Petit, Slow dynamics of embedded fluid in mesoscopic confining systems as probed by NMR relaxometry, *Eur. Phys. J. E* **12**, 29–33 (2003).

[151] P.L. Hall et D.K. Ross, Incoherent neutron scattering function for molecular diffusion in lamelar systems, *Mol. Phys.* **36**, 1549–1554 (1978).

[152] P.L. Hall et D.K. Ross, Incoherent neutron scattering function for random jump diffusion in bounded and infinite media, *Mol. Phys.* **42**, 673–682 (1981).

[153] A. K. Jonscher, *Dielectric Relaxation in Solids* , **Chelsea Dielectrics Press**, (1983).

[154] B. Rotenberg, A. Cadene, J.-F. Dufrêche, S. Durand-Vidal, J.-C. Badot, et P. Turq, An analytical model for probing ion dynamics in clays with broadband dielectric spectroscopy, *J. Phys. Chem. B* **109**(32), 15548–15557 (2005).

[155] I. Bérend, *Les Mécanismes d'hydratation de montmorillonites homoioniques pour des pressions relatives inferieures à 0.95*, Thèse, Institut National Polytechnique de Lorraine (1991).

[156] P. D. Kaviratna, T. J. Pinnavaia, et P. A. Schroeder, Dielectric properties of smectite clays, *J. Phys. Chem. Solids* **57**(12), 1897–1906 (1996).

[157] A. A. Chialvo, P. T. Cummings, H. D. Cochran, J. M. Simonson, et R. E. Mesmer, Na^+-Cl^- ion pair association in supercritical water, *J. Chem. Phys.* **103**(21), 9379–9387 (1995).

[158] J. Breu, W. Seidl, et A. Stoll, Disorder in smectites in dependence of the Interlayer Cation, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **629**, 503–515 (2003).

[159] G. L. Gaines et H. C. Thomas, Adsorption studies on clay minerals. II. A formulation of the thermodynamics of exchange adsorption, *J. Chem. Phys.* **21**(4), 714–718 (1953).

[160] S. Miyata, Anion-exchange properties of hydrotalcite-like compounds, *Clays Clay Miner.* **31**, 305–311 (1983).

[161] G. Atun et A. Kilislioglu, Adsorption behavior of cesium on montmorillonite in presence of potassium ions, *J. Radioanalytical and Nuclear Chemistry* **258**(3), 605–611 (2003).

[162] J.-P. Morel, V. Marry, P. Turq, et N. Morel-Desrosiers, Effect of temperature on the retention of Cs^+ by Na-montmorillonite : microcalorimetric investigation, *J. Materials Chemistry* **17**, 2812–2817 (2007).

[163] Y. Israëli, C. Taviot-Guéhot, J.-P. Besse, J.-P. Morel, et N. Morel-Desrosiers, Thermodynamics of anion exchange on a chloride-intercalated zinc-aluminum layered double hydroxide : a microcalorimetric study, *J. Chem. Soc., Dalton Trans.* pp. 791–796 (2000).

[164] A. Delisée, *Étude expérimentale, modélisation et optimisation de la rétention du césium sur les milieux argileux*, Thèse, Université de Reims Champagne-Ardennes (1998).

[165] M. A. Burgess, *Metal Ions in Solution* , **Ellis Horwood**, (1978).

[166] Y. Marcus, The thermodynamics of solvation of ions. Part 2. The enthalpy of hydration at 298.15K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **83**(2), 339–349 (1987).

[167] Y. Marcus, Thermodynamics of solvation of ions. Part 5. Gibbs free energy of hydration at 298.15K, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **87**(18), 2995–2999 (1991).

[168] J.-P. Morel, Thermodynamique de la sorption : quelques apports de la microcalorimétrie, Conférence aux journées du GdR PARIS (Avignon, 16-17 mars 2006).

[169] R. W. G. Wyckoff, *Crystal Structures, Volume 4, Miscellaneous Inorganic Compounds, Silicates, and Basic Structural Information* , **John Wiley and Sons**, (1968).

[170] E. Maegdefrau et U. Hoffman, Die Kristallstruktur des Montmorillonits, *Z. Kristallogr. Kristallgeom. Kristallphys. Kristallchem.* **98**, 299–323 (1937).

[171] R.T. Cygan, J.-J. Liang, et A.G. Kalinichev, Molecular models of hydroxide, oxohydroxide and clay phases and the development of a general force field, *J. Phys. Chem. B* **108**(4), 1255–1266 (2004).

[172] H.J.C Berendsen, J.R. Grigera, et T.P. Straatsma, The missing term in effective pair potentials, *J. Phys. Chem.* **91**(24), 6269–6271 (1987).

[173] B. Guillot, A reappraisal of what we have learnt during three decades of computer simulations of water, *J. Mol. Liq.* **101**, 219–260 (2002).

[174] M.P. Allen et D.J. Tildesley, *Computer simulation of Liquids* , **Oxford Science Publications**, (2002).

[175] J. Åqvist, Ion-Water Interaction Potentials Derived from Free Energy Perturbation Simulations, *J. Phys. Chem.* **94**, 8021–8024 (1990).

[176] S. Koneshan, C. Rasaiah, R.M. Lynden-Bell, et S.H. Lee, Solvent Structure, Dynamics, and Ion Mobility in Aqueous Solutions at 25°C, *J. Phys. Chem. B* **102**(21), 4193–4204 (1998).

[177] W. Smith et T. Forester, *The DLPOLY2 user manual* , **Daresbury Laboratory**, (2001).

[178] S. Nosé, A molecular dynamics method for simulations in the canonical ensemble, *Mol. Phys.* **52**, 255–268 (1984).

[179] S. Nosé, A unified formulation of the constant temperature molecular dynamics method, *J. Chem. Phys.* **81**, 511–519 (1984).

[180] W. G. Hoover, Canonical dynamics : equilibrium phase-space distributions, *Phys. Rev. A* **31**, 1695–1697 (1985).

[181] G.J. Martyna, M. L. Klein, et M.E. Tuckerman, Nosé-Hoover chains : The canonical ensemble via continuous dynamics, *J. Chem. Phys.* **97**(4), 2635–2643 (1992).

[182] 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).

[183] G. Ciccotti, M. Ferrario, et J.-P. Ryckaert, Molecular dynamics of rigid systems in cartesian coordinates : A general formulation, *Mol. Phys.* **47**(6), 1253–1264 (1982).

[184] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, et E. Teller, Equation of state calculations by fast computing machines, *J. Chem. Phys.* **21**(6), 1087–1092 (1953).

[185] J. G. Kirkwood, Statistical mechanics of fluid mixtures, *J. Chem. Phys.* **3**(5), 300–313 (1935).

[186] R. G. Gast, Standard free energy of exchange for alkali metal cations on Wyoming bentonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **33**, 37–41 (1969).

[187] R. G. Gast, Alkali metal cation exchange on Chambers montmorillonite, *Soil Sci. Soc. Am. J.* **36**, 14–19 (1992).

[188] I. Shainberg et W. D. Kemper, Ion exchange equilibria on montmorillonite, *Soil Sci.* **103**, 4–9 (1967).

[189] G. Eisenmann, Cation selective glass electrodes and their mode of operation, *Biophys. J.* **2**, 259–323 (1962).

[190] A. Maes et A. Cremers, Charge density effects in ion exchange. Part 2. Homovalent exchange equilibria, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* **74**, 1234–1241 (1978).

[191] D. A. Laird et C. Shang, Relationship between cation exchange selectivity and crystalline swelling in 2 :1 expanding phyllosilicates, *Clay Clay Miner.* **45**, 681–689 (1997).

[192] A. Maes et A. Cremers (1986) Highly selective ion exchanger in clay minerals and zeolites, J. A. David and K. F. Hayes (ed), in *Geochemical processes at mineral surfaces* , **American Chemical Society, Washington D.C.**, pp. 254–295.

[193] G. Sposito, *The surface chemistry of soils* , **Oxford University Press**, (1984).

[194] M. Sprik et R. Vuilleumier, Electronic Structure and Solvation of Copper and Silver Ions : A theoretical Picture of a Model Aqueous Reaction, *J. Am. Chem. Soc.* **126**(12), 3928–3938 (2004).

[195] C. Liu, J. M. Zachara, O. Qafoku, et S. C. Smith, Effect of temperature on Cs^+ sorption and desorption in subsurface sediments at the Hanford site, USA, *Env. Sci. Tech.* **37**(12), 2640–2645 (2003).

[196] Tertre E., G. Berger, S. Castet, M. Loubet, et E. Giffaut, Experimental sorption of Ni^{2+}, Cs^+ and Ln^{3+} onto a montmorillonite up to 150°C, *Geochim. Cosmochim. Acta* **69**(21), 4937–4948 (2005).

[197] S. Melchionna, S. Succi, et J.-P. Hansen, Lattice formulation of the Fokker-Planck equation, *Int. J. Mod. Phys. C* **17**, 459 (2006).

[198] S. Melchionna, S. Succi, et J.-P. Hansen, Simulation of single-file ion transport with the Lattice Fokker-Planck equation, *Phys. Rev. E.* **73**, 017701 (2006).

[199] D. Moroni, B. Rotenberg, J.-P. Hansen, S. Succi, et S. Melchionna, Solving the Fokker-Planck kinetic equation on a Lattice, *Phys. Rev. E* **73**, 066707 (2006).

[200] B. Rotenberg et D. Moroni, Second-order Lattice Fokker-Planck algorithm from the trapezoidal rule, *Phys. Rev. E* **74**, 037701 (2006).

[201] W. T. Coffey, Y. P. Kalmykov, et J. T. Waldron, *The Langevin Equation, With Applications in Physics, Chemistry and Electrical Engineering* , **World Scientific Publishing**, Vol 10 of *World Scientific Series in Contemporary Chemical Physics*, (1996).

[202] H. Risken, *The Fokker-Planck Equation* , **Springer-Verlag**, (1989).

[203] J. M. Deutch et I. Oppenheim, Molecular theory of Brownian motion for several particules, *J. Chem. Phys.* **54**, 3547 (1971).

[204] T. J. Murphy et J. L. Aguirre, Brownian motion of N interacting particules. 1. Extension of the Einstein diffusion relation to the N-particule case, *J. Chem. Phys.* **57**, 2098 (1972).

[205] J. Albers, J. M. Deutch, et I. Oppenheim, Generalized Langevin Equations, *J. Chem. Phys.* **54**, 3541–3546 (1971).

[206] P. Turq F. Lantelme H. L. Friedman, Brownian dynamics : its application to ionic solutions, *J. Chem. Phys.* **66**, 3039–3044 (1977).

[207] D. L. Ermak et H. Buckholz, Numerical integration of the Langevin equation : Monte-Carlo simulation, *J. Comput. Phys.* **35**, 169–182 (1980).

[208] G. Ciccotti et J.-P. Ryckaert, Computer Simulation of the Generalized Brownian Motion I. The Scalar Case, *Mol. Phys.* **40**(1), 141–159 (1980).

[209] G. Ciccotti et J.-P. Ryckaert, On the derivation of the Generalized Langevin Equation for Interacting Brownian Particles, *J. Stat. Phys.* **26**(1), 73–82 (1981).

[210] P. Résibois et M. De Leener, *Classical Kinetic Theory of Fluids* , **Wiley**, (1977).

[211] G. Caratti, R. Ferrando, R. Spadacini, et G.E. Tommei, An analytical approximation to the diffusion coefficient in overdamped multi-dimensional systems, *Physica A* **246**, 15–131 (1997).

[212] G. Caratti, R. Ferrando, R. Spadacini, et G.E. Tommei, Noise-activated diffusion in the egg-carton potential, *Phys. Rev. E* **54**(5), 4708–4720 (1996).

[213] U. Frisch, B. Hasslacher, et Y. Pomeau, Lattice gas automata for the Navier-Stokes equations, *Phys. Rev. Lett.* **56**, 1505 (1986).

[214] S. Succi, *The Lattice Boltzmann Equation for Fluid Dynamics and Beyond* , **Oxford University Press**, (2001).

[215] H. Chen, S. Kandasamy, S. Orszag, R. Shock, S. Succi, et V. Yakhot, Extended Boltzmann Kinetic Equation for Turbulent Flows, *Science* **301**, 633 (2003).

[216] X. He et L.-S. Luo, Theory of Lattice Boltzmann method : From the Boltzmann Equation to the Lattice Boltzmann Equation, *Phys. Rev. E* **56**, 6811 (1997).

[217] P.L. Bhatnagar, E.P. Gross, et M. Krook, A Model for Collision Processes in Gases. I. Small Amplitude Processes in Charged and Neutral One-Component Systems, *Phys. Rev.* **94**(1), 511–525 (1954).

[218] R. Benzi, S. Succi, et M. Vergassola, The Lattice Boltzmann equation : theory and applications, *Phys. Rep.* **222**(3), 145–197 (1992).

[219] D. A. Wolf-Gladrow, *Lattice-Gas Cellular Automata and Lattice Boltzmann Models : An Introduction* , **Springer**, (2000).

[220] J. Harting, J. Chin, M. Venturoli, et P. V. Coveney, Large-scale Lattice Boltzmann simulations of complex fluids : advances through the advent of computational Grids, *Phil. Trans. R. Soc. A* **363**, 1895–1915 (2005).

[221] N. González-Segredo et P. V. Coveney, Coarsening dynamics of ternary amphiphilic fluids and the self-assembly of the gyroid and sponge mesophases : Lattice-Boltzmann simulations, *Phys. Rev. E* **69**, 061501 (2004).

[222] F. Capuani, I. Pagonabarraga, et D. Frenkel, Discrete solution of the electrokinetic equations, *J. Chem. Phys.* **121**, 973 (2004).

[223] S. Melchionna et S. Succi, Lattice Boltzmann Poisson method for electrorheological nanoflows in ion channels, *Comp. Phys. Comm.* **169**, 203–206 (2005).

[224] A. Dupuis, D. Marenduzzo, E. Orlandini, et J. M. Yeomans, Rheology of Cholesteric Blue Phases, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 097801 (2005).

[225] A.J.C. Ladd et R. Verberg, Lattice-Boltzmann Simulations of Particle-Fluid Suspensions, *J. Stat. Phys.* **104**(5-6), 1191–1251 (2001).

[226] K. Stratford, R. Adhikari, I. Pagonabarraga, J.-C. Desplat, et M. E. Cates, Colloidal Jamming at Interfaces : A Route to Fluid-Bicontinuous Gels, *Science* **309**, 2198 (2005).

[227] A. H. Stroud, *Approximate Calculation of Multiple Integrals* , **Prentice-Hall**, (1971).

[228] X. He, X. Shan, et G. D. Doolen, Discrete Boltzmann equation model for nonideal gases, *Phys. Rev. E* **57**, R13 (1998).

[229] X. He, S. Chen, et G. D. Doolen, A novel thermal model for the Lattice Boltzmann method in incompressible limit, *J. Comput. Phys.* **146**, 282 (1998).

[230] P. J. Dellar, Bulk and shear viscosities in Lattice Boltzmann equations, *Phys. Rev. E* **64**, 031203 (2001).

[231] P. J. Dellar, Incompressible limits of Lattice Boltzmann equations using multiple relaxation times, *J. Comput. Phys.* **190**, 351 (2003).

[232] J.-P. Rivet et J. P. Boon, *Lattice Gas Hydrodynamics* , **Cambridge University Press**, (2005).

[233] L. Bocquet, High friction limit of the Kramers equation : The multiple time-scale approach, *Am. J. Phys.* **65**, 140 (1997).

[234] M. Rohde, D. Kandhai, J.J. Derksen, et H.E.A. Van den Akker, Improved bounce-back methods for no-slip walls in Lattice-Boltzmann schemes : Theory and simulations, *Phys. Rev. E* **67**, 066703 (2003).

[235] D. L. Ermak, A computer simulation of charged particles in solution. I. Technique and equilibrium properties, *J. Chem. Phys.* **62**, 4189 (1975).

[236] M. Jardat, O. Bernard, P. Turq, et G. R. Kneller, Transport coefficients of electrolyte solutions from Smart Brownian dynamics simulations, *J. Chem. Phys.* **110**, 7993–7999 (1999).

[237] V. Sofonea et R. F. Sekerka, BGK models for diffusion in isothermal binary fluid systems, *Physica A* **299**, 494 (2001).

[238] L.-S. Luo et S. S. Girimaji, Lattice Boltzmann model for binary mixtures, *Phys. Rev. E* **66**, 035301(R) (2002).

[239] L.-S. Luo et S. S. Girimaji, Theory of the Lattice Boltzmann method : Two-fluid model for binary mixtures, *Phys. Rev. E* **67**, 036302 (2003).

[240] J. L. Lebowitz, H. L. Frisch, et E. Helfand, Nonequilibrium distribution functions in a fluid, *Physics of Fluids* **3**, 325 (1960).

[241] D. Moroni, J.-P. Hansen, S. Melchionna, et S. Succi, On the use of Lattice Fokker-Planck models for hydrodynamics, *Europhys. Lett.* **75**(3), 399–405 (2006).

[242] R. Calvet, Hydratation de la montmorillonite et diffusion des cations compensateurs, *Ann. Agron.* **24**, 77–217 (1973).

[243] M.H. Fu, Z.Z. Zhang, et P.F. Low, Changes in the Properties of a Montmorillonite-Water System during the Adsorption and Desorption of Water : Hysteresis, *Clay Clay Miner.* **38**(5), 485–492 (1990).

[244] V. Marry, F. Grün, C. Simon, M. Jardat, P. Turq, et C. Amatore, Structure and dynamics in colloidal and porous charged media, *J. Phys. : Condens. Matter* **14**(40), 9207–9221 (2002).

[245] T. Ala-Nissila et S.C. Ying, Universal properties of Classical Surface Diffusion, *Phys. Rev. Lett.* **65**(7), 879–882 (1990).

[246] S.C. Ying, Diffusion of particles in an inhomogeneous medium : High-friction limit, *Phys. Rev. B* **41**(10), 7068–7072 (1990).

[247] B. Bagchi, R. Zwanzig, et M.C. Marchetti, Diffusion in a two-dimensional periodic potential, *Phys. Rev. A* **31**(2), 892–896 (1985).

[248] J.-F. Dufrêche, M. Jardat, T. Olynyk, O. Bernard, et P. Turq, Mutual diffusion coefficient of charged particles in the solvent-fixed frame of reference from Brownian dynamics simulation, *J. Chem. Phys.* **117**, 3804–3810 (2002).

[249] Gnuplot 4.0, `http://www.gnuplot.info`.

[250] B. Bagchi, Self-diffusion across the liquid-crystal interface, *J. Chem. Phys.* **82**(12), 5677–5684 (1985).

[251] R. Zwanzig, *Nonequilibrium Statistical Mechanics* , **Oxford University Press**, (2001).

[252] S. Lifson et J.L. Jackson, On the self-diffusion of ions in a polyelectrolyte solution, *J. Chem . Phys.* **36**(9), 2410–2414 (1962).

[253] G. Adam et M. Delbrueck, *Reduction of dimensionality in biological diffusion processes* , **A. Rich, N. Davidson, editors, W. H. Freeman**, Structural Chemistry and Molecular Biology, (1968).

[254] H. Kato, M. Muroi, N. Yamada, H. Ishida, et H. Sato, *Scientific basis for nuclear waste management* , **Materials Research Society, Pennsylvania**, Vol 18, (1995).

[255] M. Bradbury et B. Baeyens (2003) Near field sorption data bases for compacted MX-80 bentonite for performance assessment of a high-level radioactive waste repository in Opalinus clay host rock , Paul Scherrer Institut.

[256] C. Tournassat, E. Ferrage, C. Poinsignon, et L. Charlet, The titration of clay minerals II. Structure-based model and implications for clay reactivity, *J. Coll. Interf. Sci.* **273**(1), 234–246 (2004).

[257] A.D. Becke, Density-functional exchange-energy approximation with correct asymptotic behavior, *Phys. Rev. A* **38**(6), 3098–3100 (1988).

[258] 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**(2), 785–789 (1988).

[259] N. Troullier et J.L. Martins, Efficient pseudopotentials for plane-wave calculations, *Phys. Rev. B* **43**(3), 1993–2006 (1991).

[260] G.B. Bachelet, D.R.Hamann, et M. Schlüter, Pseudopotentials that work : From H to Pu, *Phys. Rev. B* **26**(8), 4199–4228 (1982).

[261] L. Kleinman et D.M. Bylander, Efficacious Form for Model Pseudopotentials, *Phys. Rev. Lett.* **48**(20), 1425–1428 (1982).

[262] G.J. Martyna et M.E. Tuckerman, A reciprocal space based method for treating long range interactions in ab initio and force-field-based calculations in clusters, *J. Chem. Phys.* **110**(6), 2810–2821 (1999).

[263] (1997-2004), CPMD, Copyright IBM Corp 1990-2001, Copyright MPI für Festkörperforschung Stuttgart.

[264] C.I. Bayly, P. Cieplak, W. Cornell, et P.A. Kollman, A well-behaved electrostatic potential based method using charge restraints for deriving atomic charges : the RESP model, *J. Phys. Chem.* **97**(40), 10269–10280 (1993).

[265] A. Laio, J. VandeVondele, et U. Rothlisberger, D-RESP : Dynamically Generated Electrostatic Potential Derived Charges from Quantum Mechanics/Molecular Mechanics Simulations, *J. Phys. Chem. B* **106**(29), 7300–7307 (2002).

[266] B. Kirchner et J. Hutter, Solvent effects on electronic properties from Wannier functions in a dimethyl sulfoxide/water mixture, *J. Chem. Phys.* **121**(11), 5133–5142 (2004).

[267] W. E, W. Ren, et E. Vanden-Eijnden, Transition pathways in complex systems : Reaction coordinates, isocommittor surfaces and transition tubes, *Chem. Phys. Lett.* **413**, 242–247 (2005).

[268] C. Dellago, P. G. Bolhuis, et P. L. Geissler, Transition Path Sampling Methods, *Lect. Notes Phys.* **703**, 349–391 (2006).

[269] E. Vanden-Eijnden, Transition Path Theory, *Lect. Notes Phys.* **703**, 453–493 (2006).

[270] P. Metzner, C. Schütte, et E. Vanden-Eijnden, Illustration of Transition Path Theory on a collection of simple examples, *J. Chem. Phys.* **125**, 084110 (2006).

[271] H. Eyring, The Activated Complex in Chemical Reactions, *J. Chem. Phys.* **3**(2), 107–115 (1935).

[272] L. Maragliano, A. Fischer, E. Vanden-Eijnden, et G. Ciccotti, String method in collective variables : Minimum free energy paths and isocommittor surfaces, *J. Chem. Phys.* **125**(2), 024106 (2006).

[273] A. Laio et M. Parrinello, Escaping free-energy minima, *Proc. Nat. Acad. Sci.* **99**(20), 12562–12566 (2002).

[274] M. Sprik, Coordination numbers as reaction coordinates in constrained molecular dynamics, *Faraday Discuss.* **110**, 437–445 (1998).

[275] P. L. Geissler, C. Dellago, et D. Chandler, Kinetic Pathways of ion Pair Dissociation in Water, *J. Phys. Chem. B* **103**(18), 3706–3710 (1999).

[276] M. Sprik, Computation of the pK of liquid water using coordination constraints, *Chem. Phys.* **258**(2-3), 139–150 (2000).

[277] K. Ando et J. T. Hynes, Molecular Mechanism of HCl Acid Ionization in Water : Ab Initio Potential Energy Surfaces and Monte Carlo Simulations, *J. Phys. Chem. B* **101**(49), 10464–10478 (1997).

[278] K. Ando et J. T. Hynes, Molecular Mechanism of HCl Acid Ionization in Water : An Electronic Structure-Monte Carlo Study, *J. Phys. Chem. A* **103**(49), 10398–10408 (1999).

[279] P. L. Geissler, C. Dellago, D. Chandler, J. Hutter, et M. Parinello, Autoionization in Liquid Water, *Science* **291**(5511), 2121–2124 (2001).

[280] R. A. Marcus, On the Theory of Oxidation-Reduction Reactions Involving Electron Transfer, *J. Chem. Phys.* **24**(5), 966–978 (1956).

[281] E. A. Carter, G. Ciccotti, J. T. Hynes, et R. Kapral, Constrained reaction coordinate dynamics for the simulation of rare event, *Chem. Phys. Lett.* **156**(5), 472–477 (1989).

[282] M. Sprik et G. Ciccotti, Free energy from constrained molecular dynamics, *J. Chem. Phys.* **109**(18), 7737–7744 (1998).

[283] G. Ciccotti, R. Kapral, et E. Vanden-Eijnden, Blue Moon Sampling, Vectorial Reaction Coordinates, and Unbiased Constrained Dynamics, *Chem. Phys. Chem.* **6**, 1809–1814 (2005).

[284] S. Kumar, J.M. Rosenberg, D. Bouzida, R.H. Swendsen, et P.A. Kollman, Multidimensional free-energy calculations using the weighted histogram analysis method, *J. Comp. Chem.* **16**(11), 1339–1350 (1995).

[285] J. Kästner et W. Thiel, Bridging the gap between thermodynamic integration and umbrella sampling provides a novel analysis method : "Umbrella Integration", *J. Chem. Phys.* **123**(14), 144104 (2005).

[286] B. Roux, The calculation of the potential of mean force using computer simulations, *Comput. Phys. Comm.* **91**(1-3), 275–282 (1995).

[287] J. Kästner et W. Thiel, Analysis of the statistical error in umbrella sampling simulations by umbrella integration, *J. Chem. Phys.* **124**, 234106 (2006).

[288] P. Liu, E. Harder, et B.J. Berne, On the calculation of diffusion coefficients in confined fluids and interfaces with an application to the liquid-vapor interface of water, *J. Phys. Chem. B* **108**(21), 6595–6602 (2004).

[289] K. Krynicki, C.D. Green, et D.W. Sawyer, Pressure and temperature dependence of self-diffusion in water, *Faraday Discuss. Chem. Soc.* **66**, 199–208 (1978).

[290] D. van der Spoel, P.J. van Maaren, et H.J.C. Berendsen, A systematic study of water models for molecular simulation : Derivation of water models optimised for use with a reaction field, *J. Chem. Phys.* **108**(24), 10220–10230 (1998).

[291] R. Mills et V.M.M. Lobo, *Self-diffusion in Electrolyte Solutions* , **Elsevier**, Physical Sciences Data 36, (1989).

[292] M. Dubois, T. Zemb, L. Belloni, A. Delville, P. Levitz, et R. Setton, Osmotic pressure and salt exclusion in electrostatically swollen lamellar phases, *J. Chem. Phys.* **96**, 2278–2286 (1992).

[293] A. Lehmani, O. Bernard, et P. Turq, Transport of Ions and Solvent in Confined Media, *J. Stat. Phys.* **96**, 379–402 (1997).

[294] E. Ferrage, C. Tournassat, E. Rinnert, L. Charlet, et B. Lanson, Experimental evidence for Ca-chloride ion pairs in the interlayer of montmorillonite. An XRD profile modeling approach, *Clay Clay Miner.* **53**(4), 348–360 (2005).

[295] J. Gao (1996) Methods and Applications of Combined Quantum Mechanics and Molecular Mechanics Potentials, K. B. Lipkowitz and D. B. Boyd (eds), in *Reviews in Computational Chemistry* , **VCH**, Vol 7, pp. 119–185.

[296] P. Amara et M. Field (1998) Combined Quantum Mechanics and Molecular Mechanics Potentials, P.v.R. Schleyer (ed), in *Encyclopedia of Computational Chemistry* , **Wiley & sons**, Vol 1, pp. 431–437.

[297] M. F. Ruiz-López et J. L. Rivail (1998) Combined Quantum Mechanics and Molecular Mechanics Approaches to Chemical and Biochemical Reactivity, P.v.R. Schleyer (ed), in *Encyclopedia of Computational Chemistry* , **Wiley & sons**, Vol 1, pp. 437–448.

[298] D. Chandler, Statistical mechanics of isomerization dynamics in liquids and the transition state approximation, *J. Chem. Phys.* **68**(6), 2959–2970 (1978).

[299] H. Grad, Note on N-Dimensional Hermite Polynomials, *Comm. Pure and Applied Math.* **2**, 325 (1949).

[300] WHAM code by Alan Grossfield, `http://dasher.wustl.edu/alan`.

Résumé

La prévision de l'évolution des déchets radioactifs lors d'un stockage en couche géologique argileuse profonde nécessite une bonne compréhension du transport de l'eau et des ions dans l'argile. Leur diffusion dans ce milieu poreux et chargé est décrite par des paramètres empiriques, comme le coefficient de distribution K_d qui rend compte des interactions avec les surfaces minérales. Notre travail a porté sur la pertinence de ce concept et sa définition à partir de processus microscopiques. Nous avons d'abord modélisé la contribution ionique aux propriétés diélectriques des argiles, et proposé une méthode de détermination de K_d par spectroscopie diélectrique. Nous avons ensuite calculé par simulations microscopiques (Monte-Carlo et dynamique moléculaire) les enthalpies libres et enthalpies d'échange ionique pour les ions alcalins, qui contrôlent K_d et ses variations avec la température. Les résultats pour le césium sont en bon accord avec des mesures de microcalorimétrie et de K_d à différentes températures. Après avoir contribué au développement d'une nouvelle méthode de simulation sur réseau (Lattice Fokker-Planck), nous l'avons utilisée pour établir un lien explicite entre la dynamique microscopique des ions et le modèle de diffusion-réaction qui sous-tend la notion de K_d. Enfin, nous avons étudié par simulation de dynamique moléculaire la cinétique d'échange d'eau et d'ions entre les particules d'argile (porosité interfoliaire) et la porosité extraparticulaire. Les résultats confirment les hypothèses généralement admises selon lesquelles l'eau et les cations peuvent explorer toute la porosité, tandis que les anions sont exclus des espaces interfoliaires.

Abstract

Predicting the fate of radioactive waste stored in a clay formation requires a good understanding of the transport properties of water and ions in clays. Their diffusion in this charged porous medium is described by empirical parameters such as their partioning coefficient K_d which accounts for the interactions with the mineral surfaces. The present work deals with the relevance of this concept and its definition based on microscopic grounds. We have first modeled the ionic contribution to the dielectric properties of clays and suggested an experimental determination of K_d from dielectric spectroscopy measurements. Using microscopic simulations (Monte-Carlo and Molecular Dynamics), we then have computed the Gibbs free energy and enthalpy for ionic exchange in the case of alkaline cations. They control the value of K_d and its evolution with the temperature. The results for cesium are in good agreement with both microcalorimetric measurements and the determination of K_d at different temperatures. We have participated in the development of a new lattice simulation method (Lattice Fokker-Planck), which we have then used to link explicitely the microscopic dynamics of ions to the diffusion-reaction model underlying the definition of K_d. Finally, we have used Molecular Dynamics to investigate the kinetics of exchange of water and ions between clay particles (interlayer) and the extra-particle porosity. The results confirm the generally admitted idea that water and ions can explore the whole porosity, whereas anions are excluded from the interlayers.