

Étude multi-échelles expérimentale et numérique de la structure et de la dynamique de l'eau confinée dans les argiles

Emmanuel Guillaud

Les argiles sont des matériaux complexes pouvant adsorber de l'eau. Ils jouent un rôle important dans des domaines aussi variés que l'habitat, la catalyse ou encore le stockage des déchets radioactifs. Pour autant, les propriétés de l'eau confinée dans l'argile restent à ce jour mal comprises. L'objectif de ce travail est d'essayer de comprendre l'évolution de la structure et de la dynamique de l'eau confinée à basse température, en mêlant simulations de dynamique moléculaire et spectrométrie infrarouge.

Chap. 1. L'eau liquide : de l'eau libre aux milieux confinés.

L'eau est le liquide le plus abondant sur Terre, et intervient dans de nombreux processus biologiques. Pour autant, sur le plan physico-chimique, c'est un liquide atypique, avec pas moins de 73 anomalies par rapport à un liquide simple.

Aux températures inférieures à sa température de cristallisation, il n'est pas rare de rencontrer l'eau à l'état surfondu, c'est-à-dire liquide métastable, voire même à l'état vitreux si le liquide est refroidi suffisamment vite, suggérant l'existence d'une transition vitreuse, mais la question fait débat. Une façon de contourner le problème consiste à extrapoler aux basses températures les propriétés viscoélastiques de l'eau dans le domaine surfondu à travers des modèles visqueux ou élastiques, basés respectivement sur la dynamique aux temps longs ou aux temps courts de l'eau.

Lorsqu'un sel est ajouté dans l'eau, il se dissout et les ions ainsi formés sont solvatés par des molécules d'eau, affectant ainsi l'organisation du liquide. Il en résulte diverses conséquences sur la dynamique de l'eau, notamment les propriétés dites « colligatives », ou encore une augmentation ou une diminution du coefficient d'auto-diffusion de l'eau ou de sa viscosité. Le confinement de l'eau par des parois solides peut également affecter la structure et la dynamique de l'eau, en modifiant notamment les températures de changement d'état.

Les argiles constituent un exemple de milieu où l'eau peut être trouvée à l'état confiné. L'étude des propriétés structurales et dynamiques de cette eau fait l'objet des chapitres suivants.

Chap. 2. Sonder l'eau de l'électron au liquide : méthodes numériques et expérimentales.

La matière est constituée d'électrons et de molécules en interaction, dont l'énergie est quantifiée. On distingue des niveaux d'énergie électroniques, vibrationnels et rotationnels, tous caractéristiques des espèces en présence et de leur environnement.

La spectrométrie infrarouge est une méthode d'analyse des niveaux vibrationnels. Elle se base aujourd'hui sur des spectromètres à transformée de Fourier. Deux gammes spectrales sont utilisées : l'infrarouge moyen, domaine d'énergie correspondant aux transitions entre niveaux de vibrations intramoléculaires de l'eau, et l'infrarouge lointain, domaine des vibrations intermoléculaires. Deux techniques de mesures sont présentées, l'une permettant d'analyser la lumière absorbée dans un faisceau qui traverse l'échantillon, et l'autre, dite par réflexion totale atténuée, permettant d'analyser la lumière absorbée après réflexion du

faisceau à la surface de l'échantillon. Ces deux méthodes offrent la possibilité de contrôler la température et l'humidité autour de l'échantillon.

La dynamique moléculaire permet également sonder la matière à l'échelle atomique, mais numériquement. La méthode est basée sur le calcul des trajectoires des atomes en utilisant les lois de la mécanique classique. Cela implique d'estimer les forces qui s'exercent entre les atomes, ce qui peut être réalisé directement à partir d'une évaluation de la distribution des électrons autour des atomes via la théorie de la fonctionnelle de la densité, ou bien de manière empirique à l'aide de « champs de force ». On peut ensuite à partir des trajectoires atomiques calculer diverses observables structurales ou dynamiques.

Chap. 3. Propriétés viscoélastiques de l'eau liquide pure.

Les deux approches introduites au chapitre 1 (modèles visqueux et modèles élastiques) sont testées à travers des simulations de dynamique moléculaire classique pour évaluer les propriétés viscoélastiques de l'eau dans les domaines liquide stable et surfondu. Toutes les simulations sont réalisées avec le modèle TIP4P/2005f.

Nos calculs montrent que ce modèle est très précis pour reproduire les valeurs tabulées de viscosité et de coefficient d'auto-diffusion de l'eau sur toute la plage de température considérée. En extrapolant des calculs de viscosité et du temps de relaxation alpha du liquide jusqu'à la température de transition vitreuse au moyen de modèles théoriques tels que les lois de Vogel, Tammann et Fulcher et de Speedy et Angell, on montre notamment que, pour des conditions de simulation données, le choix de l'observable influe sur la prédiction de la température de transition vitreuse. En particulier, ces deux observables sont découplées à basse température. En outre, la loi de Stokes-Einstein, qui traduit le couplage entre auto-diffusion et viscosité ou temps de relaxation alpha, est violée à partir de températures différentes pour ces deux quantités. Aux températures plus basses, viscosité et temps de relaxation alpha sont bien décrit par les modèles dits « élastiques », qui relient la dynamique du liquide au temps longs, à ces propriétés élastiques aux temps courts, notamment à travers son module de cisaillement.

La dynamique moléculaire classique, aussi précise soit-elle pour décrire l'eau, ne permet néanmoins pas d'évaluer le rôle des effets quantiques dans le comportement de l'eau. Dans un second temps, on teste diverses fonctionnelles à travers la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) pour rendre compte de la structure de l'eau liquide et de ses propriétés de transport hydrodynamique. En menant les calculs dans l'ensemble isotherme-isobare, et en corrigeant la pression vis-à-vis de la contrainte de Pulay, erreur intrinsèque à l'approche DFT, on montre que la fonctionnelle VdW-DF2 permet de rendre compte de manière presque quantitative de la structure et de la dynamique de l'eau pure à température ambiante, ouvrant ainsi la voie à des systèmes complexes pour lesquels la dynamique moléculaire est mise en défauts, notamment lorsque l'eau est en contact avec des corps chargés (ions ou surfaces).

Chap. 4. Propriétés hydrodynamiques de l'eau près d'une surface hydrophobe.

On analyse ensuite le comportement particulier de l'eau au voisinage d'une surface modèle hydrophobe. En particulier, on s'intéresse, toujours par dynamique moléculaire classique, au rôle de la température sur les propriétés de glissement de l'eau au voisinage de la surface. Deux méthodes sont mises en œuvre : la méthode de Green-Kubo, basée sur les fluctuations du système à l'équilibre, et une méthode de cisaillement stationnaire. Cette dernière prédit une forte augmentation de la longueur de glissement de l'eau sur la surface solide à basse température, ce qui, appliqué à un écoulement dans un canal nanofluidique, pourrait conduire à des effets de perméabilité géante. Néanmoins, les calculs de longueur de glissement obtenus via la méthode de Green-Kubo sont en désaccord avec ces prédictions.

En essayant d'analyser les différents paramètres influençant le glissement, on montre que l'augmentation de la longueur de glissement à basse température pourrait être liée à une transition d'un régime de frottement solide-liquide vers un régime de frottement solide-solide à basse température. En revanche, la raison pour laquelle les deux méthodes de calculs différent reste un problème ouvert.

Chap. 5. Influence de sels dissouts sur les propriétés structurales et de transport de l'eau.

Un dénominateur commun à tous les modèles numériques empiriques de sels est qu'ils ne rendent pas compte de l'augmentation du coefficient d'auto-diffusion de l'eau lors de l'ajout d'un sel chaotrope en solution. Dans ce chapitre, en partant d'un modèle d'ion existant proposé par Mao et Pappu des sels à l'état cristallin, on propose d'optimiser les paramètres de Lennard-Jones du modèle pour reproduire les propriétés de diffusion du solvant en traitant la charge portée par les ions comme un paramètre ajustable. L'idée est de pallier la mauvaise restitution des propriétés diélectriques du solvant par le champ de force TIP4P/2005f. Les ions considérés sont les alcalins et les halogènes.

On évalue ensuite la précision du nouveau modèle en comparant calculs et données tabulées pour la structure du cristal, la distribution de paires des atomes d'oxygène dans le liquide, l'évolution du coefficient d'auto-diffusion du solvant et de sa viscosité en fonction de la concentration en sel dissout, et l'évolution du spectre d'absorption infrarouge. Pour ce dernier, une étude expérimentale est également menée pour comparer aux calculs.

Notre modèle reproduit précisément les propriétés des sels formés de petits ions, mais échoue à modéliser l'effet des ions plus gros sur les propriétés de l'eau. Une ré-optimisation des paramètres du modèles en suivant un autre protocole, basé sur les propriétés du liquide et non du solide comme c'est le cas ici, permettrait peut-être dans le futur d'obtenir de meilleurs résultats.

Chap. 6. Structure et dynamique de l'eau confinée dans les minéraux argileux.

En raison des différentes de leur caractère multi-échelles, les argiles sont délicates à étudier, autant sur le plan expérimental que sur le plan numérique. Dans ce chapitre, on montre tout d'abord que la sonde infrarouge peut être utilisée pour caractériser à elle seule les différentes étapes d'hydratation et de déshydratation d'une argile. A cette occasion, on propose une attribution des bandes dans gamme de connectivité du spectre, c'est-à-dire dans l'infrarouge lointain.

Pour autant, la seule étude infrarouge ne permet pas d'exploiter toutes les informations contenues dans le spectre. Aussi, pour aller plus loin, on montre que la dynamique moléculaire reproduit bien les propriétés vibrationnelles de l'eau pour une argile hydratée, et permet d'isoler la contribution de l'eau interfoliaire, pour une unique couche d'eau adsorbée, ou deux couches d'eau adsorbée.

Ensuite, en appliquant les attributions des bandes dans l'infrarouge lointain, on analyse l'évolution du spectre de l'argile en fonction de la température. On montre que diverses transitions de phase se produisent à basse température, correspondant à un gel progressif de l'eau confinée dans chacun des pores. En outre, lorsque la température varie, on observe une migration de l'eau adsorbée d'un pore à l'autre. On montre également que l'eau ne cristallise pas.

Pour autant, pour l'eau, la spectrométrie infrarouge ne permet pas de distinguer la structure du liquide de celle du verre. On montre alors que la dynamique moléculaire permet d'aller plus loin en sondant la dynamique de l'eau à travers sa viscosité. Elle permet par ailleurs d'étudier la perméabilité de l'argile dans le contexte du stockage des déchets nucléaires.