

## **Multiskale experimentelle und numerische Untersuchung der Struktur und der Dynamik in Tonmineralien eingeschlossenes Wasser**

*Emmanuel Guillaud*

Tone sind komplexe Materialien, die Wasser adsorbieren können. Diese Materialien spielen eine wichtige Rolle in Bereichen wie der Umwelt, der Katalyse oder der Lagerung von radioaktiven Abfällen. Die Eigenschaft des Verbleibens des Wassers im Ton ist jedoch bis zum heutigen Tag nicht gut verstanden. Das Ziel dieser Arbeit ist die Entwicklung der Struktur und der Dynamik des eingeschlossenen Wassers bei niedrigen Temperaturen durch die Kombination von Molekulardynamik-Simulationen und Infrarot-Spektroskopie zu verstehen.

### **Kapitel 1. Flüssiges Wasser: Vom Volumenwasser bis zum einschließenden Medium.**

Dieses Kapitel stellt die wichtigsten Konzepte, die an der Studie beteiligt sind, dar und beschreibt den Stand der Technik. Wasser ist die am häufigsten vorkommende Flüssigkeit auf der Erde und ist an vielen biologischen Prozessen beteiligt. Aus physikalisch-chemischer Sicht ist es mit mehr als 73 Anomalien eine atypische Flüssigkeit.

Bei Temperaturen unterhalb der Kristallisationstemperatur ist es nicht ungewöhnlich, dass Wasser in den unterkühlten Zustand oder sogar in den glasigen Zustand, wenn die Flüssigkeit schnell genug abgekühlt wird, übergeht. Dieses Thema ist jedoch umstritten. Eine Möglichkeit um dem Problem Abhilfe zu schaffen ist die Extrapolation der viskoelastischen Eigenschaften des Wassers im unterkühlten Bereich durch viskose oder elastische Modelle bei niedrigen Temperaturen, anhand von langen bzw. Relaxationszeiten.

Wenn Wasser ein Salz hinzugefügt wird, löst sich dieses auf und die Ionen werden von den Wassermolekülen solvatisiert, wodurch die Organisation der Flüssigkeit modifiziert wird. Daraus resultieren verschiedene Konsequenzen für die Dynamik des Wassers, einschließlich der sogenannten „kolligativen“, sowie Anstieg oder Rückgang des Selbstdiffusionskoeffizienten des Wassers oder der Viskosität. Der Einschluss des Wassers durch undurchdringliche Wände, wechselnde Temperaturen und damit verbundene Zustandsänderungen können auch Auswirkungen auf die Struktur und Dynamik des Wassers haben.

Tone sind ein Beispiel für eine Umgebung an denen Wasser im eingeschlossenen Zustand gefunden werden kann. Die Untersuchung der strukturellen- und dynamischen Eigenschaften des Wassers in verschiedenen Umgebungen, die sich mehr und mehr dem Ton annähert, werden in den folgenden Kapiteln untersucht.

### **Kapitel 2. Vom atomaren Aufbau zur Flüssigkeit: numerische und experimentelle Methoden.**

In diesem Kapitel werden experimentelle und numerische Methoden vorgestellt, die in dieser Arbeit verwendet werden. Materie besteht aus Atomen, die aus Kernen und Elektronen zusammengesetzt sind. Diese Elektronen interagieren und können sich durch eine Reorganisation ihrer elektronischen Wolke miteinander verbinden, um Materialien und / oder Moleküle zu bilden, deren Energie quantifiziert werden kann. Man unterscheidet Elektronische-, Vibrations- und Rotationsniveaus, die alle charakteristisch für ihre Verbindungen sind.

Infrarotspektroskopie (Fourier-Transformationsspektroskopie) ist ein Analyseverfahren der Schwingungsniveaus von molekularen Verbindungen. . Es werden zwei Spektralbereiche verwendet: zum einen die mittlere Infrarotdomäne, die den Übergängen zwischen intramolekularen Schwingungsenergien entspricht und Ferninfrarot, was intermolekularen Vibrationen entspricht. Es existieren zwei verschiedene Messmethoden. Zum einen die Messung und

Analyse des transmutierten Strahls. Zum anderen die Detektion und Auswertung des von der Probe reflektierten Strahls („Total Attenuated Reflection“) Beide Methoden ermöglichen es, die Temperatur und die Feuchtigkeit um die Probe zu kontrollieren.

Die Molekulardynamik kann numerisch auch im Atommaßstab angewendet werden. Diese Methode basiert auf der Berechnung von Atomtrajektorien nach den klassischen Mechanik-gesetzen. Dies erfordert die Auswertung der interatomaren Kräfte, die direkt aus der Elektronenverteilung um die Atome resultieren. Mit Hilfe der Dichtefunktionstheorie oder mit emotionalen Kraftfeldern (empirischer Ansatz) können verschiedene strukturelle oder dynamische Observablen aus den atomaren Trajektorien berechnet werden.

### Kapitel 3. Viskoelastische Eigenschaften des reinen flüssigen Wassers.

In diesem Kapitel eingeführten Methoden (viskose Modelle und elastische Modelle) durch klassische molekulardynamische Simulationen getestet, um viskoelastische Eigenschaften von Wasser in stabilen und unterkühlten Bereichen zu bewerten.

Wir verwenden zuerst das TIP4P/2005f empirische Kraftfeld, um Wasser zu beschreiben. Unsere Berechnungen zeigen, dass dieses Modell sehr genau ist, um tabellierte Werte der Viskosität und des Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser über den gesamten Bereich der betrachteten Temperaturen zu reproduzieren. Durch die Extrapolation der berechneten Werte der Viskosität und der Alpha-Relaxationszeit der Flüssigkeit bis hin zur Glasübergangstemperatur mit Modellen wie dem Vogel-Tammann-Fulcher-Gesetz oder dem Speedy-Angell-Gesetz können wir zeigen, dass bei gegebenen Simulationsbedingungen die Wahl der Parameter einen Einfluss auf die Vorhersage der Glasübergangstemperatur hat. Insbesondere sind diese beiden Observablen bei niedrigen Temperaturen entkoppelt. Darüber hinaus wird das Stokes-Einstein-Gesetz, das die Kopplung zwischen dem Selbstdiffusionskoeffizienten und der Viskosität oder der Alpha-Relaxationszeit ausdrückt, bei verschiedenen Temperaturen für diese beiden Observablen verletzt. Bei niedrigeren Temperaturen werden die Viskosität und die Alpha-Relaxationszeit durch sogenannte "Elastik" -Modelle beschrieben, die die Langzeitdynamik der Flüssigkeit mit ihren kurzzeitigen elastischen Eigenschaften einschließlich ihres Hochfrequenz-Schermoduls verbinden.

Die klassische Molekulardynamik, ermöglicht es nicht, die Rolle der Quanteneffekte auf das Verhalten von Wasser zu bewerten. Als zweite Möglichkeit wurde die Dichtefunktionstheorie (DFT) getestet, ob die Struktur des flüssigen Wassers und seiner hydrodynamischen Eigenschaften mit verschiedenen Funktionalitäten zu verifizieren ist. Mit der Durchführung von Berechnungen im isothermisch-isobaren Ensemble und durch die Korrektur des Drucks in Bezug auf Pulay-Stress -- ein Fehler, der dem DFT-Ansatz innewohnt -- zeigen wir, dass das VdW-DF2-Funktional die Möglichkeit bietet die Struktur und die Dynamik von flüssigem Wasser bei Raumtemperatur nahezu quantitativ zu reproduzieren. Dadurch eröffnen sich Möglichkeiten zum Studium komplexer Systeme, für die die klassische Molekulardynamik fehlschlägt, beispielsweise. wenn Wasser mit geladenen Körpern (Ionen oder Oberflächen) in Berührung kommt.

### Kapitel 4. Hydrodynamische Eigenschaften von Wasser in der Nähe einer hydrophoben Oberfläche.

Wir analysieren das besondere Verhalten von Wasser in der Nähe einer modellhaften hydrophoben Oberfläche. Insbesondere unter Verwendung der klassischen Molekulardynamik betrachten wir die Rolle der Temperatur auf die gleitenden Eigenschaften von Wasser in Oberflächennähe. Es werden zwei Methoden verwendet: erstens die Green-Kubo-Methode, die auf den Fluktuationen des Systems im Gleichgewicht beruht, und zweitens eine stationäre Scherungsmethode. Letztere prognostiziert eine große Zunahme der Wasser-Schlupflänge auf der Oberfläche bei niedrigen Temperaturen, die, wenn sie auf eine Strömung innerhalb eines nanofluidischen Kanals angewendet werden, zu riesigen Permeabilitätseffek-

ten führt. Allerdings stimmen die nach der Green-Kubo-Methode erhaltenen Schlupflängenberechnungen mit diesen Vorhersagen nicht überein.

Durch den Versuch, die verschiedenen Parameter zu analysieren, die den Schlupf beeinflussen, zeigen wir, dass die Zunahme der Schlupflänge bei niedrigen Temperaturen mit einem Übergang von einem Regime der Fest-Flüssig-Reibung zu einem Regime der Fest-Fest-Reibung zusammenhängen könnte. Allerdings ist der Grund, warum die beiden Methoden unterschiedliche Ergebnisse zeigen, immer noch eine offene Frage.

## Kapitel 5. Einfluss von gelösten Salzen auf die Struktur- und Transporteigenschaften von Wasser.

Ein gemeinsames Merkmal aller empirischen numerischen Salzmodelle ist, dass durch die Zugabe eines chaotropen Salzes keine Zunahme des Selbstdiffusionskoeffizienten von Wasser auftritt. Ausgehend von einem existierenden Ionenmodell, das von Mao und Pappu für kristalline Salze aufgestellt wurde, schlagen wir vor, die Lennard-Jones-Parameter des Modells zu optimieren, um die Diffusionseigenschaften von Wasser zu reproduzieren, indem die Ladung von Ionen als abstimmbarer Parameter behandelt wird. Die Idee besteht darin, die schlechte Restitution der dielektrischen Eigenschaften von Wasser durch das TIP4P/2005f Kraftfeld zu kompensieren. Die betrachteten Ionen sind Alkalien und Halogenide.

Wir bewerten dann die Genauigkeit unseres neuen Modells durch Vergleich der berechneten und tabellierten Daten der Kristallstruktur, der Paarverteilungsfunktion von Sauerstoffatomen innerhalb der Flüssigkeit, der Entwicklung des Selbstdiffusionskoeffizienten und der Viskosität von Wasser in Bezug auf die Salzkonzentration sowie die Entwicklung des Infrarotabsorptionsspektrums. Eine experimentelle Studie mit Infrarotabsorptionsspektroskopie wird ebenfalls durchgeführt, um Daten mit den Berechnungen zu vergleichen. Unser Modell reproduziert genau die Eigenschaften von Salzen mit kleinen Ionen, jedoch nicht die Wirkung von größeren Ionen auf die modellierten Eigenschaften des Wassers. Eine weitere Optimierung der Parameter des Modells mittels eines alternativen Verfahrens, basierend auf flüssigen anstelle von festen Eigenschaften, könnte in Zukunft helfen bessere Ergebnisse zu erzielen.

## Kapitel 6. Struktur und Dynamik des eingeschlossenen Wassers in Tonmineralien

Aufgrund ihrer multiskaligen Struktur sind Tone kompliziert zu studieren, sowohl aus experimenteller wie auch aus numerischer Sicht. In diesem Kapitel zeigen wir zunächst, dass die Infrarotabsorptionsspektroskopie verwendet werden kann, um die verschiedenen Hydratations- und Dehydratationsschritte von Tonen zu charakterisieren. Zudem vermuten wir die Absorptionsbanden des Konnektivitätsbereiches im Ferninfrarot.

Die Infrarotstudie allein ermöglicht jedoch nicht den Zugriff auf sämtliche Informationen. Aus diesem Grund zeigen wir, dass die Molekulardynamik die Vibrationseigenschaften von Wasser in hydratisierten Tonen genau wiedergibt und dass adsorbiertes Zwischenschichtwasser von einer bzw. zwei Schichten isoliert werden konnte. Durch die Anwendung der bisherigen Zuordnungen von fernen Infrarotbändern können wir die Entwicklung des Tonspektrums in Bezug auf die Temperatur analysieren. Wir zeigen, dass diese Evolution nichtlinear ist und mehrere Singularitäten aufweist, die einem progressiven Einfrieren von Wasser entspricht, das in jeder Pore eingeschlossen ist. Zudem beobachten wir mit der Variation der Temperatur eine Migration von Wasser von einer Pore zur anderen. Wir zeigen auch, dass das Wasser nicht kristallisiert.

Im Falle von Wasser ermöglicht die Infrarotabsorptionsspektroskopie jedoch nicht, zwischen Flüssigkeit und Glas zu unterscheiden. Wir zeigen, dass die molekulare Dynamik es ermöglicht weiter zu gehen, indem wir die Wasserdynamik durch ihre Viskosität untersuchen. Darüber hinaus ermöglicht diese die Permeabilität von Tonen im Kontext der nuklearen Abfallwirtschaft zu untersuchen.