

Université Lille1 Sciences et Technologies

Laboratoire de Mécanique de Lille (UMR 8107)

Discipline : Génie Civil

Thèse

Pour obtenir le grade de

Docteur de l'université Lille Sciences et Technologies

Etude par dynamique moléculaire des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite

Présentée et soutenue publiquement par

Brahim Khalil BENAZZOUZ

12 Février, 2010

Devant le jury composé de :

Mr. Rajeev AHUJA, Professeur, Université d'Uppsala (Suède)	Rapporteur
Mr. Artem OGANOV, Professeur, Stony Brook (Etats-Unis)	Rapporteur
Mr. Fabrizio CLERI, Professeur, ULST	Examineur
Mr. Christophe IMBERT, Chercheur, CEA-Saclay	Examineur
Mr. Jean-Claude ROBINET, Professeur, INSA de Rennes	Examineur
Mr. Isam SHAHROUR, Professeur, Polytech'Lille/ULST	Examineur
Mr. Daniel TUNEGA, HDR, Université de Vienne (Autriche)	Examineur
Mr. Ali ZAOUI, Professeur, Polytech'Lille/ULST	Directeur de thèse

A mes très chers parents.

A ma chère femme et à mes sœurs et frères.

A mes grands parents et à toute la famille.

A tous ceux que j'aime.

Remerciement

Cette thèse a été effectuée au sein du Laboratoire Mécanique de Lille (LML) à Lille, dans le cadre d'une bourse Algéro-française. Je remercie vivement les équipes, pour leur accueil chaleureux.

J'adresse ma profonde reconnaissance à Monsieur Ali Zaoui, qui m'a chaleureusement accueillie au sein de son équipe, qui m'a encadré et supporté au cours de ce travail, et a toujours su me soutenir dans les moments les plus difficiles. Je le remercie de m'avoir initiée à ce monde passionnant qu'est la recherche. Je le remercie ainsi pour les nombreuses discussions, scientifiques ou non, que nous avons partagées tout au long de ma formation doctorale.

Je remercie Monsieur Rajeev Ahuja et Monsieur Artem Oganov pour l'intérêt qu'ils ont porté à mon travail en acceptant d'être les rapporteurs de cette thèse.

Je remercie l'ensemble de mon jury de thèse F. Cleri, C. Imbert, J.C. Robinet, D. Tunega et plus particulièrement à I. Shahrour, pour avoir accepté d'examiner mon travail et pour leurs remarques enrichissantes.

Je voudrais d'abord remercier R. Cygan, A. Kalinichev, D. Tunega, N. Skipper, B. Smith, et autres, spécialistes reconnus en techniques de simulations par ordinateurs et en nano-argiles, par les discussions scientifiques importantes.

Je remercie tout particulièrement l'ensemble des Docteurs et thésards du laboratoire LML et plus particulièrement : Y. Zheng, A. Berghouth, M. Alfach, Z. Bakri, A. Ayoub, F. Baali, Peng, I. Dawoud, R. Jaafar, A. Ouaked, N. Ameer, Cao, B. Issa, B. Amar et Aarab, ... pour les bons moments passés ensemble.

L'ensemble du personnel de Polytech'Lille et sans oublier l'ensemble de ma promotion de Master Recherche à l'école centrale de Nantes et plus particulièrement Adel, Amine, Roger, Touré ...

Je remercie l'ensemble du service international du CROUS de Lille à leur tête Madame D. Fabis et je remercie tous mes copains d'ici et du bled particulièrement Kader et Toufik.

Et en fin un grand merci à tous qui m'ont soutenu durant tout mon parcours éducatif.

.....

J'adresse ma gratitude à mes parents qui m'ont tout donné durant toutes mes années d'études. Je remercie également mon épouse, mes soeurs et frères pour leur aide et soutien éternels.

Liste des principaux symboles utilisés

Symbole	Définition	Unité
a, b, c	Paramètres de réseau (de maille)	Å
a_i	Accélération de l'atome i	m s^{-2}
A_p	Anisotropie azimutale des ondes P	-
A_s	Anisotropie azimutale des ondes S	-
B	Module de rigidité	GPa
B'	Dérivée du module de rigidité	-
C_{ij}	Constantes élastiques	GPa
C_p	Capacité thermique à pression constante	$\text{Kcal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
C_v	Capacité de thermique à volume constant	$\text{Kcal mol}^{-1} \text{K}^{-1}$
d	Constantes de contrainte piézoélectrique	C/m^2
E	Module de Young	GPa
e	Constantes de déformation piézoélectrique	10^{-11}C/N
$E_{\text{enthalpie}}$	Energie d'enthalpie	Kcal mol^{-1}
E_{totale}	Energie interne (ou totale)	Kcal mol^{-1}
F_i	Force agissant sur l'atome i	N
$g(r)$	Fonctions de distribution radiale	-
G_0	Module de cisaillement	GPa
m_i	Masse de l'atome i	kg
n	Indices de réfraction	-
$n_{ij}(r)$	Nombre de coordination	-
P	Pression	GPa
q_i	Charge atomique partielle (i)	-
r_c	Rayon de coupure (cut-off)	Å
r_i	Position de l'atome i	Å
S	Complaisances élastiques	$1/\text{GPa}$
T	Température	K
t	Temps à l'instant t	ps
U	Energie	Kcal mol^{-1}
V	Volume	Å^3
v_i	Vitesse de l'atome i	m s^{-1}

V_p	Vitesse des ondes longitudinales	Km/s
V_s	Vitesse des ondes acoustiques transverses	Km/s
α (α_L)	Coefficient de dilatation thermique linéaire	K^{-1}
α, β, γ	Angle de la cellule (de maille)	$^\circ$
β (α_V)	Coefficient de dilatation thermique volumétrique	K^{-1}
ϵ_0	Permittivité diélectrique du vide	F/m
ν	Coefficient de poisson	-
ϵ^0	Constante diélectrique statique (ou à haute fréquence)	-
ϵ	Déformation	-

Table des matières

Remerciement.....	4
Liste des principaux symboles utilisés	6
Table des matières.....	8
Liste des figures.....	10
Liste des tableaux.....	13
Introduction générale	14
I. Etude bibliographique	20
<u>Partie I: Cadre théorique</u>	
I.1 Les argiles.....	20
I.1.1 Généralités	20
I.1.2 Structure de la couche tétraédrique et octaédrique	20
I.1.3 Structure des minéraux argileux	21
I.1.4 Classification des minéraux argileux	22
I.2. Présentation de la kaolinite	28
I.2.1 Origine du nom kaolinite (china clay)	29
I.2.2 Structure de la kaolinite	31
I.2.3 Composition chimique et morphologie de la kaolinite	33
II. Modélisation et simulation	36
II.1. Différents modèles de potentiel	36
II.1.1. Les interactions intramoléculaires	37
II.1.1.1. Élongation des liaisons (deux corps)	37
II.1.1.2. Déformation des angles valence (trois corps).....	38
II.1.1.3. Torsions, déformation des angles dièdres.....	38
II.1.1.4. Déformation des angles dièdres « impropres »	39
II.1.2. Les interactions intermoléculaires	40
II.1.2.1. Interactions électrostatiques (à longue portée)	40
II.1.2.2. Interactions de van der Waals (à courte portée)	41
II.2. Ajustement et minimisation d'énergie.....	43
II.2.1. Introduction	43
II.2.2. Définition du potentiel.....	44
II.2.3. Ajustement des paramètres	49
II.3. Simulations numériques du type dynamique moléculaire.....	51
II.3.1. Introduction	51
II.3.2. Théorie de la simulation par dynamique moléculaire	51
II.3.2.1. Introduction	51
II.3.2.2. Algorithme.....	53
II.3.2.2.a. Choix des algorithmes: avantage et inconvénient.....	53

II.3.2.2.b. Algorithme de Verlet classique	53
II.3.2.2.c. Algorithme de Verlet - version « Verlet-Vitesse »	55
II.3.2.2.d. Algorithme de Leap-frog Verlet	56
II.3.2.3. Aperçu sur les ensembles	57
II.3.2.4. Conditions aux limites périodiques	58
II.3.2.5. Potentiel interatomique	60
II.3.2.6. Contrôle de la température et de la pression	63
III. Etude des propriétés mécaniques et effet d'une pression hydrostatique.....	69
III.1. La cellule de simulation	69
III.2. Propriétés mécaniques	75
III.2.1. Constantes d'élasticité	75
III.2.2. Module de rigidité	77
III.2.3. Module de cisaillement	81
III.2.4. Module de Young	81
III.2.5. Vitesses d'ondes élastiques	82
III.2.6. Coefficient de Poisson	83
III.2.7. La constante diélectrique statique et à haute fréquence	84
III.2.8. Les constantes de contrainte et de déformation piézoélectrique	85
III.2.9. Indices de réfraction	85
III.3. Effet de la pression sur les propriétés structurales et mécaniques	87
III.4. Conclusion	98
<u>Partie II: Résultats et discussions</u>	
IV. Propriétés thermodynamiques	101
IV.1. Supercellule employée	102
IV.2. Conditions de la simulation	104
IV.3. Quantités thermodynamiques à une pression atmosphérique (0.1MPa)	105
IV.3.1. Choix de la taille de la boîte de simulation (effet du nombre d'atomes)	105
IV.3.2. Variation de la structure cristalline de la kaolinite sous effet de la température et dilatation thermique	110
IV.3.3. Evaluation de la capacité thermique	112
IV.3.4. Point de surchauffage	114
IV.3.4.1. Profils de densité atomique	118
IV.3.4.2. Fonctions de distribution radiale	120
IV.3.5. Conclusion	126
IV.4. Corrélation entre l'effet de la pression et celui de la température	127
IV.4.1. Structure cristalline de la kaolinite sous pression	129
IV.4.2. Etude de la capacité thermique et de l'anharmonicité intrinsèque	132
IV.4.3. Variation de la rigidité en fonction de la pression et de la température	135
IV.4.3.1. Le module de rigidité à la pression zéro	135
IV.4.4. Diagramme de phase de la kaolinite à partir de T_s	140
IV.4.4.5. Conclusion	141
Conclusion générale	142
Références	145

Liste des figures

Figure 1. Domaines d'utilisation de la kaolinite	15
Figure I.1. Structure de la couche tétraédrique	21
Figure I.2. Structure de la couche octaédrique	21
Figure I.3. Terminologie de structure des argiles	22
Figure I.4. Classification des types d'argiles par leur structure. D'après Mitchell, 1976.	23
Figure I.5. Structure de kaolinite, feuillet à 7 Å	26
Figure I.6. Structure de montmorillonite, feuillet à 10 Å	27
Figure I.7. Structure de chlorites, feuillet à 14 Å	27
Figure I.8. Mine de kaolin en Province Ruse, Bulgarie.	30
Figure I.9. Localisation des grands gisements du kaolin dans le monde.	30
Figure I.10. Structure minéralogique de la kaolinite.	32
Figure I.11. Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (à 0.2µm).	33
Figure I.12. Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (à 0.5µm).	34
Figure II.1. Représentation des interactions intramoléculaires à deux corps (Élongation).....	37
Figure II.2. Représentation des interactions intramoléculaires à trois corps (angle de valence)	38
Figure II.3. Représentation des interactions intramoléculaires à quatre corps (angles dièdres – torsion-)	39
Figure II.4. Représentation des interactions intramoléculaires à quatre corps (angles dièdres – impropres-)	39
Figure II.5. Représentation des interactions intermoléculaires (interaction électrostatique) ...	40
Figure II. 6. Représentation des interactions intermoléculaires (interaction de type van der Waals).....	42
Figure II.7. Potentiel de Lennard-Jones.	43
Figure II.8. Modèle en couches permettant de prendre en compte la polarisabilité ionique. ...	46
Figure II.9. Schéma d'un programme Dynamique Moléculaire.	52
Figure II.10. Les étapes de calcul de l'algorithme de Verlet (la forme classique).	54
Figure II.11. Les étapes de calcul de l'algorithme de Verlet (la forme vitesse).	55
Figure II.12. Les étapes de calcul de l'algorithme de leapfrog.....	57
Figure II.13. Conditions périodiques illustrés en 2 dimensions avec une boîte cubique.	59
Figure II.14. Variation de la température en fonction du nombre d'étapes, à T=298K.	64
Figure II.15. Variation de la pression en fonction du nombre d'étapes, à une pression de 0.1MPa.	65
Figure II.16. Variation de l'énergie interne en fonction du nombre d'étapes.....	65
Figure III.3. Diagramme de diffraction des rayons X dans la gamme 2θ entre 20 et 80 pour la kaolinite.	74
Figure III.4. Réduction de volume d'un solide soumis à une pression isotrope hydrostatique.	77
Figure III.5. Histogramme des modules de rigidité pour différentes argiles. La couleur orange montre la valeur du module de rigidité de la kaolinite, les autres couleurs grise et verte montrent les modules de rigidité supérieures et inférieures à celle de la kaolinite.	80
Figure III.6. Effet de cisaillement sur un matériau.	81

Figure III.7. Variation du volume de la cellule en fonction de la pression.....	88
Figure III.8. Variation des paramètres de réseau a, b et c en fonction de la pression.....	88
Figure III.9. Variation des angles de la cellule alpha, beta et gamma en fonction de la pression.....	89
Figure III.10. Variation des constantes élastiques en fonction de la pression: C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} (a); C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{16} (b); C_{23} , C_{24} , C_{25} , C_{26} (c) et C_{34} , C_{35} , C_{36} , C_{45} , C_{46} , C_{56} (d).	90
Figure III.11. Variation du module de rigidité en fonction de la pression.....	91
Figure III.12. Variation du module de cisaillement en fonction de la pression.....	92
Figure III.13. Variation du module de Young en fonction de la pression.....	93
Figure III.14. Variation de la vitesse des ondes V_p et V_s en fonction de la pression.....	93
Figure III.15. Anisotropie sismique A_p et A_s des ondes P et S, en fonction de la pression. ...	94
Figure III.18. La variation de la densité de la cellule de la kaolinite en fonction de la pression, avant et après le point de la transition.....	97
Figure IV.1. Structure de la kaolinite formée par des cellules unitaires de 4X3X3. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes tétraédriques Si en marron, les atomes octaédriques Al sont en gris et les atomes H sont blancs. La surface Al est la couche supérieure et la surface Si est la couche inférieure.....	103
Figure IV.2. Variation de l'énergie d'enthalpie de la kaolinite en fonction de la température.	106
Figure IV.3. Variation du volume de la kaolinite en fonction de la température.....	106
Figure IV.4. Variation de la capacité thermique de la kaolinite en fonction du nombre d'atomes.	107
Figure IV.5. État de la structure cristalline de la kaolinite avec l'augmentation de la température entre $T=100K$ et $T=1572K$, à la pression atmosphérique.	109
Figure IV.6. Variation des paramètres de réseau de la structure de la kaolinite avec la température.....	110
Figure IV.7. Variation du volume de la structure de la kaolinite avec la température.	111
Figure IV.8. Variation de l'énergie d'enthalpie en fonction de la température (à pression constante).	113
Figure IV.9. Variation de l'énergie totale en fonction de la température (à volume constant).	114
Figure IV.10. Variation du volume et des paramètres du réseau de la kaolinite en fonction de la température (le point de surchauffage).....	116
Figure IV.11. Variation de l'énergie d'enthalpie (et l'énergie totale) de la kaolinite en fonction de la température (le point de surchauffage).	117
Figure IV.12. Les profils de densité atomique de la kaolinite à températures différentes.	119
Figure IV.13. La rdf à différentes températures avec le nombre de coordination correspondants pour Al-Al, Si-Si, O_A-O_A, O_S-O_S, O_H-O_H et H-H.....	123
Figure IV.14. La rdf à différentes températures pour Al-Si, Si-H, O_S-H et O_A-O_S ... etc.	125
Figure IV.15. Comportement de la structure de la kaolinite sous pression, à $T = 298 K$	128
Figure IV.16. Variation des paramètres de réseau en fonction de la pression, à $T=298 K$	130
Figure IV.17. Variation du volume de la structure en fonction de la pression, à $T=298 K$	130
Figure IV.18. Variation des paramètres du réseau a, b et c en fonction de la pression.	131
Figure IV.19. Variation du volume en fonction de la pression.....	132
Figure IV.20. Variation de l'enthalpie en fonction de la température à différentes pressions.	133

Figure IV.21. Variation du paramètre anharmonicité intrinsèque en fonction de la pression.	134
Figure IV.22. Variation de l'énergie de l'enthalpie en fonction de la pression à des températures différentes.	134
Figure IV.23. Variation de la pression en fonction du volume.	135
Figure IV.24. Variation du module de rigidité en fonction de la température, à P=0GPa.	136
Figure IV.25. Variation du module de rigidité en fonction de la pression dans une gamme entre 0 et 7GPa.	138
Figure IV.26. Variation du module de rigidité en fonction de la pression dans une gamme entre 0 et 20GPa.	138
Figure IV.27. Variation du module de rigidité en fonction de la température à plusieurs pressions.	139
Figure IV. 28. Diagramme de phase à partir de Ts.	140

Liste des tableaux

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par unité structurale, d'après (Guggenheim et al, 2006).	25
Tableau II.1 : Paramètres des potentiels.....	47
Tableau II.2 : Les charges des atomes.....	48
Tableau II.3 : Valeurs correspondantes aux paramètres d'interaction non liées.	62
Tableau II.4 : Valeurs correspondantes pour les paramètres liés.	62
Tableau III.1. Les nouveaux paramètres des potentiels après l'ajustement.	70
Tableau III.2. Comparaison entre les propriétés structurales simulées et expérimentales de la kaolinite, à une pression de 0 GPa.	70
Tableau III.3. Comparaison entre constantes élastiques calculées de la kaolinite aux valeurs expérimentales ainsi qu'aux calculs théorique basés sur la DFT.....	76
Tableau III.4. Constantes de la matrice de complaisance.	78
Tableau III.5. Les propriétés mécaniques B_0 , G_0 , V_s , V_p et le coefficient de poisson calculées par rapport à un calcul théorique précédent et aux données expérimentales disponibles.	84
Tableau III.6. Les constantes diélectriques statiques et hautes fréquences.....	84
Tableau III.7. Les constantes de contrainte et de déformation piézoélectrique.	85
Tableau III.8. Les indices de réfraction statique et à haute fréquence.	86
Tableau IV.1. Les paramètres du réseau et le volume d'équilibre pour différentes températures.	112
Tableau IV.2. Paramètres du réseau et volume d'équilibre pour différentes pressions sous une température ambiante de 298 K.	129
Tableau IV.3. Les valeurs du module de rigidité théoriques et expérimentales de la kaolinite	139

Introduction générale

L'argile est le plus ancien matériau minéral utilisé par l'homme et c'est le plus important depuis l'antiquité grâce à son abondance à la surface terrestre. Les matériaux argileux sont importants dans plusieurs applications en ingénierie tels que la géotechnique et le géoenvironnement, ainsi que dans différents secteurs industriels.

Le kaolin est l'un des minéraux argileux les plus courants dans la croûte terrestre. Les grands gisements mondiaux de kaolins sont situés en différents endroits de la planète. La kaolinite, le constituant principal du kaolin, est formée par la météorisation des roches.

La kaolinite a des propriétés physiques et chimiques qui la rendent particulièrement utile pour un bon nombre d'utilisations et d'applications, dans les céramiques, les poteries, les produits réfractaires, les constructions (tuiles, briques, carrelage...), les papiers, les peintures, l'exploration pétrolière, l'industrie pharmaceutique, médicale, cosmétique, ainsi que comme un absorbant pour les polluants. La figure 1 résume les différents domaines d'utilisation de la kaolinite.

La kaolinite a une structure phyllosilicate dioctaédrique, qui est une couche d'argile non chargée. Elle est constituée d'une couche tétraédrique siliceuse (T) et d'une couche octaédrique alumineuse (O), d'une épaisseur qui varie de 7.1 à 7.4 Å.

Jusqu'à présent, le calcul des propriétés élastiques des argiles ont été obtenus soit théoriquement (Katahara, 1996, Alexandrov et Ryzhova, 1961; Berge et Berryman, 1995), soit en combinant les recherches théoriques et expérimentales sur des mélanges argile-époxy (Wang et al., 2001), par des extrapolations à partir de mesures empiriques (Tosaya, 1982; Castagna et al., 1995; Han, 1986), ou bien par microscopie à force atomique acoustique (AFAM) (Prasad et al., 2002; Vanorio et al., 2003, Kopycinska-Müller et al., 2007). Il y a peu

Introduction générale

ou pas de données précises et complètes portant sur les propriétés mécaniques et thermodynamique de la kaolinite.

Génie Civil



Elle est utilisée comme matériau de construction pour la fabrication de briques, tuiles ou carreaux.

Elle est mélangée avec le calcaire pour obtenir le ciment

Industrie du Pétrole

Utilisée pour ses propriétés rhéologiques :

Comme boues de forage ...

Comme catalyseur dans le raffinage du pétrole.

Industrie des Cosmétiques

L'argile entre dans la préparation de nombreux produits cosmétiques (savons, masques...)



Industrie du papier, peintures (liants), plastiques et caoutchoucs

Industrie de la Céramique



Par sa remarquable plasticité, elle est employée dans la fabrication des carreaux de revêtement, porcelaines, poterie, vaisselle, pièces sanitaires et produits réfractaires.

Agriculture



- L'argile à base de kaolinite forme une barrière entre les insectes nuisibles et les fruits vulnérables aux attaques.
- Elle permet de retenir l'eau dans la terre et sert ainsi tout naturellement de réservoir d'eau et d'engrais aux plantes.

Matériau médical

Produits pharmaceutiques

Figure 1. Domaines d'utilisation de la kaolinite

L'étude des caractéristiques structurales, mécaniques et thermodynamiques, qui s'inscrit dans un nouveau cadre de recherche, a été réalisée afin de mieux étudier cette argile, pour cela la kaolinite a été étudiée à l'échelle nanométrique afin de mieux comprendre son comportement. La kaolinite a été l'objet de nombreuses études, on trouve des études récentes

Introduction générale

des propriétés élastiques de la kaolinite qui ont été effectuées à partir des calculs de la théorie de la fonctionnelle de densité (DFT) (Sato et coll., 2005), et expérimentalement par des mesures synchrotron employant la diffraction par rayons X (Wenk et al., 2007; al Lonardelli. 2007).

Le présent travail vise à étudier en détail l'ensemble des propriétés mécaniques et thermodynamiques de la kaolinite en employant la méthode de dynamique moléculaire. Cette méthode s'appuie sur les fondements de la mécanique classique et elles permettent de faire un lien intéressant entre certaines grandeurs macroscopiques mesurables par l'expérience et les grandeurs microscopiques étudiées. Par conséquent, et grâce à cette méthode, on peut désormais calculer des grandeurs telles que la température, la pression ou l'énergie d'un ensemble composé de molécules à partir de certains paramètres. Nous développerons en particulier de nouveaux paramètres de potentiel descriptifs pour la kaolinite. Ensuite nous exposerons l'ensemble des quantités mécaniques de cette argile. Cette étape sera suivie de l'effet de la pression sur la kaolinite et la prédiction d'une nouvelle phase structurale sous pression. Nous verrons que cette transition de phase pourra être prédite en considérant la variation de plusieurs quantités tels que les constantes d'élasticité ou le module de rigidité.

Quant aux propriétés thermodynamiques, cette thèse a pour but de prédire l'ensemble des quantités non encore mesurées ou calculées pour la kaolinite. En particulier nous développerons la variation de la chaleur spécifique, du coefficient de dilatation thermique ainsi que la température de surchauffage. Par ailleurs le double effet pression et température sera également présenté et analysé.

Cette thèse est présentée sous forme de quatre chapitres. Le premier concerne la partie bibliographique avec une présentation du contexte de cette étude. Nous dériverons les structures élémentaires des minéraux argileux en introduisant la notion d'organisation et

Introduction générale

classification de ces matériaux. Puis nous présenterons l'argile de type kaolinite, son origine et sa structure, ainsi que quelques propriétés chimiques et morphologiques.

Le deuxième chapitre traite les techniques de simulation et modélisation. Nous introduirons les notions concernant les différents modèles d'interaction de différents types de potentiel. Dans la première partie de ce chapitre, nous avons présenté la méthode de minimisation d'énergie en se basant sur un potentiel utilisé spécialement pour la kaolinite, avec un ajustement de ses paramètres. Puis dans la deuxième partie, nous abordons en détail les principes de la dynamique moléculaire avec la méthode de simulation, l'utilisation des algorithmes, le choix des ensembles et la boîte de simulation. Par la suite la description d'un potentiel interatomique développé récemment par Cygan et al (Cygan et al, 2004) qui a été utilisé pour modéliser la kaolinite.

La partie des résultats et discussions est développée dans le troisième chapitre et quatrième chapitre. Le chapitre 3 se focalise sur les propriétés mécaniques et structurales trouvées par la méthode de minimisation de l'énergie avec ajustement. Ces résultats seront comparés avec l'expérimental. Viendra ensuite l'étude de l'influence de la pression sur ces propriétés pour la kaolinite.

Le quatrième est axé sur le comportement de la kaolinite sous la température à la pression atmosphérique 1 bar, et sur la détermination du point de surchauffage pour la kaolinite. Nous développerons notamment les propriétés thermodynamiques de la kaolinite pour une pression de 1 bar. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est consacrée à l'étude de la kaolinite à hautes pressions pour différentes températures et à la détermination d'autres propriétés structurales et thermodynamiques telles que la capacité thermique à pression et à volume constants, ainsi que le double effet pression-température.

Enfin un résumé de l'ensemble du travail de la thèse sera donné à la fin du manuscrit.

*Partie I: Cadre
théorique*

Chapitre I

Etude bibliographique

I. Etude bibliographique

I.1 Les argiles

I.1.1 Généralités

La famille des minéraux phyllosilicates se trouve parmi, les hétérosilicates, tectosilicates, inosilicates, sorosilicates et nésosilicates, dans la classe des silicates ordonnés qui contient près de 900 espèces.

Les phyllosilicates (dits silicates lamellaires) sont des silicates à structures en feuillets dans lesquels les tétraèdres de silicium sont liés aux octaèdres et forment des plans. Ils comptent plus de 200 espèces et variétés. A partir de cet arrangement en feuillets, provient leur nom d'origine « phyllos » qui veut dire en grec, feuillets (Reinholdt, 2001). Parmi ces espèces de phyllosilicates on trouve les argiles et les micas.

L'argile, du latin «argilla», est une roche sédimentaire, caractérisée par des grains ayant une taille fine (<2 μ m), qui présentent une structure feuilletée qui explique leur plasticité, ou bien une structure fibreuse qui explique leur qualité d'absorption. L'analyse par diffraction des rayons X, nous permet de déduire leurs structures ainsi que les valeurs des paramètres de réseau cristallin des argiles.

I.1.2 Structure de la couche tétraédrique et octaédrique

La couche tétraédrique (notée Te) est formée par un agencement de tétraèdres de SiO_4^{4-} de façon planaire. Dans ce tétraèdre, chaque atome de silicium, Si^{4+} est entouré de 4 atomes d'oxygènes, O^{2-} .

Grâce au partage d'atomes d'oxygène, les tétraèdres sont liés l'un à l'autre pour former une maille hexagonale et forment une couche composée de 6 tétraèdres. Ici, on distingue deux types d'oxygène; les oxygènes basaux et les oxygènes apicaux. Les oxygènes basaux sont des oxygènes de surface basale qui forment des bases triangulaires. Les oxygènes apicaux sont les

oxygènes internes liés entre le silicium de la couche tétraédrique et un cation (Al^{3+}, \dots) de la couche octaédrique (figure I.1).

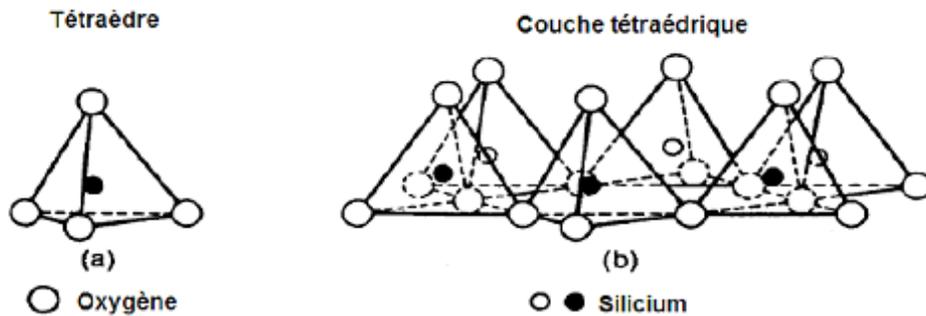


Figure I.1. Structure de la couche tétraédrique

La couche octaédrique (notée Oc) est parallèle à la couche tétraédrique et elle est formée par un arrangement d'octaèdres qui forment une couche plane. L'aluminium, est l'élément le plus courant en position octaédrique. Cette couche est reliée par les atomes d'oxygène, O^{2-} et d'hydroxyles, OH^- , mis en commun. Elle est constituée de 2 plans anioniques d' OH^- ou O^{2-} et un plan cationique central d' Al^{3+} ou Mg^{3+} (figure I.2).

Les octaèdres et les tétraèdres sont en liaison forte grâce aux oxygènes apicaux.

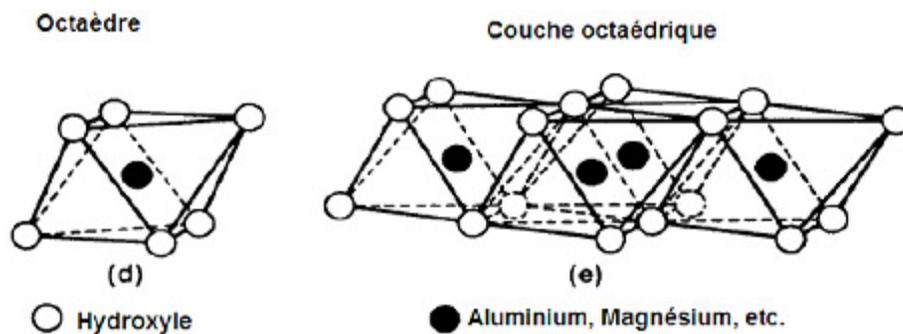


Figure I.2. Structure de la couche octaédrique

1.1.3 Structure des minéraux argileux

Une terminologie est nécessaire pour la définition de la structure des argiles, pour cela on définit certains termes (figure I.3):

- Un plan est constitué par les atomes.

- Une couche est composée par l'empilement des plans d'atomes. Par exemple une couche tétraédrique est formée par trois plans d'atomes, un plan de cations (Si^{4+} , ...) et deux plans d'oxygènes.
- Un feuillet est empilement de couches. On peut trouver un feuillet composé d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique ou un feuillet composé d'une couche octaédrique sandwichée entre deux couches tétraédriques.
- L'espace interfoliaire est l'espace qui sépare les feuillets. Il contient des cations, de l'eau, des groupes hydroxyles (OH^-) et autres mais il peut être vide.
- Un cristal ou l'unité structurale est un groupement de feuillet et un espace interfoliaire.
- Une plaquette est formée par un empilement de feuillets.
- Une particule est formée d'un empilement de plaquettes.

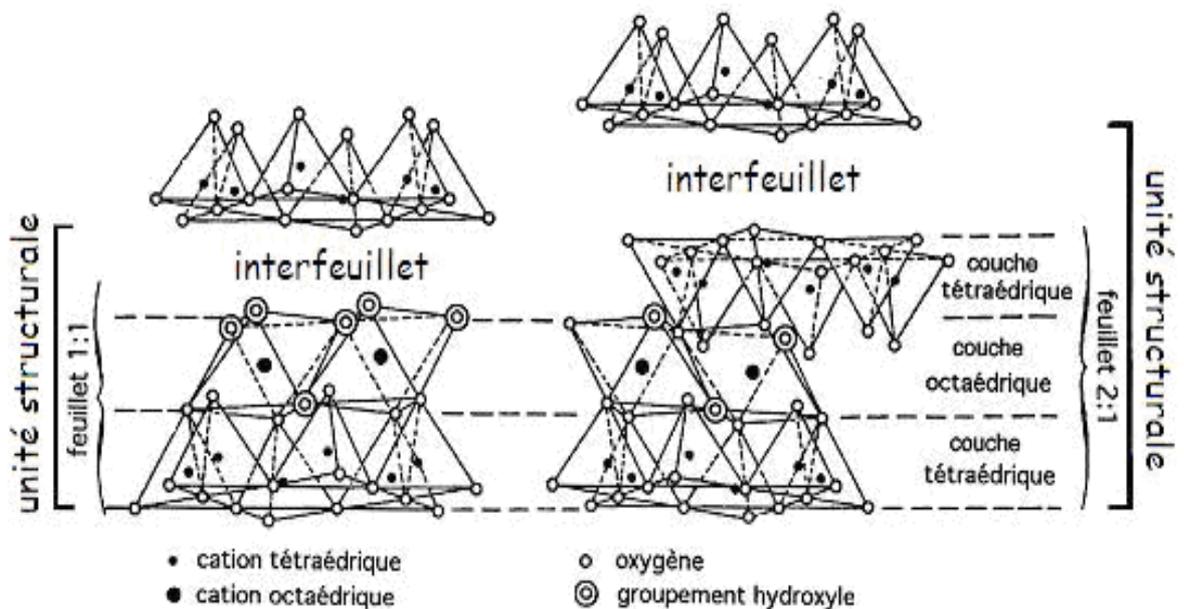


Figure I.3. Terminologie de structure des argiles

1.1.4 Classification des minéraux argileux

Les principaux critères de classification des minéraux appartenant aux phyllosilicates (argile et micas) sont basés sur les paramètres suivants (figure I.4 et tableau I.1):

- Le motif (T/O ou 1:1, T/O/T ou 2:1, T/O/T/O ou 2:1:1);

Chapitre I : Etude bibliographique

- La charge de la couche;
- L'occupation de la couche octaédrique (dioctaédrique ou trioctaédrique);
- Le type de matériel dans l'espace interfoliaire (cations, molécules d'eau,...);

Les critères secondaires (Eslinger and Peaver, 1988) utilisés pour classer les argiles par catégorie sont :

- Le polytypisme (ou mode d'empilement),
- La composition chimique,
- Le type d'espèces argileuses et le mode d'empilement pour les interstratifiés.

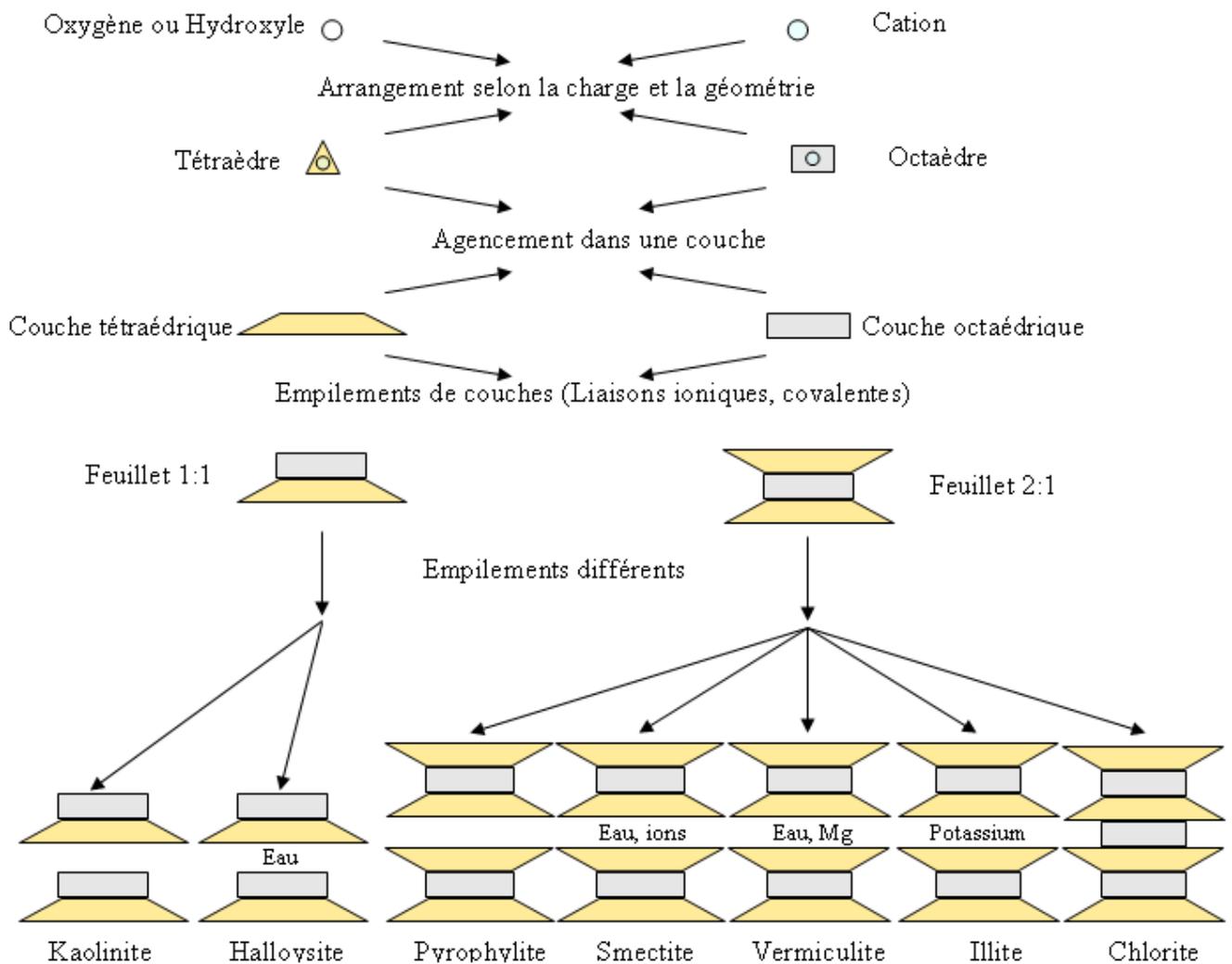


Figure I.4. Classification des types d'argiles par leur structure. D'après Mitchell, 1976.

Chapitre I : Etude bibliographique

Dans la couche octaédrique, 3 sites sont disponibles par cavité hexagonale. Selon l'occupation de ces sites on distingue les feuillets dioctaédriques où 2 sites sont occupés, (un site sur 3 reste vacant), par des ions trivalents (par exemple Al^{3+} , Fe^{3+}), ce qui est le cas de la gibbsite $\text{Al}_2(\text{OH})_6$. Les feuillets trioctaédriques où tous les sites sont occupés par des ions divalents (par exemple Mg^{2+} ou Fe^{2+}), comme le cas de la brucite $\text{Mg}_3(\text{OH})_6$. Les formes intermédiaires di-trioctaédriques sont telles que par exemple 6 Mg^{2+} sont remplacés par 3 Mg^{2+} + 2 Al^{3+} , où seulement 5 sites sur 6 seront occupés par un cation.

Tableau I.1 : Classification des phyllosilicates, x représente la charge du feuillet par unité structurale, d'après (Guggenheim et al, 2006).

Type de feuillet	Éléments dans la couche interfoliaire - charge	Groupe	Caractère de la couche octaédrique	Espèce
1:1 TO	Aucun ou H ₂ O (x ~ 0)	Serpentine - Kaolin	Trioctaédrique	Lizardite, berthierite, amesite, cronstedtite, nepouite, kellyite, fraipontite, brindleyite
			Diocataédrique	Kaolinite, dickite, nacrite, halloysite (plan)
			Di-trioctaédrique	Odinite
2:1 TOT	Aucun (x ~ 0)	Talc- pyrophyllite	Triocataédrique	Talc, willemseite, kerolite, pimelite
			Diocataédrique	Pyrophyllite, ferripyrophyllite
	Cations échangeables hydratés (x ~ 0,2 - 0,6)	Smectite	Triocataédrique	Saponite, hectorite, sauconite, stevensite, swinefordite
			Diocataédrique	Montmorillonite, beidellite, nontronite, volkonsikoite
	Cations échangeables hydratés (x ~ 0,6 - 0,9)	Vermiculite	Triocataédrique	Vermiculite trioctaédrique
			Diocataédrique	Vermiculite dioctaédrique
	Cations monovalents non hydratés (x ~ 0.6-1.0)	Mica vrai	Triocataédrique	Biotite, phlogopite, lepidolite, etc.
			Diocataédrique	Muscovite, illite, glauconite, celadonite, paargonite, etc.
	Cations divalents non hydratés (x ~ 1,8 - 2,0)	Mica fragile	Triocataédrique	Clintonite, kinoshitalite, bityite, anadite
			Diocataédrique	Margarite
2:1 TOT O	Couche hydroxyde (x = variable)	Chlorite	Triocataédrique	Clinochlore, chamosite, pennantite, nimite, baileychlore
			Diocataédrique	Donbassite
			Di-trioctaédrique	Cookeite, sudoite

Une classification selon leur motif élémentaire dont l'épaisseur totale du feuillet et de l'espace interfeuillet est présentée comme suit:

- Les minéraux à 7 Å appelés minéraux 1:1 ou TO. C'est un empilement d'une couche tétraédrique et d'une couche octaédrique. Ils se caractérisent par 3 plans anioniques (voir figure I.5).
- Les minéraux à 10 Å appelés minéraux 2:1 ou TOT. C'est un empilement d'une couche octaédrique emprisonnée entre deux couches tétraédriques. Ils se caractérisent par 3 plans anioniques (voir figure I.6).
- Les minéraux à 14 Å appelés minéraux 2:1 ou TOT O. C'est un empilement d'une couche octaédrique prise entre deux couches tétraédriques et d'une couche octaédrique. Ils se caractérisent par 3 plans anioniques (voir figure I.7).

➤ Feuillet à 7Å ou motif TO :

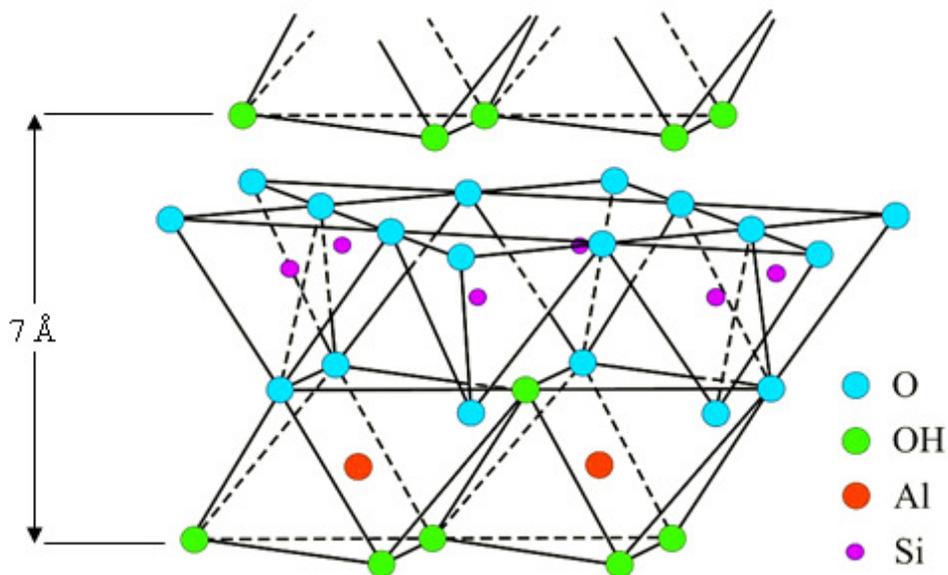


Figure I.5. Structure de kaolinite, feuillet à 7 Å.

➤ Feuillet à 10 Å ou motif TOT :

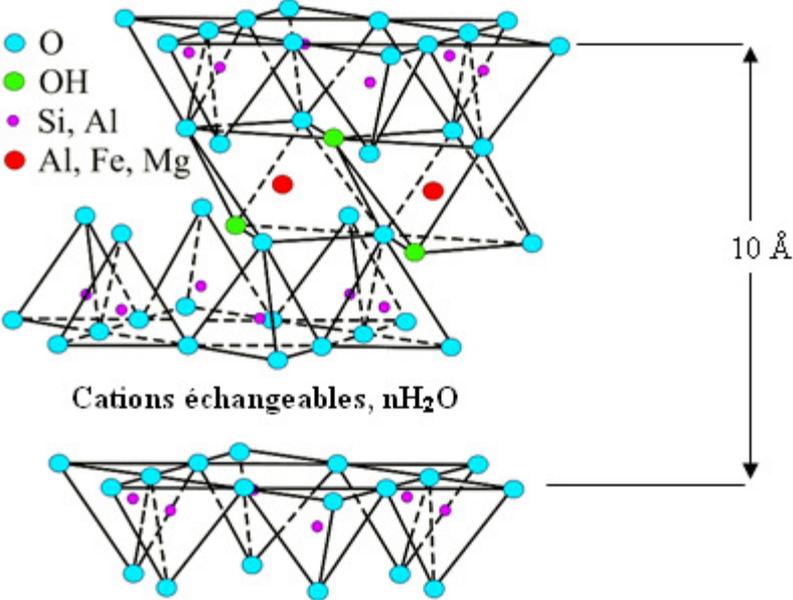


Figure I.6. Structure de montmorillonite, feuillet à 10 Å.

➤ Feuillet à 14 Å ou motif TOT O :

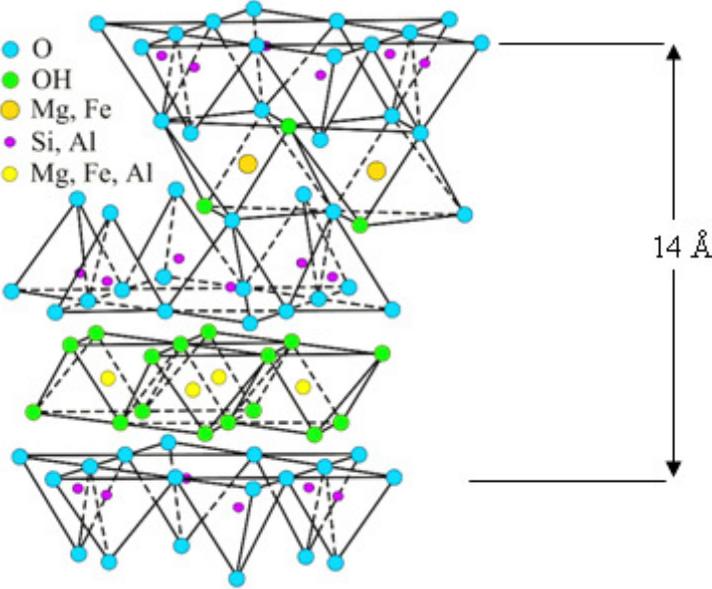


Figure I.7. Structure de chlorites, feuillet à 14 Å.

1.2. Présentation de la kaolinite

La kaolinite est l'un des minéraux argileux les plus abondant dans la croûte terrestre. Il a des usages et des applications différentes, dans la céramique et la poterie, l'agriculture, le pétrole, le bâtiment, les cosmétiques, les médicaments, les aliments et dans l'industrie minière. Les minéraux argileux, y compris la kaolinite, sont des minéraux courants trouvés dans des environnements sédimentaires et leur comportement sous pression est un facteur important dans la compréhension des zones sismogénique (entre croûte ou lithosphère) (Sato et coll., 2005). La présence des minéraux argileux dans la formation géologique modifie la propagation des ondes sismiques.

La connaissance des propriétés élastiques d'argile est l'un des facteurs importants pour la compréhension, l'interprétation et la modélisation de la réponse sismique d'argile portant des formations. Cependant, les propriétés élastiques des minéraux argileux sont presque inconnues (Alexandrov et Ryzhova, 1961) et il y a peu de données expérimentales disponibles.

Ceci est principalement dû à la difficulté présentée par leurs propriétés intrinsèques. La taille de petites particules rend difficile d'isoler un cristal individuels d'argile assez grande pour mesurer les propriétés acoustiques (Vanorio et al., 2003).

Jusqu'à présent, le calcul des propriétés élastiques des argiles ont été tirées soit théoriquement (Katahara, 1996, Alexandrov et Ryzhova, 1961; Berge et Berryman, 1995), en combinant les recherches théoriques et expérimentales sur des mélanges argile-époxy (Wang et al., 2001), par des extrapolations à partir de mesures empiriques (Tosaya, 1982; Castagna et al., 1995; Han, 1986), ou par microscopie à force atomique acoustique (AFAM) (Prasad et al., 2002; Vanorio et al., 2003, Kopycinska-Müller et al., 2007). De études récentes des propriétés élastiques de la kaolinite ont été effectuées à partir de théorie de la fonctionnelle de la densité

(DFT) (Sato et coll., 2005), et des mesures synchrotron diffraction de rayons X (Wenk et al., 2007; al Lonardelli. 2007).

La kaolinite demande des températures de cuisson élevées. Sa structure et ses transformations au cours du chauffage ont été étudiées depuis de nombreuses années, mais il y a toujours un manque d'information. Dans sa forme pure, le point de fusion de la kaolinite est de 2073 K (Murray, 2007), mais dans une forme d'argile, le point de fusion est réduit par la présence d'autres minéraux, ainsi que le feldspath.

Dans cette partie, nous présentons, quelques propriétés de la kaolinite concernant sa structure et sa morphologie.

1.2.1 Origine du nom kaolinite (china clay)

Le kaolin provient de l'altération des roches riches en feldspath (granitiques et gneissiques). C'est une roche argileuse généralement blanche et friable (figure I.8). Il contient au moins 80% en poids de kaolinite (élément pur du kaolin) (Soro, 2003). Son nom dérive probablement du mot chinois kauling, signifiant la haute arête, c'est le nom d'une colline près de Jauchau Fu en Chine (Bergaya et al, 2006). En 1867, Johnson et Blake (Johnson and Blake, 1867) ont été les premiers qui ont utilisé le mot kaolinite pour l'appliquer aux caractéristiques minérales de kaolins commerciales, dont ils ont étudié de nombreux échantillons. La figure I.9 montre la localisation des grands gisements du kaolin dans le monde.



Figure I.8. Mine de kaolin en Province Ruse, Bulgarie.



Figure I.9. Localisation des grands gisements du kaolin dans le monde.

1.2.2 Structure de la kaolinite

Après la première étude de Pauling qui a décrit la structure cristalline de la kaolinite il y a presque quatre-vingt ans (Pauling, 1930), plusieurs études ont été menées sur la structure de la kaolinite pour clarifier les détails sur sa structure. Gruner a décrit la première interprétation structurale de la kaolinite par le diagramme de diffraction des rayons X sur poudre (Gruner, 1932). Brindley et Robinson ont proposé une structure de symétrie triclinique $C1$ (Brindley and Robinson, 1945, 1946). Quelques années plus tard, d'autres études ont été réalisées, comme l'étude de diffraction de neutrons sur poudres à basse température par Bich (Bich, 1993), ou bien celle basée sur l'ab initio (Hobbs et al, 1997), ou bien d'affinements de structure à partir de données synchrotron monocristallin (Neder et al, 1999).

La kaolinite est un aluminosilicate de couche 1:1 de la famille des argiles minéraux. Elle appartient au groupe de Sepentine-Kaolin dont on trouve halloysite, dickite et nacrite (Guggenheim et al, 2006). Il s'agit d'une couche d'argile non chargée de structure phyllosilicate dioctaédrique. L'empilement des couches se fait suivant l'axe c , et elles sont composées par répétition identique d'une couche tétraédrique siliceuse (T) et d'une couche octaédrique alumineuse(O) avec une distance basale de la couche élémentaire qui varie de 7.1 à 7.4 Å. Cet empilement est successif de telle façon que le plan basal des atomes d'oxygène de la couche tétraédrique se trouve en face de celui des groupements hydroxyles de la couche octaédrique (voir figure I.10).

La couche tétraédrique (T) est constituée de tétraèdres de SiO_4 formant une hexagonale planaire. Les tétraèdres sont connectés à travers des atomes d'oxygène où chaque tétraèdre partage 3 de ses 4 atomes d'oxygène avec 3 autres tétraèdres. Les oxygènes apicaux tétraédriques sont partagés avec des octaèdres de AlO_6 dans la couche octaédrique qui possède aussi des groupements OH.

Le feuillet est constitué d'un empilement de 5 plans atomique:

- Un plan d'atomes d'oxygène (plan hexagonal) qui forme la base de la couche tétraédrique.
- Un plan d'atomes de silicium (Si).
- Un plan d'atomes d'oxygène et de groupements d'hydroxydes (dits hydroxydes internes) qui se situe entre les deux couche octaédrique et tétraédrique.
- Un plan d'atomes d'aluminium (Al).
- Un plan d'atomes de groupements d'hydroxyles (dits hydroxydes externes).

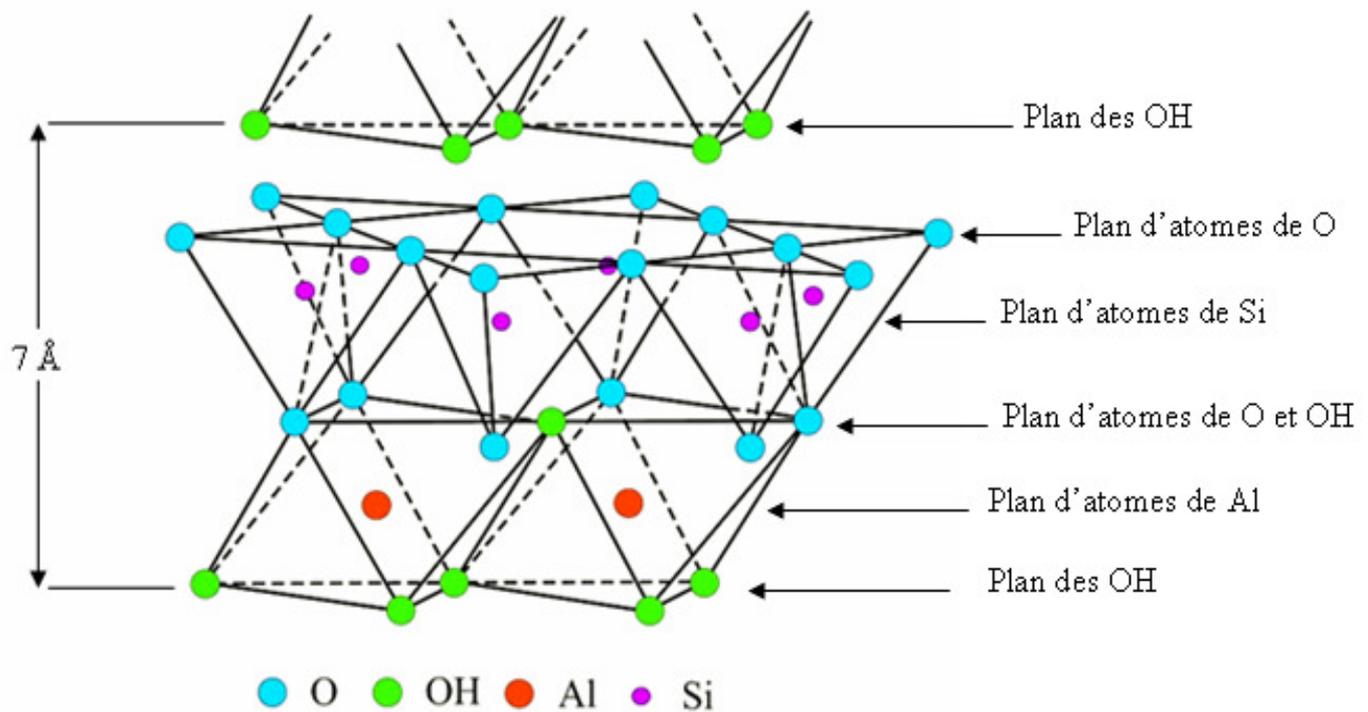


Figure I.10. Structure minéralogique de la kaolinite.

La structure de kaolinite contient deux types de groupements hydroxyles. Le premier est localisé au sommet de la cavité hexagonale tétraédrique. Ce type de groupement OH est situé dans le plan d'atomes d'oxygène et des groupements hydroxyles, partagé par des octaèdres d'aluminium (groupes hydroxyles internes). Le deuxième type d'hydroxyles qui occupe la surface basale de la couche octaédrique, est appelé groupe hydroxyles externes (ou inter-feuillet).

1.2.3 Composition chimique et morphologie de la kaolinite

La composition chimique massique d'une kaolinite pure correspondant à la formule structurale théorique $2[\text{Si}_2\text{Al}_2\text{O}_5(\text{OH})_4]$ est la suivante: SiO_2 , 46.55%; Al_2O_3 , 39.5%; et H_2O , 13.96% (Murray, 2007). Et la composition des éléments correspond à: Al 20.90%, Si 21.76%, H 1.56% et O 55.78%.

La composition des minéraux du group kaolin est caractérisée par une prédominance des atomes Al^{3+} dans les sites octaédriques, bien que certaine substitution isomorphe rare de Fe^{3+} , Mg^{2+} et Ti^{4+} par Al^{3+} peut se produire (Bergaya et al, 2006, p26).

Au niveau de sa morphologie, les particules de kaolinite se présentent au MEB (Microscopie électrique à balayage) sous forme de plaquettes hexagonales de dimensions variables entre 0.3 et 10 μm de diamètre et 0.05 à 2 μm d'épaisseur (figure I.11 et figure I.12). Les plaquettes hexagonales sont constituées par des empilements de feuillets. Elle possède une surface spécifique comprise entre 10 et 100 m^2/g et une masse volumique d'environ 2.6 g/cm^3 .

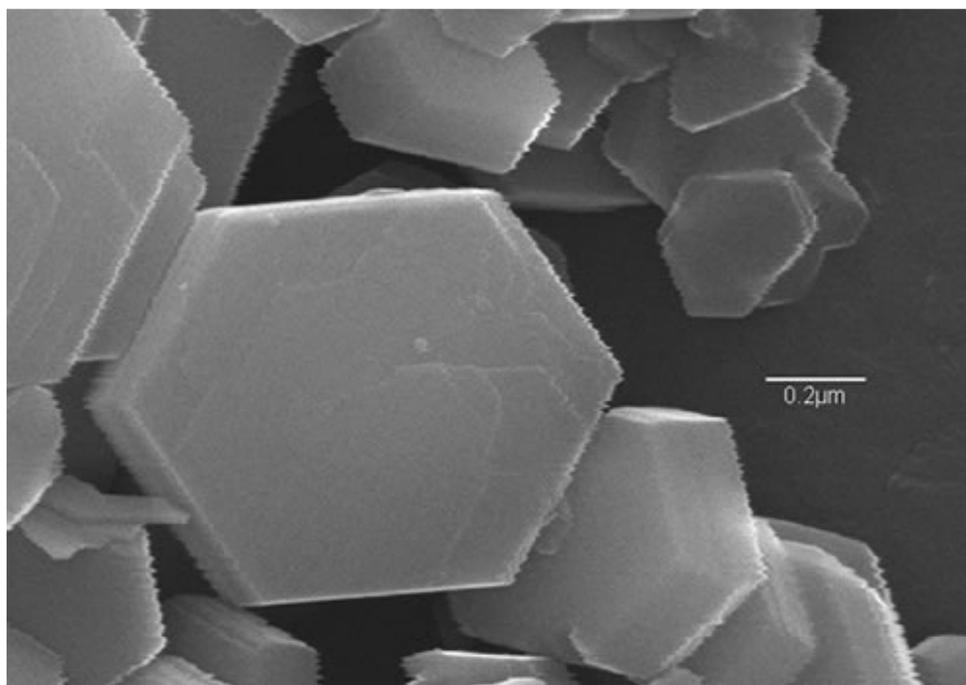


Figure I.11. Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (à 0.2 μm).

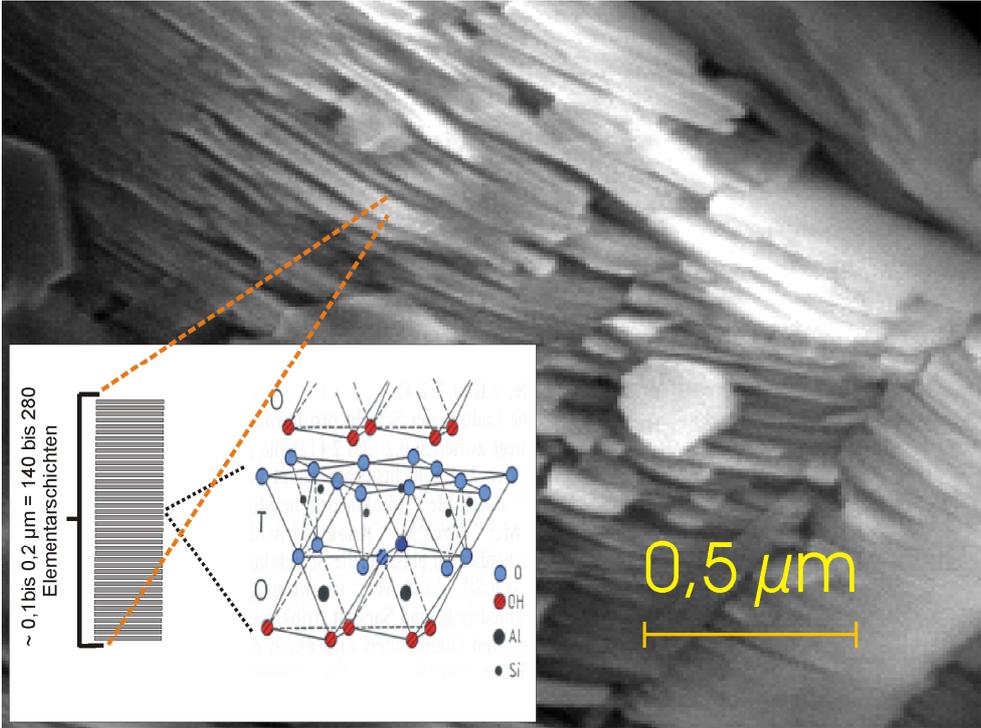


Figure I.12. Morphologie d'une kaolinite bien cristallisée (à 0.5μm).

Chapitre II

Modélisation et Simulation

II. Modélisation et simulation

Une modélisation moléculaire consiste à trouver un modèle de potentiel pour décrire un système moléculaire. Elle permet de mieux comprendre les phénomènes à l'échelle moléculaire. Elle consiste alors à exprimer l'énergie potentielle d'un système de N particules comme une somme de modèle de potentiel dépendant des coordonnées d'un, deux ou trois d'atomes, etc...

Les interactions entre molécules sont simplifiées par un modèle qui a une représentation graphique de la géométrie, voir le détail du choix de modèle dans le point qui suit. La simulation sert alors à comprendre l'évolution d'un système de particules. La qualité de la trajectoire de simulation dépend du choix du potentiel. Pour cela le choix des modèles de potentiel est important.

II.1. Différents modèles de potentiel

L'énergie totale du système est une énergie potentielle décrivant les interactions intermoléculaires (impliquant des atomes non-liés par des liaisons explicites) et les interactions intramoléculaires (impliquant des atomes liés directement par des liaisons explicites) :

$$U_{Totale} = U_{Intramoléculaire} + U_{Intermoléculaire} \quad (II.1)$$

Un champ de force est un modèle mathématique qui représente un ensemble de potentiels et de paramètres permettant de décrire la structure de l'énergie potentielle d'un système d'atomes. La bonne description du champ de force dépend de la qualité du résultat des simulations numériques par comparaison avec les valeurs expérimentales.

II.1.1. Les interactions intramoléculaires

Les interactions intramoléculaires correspondent aux interactions entre atomes liés par des liaisons covalentes. Elles décrivent l'élongation des liaisons, la déformation des angles de valence et les torsions pour les angles dièdres et impropres. Donc il y a quatre termes qui interviennent :

$$U_{\text{Intramoléculaire}} = U_{\text{élongation}} + U_{\text{pliage}} + U_{\text{torsion}} + U_{\text{impropre}} \quad (\text{II.2})$$

II.1.1.1. Élongation des liaisons (deux corps)

On utilise un terme quadratique pour les interactions d'élongation des liaisons :

$$E_{\text{Elongation}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{liaisons}} k_{\text{élong}} (r - r_o)^2 \quad (\text{II.3})$$

où $k_{\text{élong}}$ représente la constante d'élongation pour la liaison considérée (en $\text{kcal.mol}^{-1}\text{\AA}^{-1}$), r est la distance de séparation entre deux atomes, r_o est la longueur de liaison d'équilibre.

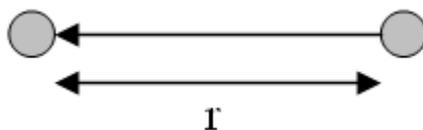


Figure II.1. Représentation des interactions intramoléculaires à deux corps (Élongation)

On trouve plusieurs formes de potentiels qui ont été proposées et utilisées pour décrire les interactions à deux corps. On cite comme exemple le potentiel de Buckingham, son expression est définie comme suit :

$$U_{\text{Buckingham}} = A \exp\left(-\frac{r}{\rho}\right) - \frac{C}{r^6} \quad (\text{II.4})$$

Où A , ρ et C sont les paramètres du potentiel et r est la longueur de la liaison entre les ions i et j .

II.1.1.2. Déformation des angles valence (trois corps)

Un terme harmonique est choisi pour décrire l'interaction à trois corps :

$$U_{\text{Pliage}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{angle}} k_{\text{pliage}} (\theta - \theta_0)^2 \quad (\text{II.1})$$

où k_{pliage} est la constante de pliage (en kcal.mol⁻¹), θ est l'angle de valence entre deux liaisons et θ_0 est l'angle de valence de liaison à l'équilibre.

Il peut être exprimé sous une forme harmonique équivalente :

$$U_{\text{Pliage}} = \frac{1}{2} \sum_{\text{angle}} k'_{\text{pliage}} (\cos(\theta) - \cos(\theta_0))^2 \quad (\text{II.6})$$

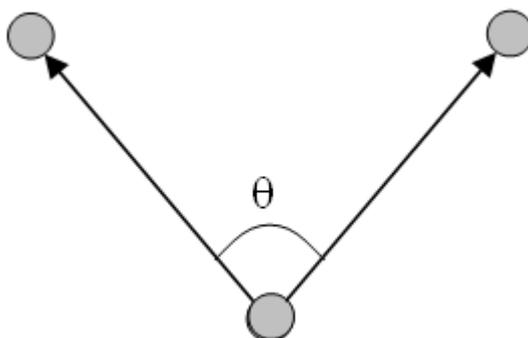


Figure II.2. Représentation des interactions intramoléculaires à trois corps (angle de valence)

II.1.1.3. Torsions, déformation des angles dièdres

Le terme correspond à la rotation d'une liaison selon l'angle dièdre ω formé par quatre atomes, il prend la forme suivante :

$$U_{\text{Torsion}} = \sum_{n=0}^N \frac{V_n}{2} (1 + \cos(n\omega - \gamma)) \quad (\text{II.7})$$

V_n est un terme d'énergie (kcal.mol⁻¹), ω (en °) représente l'angle de torsion, γ est le facteur de phase (en °) qui représente l'angle où l'énergie de torsion passe par un minimum, et n est

le terme de multiplicité qui détermine le nombre de minima de la fonction lorsque l'angle tourne de 360° .

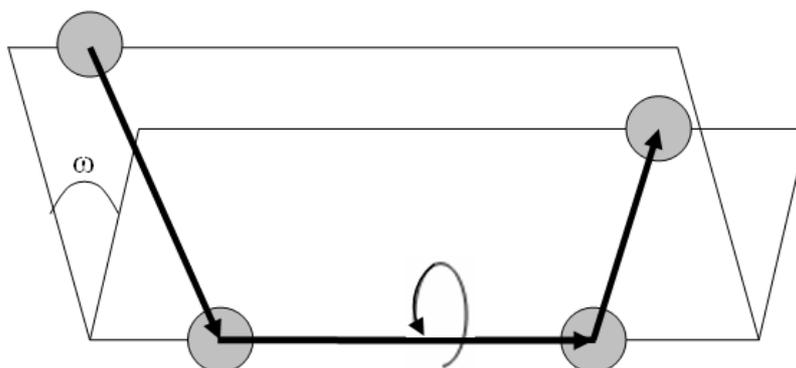


Figure II.3. Représentation des interactions intramoléculaires à quatre corps (angles dièdres – torsion-)

II.1.1.4. Déformation des angles dièdres « impropres »

La déformation des angles dièdres « impropres » est décrite par la même expression que celle utilisée pour les angles dièdres (équation II.7). Un angle impropre est défini par 3 atomes dans un même plan, liés à un quatrième atome dans l'espace et qui fait un angle ω avec ce plan.

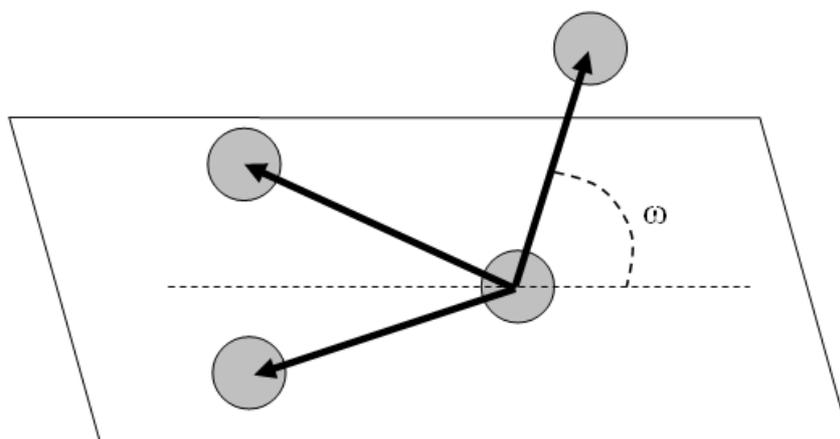


Figure II.4. Représentation des interactions intramoléculaires à quatre corps (angles dièdres – impropres-)

La détermination des constantes de ces potentiels, longueur et angle est réalisée soit expérimentalement soit par des calculs en mécanique quantique.

II.1.2. Les interactions intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires concernent les interactions entre les atomes d'une même molécule séparés par plus de deux liaisons, ou entre les atomes de différentes molécules. Elles décrivent principalement les interactions électrostatiques et de van der Waals.

$$U_{\text{Intramoléculaire}} = U_{\text{électrostatique}} + U_{\text{van der Waals}} \quad (\text{II.8})$$

II.1.2.1. Interactions électrostatiques (à longue portée)

Les interactions électrostatiques entre deux atomes i et j sont calculées par la loi de Coulomb comme une somme d'interactions entre des paires de charges ponctuelles:

$$U_{\text{électrostatique}} = \sum_{i=1}^{N_a} \sum_{j=1}^{N_b} \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (\text{II.9})$$

Où ϵ_0 représente la permittivité du vide, q_i et q_j sont les charges partielles des atomes i et j . r_{ij} (en Å) est la distance entre les deux atomes i et j et N_a , N_b le nombre de charges ponctuelles.

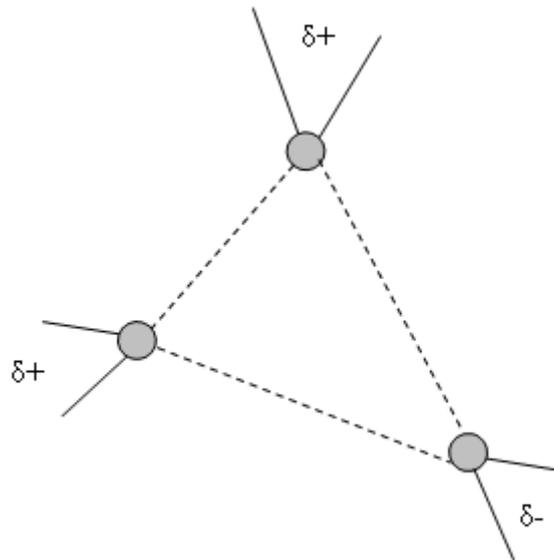


Figure II.5. Représentation des interactions intermoléculaires (interaction électrostatique)

II.1.2.2. Interactions de van der Waals (à courte portée)

Les interactions de Van der Waals se composent en deux termes: un terme répulsif et un terme attractif.

Les forces répulsives sont les plus locales et les plus intenses, leur portée est très courte. Elles représentent les forces d'échanges qui empêchent les électrons d'occuper la même région de l'espace. Lorsque la distance r qui sépare les deux atomes diminue, l'énergie de répulsion augmente rapidement. Elle est décrite par une fonction exponentielle:

$$U_{rep}^{VdW}(r) = \lambda \exp(-\alpha r) \quad (\text{II.10})$$

Ou par une autre forme de fonction en $1/r$:

$$U_{rep}^{VdW}(r) = \left(\frac{\sigma}{r}\right)^n \quad (\text{II.11})$$

Avec une valeur de n pouvant aller de 9 à 16.

Le deuxième terme correspond aux forces de dispersion de London (terme attractif).

L'énergie de dispersion peut être exprimée par une relation de la forme:

$$U_{attractif}^{VdW}(r) = -Cte \times \left(\frac{\sigma}{r}\right)^6 \quad (\text{II.12})$$

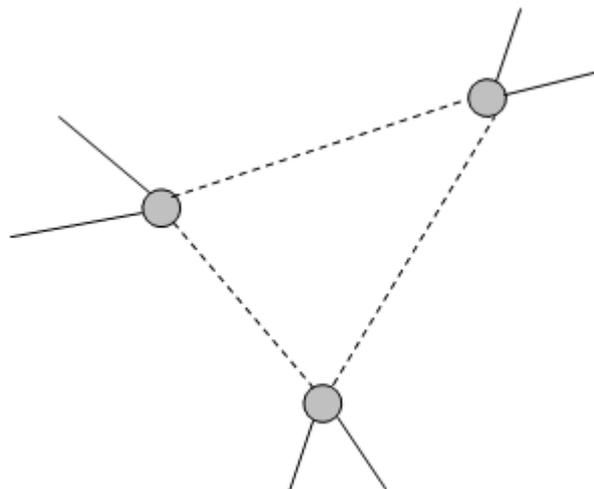


Figure II. 6. Représentation des interactions intermoléculaires (interaction de type van der Waals)

La fonction de Lennard-Jones 12-6 est parmi les fonctions les plus connues dans le potentiel de type Van der Waals. Son expression est définie par les deux énergies de dispersion et de répulsion:

$$U_{ij}^{VDW-LJ12-6}(r) = U_{rep} + U_{attract} = \sum_i \sum_j 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{II.13})$$

Avec r_{ij} (en Å) est la distance entre les deux atomes i et j , ϵ_{ij} et σ_{ij} sont les paramètres de Lennard-Jones pour l'interaction entre les atomes i et j , ϵ_{ij} représente ainsi le minimum de l'énergie potentielle, ce qui correspond à l'interaction la plus stable (c'est la profondeur du puits du potentiel à la distance σ_{ij}). σ_{ij} est la distance d'équilibre de séparation atomique pour laquelle l'énergie entre deux atomes est nulle.

Les valeurs ϵ_{ij} et σ_{ij} sont obtenues à partir des règles de combinaison de Lorentz-Berthelot :

$$\sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}) \quad (\text{II.14})$$

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii} \times \epsilon_{jj}} \quad (\text{II.15})$$

Où σ_{ii} , σ_{jj} , ϵ_{ii} et ϵ_{jj} sont les paramètres du potentiel Lennard-Jones d'interaction entre deux atomes de type identique. La figure II.7 montre ce potentiel en fonction de r .

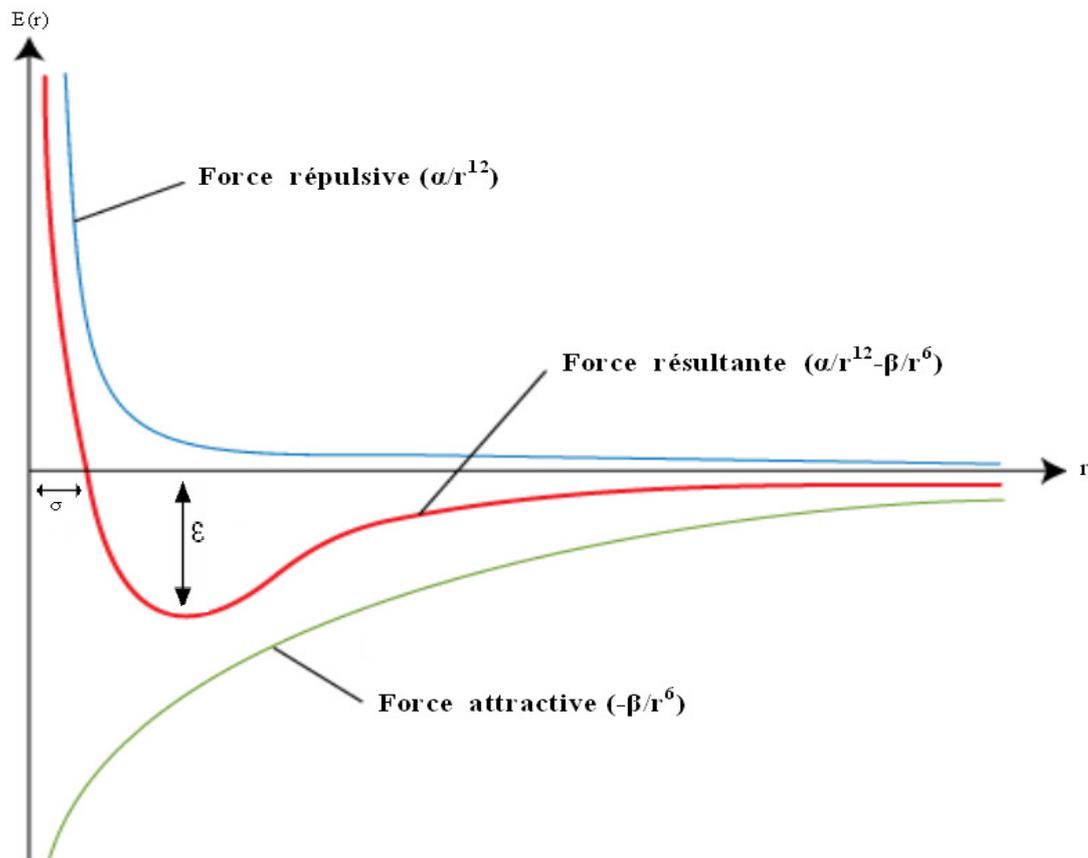


Figure II.7. Potentiel de Lennard-Jones.

II.2. Ajustement et minimisation d'énergie

II.2.1. Introduction

Afin de réaliser la simulation numérique sur une structure nous devons en premier lieu déterminer les différents potentiels qui régissent les liaisons interatomiques de notre structure; par la suite un ajustement sera réalisé sur ces paramètres de potentiel pour avoir une structure stable avec l'énergie la plus faible. Les différents potentiels et méthodes d'ajustement sont détaillés dans ce qui suit.

II.2.2. Définition du potentiel

Les modèles de potentiel interatomique employés pour l'argile étudiée, la kaolinite, sont basés sur l'interaction entre deux et trois corps. Ce travail a été réalisé en partie grâce au code GULP (Gale, 2003):

$$U = U_{ij}^{Buckingham} + U_{ij}^{Morse} + U_{ij}^{Spring} + U_{ijk}^{Trois} \quad (II.26)$$

Les interactions entre deux corps ont été traitées par le biais du potentiel classique de Buckingham pour décrire les interactions Cation-O et O-O et le terme de Coulomb :

$$U_{ij}^{Buckingham} = A \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho}\right) - \frac{C}{r_{ij}^6} + \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0 r_{ij}} \quad (II.17)$$

où r_{ij} est la longueur de la liaison entre les ions i et j , q_i est la charge de l'ion i et e est la charge de l'électron.

Le potentiel de Buckingham (courte portée) est composé des termes exponentielle et C/r^6 décrivant l'énergie de répulsion et d'attraction, respectivement. La partie des interactions électrostatiques du potentiel de Coulomb (longue portée) a été calculée par la sommation d'Ewald (Ewald, 1921) en utilisant les charges formelles des atomes. Les valeurs correspondantes des paramètres A , ρ et C sont indiquées dans tableau II.1.

Les atomes O et H, dans le groupe hydroxyle, sont donnés à partir les valeurs de charge non formelle, bien que la charge globale de l'ion moléculaire hydroxyle a une charge formelle de -1e (Saiz-Diaz et al, 2004). L'interaction entre ces atomes est décrite par un potentiel de Morse en tant que:

$$U_{ij}^{Morse} = D_e \left[(1 - \exp(-a(r - r_0)))^2 \right] \quad (II.18)$$

où D_e est l'énergie de dissociation de la liaison, a est une fonction de la pente de l'énergie potentielle qui peut être obtenue à partir des données spectroscopiques (Catlow et Mackrodt, 1982), et r et r_0 sont les distances de liaison interatomiques observée et équilibrée, respectivement.

Modèle de couche (noyau/coquille):

Le modèle utilisé pour décrire les effets de couplage entre les forces de répulsion à courte distance et la polarisabilité ionique est le « modèle de couche » « ou cœur/coquille de l'anglais core/shell » développé par Dick et Overhauser (Dick and Overhauser, 1958).

Dans le modèle de Dick-Overhauser, chaque ion est considéré comme groupement d'un cœur (comprenant le noyau et les électrons de coeur) de charge Q et d'une couche périphérique (comprenant les électrons de valence) de masse nulle et de charge q . Q et q sont choisis tels que leur somme soit égale à la charge de l'ion (figure II.8.). Le cœur et la couche périphérique sont reliés par un ressort harmonique de constante de raideur k . Son énergie est définie par l'expression suivante:

$$U_{ij}^{Spring} = \frac{1}{2} k_2 r^2 \quad (\text{II.19})$$

où k_2 est la constante de force harmonique et r est la distance de séparation entre les centres du noyau et de la coquille.

La polarisabilité d'un ion est alors définie par: $\alpha = \frac{q^2}{k}$. Pour les fortes valeurs de la constance de raideur k , la valeur de la polarisabilité α est faible: il s'agit d'un atome rigide et peu polarisable. La couche périphérique représente les électrons de valence; le cœur représente le noyau et les électrons de cœur. La distance d'équilibre entre le noyau et la coquille est une représentation de la polarisation électronique de cet atome.

Ce modèle en couches permet aux électrons du noyau et à ceux de la couche périphérique de se relaxer indépendamment durant la procédure de minimisation de l'énergie.

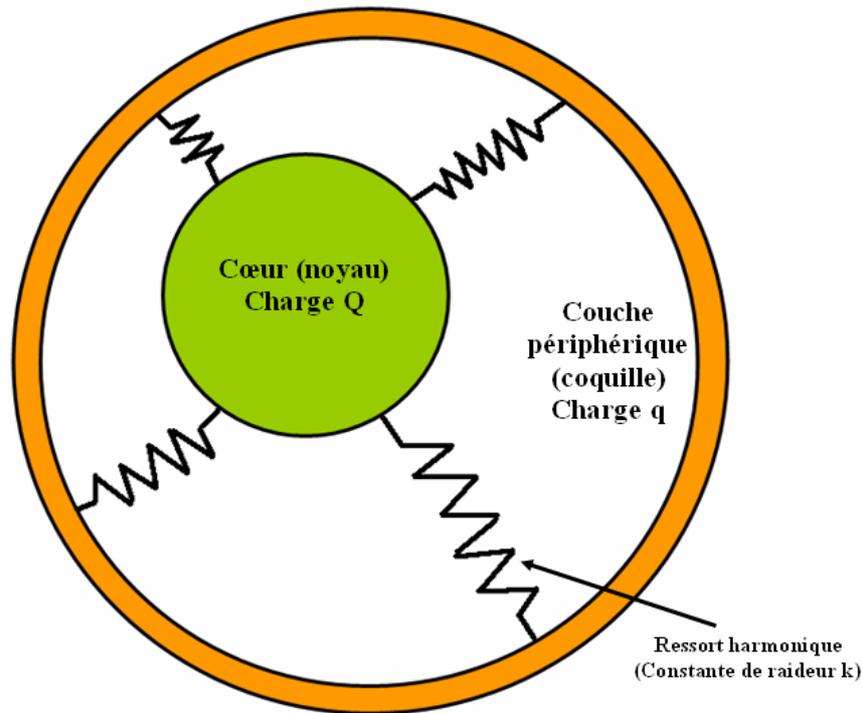


Figure II.8. Modèle en couches permettant de prendre en compte la polarisabilité ionique.

Un potentiel harmonique a été choisi pour décrire le potentiel d'interaction à trois corps comme suit:

$$U_{ijk} = \frac{1}{2} k_{ijk} (\theta_{ijk} - \theta_0)^2 \quad (\text{II.20})$$

où k_{ijk} sont les constantes déterminant la force d'interaction, θ_{ijk} est l'angle entre les liaisons i_j et j_k , et θ_0 est l'angle de liaison à l'équilibre. Les valeurs correspondantes pour les paramètres D_e , a , θ_0 et k_2 sont données dans le tableau II.1.

Ce modèle (Dick et al. ,1958) est adopté pour décrire la polarisation des ions d'oxygènes (O^2). Tous les atomes ont des charges intégrales, les charges formelles $4+$, $3+$ et $2+$ sont utilisées dans le terme de Coulomb Si, Al et des atomes O, respectivement. Sauf pour les groupes OH,

dont les atomes ont des charges partielles (Schröder et al, 1992) de manière à reproduire le moment dipolaire du groupe OH.

La charge négative du groupe hydroxyle est partagée par l'hydrogène et l'oxygène hydroxyles.

Les rayons de coupure à 12 Å sont utilisés pour décrire le corps deux interactions à courte portée et une technique de sommation Ewald est utilisée pour les interactions de dispersion et électrostatiques.

Tous les paramètres de potentiel utilisés dans cet travail ont été prises du travail de Schröder (Schröder et al., 1992). Nous avons introduit ces paramètres afin d'obtenir un bon potentiel approprié pour notre structure. Les paramètres pris en considération sont résumés dans le tableau II.1. Dans le tableau II.2, nous présentons les charges des atomes.

Tableau II.1 : Paramètres des potentiels.

L'interaction à courte portée de deux corps (Buckingham)				
Type d'interaction	$A[eV]$	$\rho [\text{Å}]$	$C [eV \text{Å}^6]$	$Cutoff [\text{Å}]$
Al noyau - O2 coquille	1460.300	0.29912	0	12.0
Al noyau - O1 noyau	1142.678	0.29912	0	12.0
Si noyau - O2 coquille	1283.907	0.32052	10.66158	12.0
Si noyau - O1 noyau	983.557	0.32052	10.66158	12.0
O2 coquille - O2 coquille	22764.000	0.14900	27.87900	12.0
O2 coquille - O1 noyau	22764.000	0.14900	27.87900	12.0
O1 noyau - O1 noyau	22764.000	0.14900	27.87900	12.0
L'interaction à trois corps				
Type d'interaction	$k_{ijk} [eVrad^2]$	$\theta_0 [^\circ]$	$Cutoff [\text{Å}]$	
Si noyau -O2 coquille- O2 coquille	2.09724	109.47	Si-O : 1.8 and O-	
Si noyau -O1 noyau - O2 coquille	2.09724	109.47	O : 3.2	
Al noyau -O2 coquille-O2 coquille	2.09724	90.00	Al-O : 1.8 and O-	
Al noyau -O1 noyau - O2 coquille	2.09724	90.00	O : 3.2	
Potentiel de morse				
Type d'interaction	$De [eV]$	$a [\text{Å}^{-1}]$	$r_0 [\text{Å}]$	$Cutoff [\text{Å}]$
O1 noyau - H noyau	7.0525	2.1986	0.9485	1.4
Potentiel de spring				
Type d'interaction	$k_2 [eV \cdot \text{Å}^{-2}]$	$k_4 [eV \cdot \text{Å}^{-2}]$	$Cutoff [\text{Å}]$	
O2 noyau - O2 coquille	74.92	0	0.6	

Tableau II.2 : Les charges des atomes.

Type d'atome	Charge
Al	4.0
Si	3.0
O2 noyau	0.86902
O2 coquille	-2.86902
O1	-1.426
H	0.426

II.2.3. Ajustement des paramètres

Avant de commencer notre calcul, il est nécessaire d'ajuster les paramètres des différents potentiels. La méthode utilisée à cet effet est celle des moindres carrés, telle implanté dans le code GULP (Gale, 2003).

Nous avons optimisé la structure en respectant les coordonnées fractionnelles de l'unité asymétriques et les déformations de cellules, en utilisant la symétrie analytique adaptée aux dérivées première et seconde dans une procédure Newton-Raphson à partir de la matrice Hessienne exacte (Gale, 1996 et 1997).

Nous rappelons ici brièvement les principales caractéristiques d'ajustement liées à nos calculs. Les paramètres possibles sont variés dans le but de réduire au minimum la somme des carrés des écarts entre les valeurs expérimentales concernant les propriétés du cristal et celles calculées.

Les paramètres des potentiels sont ajustés de manière à minimiser la somme des carrés des différences entre les propriétés expérimentales $f(\text{obs})$ et calculées $f(\text{calc})$:

$$F = \sum_{i=1}^{N_{obs}} \omega_i \left[f_i^{obs} - f_i^{calc} \right]^2 \rightarrow \min \quad (\text{II.21})$$

où f_{calc} et f_{obs} sont les quantités calculées et observées et ω est un facteur de pondération. Cette technique est réalisée dans le code utilisé pour l'ajustement du potentiel.

D'autres propriétés physiques expérimentales peuvent être utilisées pour l'ajustement tels que le module de cisaillement, le module de Young, la vitesse des ondes P et S, les constantes diélectrique statique et à haute fréquence.

Dans ce travail, les paramètres du potentiel interatomique, A, ρ et C ainsi que les paramètres de Morse, D_e , r_0 et a, ont été déterminés à partir de la meilleure solution pour reproduire correctement certaines propriétés physiques de la structure kaolinite. Au cours de la procédure

d'ajustement, les paramètres du potentiel entre les trois corps O-Al-O et de O-Si-O ont été fixés.

La procédure de minimisation commence par relaxer les positions atomiques qui sont déjà obtenues à partir de données structurales expérimentales (Bish, 1993) jusqu'à l'obtention d'une structure équilibrée. Ces nouvelles positions atomiques relaxées correspondent à un minimum d'énergie de la structure. La validation du modèle de potentiel qu'on a utilisé dans ce travail est confirmée à partir de la bonne concordance entre les paramètres obtenus par l'expérimentale et notre simulation.

II.3. Simulations numériques du type dynamique moléculaire

II.3.1. Introduction

Au fur et à mesure de l'apparition des premiers ordinateurs en 1957, la dynamique moléculaire a connu ses premiers pas. Les premières simulations ont été faites par Rahman sur l'argon liquide en 1964 puis sur l'eau liquide en 1971, publiées dans ses travaux (Raman, 1964) et (Raman and Stillinger, 1971), respectivement. Une des premières simulations de dynamique moléculaire DM produite par Alder en 1957 (Alder et Wainwright, 1957). Depuis et jusqu'à maintenant, la simulation par DM a connu une grande avancée notamment dans les deux dernières décennies.

II.3.2. Théorie de la simulation par dynamique moléculaire

II.3.2.1. Introduction

La dynamique moléculaire (DM) simule le mouvement des atomes et des molécules au cours du temps pour une température donnée. Ce mouvement est généré à partir de la deuxième loi de Newton de la mécanique classique. A une température donnée, on attribue à chaque atome une vitesse initiale, donc la position (la trajectoire) des atomes change. Selon le potentiel (ou champ de force) utilisé, on détermine les forces qui agissent sur chaque nouvelle position d'atome et on attribue les nouvelles vitesses et positions :

$$F_i = m_i a_i = m_i \frac{d^2 x_i}{dt^2} \quad (\text{II.22})$$

Dans cette équation, F_i est la force agissant sur l'atome i , m_i est la masse de l'atome, a_i est l'accélération de l'atome i et r_i est la position de l'atome i .

La force F_i est déterminée par différentiation (ou calcul du gradient) de l'énergie potentielle, on obtient:

$$F_i = -\frac{dE(r_i)}{dr_i(t)} = -\nabla E(r_i) \quad (\text{II.23})$$

L'énergie potentielle E se calcule à partir du potentiel de la mécanique classique.

Nous présentons dans la figure II.9, le diagramme des étapes de calculs des simulations de dynamique moléculaire.

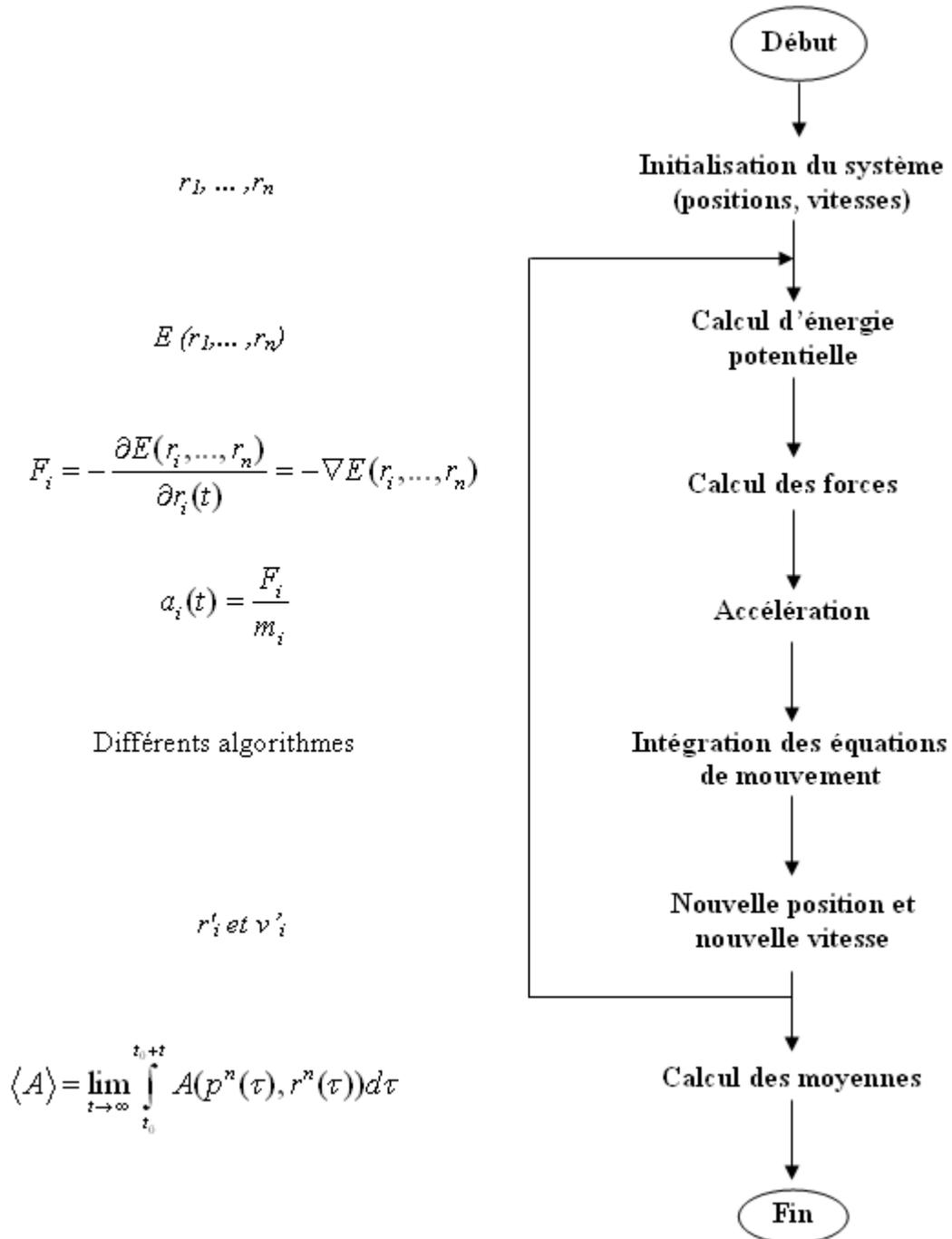


Figure II.9. Schéma d'un programme Dynamique Moléculaire.

II.3.2.2. Algorithme

Il est nécessaire de discrétiser les équations différentielles en temps, pour pouvoir les intégrer numériquement. Il existe plusieurs algorithmes numériques pour intégrer les équations du mouvement de Newton, y compris l'algorithme de Verlet, algorithme Verlet-vitesse, algorithme Verlet Leapfrog (LF) et l'algorithme prédicteur-correcteur ... (Verlet, 1967, Allen et Tildesley, 1989, Frank et al, 2002).

II.3.2.2.a. Choix des algorithmes: avantage et inconvénient

L'algorithme de Verlet est relativement simple et montre plusieurs :

Avantages :

- rapidité
- utilise peu de mémoire d'ordinateur
- réversible en temps
- bonne conservation d'énergie à temps long

Inconvénients :

- les vitesses à t peuvent être calculées quand $r_i(t+\Delta t)$ sont connues
- pour commencer une simulation, $r_i(t)$ et $r_i(t-\Delta t)$ doivent être connus (et pas $r_i(t)$ et $v(t)$).

Dans un calcul dynamique moléculaire le temps est essentiellement consommé dans le calcul des forces.

II.3.2.2.b. Algorithme de Verlet classique

Il est basé sur un développement de Taylor au second ordre de $r_i(t + \Delta t)$ et $r_i(t - \Delta t)$. On a :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} a_i(t)(\Delta t)^2 + \frac{d^3 r_i}{dt^3} (\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (\text{II.24})$$

Et de manière similaire,

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2}a_i(t)(\Delta t)^2 - \frac{d^3r_i}{dt^3}(\Delta t)^3 + O((\Delta t)^4) \quad (\text{II.25})$$

En sommant ces deux équations (II.24) et (II.25), nous obtenons :

$$r_i(t + \Delta t) = 2r_i(t) - r_i(t - \Delta t) + a_i(t)\Delta t^2 + O((\Delta t)^4) \quad (\text{II.26})$$

Le calcul de la nouvelle position de la particule i à l'instant $t + \Delta t$ se fait par l'utilisation de trois termes qui sont la position de l'atome i à l'instant t , la position de i à l'instant $t - \Delta t$ et l'accélération $a_i(t)$ de la particule i à l'instant t (forces). La position $r_i(t + \Delta t)$ est calculée avec une précision de l'ordre de $(\Delta t)^4$, donc l'algorithme est dit d'ordre 3.

La détermination des vitesses des particules pour calculer les nouvelles positions peut être obtenue pas la soustraction des équations (II.24) et (II.25) car l'algorithme de Verlet a l'avantage de ne pas utiliser les vitesses des particules. On trouve:

$$v_i(t) = \frac{r_i(t + \delta t) - r_i(t - \delta t)}{2\Delta t} + O((\Delta t)^2) \quad (\text{II.27})$$

Il est important de noter que l'algorithme de Verlet est centré dans le temps, c'est-à-dire que le caractère symétrique par rapport au temps fait que cet algorithme préserve la propriété de réversibilité temporelle des équations de la dynamique. $r_i(t + \Delta t)$ et $r_i(t - \Delta t)$ ont des rôles symétriques dans l'équation (II.26). L'estimation des vitesses contient une erreur de l'ordre de Δt^2 . La figure suivante représente les différentes étapes intervenant dans l'algorithme de Verlet classique.

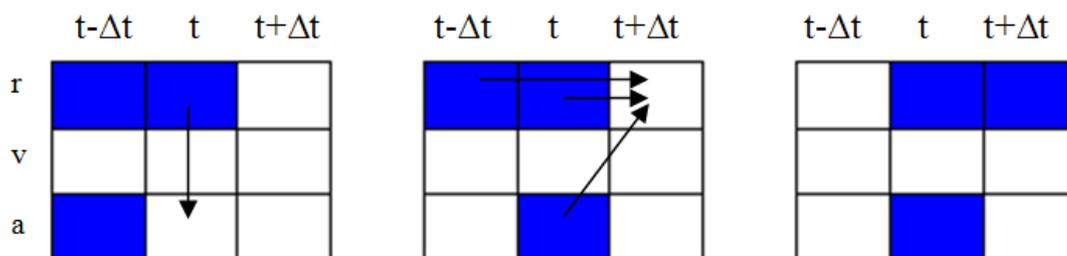


Figure II.10. Les étapes de calcul de l'algorithme de Verlet (la forme classique).

II.3.2.2.c. Algorithme de Verlet - version « Verlet-Vitesse »

L'algorithme de Verlet sous la forme vitesse est une formulation équivalente que celui qui a été proposé au début des années 80 (Swope et al, 1982). Il repose sur les deux équations suivantes :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t)\Delta t + \frac{1}{2} a_i(t)\Delta t^2 \quad (\text{II.28})$$

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2} \Delta t [a_i(t) + a_i(t + \Delta t)] \quad (\text{II.29})$$

On calcule les positions des particules à l'instant $t+\Delta t$ en se basant sur l'équation (II.28), puis à partir de la relation suivante, on calcule les vitesses des particules à l'instant $t + \Delta t/2$:

$$v_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) = v_i(t) + \frac{1}{2} a_i(t)\Delta t \quad (\text{II.30})$$

Ensuite on évalue l'accélération $a_i(t+\Delta t)$ de chaque particule au temps $t+\Delta t$ à partir de la position à l'instant $t+\Delta t$ et les forces agissant sur les particules à l'instant $t+\Delta t$ (le potentiel s'appliquant au système). Finalement on calcule la vitesse des particules à l'instant $t+\Delta t$:

$$v_i(t + \Delta t) = v_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) + \frac{1}{2} a_i(t + \Delta t)\Delta t \quad (\text{II.31})$$

La figure suivante représente les différentes étapes intervenant dans l'algorithme de Verlet vitesse.

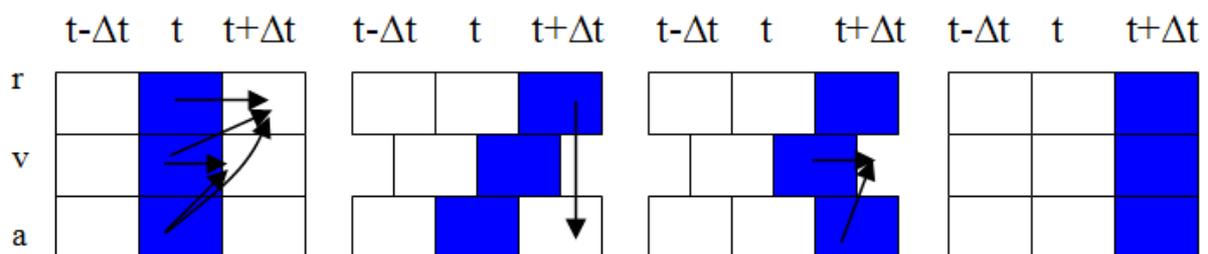


Figure II.11. Les étapes de calcul de l'algorithme de Verlet (la forme vitesse).

II.3.2.2.d. Algorithme de Leap-frog Verlet

Une modification simple sur l'algorithme de Verlet donne l'algorithme leapfrog. Il est basé sur le principe suivant: Les vitesses et les positions sont calculées pour des intervalles de temps demi-entiers et entiers, respectivement.

On définit l'évaluation des vitesses pour les temps $t+\Delta t/2$ et $t-\Delta t/2$:

$$v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r_i(t + \Delta t) - r_i(t)}{\Delta t} \quad (\text{II.32})$$

$$v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) = \frac{r_i(t) - r_i(t - \Delta t)}{\Delta t} \quad (\text{II.33})$$

On obtient :

$$r_i(t + \Delta t) = r_i(t) + v_i(t + \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t \quad (\text{II.34})$$

$$r_i(t - \Delta t) = r_i(t) - v_i(t - \frac{1}{2} \Delta t) \Delta t \quad (\text{II.35})$$

A partir de l'équation (II.26), on obtient la relation de vitesse suivante :

$$v_i(t + \frac{\Delta t}{2}) = v_i(t - \frac{\Delta t}{2}) + a_i(t) \Delta t + O((\Delta t)^3) \quad (\text{II.36})$$

L'erreur sur les vitesses et les coordonnées est alors de l'ordre de Δt^3 . L'algorithme de Verlet et l'algorithme de leapfrog sont identiques concernant le calcul des trajectoires. L'algorithme de leapfrog utilise moins de mémoire d'ordinateur (Van Gunsteren and Berendsen, 1990). Dans notre simulation MD nous avons utilisé l'algorithme de leapfrog. La figure II.12 représente les différentes étapes intervenant dans l'algorithme de Verlet vitesse.

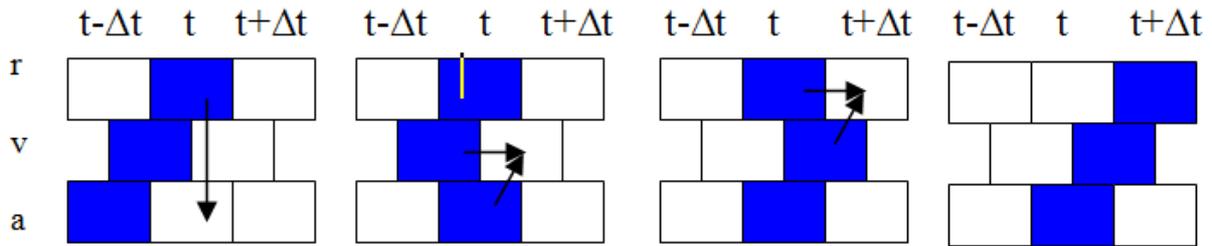


Figure II.12. Les étapes de calcul de l'algorithme de leapfrog.

II.3.2.3. Aperçu sur les ensembles

L'ensemble canonique NVT est l'un des ensembles les plus utilisés en thermodynamique statistique ainsi que l'ensemble NPT. Car ils présentent un intérêt pratique du fait de leur analogie avec les systèmes expérimentaux. L'ensemble microcanonique NVE est l'ensemble classique de la mécanique statistique.

Il existe plusieurs types d'ensembles statistiques, les plus courants sont:

a) L'ensemble NPT :

Nombre de particules N , pression P et température T constants. C'est l'ensemble isobare-isotherme.

b) L'ensemble NVT

Nombre de particules N , volume V et température T constants. C'est l'ensemble canonique.

c) L'ensemble NVE

Nombre de particules N , volume V , et énergie E constants. C'est l'ensemble microcanonique.

d) L'ensemble μVT

Potentiel chimique μ , volume V et température T constants. C'est l'ensemble grand-canonique.

L'ensemble microcanonique NVE est l'ensemble "historique" de la mécanique statistique. Mais ce sont plutôt les ensembles NVT et NPT qui présentent un intérêt pratique du fait de leur analogie avec les systèmes expérimentaux dans lesquels NVT ou NPT sont constants.

II.3.2.4. Conditions aux limites périodiques

On réalise une simulation de type dynamique moléculaire pour les systèmes contenant entre 10 à 10000 particules (Allen et Tildesley, 1989). Un système à simuler est représenté par une boîte de simulation, généralement un cube, qui contient un nombre de particules.

Un système réel, qui contient des milliard de particules, est assez grand par rapport à un système simulé, donc il est difficile voire impossible de réaliser une telle simulation. A cet effet pour éliminer de la différence entre ces deux systèmes nous utilisons les conditions aux limites périodiques. La boîte de simulation est dupliquée dans les trois directions de l'espace, tout en respectant les conditions aux limites périodiques qui nous permettent alors de simuler un système infini avec des moyens finis.

La figure II.13 montre un système de particules à deux dimensions pour lequel les conditions aux limites périodiques sont appliquées. Si au cours de la simulation, une particule se déplace dans la boîte centrale, ses images se déplacent de la même façon dans toutes les boîtes images de simulation. Ou bien, si une particule quitte la boîte centrale par un côté, une des images de cette même particule dans les boîtes de simulation images entre dans la boîte centrale en pénétrant du côté opposé. De cette manière on assure que le nombre de particules reste constant dans la boîte centrale.

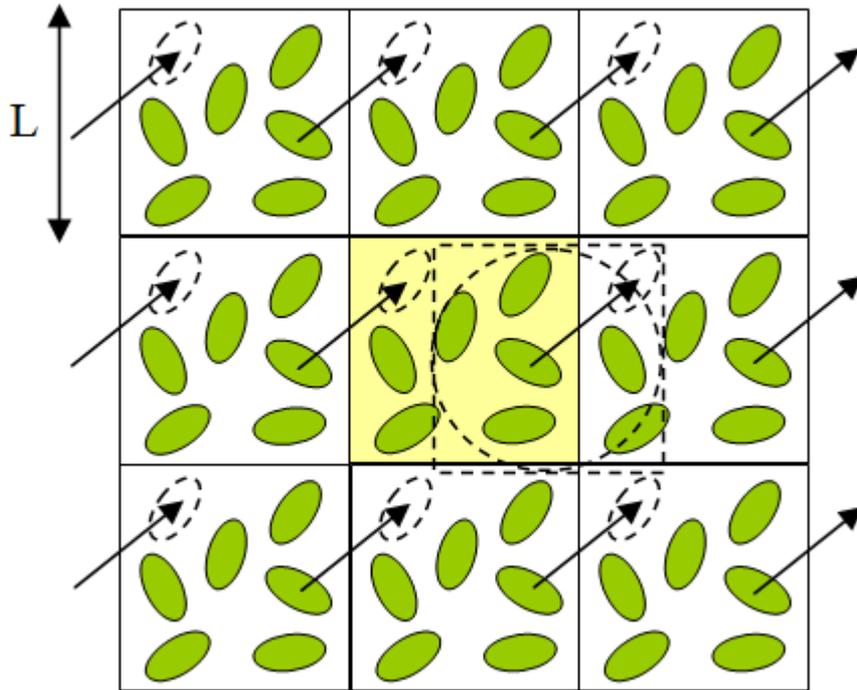


Figure II.13. Conditions périodiques illustrés en 2 dimensions avec une boîte cubique.

Chaque atome de la boîte de simulation centrale interagit avec tous les autres du réseau périodique. Cependant, pour ne pas allonger inutilement les calculs, les interactions entre atomes sont déterminées selon la convention d'image minimum ou, la convention de troncature sphérique. Elle consiste à centrer une sphère d'interaction de rayon r_c (rayon de coupure « cutoff »), comme le montre la figure II.13, et à ne prendre en considération que les interactions des atomes situés à l'intérieur de cette sphère ($r_c < L/2$), L est la dimension de la boîte de simulation.

Si $r_c > L/2$, les interactions sont pratiquement nulles. Cette convention permet de minimiser le nombre d'atomes pris en compte. Il s'agit d'un facteur non négligeable fournissant la rapidité des calculs.

II.3.2.5. *Potentiel interatomique*

Dans cette partie de dynamique moléculaire, pour la simulation de notre structure, nous avons utilisé le potentiel de CLAYFF, un nouveau champ de force ou potentiel (CLAYFF) développé récemment par Cygan et al. (Cygan et al, 2004). L'énergie potentielle totale d'un système simulé comprend des contributions des interactions de Coulomb (électrostatique), les interactions à courte portée (le terme de van der Waals), et toutes les interactions liées (O-H):

$$E_{totale} = E_{coulombic} + E_{VDW} + E_{liaison\ d'elongation}$$

$$= \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + \sum_{i \neq j} D_{0,ij} \left[\left(\frac{R_{o,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{o,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] + k_1 (r_{ij} - r_o)^2 \quad (II.37)$$

Les composantes d'énergie anti-liantes sont: les interactions de Coulomb (électrostatique) et l'énergie de van der Waals à courte portée. Les interactions de l'énergie de Coulomb varient inversement à la distance de séparation r_{ij} . Cette énergie est représentée par l'équation suivante:

$$E_{Coul} = \frac{e^2}{4\pi\epsilon_o} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (II.38)$$

où q_i et q_j sont les charges atomiques partielles, dérivée de calculs de mécanique quantique, e est la charge élémentaire de l'électron, et ϵ_0 est la permittivité diélectrique du vide ($8,85419 \times 10^{-12}$ F / m).

Le terme d'énergie de van der Waals (constituant l'interaction entre deux atomes non liés), représenté par la fonction de Lennard-Jones (12-6) conventionnels, comprend la répulsion à courte portée associée à l'augmentation de l'énergie quand deux atomes se rapprochent et l'énergie de dispersion attractive. Elle est répulsive à très courte distance et attractive jusqu'à l'infini. Ces deux termes sont définis par une seule et même expression qui s'écrit pour les deux atomes i et j :

$$E_{VDW} = \sum_{i \neq j} D_{0,ij} \left[\left(\frac{R_{o,ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - 2 \left(\frac{R_{o,ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{II.39})$$

Où D_0 et R_0 représentent les paramètres empiriques tirés de l'ajustement du modèle. Les paramètres d'interaction de van der Waals entre deux atomes sont calculés selon la combinaison de Lorentz-Berthelot pour le paramètre de la distance, R_0 , et le paramètre de l'énergie, D_0 , respectivement (Frenkel et Smit, 1996).

$$R_{o,ij} = \frac{1}{2}(R_{o,i} + R_{o,j}) \quad (\text{II.40})$$

$$D_{0,ij} = \sqrt{D_{0,i} \times D_{0,j}} \quad (\text{II.41})$$

Les valeurs correspondantes des paramètres d'interaction anti-liantes sont données dans le tableau II.3. On note que vu le peu de paramètres qu'il fait intervenir et sa simplicité, le potentiel de Lennard-Jones est le plus utilisé pour décrire les interactions de Van der Waals.

Dans ce champ de force, la composante de l'énergie liée est uniquement utilisée pour décrire des groupes hydroxyles. L'énergie d'élongation de la liaison d'hydroxyle (OH) peut être décrite par une simple expression quadratique (harmonique):

$$E_{\text{liaison d'élongation-}ij} = k_1 (r_{ij} - r_o)^2 \quad (\text{II.42})$$

où k_1 représente une constante de force empirique, r est la distance de séparation entre deux atomes, r_0 est la longueur de liaison d'équilibre.

Les valeurs correspondantes pour les paramètres liés de CLAYFF pour les interactions hydroxyles sont données dans le tableau II.4.

Tableau II.3 : Valeurs correspondantes aux paramètres d'interaction non liées.

Type d'espèce	symbole	Charge (e)	D ₀ (Kcal/mol)	R ₀ (Å)
Hydrogène d'hydroxyle	ho	0.4250	0.1554	3.5532
Oxygène d'hydroxyle	oh	-0.9500	0.1554	3.5532
Oxygène du pont	ob	-1.0500	0.1554	3.5532
tétraédriques de silicium	st	2.1000	1.8405×10 ⁻⁶	3.7064
octaédrique aluminium	ao	1.5750	1.3298×10 ⁻⁶	4.7943

Tableau II.4 : Valeurs correspondantes pour les paramètres liés.

élongation de la liaison			
espèce i	espèce j	k ₁ (kcal/mol Å ²)	r ₀ (Å)
oh	Ho	554.1349	1.000

II.3.2.6. Contrôle de la température et de la pression

L'une des difficultés des simulations par dynamique moléculaire est de maintenir la température T et/ou la pression P constantes en moyenne, si on utilise un ensemble statistique à température ou à pression constante, même si les valeurs instantanées de P et de T peuvent toujours fluctuer. Par exemple, pour imposer une température ou une pression constantes dans un ensemble canonique NVT ou un ensemble isobare-isotherme NPT, le système est considéré plonger dans un bain soit de thermostat ou soit de barostat.

La température T déterminée est directement liée à l'énergie cinétique:

$$T(t) = \frac{\sum_{i=1}^N m_i v_i^2(t)}{k_b N_f} \quad (\text{II.43})$$

avec T(t), la température à l'instant t, m_i est la masse de l'atome i, v_i est la vitesse de l'atome i, k_b est la constante de Boltzmann et $N_f = (3N - N_c)$, le nombre de degré de liberté du système (N: nombre de particules, N_c : nombre de contraintes).

Le système peut être couplé à un bain de chaleur (thermostaté) pour assurer que la température moyenne du système est maintenue à proximité de la température désirée (T_{ext}). Ce bain externe agit comme une source d'énergie thermique en produisant ou soustrayant de la chaleur au système. Donc cette température permet de corriger la vitesse des atomes à chaque étape pour ajuster la température à la valeur demandée. Plusieurs types de thermostats ont été proposés, on trouve par exemple Nosé-Hoover (Hoover, 1985), Berendsen (Berendsen et al, 1984), les contraintes gaussiennes, ...etc.

La figure II.14 montre la variation de la température en fonction du nombre d'étapes dans l'ensemble NPT. La température souhaitée est de 298K.

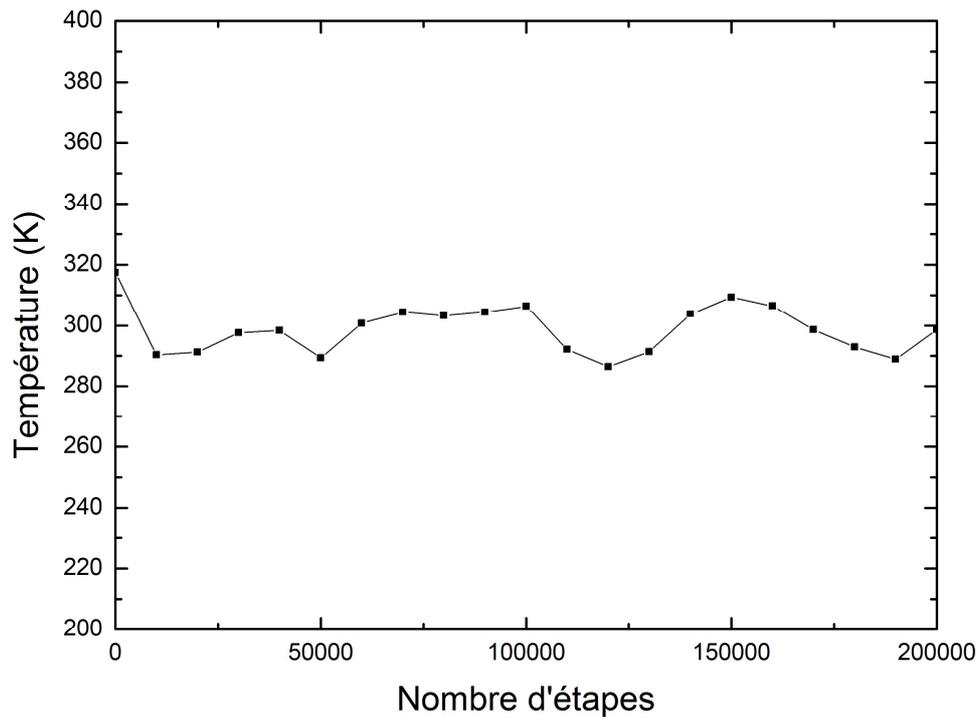


Figure II.14. Variation de la température en fonction du nombre d'étapes, à $T=298K$.

De la même manière que la température pour contrôler la pression du système, la taille et la forme de la boîte de simulation peuvent être dynamiquement ajustées en couplant le système à un barostat afin d'obtenir une pression désirée et/ou un tenseur des contraintes isotrope (σ).

Parmi les barostats utilisés, on trouve le barostat de Hoover et le barostat de Berendsen.

La figure II.15 montre un la variation de la pression en fonction du nombre d'étapes dans l'ensemble NPT. La pression souhaitée est de 0.1MPa. Dans la figure II.16, on trace aussi la variation de l'énergie interne en fonction du nombre d'étapes. Elle est bien stable dans le cas présenté.

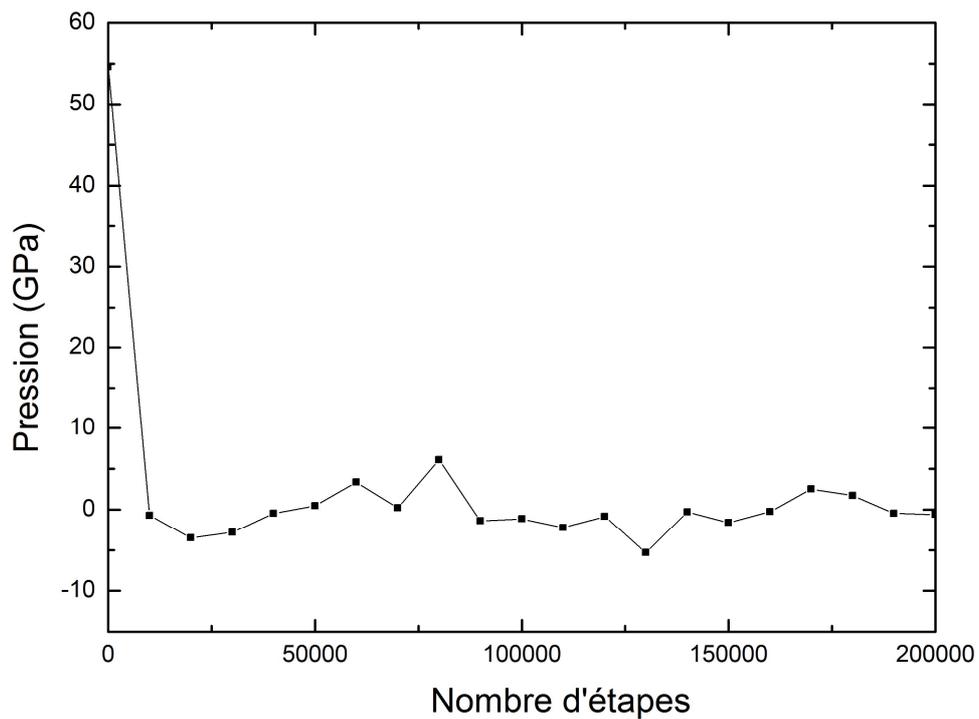


Figure II.15. Variation de la pression en fonction du nombre d'étapes, à une pression de 0.1MPa.

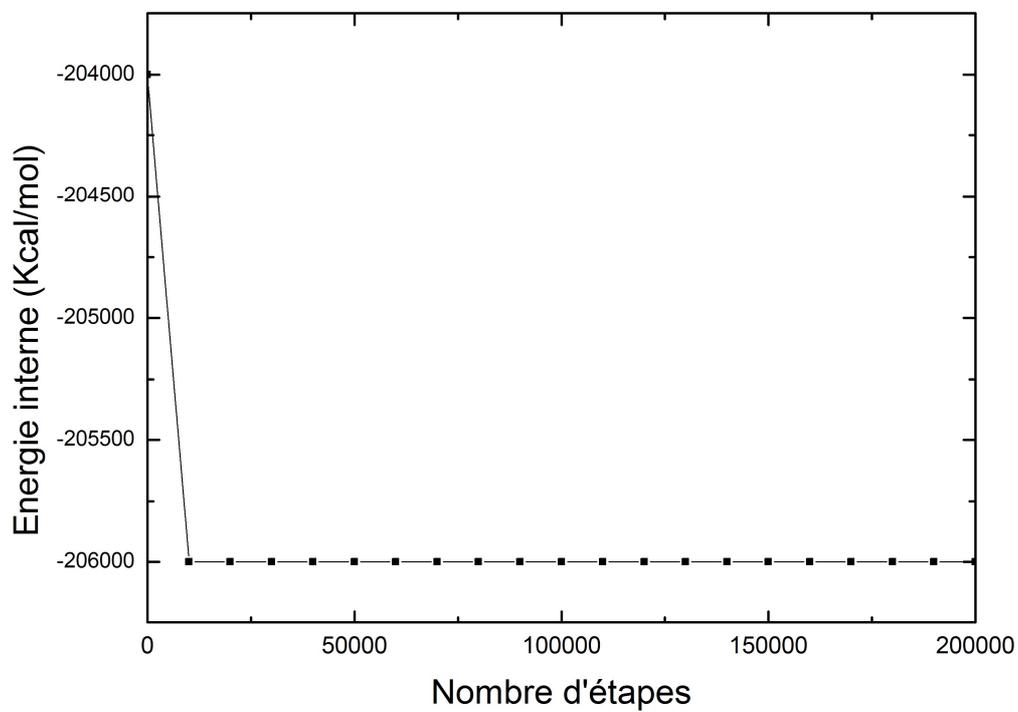


Figure II.16. Variation de l'énergie interne en fonction du nombre d'étapes.

Partie II : Résultats et discussions

Chapitre III

*Etude des propriétés mécaniques et
effet d'une pression hydrostatique*

III. Etude des propriétés mécaniques et effet d'une pression hydrostatique

Ce chapitre est organisé comme suit: nous présentons d'abord les résultats de l'ajustement puis les propriétés élastiques de la kaolinite à des conditions normales et sous l'effet de pression. Dans la deuxième partie nous présentons les résultats de l'effet de la température à la pression atmosphérique 1 bar, puis une étude sur la kaolinite sur les propriétés thermodynamique sous l'effet de température et de pression.

III.1. La cellule de simulation

La structure de la kaolinite utilisée dans notre travail est basée sur les données cristallographiques de Bish (Bish, 1993). Sa maille cristalline élémentaire, qui contient deux motifs, appartient au système triclinique et son groupe spatial est $C1$ avec les paramètres de maille $a = 5.153 \text{ \AA}$, $b = 8.942 \text{ \AA}$, $c = 7.391 \text{ \AA}$, et les angles: $\alpha = 91.926^\circ$, $\beta = 105.046^\circ$, $\gamma = 89.797^\circ$. L'épaisseur de la couche d'unité structurale (distance basale) est $d = 7.1329 \text{ \AA}$. La maille élémentaire a la composition chimique $\text{Si}_4\text{Al}_4\text{O}_{10}(\text{OH})_8$. La boîte de simulation utilisée dans nos calculs est $1 \times 1 \times 1$ unités de cellules avec un nombre total de 34 atomes (figure III.1).

Après l'ajustement, les valeurs des paramètres des potentiels interatomiques de notre propre structure d'argile de la kaolinite sont listées dans le tableau III.1. Nous présentons dans la figure III.2, la structure de la kaolinite après l'ajustement.

Tableau III.1. Les nouveaux paramètres des potentiels après l'ajustement.

L'interaction à courte portée de deux corps (Buckingham)				
<i>Type d'interaction</i>	<i>A[eV]</i>	<i>ρ [Å]</i>	<i>C [eV Å⁶]</i>	<i>Cutoff [Å]</i>
Al noyau - O2 coquille	1343.5834	0.29912	0.00669	12.0
Al noyau - O1 noyau	1142.6780	0.29912	0	12.0
Si noyau - O2 coquille	1133.4258	0.32052	10.66158	12.0
Si noyau - O1 noyau	983.557	0.32052	10.66158	12.0
O2 coquille - O2 coquille	3611000.6	0.14900	0	12.0
O2 coquille - O1 noyau	12007.310	0.231536	0	12.0
O1 noyau - O1 noyau	22764.000	0.14900	27.87900	12.0
L'interaction à trois corps				
<i>Type d'interaction</i>	<i>k_{ijk} [eVrad²]</i>	<i>θ_0 [°]</i>	<i>Cutoff [Å]</i>	
Si noyau -O2 coquille- O2 coquille	2.09724	109.47	Si-O : 1.8 and O-	
Si noyau -O1 noyau - O2 coquille	2.09724	109.47	O : 3.2	
Al noyau -O2 coquille-O2 coquille	2.09724	90.00	Al-O : 1.8 and O-	
Al noyau -O1 noyau - O2 coquille	2.09724	90.00	O : 3.2	
Potentiel de morse				
<i>Type d'interaction</i>	<i>De [eV]</i>	<i>a [Å⁻¹]</i>	<i>r₀ [Å]</i>	<i>Cutoff [Å]</i>
O1 noyau - H noyau	10.941986	2.1986	0.9485	1.4
Potentiel de spring				
<i>Type d'interaction</i>	<i>k_2 [eV·Å⁰⁻²]</i>	<i>k_4 [eV·Å⁰⁻²]</i>	<i>Cutoff [Å]</i>	
O2 noyau - O2 coquille	74.92	0	0.6	

Une comparaison est faite entre les paramètres structuraux expérimentaux et calculés de la structure de la kaolinite. Le tableau III.2 montre cette variation. On peut remarquer que la différence en pourcentage entre les paramètres expérimentaux et ceux ajustés est acceptable.

Tableau III.2. Comparaison entre les propriétés structurales simulées et expérimentales de la kaolinite, à une pression de 0 GPa.

	Expérimentale ^a	Ce travail	Différence	Variation (%)
Volume (Å³)	328.708	316.337	-12.371	-3.76
a (Å)	5.1535	5.1675	0.01401	0.27
b(Å)	8.9419	8.9743	0.03236	0.36
c(Å)	7.3906	7.0592	-0.33135	-4.48
Alpha (°)	91.9260	91.4004	-0.52556	-0.57
beta (°)	105.0460	104.8529	-0.19309	-0.18
gamma (°)	89.7970	89.7136	-0.08342	-0.09

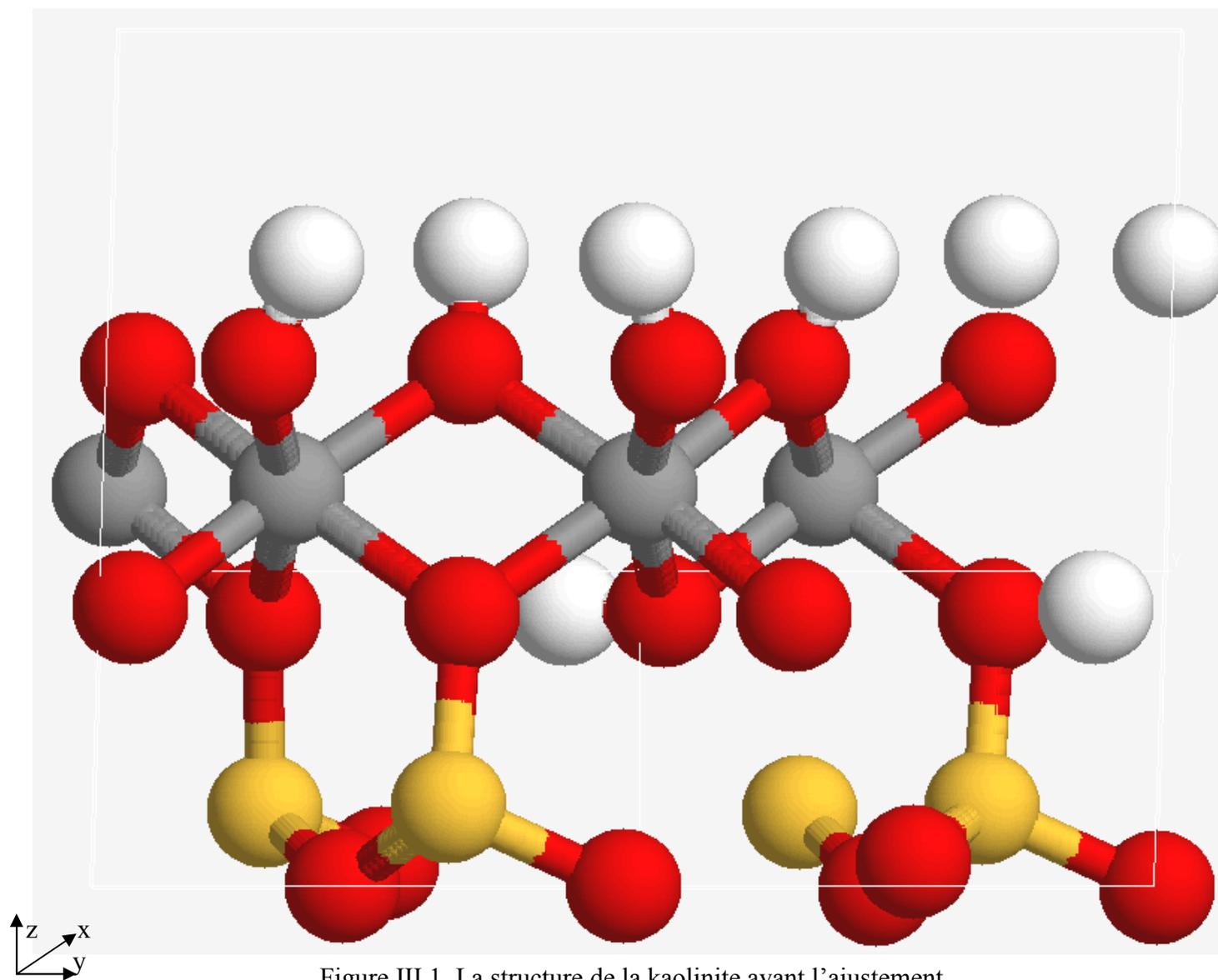
^a(Bish, 1993)

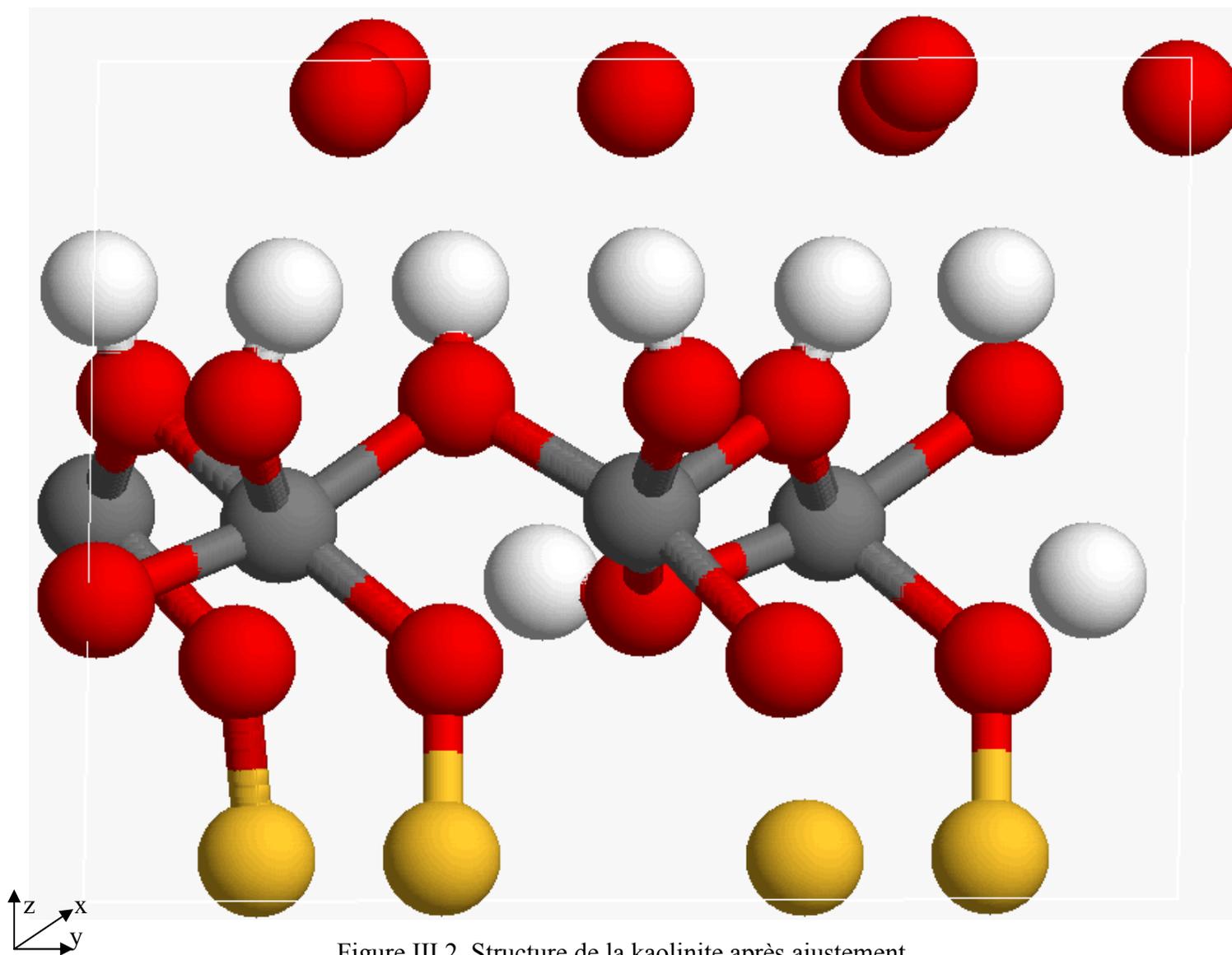
Afin de vérifier si les positions atomiques sont bien reproduites par le modèle de potentiel que nous avons utilisé, nous présentons dans la figure III.3 la comparaison entre notre diffraction des rayons X que nous avons calculé à celle trouvée expérimentalement. L'accord entre nos résultats et l'expérimental est tout à fait satisfaisant.

Cette méthode consiste à soumettre l'échantillon à un faisceau monochromatique de rayons x, de longueur d'onde $\lambda = 1.54 \text{ \AA}$, puis à recueillir le spectre de diffraction qu'il émet. A partir de la valeur de θ_{hkl} de chaque raie on obtient la distance interréticulaire d_{hkl} de la famille des plans hkl selon la loi de bragg : $2d_{hkl} \sin\theta_{hkl} = n \lambda$ avec $\lambda < 2d_{hkl}$ et n l'ordre de la réflexion. Le spectre de diffraction X obtenu a les caractéristiques suivantes:

- * La valeur des d_{hkl} dépend des paramètres de la maille et du mode de réseau.
- * Les intensités des raies dépendent du contenu atomique de la maille (nature et positions des atomes).

Notre courbe montre relativement une bonne similarité avec l'expérimental. Ceci conforte le modèle de potentiel utilisé ainsi que les paramètres de potentiel développés pour décrire la structure de la kaolinite.





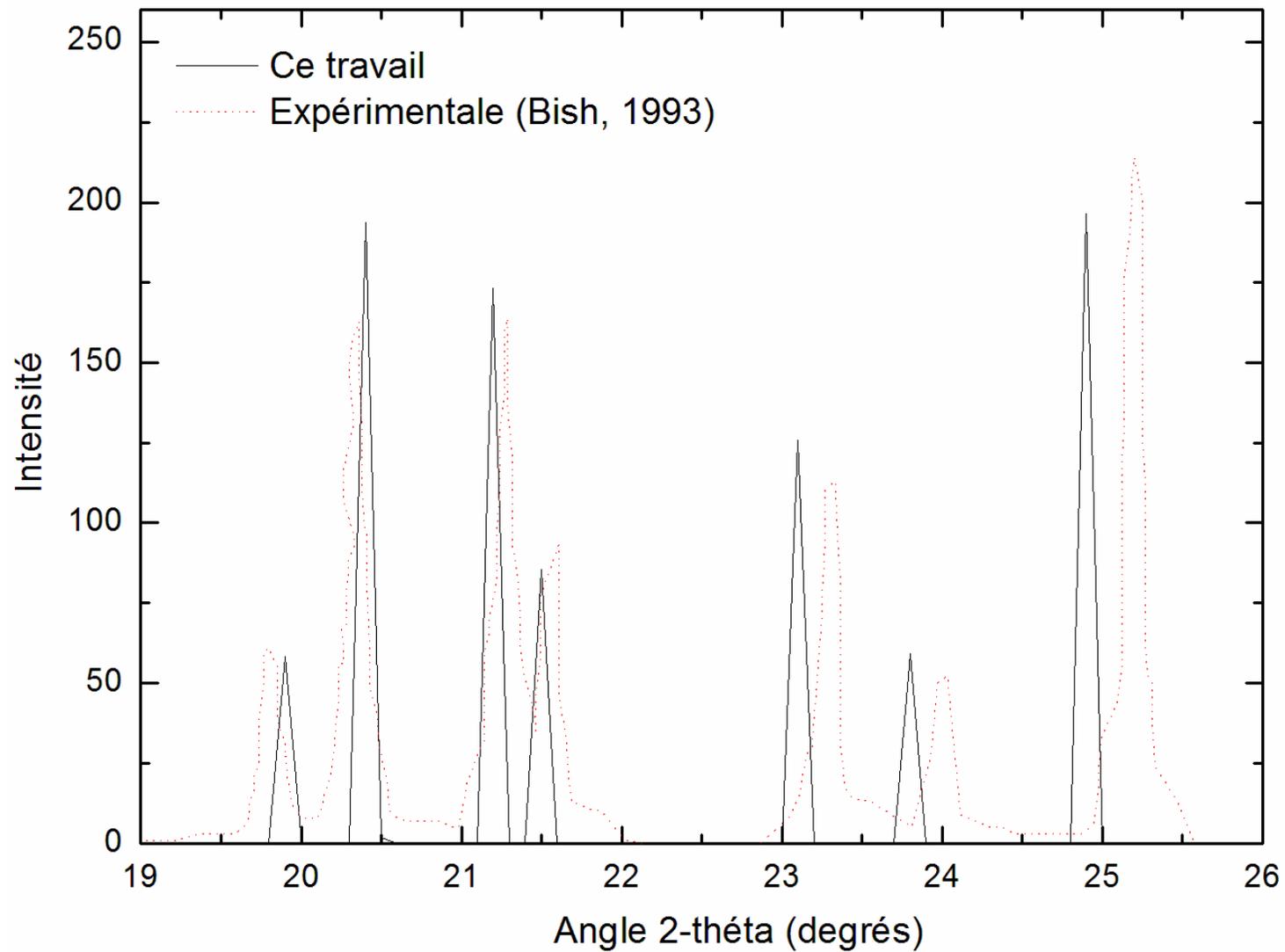


Figure III.3. Diagramme de diffraction des rayons X dans la gamme 2θ entre 20 et 80 pour la kaolinite.

III.2. Propriétés mécaniques

III.2.1. Constantes d'élasticité

La relation contrainte-déformation peut être décrite par la loi de Hook généralisée:

$$\sigma(M) = C(M) \cdot \varepsilon(M) \quad (\text{III.1})$$

C (M): représente la matrice des constantes rigides d'élasticité.

Les constantes élastiques représentent la dérivée seconde de la densité d'énergie par rapport à la déformation (Gale et Rohl, 2003):

$$C_{ij} = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon_i \partial \varepsilon_j} \right) \quad (\text{III.2})$$

où V est le volume, U est l'énergie and ε est la déformation.

Le tenseur des constantes élastiques est une matrice 6 x 6 symétrique. Les 21 éléments de la matrice potentiellement indépendants sont considérablement réduits par symétrie (Nye, 1957).

$$C = \frac{1}{V} (D_{\varepsilon\varepsilon} - D_{\varepsilon i} D_{ij}^{-1} D_{j\varepsilon}) \quad (\text{III.3})$$

$$\text{Où } D_{\varepsilon\varepsilon} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \partial \varepsilon} \right)_{\text{internal}}, D_{\varepsilon i} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \varepsilon \partial \alpha_i} \right)_{\varepsilon} \text{ et } D_{ij} = \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha_i \partial \beta_j} \right)_{\varepsilon} \quad (\text{III.4})$$

Les complaisances élastiques de, S, peuvent être facilement calculés à partir de l'expression ci-dessus en inversant la matrice (avec $S = C^{-1}$).

Les constantes élastiques C_{ij} de la kaolinite obtenues sont données dans le tableau III.3. Nous avons comparé nos valeurs obtenues aux théoriques de Sato et al qui sont basées sur des calculs DFT (Sato et al., 2005) ainsi qu'aux valeurs expérimentales obtenues par Katahara (Katahara, 1996), Lonardelli et al (Lonardelli et al., 2007) ; et Wenk et al (Wenk et al., 2008).

Chapitre III : Etude des propriétés mécaniques et effet d'une pression hydrostatique

Nous remarquons que C_{11} est de $\sim 4\%$ moins que C_{22} , ce qui indique que la kaolinite est plus souple dans la direction a que dans la direction b. Les modules d'élasticité dans les directions C_{11} et C_{33} dans les silicates en feuillet peuvent différer d'un facteur de 3 à 3.5 (Alexandrov et Ryzhova, 1961).

Tableau III.3. Comparaison entre constantes élastiques calculées de la kaolinite aux valeurs expérimentales ainsi qu'aux calculs théorique basés sur la DFT.

Constantes élastiques	Ce travail	Théorique ^a	Expérimentale
C_{11}	249.12	178.5±8.8	171.51 ^b , 48.1 ^c , 79.3 ^c , 121.1 ^c , 126.4 ^d
C_{22}	259.22	200.9 ±12.8	-
C_{33}	52.09	32.1 ±2	52.62 ^b , 45.2 ^c , 72.5 ^c , 112.5 ^c , 57.8 ^d
C_{44}	12.48	11.2 ±5.6	14.76 ^b , 16.7 ^c , 25.6 ^c , 41.1 ^c , 31.6 ^d
C_{55}	16.03	22.2 ±1.4	-
C_{66}	66.65	60.1 ±3.2	66.31 ^b , 16.9 ^c , 26.3 ^c , 41.3 ^c , 53.6 ^d
C_{12}	124.82	71.5 ±7.1	-
C_{13}	14.52	2.0 ±5.3	27.11 ^b , 12.9 ^c , 24.1 ^c , 34.8 ^c , 8.5 ^d
C_{14}	6.40	-0.4 ±2.1	-
C_{15}	0.084	-41.7 ±1.4	-
C_{16}	-0.85	-2.3 ±1.7	-
C_{23}	18.72	-2.9 ±5.7	-
C_{24}	5.69	-2.8 ±2.7	-
C_{25}	1.44	-19.8±0.6	-
C_{26}	6.42	1.9 ±1.5	-
C_{34}	1.57	-0.2 ±1.4	-
C_{35}	-4.15	1.7 ±1.8	-
C_{36}	-0.64	3.4 ±2.2	-
C_{45}	-0.17	-1.2 ±1.2	-
C_{46}	-1.03	-12.9 ±2.4	-
C_{56}	-1.05	0.8 ±0.7	-

^a (Sato et al., 2005)

^b (Katahara, 1996)

^c (Lonardelli et al., 2007)

^d (Wenk et al., 2008)

III.2.2. Module de rigidité

Le module de rigidité appelé aussi, le module d'élasticité isostatique, représente la relation de proportionnalité entre la pression et le taux de variation du volume.

$$B = -V \left(\frac{\partial P}{\partial V} \right)_T \text{ et } B' = \left(\frac{\partial B}{\partial P} \right)_T \quad (\text{III.5})$$

B : est le module de rigidité, B' est la dérivée du module de rigidité et V est le volume.

La figure III.4 explique l'application d'une pression isotrope sur le matériau.

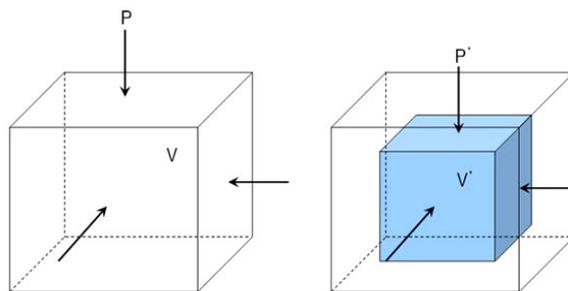


Figure III.4. Réduction de volume d'un solide soumis à une pression isotrope hydrostatique.

Expérimentalement, les valeurs du module de rigidité pour les argiles, dont la kaolinite, ont été constatées entre 21 et 55 GPa (Vanorio et al., 2003). Les modèles théoriques basés sur les quantités mesurées sur des silicates en feuillet (Katahara, 1996) pour le module de rigidité donnent une valeur de 55.5 GPa. Une extrapolation à partir des mesures sur des mélanges argile-époxy (Wang et al., 2001) rapporte quelques données sur les constantes élastiques de l'argile et donne, pour le module de rigidité de la kaolinite une valeur de 44 GPa et 47.9 GPa pour la kaolinite mal cristallisée (KGa-2) et la kaolinite bien cristallisée (KGa-1B), respectivement. Comme nous l'avons mentionné ci-dessus, théoriquement, il y a un réel manque concernant l'étude des propriétés mécaniques de la kaolinite. Récemment, Sato et al.

(Sato et al., 2005) ont rapporté une valeur de 23 GPa pour le module de rigidité de la kaolinite en utilisant des calculs DFT.

Expérimentalement c'est plus facile de déterminer le module de rigidité que les constantes élastiques. Le module de rigidité peut être également déduit des constantes de la matrice de complaisance c'est par sa définition la dérivée seconde de l'énergie par rapport au volume. Il existe des définitions différentes permettant de déduire ce module. Nous avons utilisé dans cette étude la définition de Reuss (Gale et Rohl, 2003) où le module de rigidité est décrit comme:

$$B_0 = (S_{11} + S_{22} + S_{33} + 2(S_{12} + S_{13} + S_{23}))^{-1} \quad (\text{III.6})$$

avec S_{ij} les constantes de la matrice de complaisance (inverse de la matrice C_{ij}) qui sont données dans le tableau III.4.

Selon cette définition, nous avons trouvé $B_0 = 44.85$ Pa. Cette valeur est en accord avec la mesure expérimentale de Wang (Wang et al., 2001).

Tableau III.4. Constantes de la matrice de complaisance.

	1	2	3	4	5	6
1	0.005341	-0.002508	-0.000534	-0.001502	0.000061	0.000283
2		0.005193	-0.001209	-0.000988	-0.000814	-0.000572
3			0.020262	-0.001626	0.005359	0.000364
4				0.081643	0.000640	0.001322
5					0.063917	0.001144
6						0.015105

Jusqu'à présent, il n'y a pas de consensus clair sur les valeurs de module de rigidité de la kaolinite ou ses polymorphes tel que rapporté par Sato et al. (Sato et al., 2005).

La valeur du module de rigidité de la kaolinite est sensiblement inférieure à celle des autres argiles tels que, la kaolinite (55.5 GPa, Katahara, 1996), la montmorillonite blanche, riche en

Chapitre III : Etude des propriétés mécaniques et effet d'une pression hydrostatique

calcium (49.6 GPa, Wang et al. 2001), chlorite (54.3 GPa, Katahara, 1996), illite (60.1 GPa, Wang et al. 2001), hectorite (une montmorillonite riche en Mg) (63.4 GPa), attapulgite (une argile riche en magnésium) (70.6 GPa), la sépiolite/meerscham, un silicate hydraté de Mg (87.3 GPa), chlorite (russe, riche en Mg) (127.0 GPa), et de chlorite (ripidolite) (164.3 GPa, Wang et al., 2001).

Le module de rigidité de la kaolinite est plus grand que celle de la montmorillonite riche en calcium (37.8 GPa), couche mixée de illite-smectite (60/40 classés) (36.7 GPa), la montmorillonite riche en sodium (34.7 GPa), la montmorillonite (29.7 GPa), saponite (un silicate de Mg-Al hydraté) (20.8 GPa), et smectite ferrugineux (9.3 GPa, from Wang et al., 2001). La figure III.5 illustre un histogramme comparatif présentant le module de rigidité pour différentes variétés d'argiles. On remarque que la rigidité de la kaolinite prend une place moyenne d'une argile avec une rigidité intermédiaire comparée aux autres systèmes.

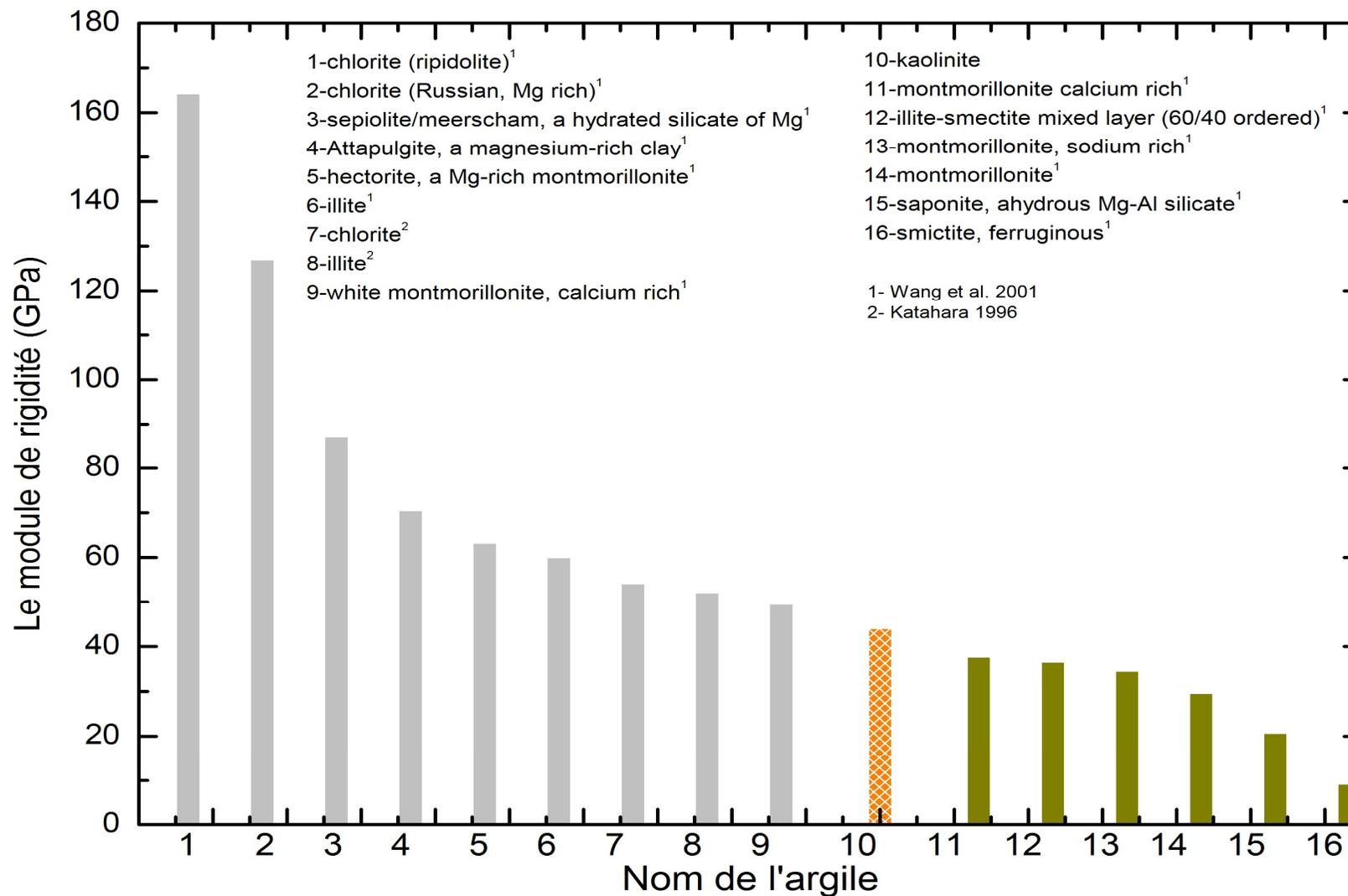


Figure III.5. Histogramme des modules de rigidité pour différentes argiles. La couleur orange montre la valeur du module de rigidité de la kaolinite, les autres couleurs grise et verte montrent les modules de rigidité supérieures et inférieures à celle de la kaolinite.

III.2.3. Module de cisaillement

Le cisaillement est une variation d'angle, correspondant à des forces s'exerçant parallèlement à la face. Donc le module de cisaillement décrit la réponse des matériaux à des déformations au cisaillement.

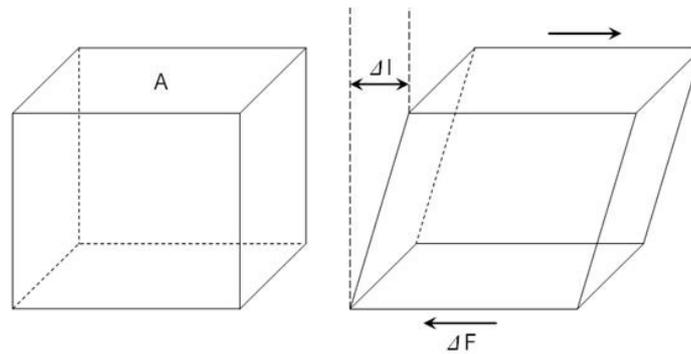


Figure III.6. Effet de cisaillement sur un matériau.

Pour évaluer le module de cisaillement G_0 , nous devons procéder comme pour le cas du module de rigidité. Le module de cisaillement peut être également déduit à partir des constantes de la matrice de complaisance :

$$G_0 = \frac{15}{4(S_{11} + S_{22} + S_{33} - S_{12} - S_{13} - S_{23}) + 3(S_{44} + S_{55} + S_{66})} \quad (\text{III.7})$$

S_{ij} représente les constantes de la matrice de complaisance (inverse de la matrice C_{ij})

Nous obtenons la valeur de 24.11 GPa. Une valeur qui est comparable à celle rapportée par Wang (Wang et al., 2001).

III.2.4. Module de Young

Le module de Young décrit la réponse du matériau à une déformation linéaire. Le module de Young dans chaque sens cartésien a, b et c, peut être calculé à partir des complaisances élastiques. Ce module est le facteur de proportionnalité entre la contrainte et la déformation:

$$E_{\alpha} = \frac{\sigma_{\alpha\alpha}}{\varepsilon_{\varepsilon\alpha}} \quad (\text{III.8})$$

Avec : E le module de Young, σ la contrainte, et ε la déformation.

Pour notre étude, on a calculé le module de Young à partir des éléments inverses de la matrice des complaisances par les formules suivantes:

$$\begin{aligned} E_X &= S_{11}^{-1} \\ E_Y &= S_{22}^{-1} \\ E_Z &= S_{33}^{-1} \end{aligned} \quad (\text{III.9})$$

S_{ij} : constantes de la matrice de complaisance.

En appliquant ces définitions, on trouve: $E_x = 187.22$ GPa, $E_y = 192.57$ GPa, et $E_z = 49.35$ GPa. Ces valeurs sont comparées à celles obtenues à partir de calculs DFT qui donnent 92, 170, et 31 GPa suivant les directions a, b, et c, respectivement.

III.2.5. Vitesses d'ondes élastiques

Les autres quantités de grand intérêt pour les argiles, sont les vitesses des ondes acoustiques (la vitesse des ondes acoustiques transverses, V_s , et la vitesse des ondes longitudinales, V_p), qui sont des quantités principales dans l'interprétation des données sismiques.

Ces vitesses acoustiques peuvent être dérivées du module de rigidité B_0 et du module de cisaillement G_0 du matériau, ainsi que sa densité (dans ce cas, $\rho = 2.71$ g/cm³). Les vitesses transversale et longitudinale sont données par les formules suivantes:

$$V_s = \sqrt{\frac{G_0}{\rho}} \quad (\text{III.10})$$

et

$$V_p = \sqrt{\frac{4G_0 + 3B_0}{3\rho}} \quad (\text{III.11})$$

Chapitre III : Etude des propriétés mécaniques et effet d'une pression hydrostatique

Nous obtenons $V_p = 5.330$ km/s et $V_s = 2.982$ km/s. On constate que la vitesse de propagation d'onde longitudinale est supérieure à la vitesse transversale. Ces valeurs sont comparées à celles enregistrées pour la kaolinite bien-cristallisée ($V_p = 5.509$ km/s et $V_s = 2.839$ km/s) (Wang et al., 2001), ainsi qu'au calculs théoriques DFT ($V_p = 7.34$ km/s et $V_s = 3.5$ km/s) (Sato et al., 2005).

Pour le rapport entre les vitesses des ondes élastiques de kaolinite, nous obtenons $\frac{V_p}{V_s} = 1.787$.

Cette valeur est en accord avec les données expérimentales de Wang (Wang et al., 2001) et Katahara (Katahara, 1996), où ce rapport est de 1.823 et 1.755, respectivement.

III.2.6. Coefficient de Poisson

Ce Coefficient permet de caractériser la contraction du matériau perpendiculairement à la direction de l'effort appliqué. Selon les matériaux, sa valeur varie de 0 (0.032 pour le béryllium) à 0.5 pour le caoutchouc. Le coefficient de poisson peut être déduit en utilisant les vitesses d'onde comme suit:

$$\nu = \frac{\left(\frac{V_p}{V_s}\right)^2 - 2}{2\left[\left(\frac{V_p}{V_s}\right)^2 - 1\right]} \quad (\text{III.12})$$

Nous trouvons la valeur de 0.272 pour le coefficient de poisson, qui est en accord favorable avec celle trouvée par wang (Wang et al., 2001) ($\sigma_{Kga-2} = 0.285$ and $\sigma_{Kga-1b} = 0.319$).

Les quantités mécaniques obtenues pour la kaolinite (le module de rigidité, le module de cisaillement, les Modules de Young, les vitesses des ondes élastiques V_s et V_p et le coefficient de Poisson) sont résumées dans le tableau III.5.

Tableau III.5. Les propriétés mécaniques B_0 , G_0 , V_s , V_p et le coefficient de poisson calculées par rapport à un calcul théorique précédent et aux données expérimentales disponibles.

	Ce travail	Théorique ^a	Expérimentale
Module de rigidité B_0 (GPa)	44.85	23	44 ^b , 47.9 ^b , 55 ^c , 11 ^d , 2 ^e , 21<B<55 ^f
Module de cisaillement G_0 (GPa)	24.11	-	22.1 ^b , 19.7 ^b , 31.8 ^c , 6 ^d , 1.4 ^e
V_p (Km/s)	5.330	7.34	5.488 ^b , 5.509 ^b , 6.23 ^c , 2.695 ^d , 1.4 ^e
V_s (Km/s)	2.982	3.5	3.010 ^b , 2.839 ^b , 3.55 ^c , 1.436 ^d , 0.93 ^e
Coefficient de Poisson	0.272	0.352	0.285 ^b , 0.319 ^b , 0.26 ^c , 0.301 ^d , 1.14 ^e

^a (Sato et al., 2005), ^b (Wang et al., 2001), ^c (Katahara, 1996), ^d (Varonio et al., 2003), ^e(Waeber et al., 1963), ^f (Mikowski et al., 2007).

III.2.7. La constante diélectrique statique et à haute fréquence

La constante diélectrique statique (et à haute fréquence) du tenseur (3 x 3) peut être déterminée à partir de la seconde dérivée de la matrice cartésienne de toutes les particules, $D_{\alpha\beta}$, et le vecteur q , contenant les charges de toutes les particules (Gale et Rohl, 2003):

$$\epsilon_{\alpha\beta}^0 = \delta_{\alpha\beta} + \frac{4\pi}{V} (qD_{\alpha\beta}^{-1}q) \quad (\text{III.13})$$

Les constantes diélectriques statiques et hautes fréquences du tenseur calculées sont données dans le tableau III.6.

Tableau III.6. Les constantes diélectriques statiques et hautes fréquences.

Indices	Constante diélectrique statique			Constante diélectrique à haute fréquence		
	1	2	3	1	2	3
x	17.423	5.051	-0.650	1.705	0.022	0.005
y	5.051	22.839	-1.660	0.022	1.726	0.010
z	-0.650	-1.660	4.686	0.005	0.010	1.497

III.2.8. Les constantes de contrainte et de déformation piézoélectrique

Les constantes de contrainte piézoélectrique, d , sont calculées à partir de la dérivée seconde de matrices cartésiennes:

$$d_{\alpha i} = \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \sigma_i} \quad (\text{III.14})$$

Et les constantes de déformation piézoélectrique, e , sont calculées en fonction de:

$$e_{\alpha i} = \frac{\partial P_{\alpha}}{\partial \varepsilon_i} = - \sum_{k=1}^{N-1} \left[\frac{4\pi}{V} q_k \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \alpha \partial \beta} \right)^{-1} \left(\frac{\partial^2 U}{\partial \beta \partial \varepsilon_i} \right) \right] \quad (\text{III.15})$$

Les constantes de déformation piézoélectrique ci-dessus peuvent être facilement transformées en constantes de contrainte piézoélectrique par multiplication par le tenseur élastique de complaisance (Gale et Rohl, 2003).

Les constantes de contrainte et de déformation piézoélectrique calculées sont données dans le tableau III.7.

Tableau III.7. Les constantes de contrainte et de déformation piézoélectrique.

	Indices	1	2	3	4	5	6
Constantes de contrainte piézoélectrique (Units=C/m ²)	X	-9.488	-5.893	-3.344	3.765	-1.446	-1.133
	Y	-21.451	-15.017	-0.345	3.548	-1.976	0.244
	Z	4.742	4.151	-7.873	-1.187	0.0899	-0.114
Constantes de déformation piézoélectrique (Units=10 ⁻¹¹ C/N)	X	-4.018	-0.466	-6.984	33.046	-10.499	-1.432
	Y	-8.212	-2.581	0.636	33.633	-11.472	0.851
	Z	2.088	2.035	-16.473	-9.545	-4.043	-0.709

III.2.9. Indices de réfraction

Les indices de réfraction de la kaolinite, n , sont tout simplement liés à la constante diélectrique par:

$$n = \sqrt{\varepsilon} \quad (\text{III.16})$$

Les indices de réfraction statique et à haute fréquence calculés sont indiqués au tableau III.8.

Tableau III.8. Les indices de réfraction statique et à haute fréquence.

Indices	Réfraction statique			Réfraction à haute fréquence		
	1	2	3	1	2	3
<i>n</i>	2.128	3.796	5.099	1.223	1.300	1.319

L'accord entre nos quantités calculées et expérimentales disponibles et/ou des valeurs théoriques est bon. Certaines quantités sont utiles dans la recherche sismique pour prédire les propriétés mécaniques des minéraux, qui sont difficiles à obtenir expérimentalement.

III.3. Effet de la pression sur les propriétés structurales et mécaniques

Les transitions de phase des matériaux sont fortement liées à l'instabilité structurale et peuvent donc induire des changements dans le comportement élastique ainsi que dans les vitesses sismiques traversant le manteau terrestre. Le comportement des propriétés élastiques peut donner une indication de la nature de la phase à haute pression.

Le comportement de la kaolinite sous pression est présenté dans un intervalle variant de 0 à 25 GPa. Nous montrons dans les figures III.7, III.8 et III.9, la variation du volume, les paramètres du réseau a, b, et c et les angles alpha, beta, et gamma, en fonction de la pression. Nous remarquons que le volume ainsi que les paramètres de réseau a, b, et c diminuent la pression. Un point de discontinuité apparaît autour de 19.6 GPa, qui révèle un changement structural dans kaolinite.

La variation de la pression suivant l'axe a est $a = 5.1984 - 0.0144 * P$, l'axe b est $b = 8.9342 - 0.0079 * P$, et l'axe c est $c = 6.9562 - 0.0241 * P$, avec P la pression en GPa. La longueur de l'axe étant en Å. Nous constatons que l'axe c est d'environ 50% moins compressible que l'axe a et 30% de plus compressible que l'axe b.

On remarque que la variation suivant la direction b est supérieure à celles selon a et c. En revanche, une stabilité de l'angle gamma est notée en même temps qu'une diminution de l'angle alpha et une augmentation de l'angle bêta.

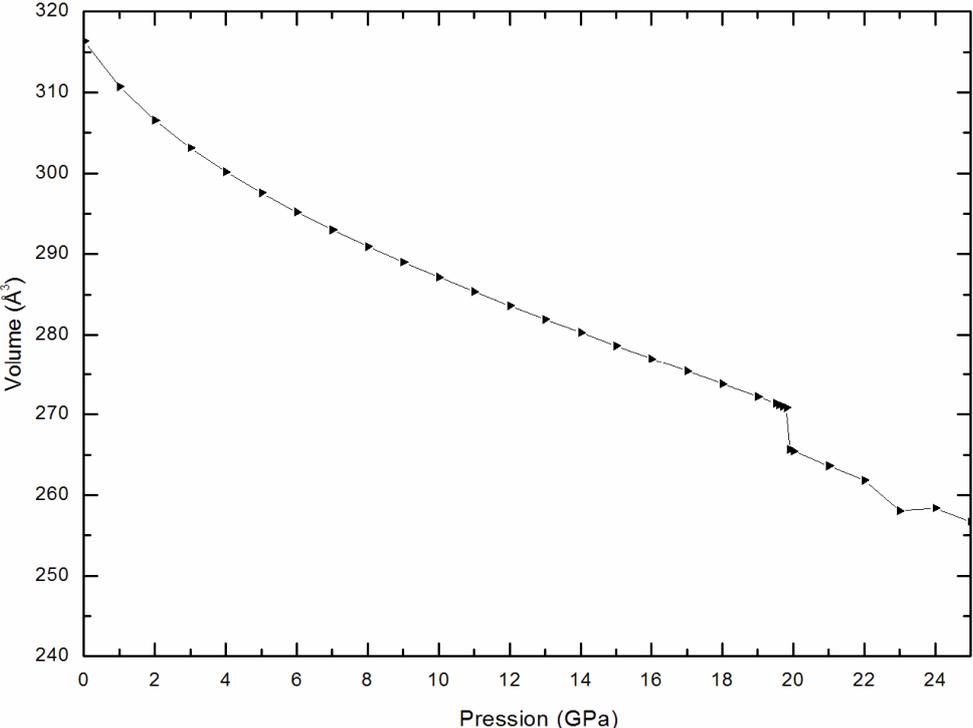


Figure III.7. Variation du volume de la cellule en fonction de la pression.

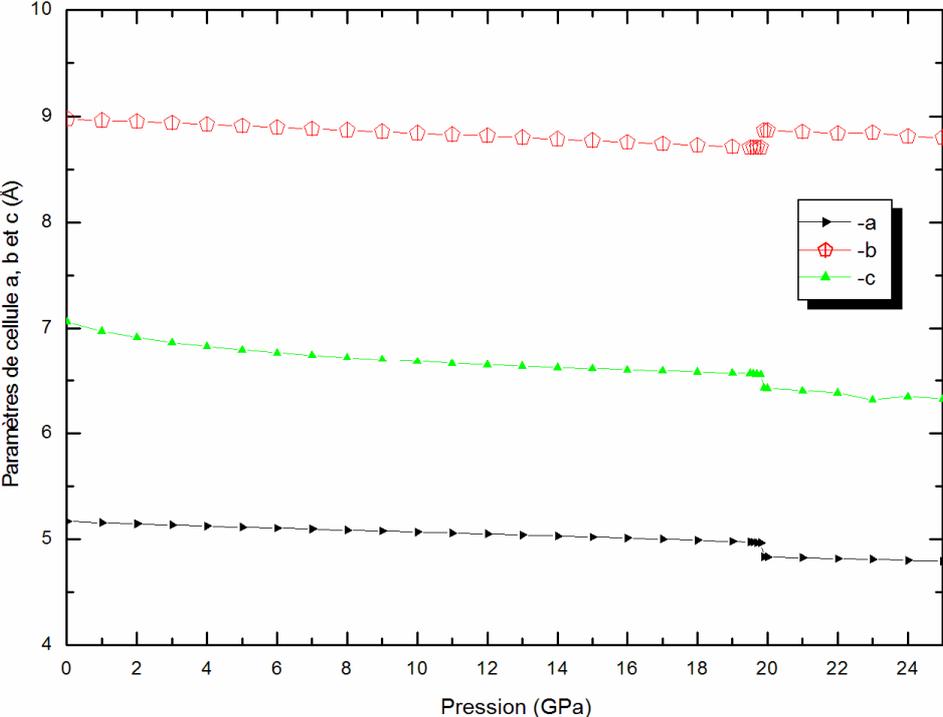


Figure III.8. Variation des paramètres de réseau a, b et c en fonction de la pression.

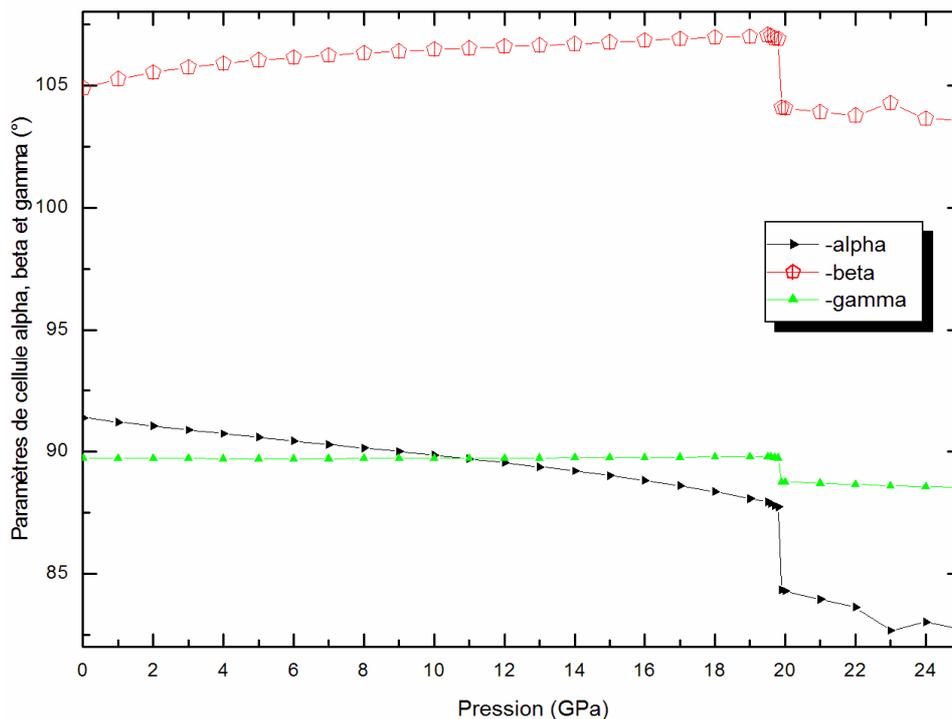


Figure III.9. Variation des angles de la cellule alpha, beta et gamma en fonction de la pression.

Figure III.10 montre la variation des constantes élastiques en fonction de la pression. Nous pouvons voir que C_{33} , C_{13} , C_{23} et C_{34} présentent une pente positive sous pression d'une valeur de 15 %, 6%, 6% et 1.3%, respectivement.

Le reste des constantes élastiques sont encore à peu près stable avec un petit changement. En revanche, une augmentation des deux constantes C_{11} et C_{22} (fig III.1.10-a) à une valeur maximale de 8 GPa et 7 GPa, respectivement. On remarque que C_{22} est supérieur à C_{11} et elles se croisent à la pression 5 GPa. A partir de cette valeur C_{11} devient plus grand que C_{22} .

Un point de pic à 19.6 GPa est également remarqué pour toutes les courbes C_{ij} qui confirme encore une fois la possibilité d'une transition de phase structurale à cette pression.

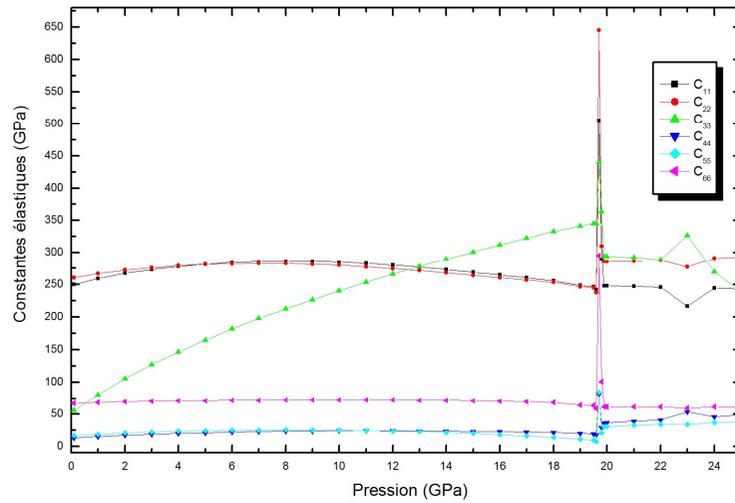


Fig.10-a

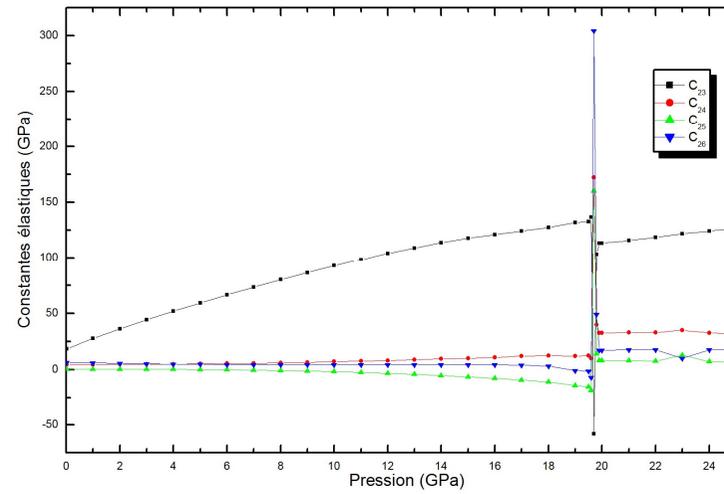


Fig.10-c

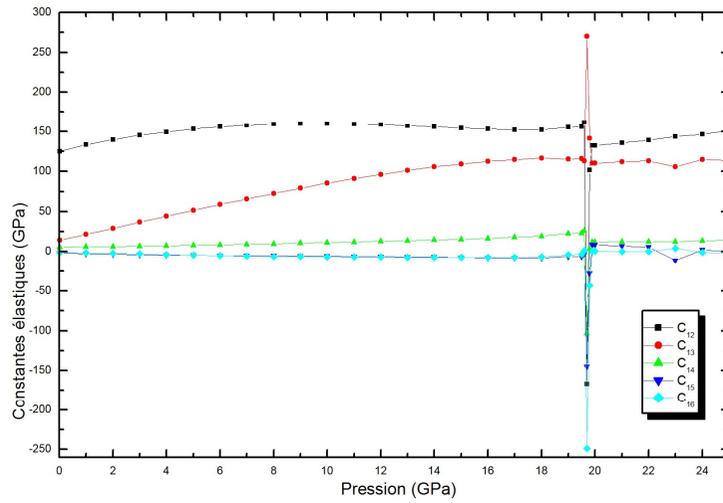


Fig.10-b

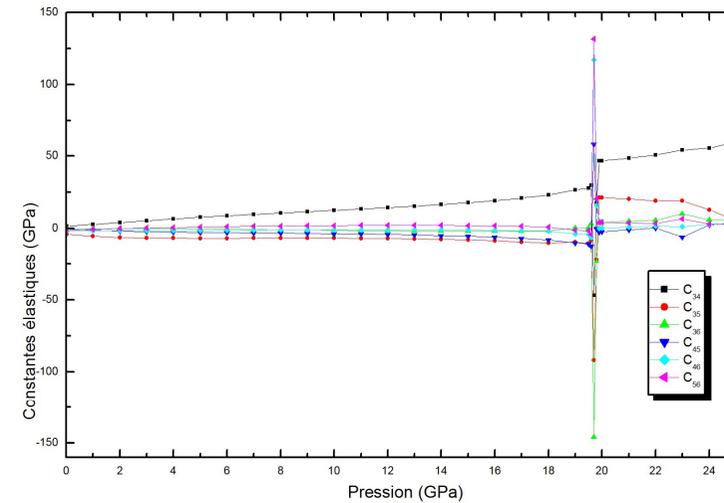


Fig.10-d

Figure III.10. Variation des constantes élastiques en fonction de la pression: C_{11} , C_{22} , C_{33} , C_{44} , C_{55} , C_{66} (a); C_{12} , C_{13} , C_{14} , C_{15} , C_{16} (b); C_{23} , C_{24} , C_{25} , C_{26} (c) et C_{34} , C_{35} , C_{36} , C_{45} , C_{46} , C_{56} (d).

La figure III.1.11, montre que la variation du module de rigidité est non linéaire. Il augmente de 44 GPa à la pression de 0 GPa jusqu'à 167 GPa à la pression de 15 GPa qui correspond à 8.2%, puis il diminue jusqu'au point de discontinuité de 19.6 GPa.

Pour la variation du module de cisaillement (figure. III.12), elle augmente jusqu'à un maximum de 39 GPa à la pression de 8 GPa, ensuite diminue jusqu'à la pression de transition de 19.6 GPa, à partir de laquelle on note une augmentation supérieure.

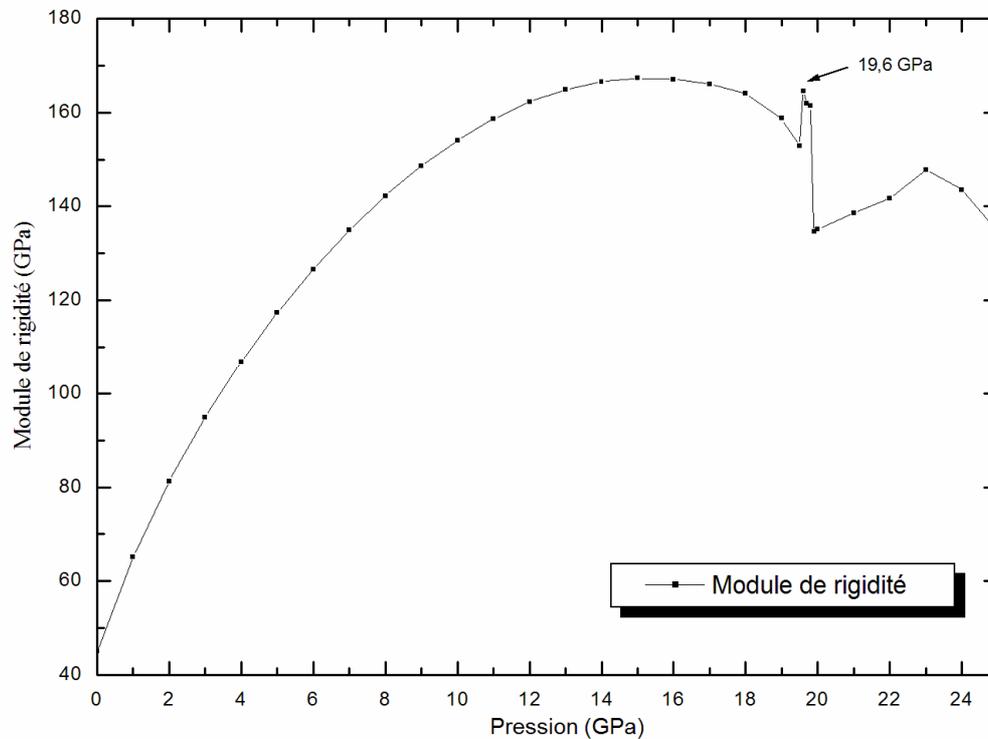


Figure III.11. Variation du module de rigidité en fonction de la pression.

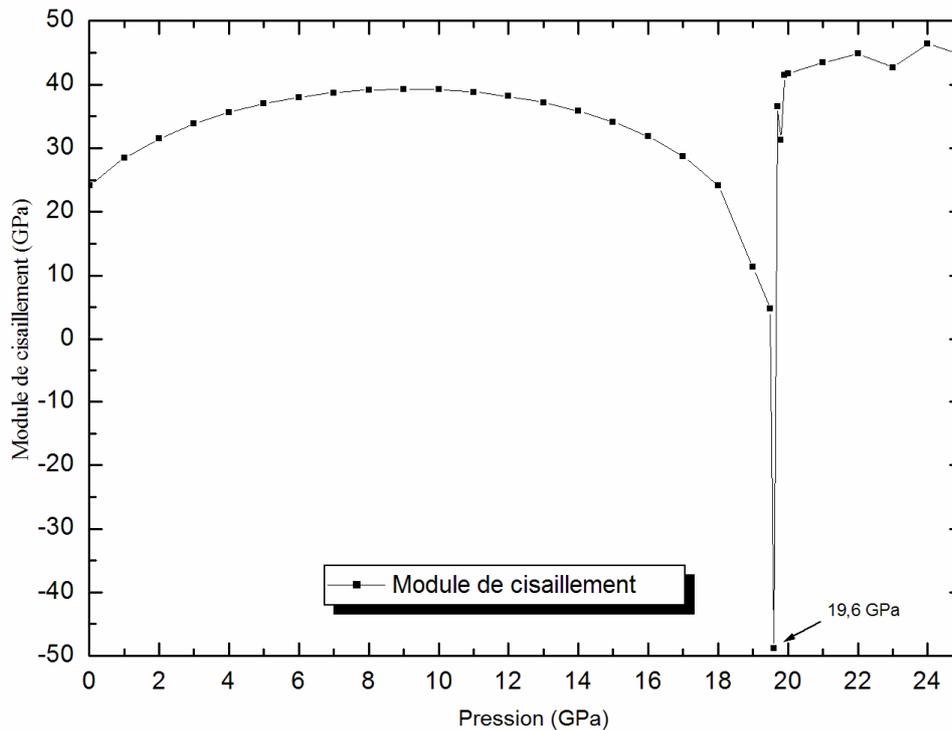


Figure III.12. Variation du module de cisaillement en fonction de la pression.

La variation du module de Young en fonction de la pression est montrée dans la figure .III.13. Nous remarquons que le module de Young augmente de façon considérable dans la direction c , contrairement à la variation le long de a et b diminuent où il diminue presque avec la même pente.

La figure III.14 montre que la variation de la vitesse des ondes acoustiques V_p plus grande que la vitesse des ondes acoustiques V_s . Pour une pression $P=19.6$ GPa, les deux courbes ont un point distinct qui confirme, une fois encore que la kaolinite peut changer de phase sous pression et présenter une nouvelle structure avec d'autres propriétés mécaniques, comme nous avons constaté pour les variations des autres quantités.

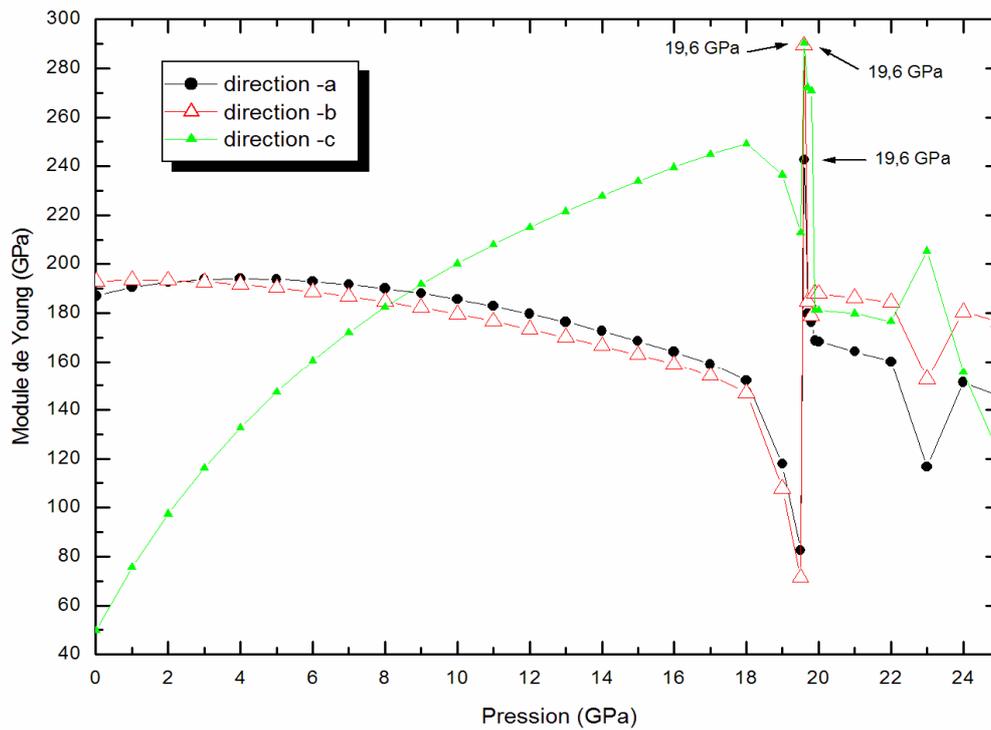


Figure III.13. Variation du module de Young en fonction de la pression.

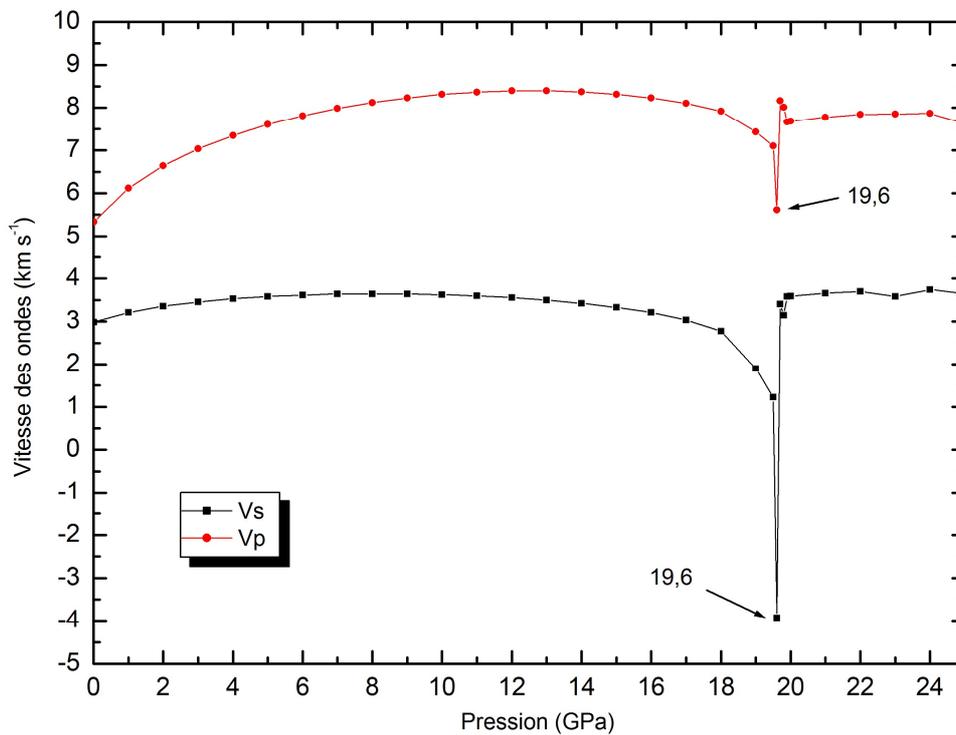


Figure III.14. Variation de la vitesse des ondes V_p et V_s en fonction de la pression.

L'anisotropie azimutale des ondes P (A_p) et S (A_s), définies par $A_p = \frac{V_{P_{\max}} - V_{P_{\min}}}{V_P} \times 100$ et

$A_s = \frac{V_{S_{\max}} - V_{S_{\min}}}{V_S} \times 100$, sont tracées dans la figure III.15.

Nous pouvons voir que les deux variations ont une forme légèrement parabolique avec un minimum de 210.4 % d'anisotropie à la pression de 8 GPa pour A_s , et une valeur de 36.4 % d'anisotropie à la pression de 13 GPa pour A_p . L'anisotropie d'un cristal unique donne la limite supérieure de l'anisotropie réaliste du système. L'ampleur de l'anisotropie due à l'orientation préférée du réseau est, en général, plus petite d'un facteur de 2 à 3.

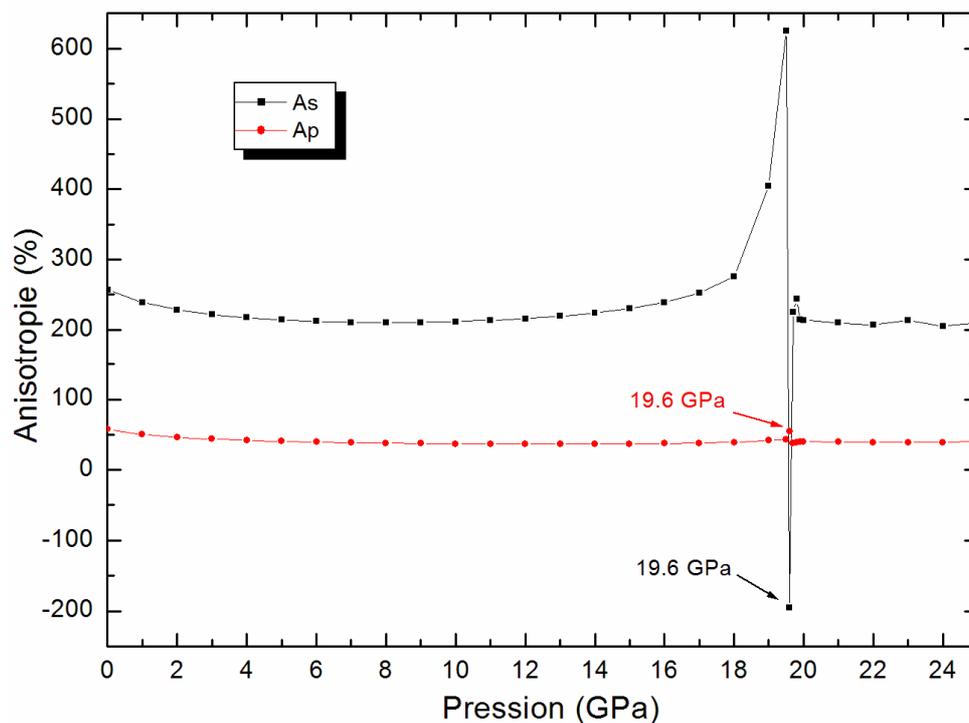


Figure III.15. Anisotropie sismique A_p et A_s des ondes P et S, en fonction de la pression.

Nous montrons dans les figures III.16 et III.17, deux structures de kaolinite avant et après le point de transition correspondant respectivement aux pressions 19GPa et 20GPa.

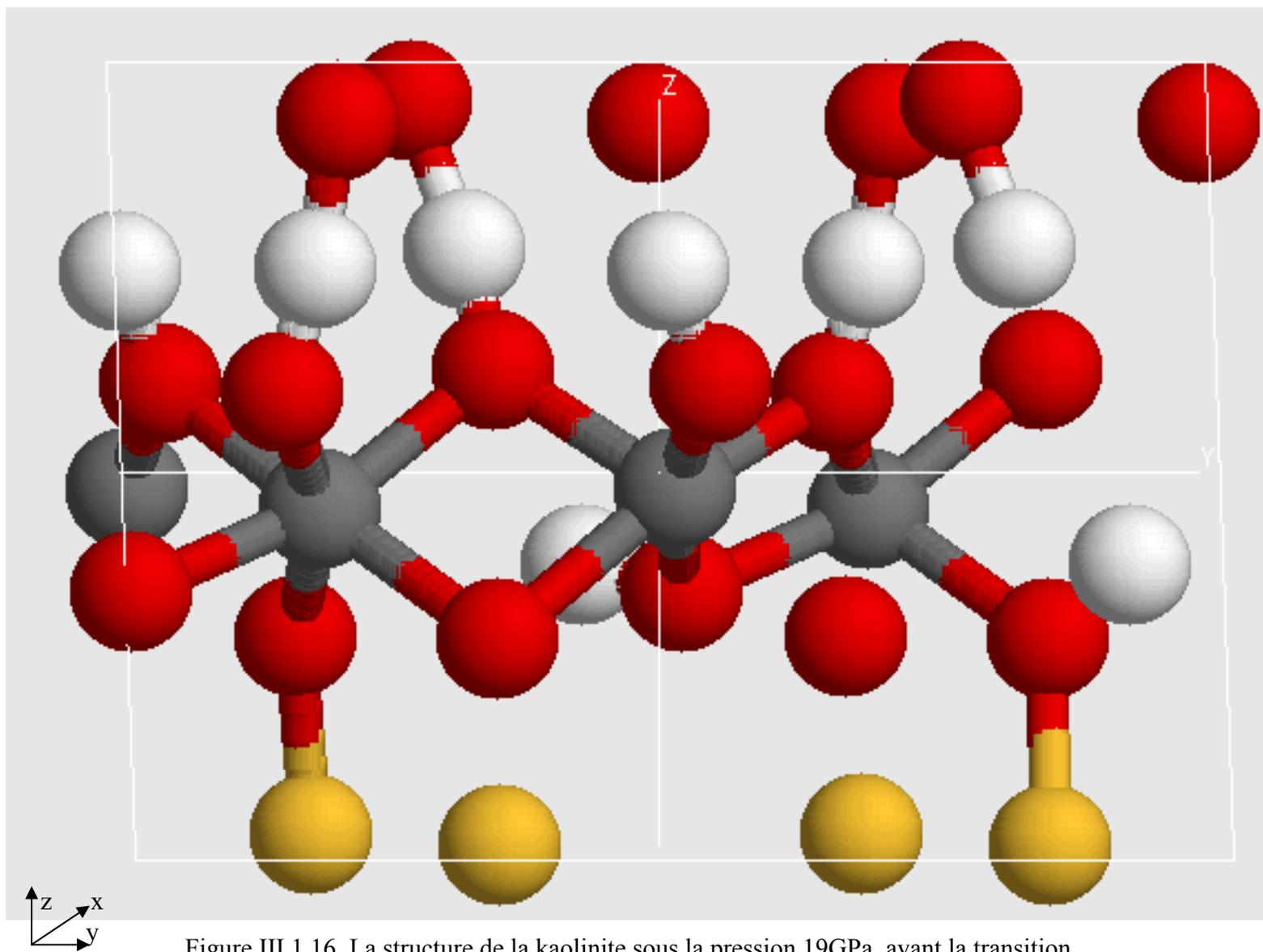
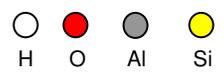


Figure III.1.16. La structure de la kaolinite sous la pression 19GPa, avant la transition.



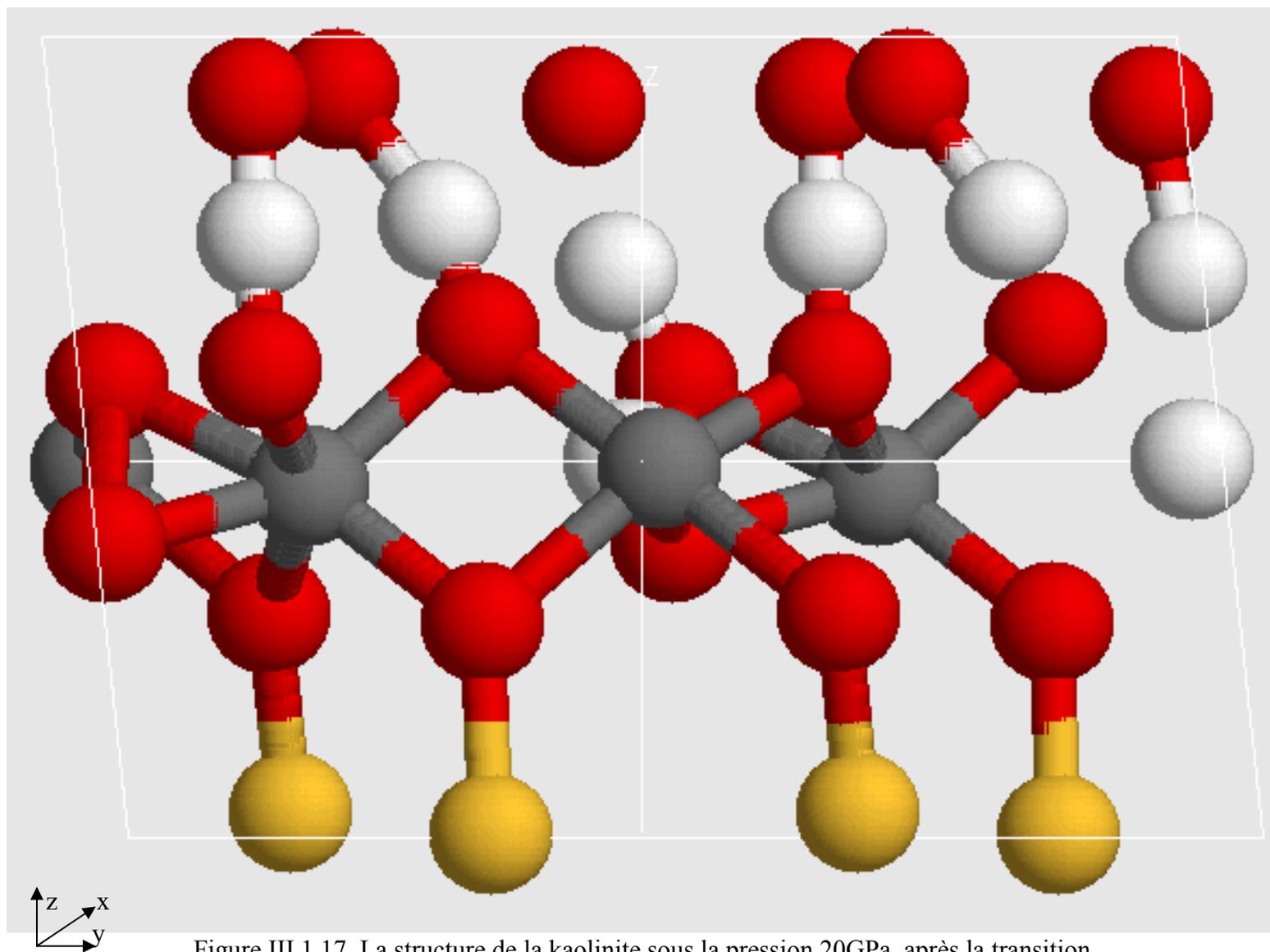
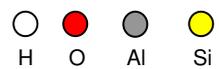


Figure III.1.17. La structure de la kaolinite sous la pression 20GPa, après la transition.



Enfin, nous montrons dans la figure III.18, la variation de la densité (ρ) de la cellule de la kaolinite en fonction de la pression. L'augmentation de la densité est proportionnelle en fonction de la pression et elle commence à être linéaire à partir de la pression 4 GPa. Sa valeur initiale à la pression 0 GPa est 2.71 g/cm^3 puis elle augmente jusqu'à 3.166 g/cm^3 juste avant le point de transition et elle devient 3.228 g/cm^3 après la transition et ça à la pression 19.9 GPa.

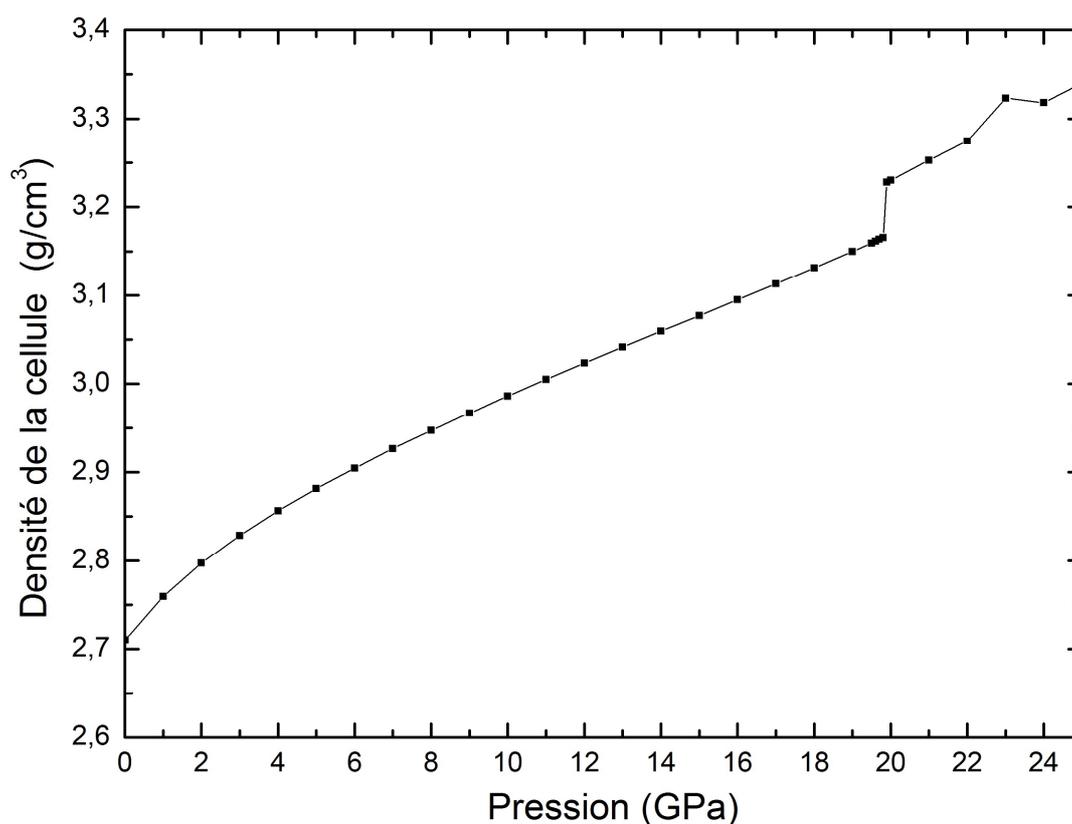


Figure III.1.18. La variation de la densité de la cellule de la kaolinite en fonction de la pression, avant et après le point de la transition.

III.4. Conclusion

Nous avons développé de nouveaux paramètres de potentiel à deux et à trois corps pour décrire, d'abord, la structure réelle de la kaolinite. Plusieurs grandeurs mécaniques ont été évaluées et comparées favorablement avec les mesures expérimentales disponibles et quelques travaux théoriques précédents. En particulier, nous avons calculé les constantes élastiques, le module de rigidité, le module de cisaillement, le module de Young selon les directions a, b et c, et les vitesses des ondes S et P, ainsi que le coefficient de Poisson. La comparaison entre le module de rigidité obtenu avec celui des autres types d'argile révèle que la kaolinite est relativement assez rigide en le comparant parmi la famille des argiles. Cela reflète la possibilité de son utilisation dans plusieurs applications, notamment sous des contraintes extérieures.

En outre, nous avons introduit l'effet de la pression sur les grandeurs mécaniques de la kaolinite. Cette étude révèle l'influence sensible de la pression sur l'élasticité de la kaolinite. A part quelques constantes d'élasticité tels que C_{33} et C_{13} , C_{23} et C_{34} , où on constate une augmentation évidente, le reste des constantes d'élasticité demeurent presque inchangées.

Chapitre IV

Propriétés thermodynamiques

IV. Propriétés thermodynamiques

Dans ce chapitre, nous présentons, en premier lieu, les propriétés structurales et thermodynamiques de la kaolinite, afin de mieux comprendre son comportement sous l'effet de la température et de la pression. Ces calculs ont été réalisés à travers des simulations de type dynamique moléculaire en considérant des ensembles NPT et NVT.

De nombreuses études basées sur la dynamique moléculaire concernant les propriétés thermodynamiques des argiles ont été entreprises. L'une des caractéristiques clés de CLAYFF (nouveau champ de force développé par Cygan et al (Cygan et al, 2004)) est sa flexibilité au sein du réseau d'argile où l'interaction métal-oxygène est décrite par les termes Van der Waals et de Coulomb.

Le champ de force CLAYFF était déjà prouvé être très efficace dans la modélisation de structure cristalline pour différents hydroxyde, oxyhydroxyde, les phases d'argile (Cygan et al, 2004), les propriétés structurales, dynamiques et énergétiques des matériaux cimentaires (Kirkpatrick et al, 2005; Kalinichev et al, 2007), le comportement du gonflement des Na-MMT et le spectre de vibration d'Hydrotalcite (Cygan et al, 2004), les propriétés structurales et dynamiques des systèmes de minéraux hydratés et leurs interfaces avec des solutions aqueuses (Greathouse et Cygan, 2005, Wang et al, 2005; Vasconcelos et al, 2007), la spectroscopie de vibration de brucite (Braterman et Cygan, 2006), l'investigation sur les propriétés structurales et vibrationnelles de talc et de pyrophyllite (Larentzos et al, 2007) et les fréquences de vibration pour l'argile montmorillonite (Kalra et al, 2007). Récemment, Mazo et al ont étudié les propriétés thermomécaniques de la Montmorillonite, la montmorillonite hydratée et des cristaux de montmorillonite (Mazo et al, 2008, B, 112 (10); Mazo et al, 2008, C, 112 (44); Mazo et al, 2008, B, 112 (12)).

IV.1. Supercellule employée

La boîte de simulation utilisée dans ce chapitre est de $4 \times 3 \times 3$ unités de cellules dans les dimensions a, b et c (36 cellules unitaires de kaolinite), avec un nombre total de 1224 atomes dans le solide (figure IV.1). L_x , L_y et L_z correspondant aux dimensions 20.614 Å, 26.828 Å et 22.172 Å avec des conditions aux limites périodiques dans les trois directions.

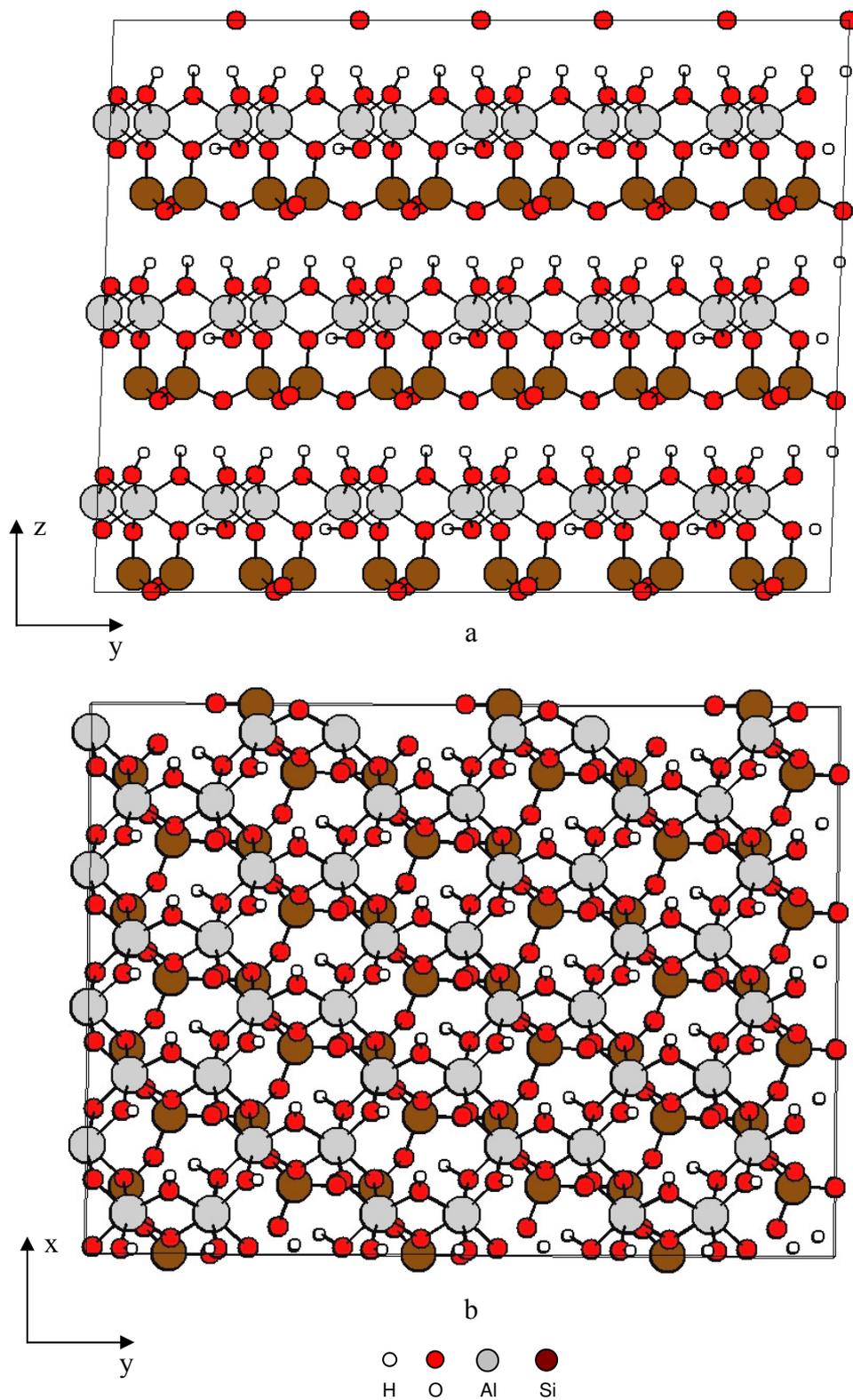


Figure IV.1. Structure de la kaolinite formée par des cellules unitaires de $4 \times 3 \times 3$. Les atomes d'oxygène sont en rouge, les atomes tétraédriques Si en marron, les atomes octaédriques Al sont en gris et les atomes H sont blancs. La surface Al est la couche supérieure et la surface Si est la couche inférieure.

a- vue de projection le long de la direction Y, b - vue de projection le long de Z-direction.

IV.2. Conditions de la simulation

Comme nous l'avons mentionné plus haut, les simulations de type dynamique moléculaire considérées dans ce chapitre utilisent le champ de force CLAYFF. Les calculs par dynamique moléculaire à l'équilibre thermodynamique ont été effectués en utilisant la méthode Nosé-Hoover ainsi introduites dans le code de simulation DL_POLY, développé au Laboratoire de Daresbury (Daresbury, Warrington, Angleterre (Smith, et Forester, 1999)). Les ensembles standard implantées sont NPT et NVT. Un temps de relaxation pour le baromètre et le thermostat est de 500 et 500 fs, respectivement. L'algorithme d'intégration utilisé est celui de LeapFrog Verlet (Verlet, 1967; Allen et Tildesley, 1989) avec un pas de temps de 1 fs. La sommation d'Ewald (Ewald, 1921) est considérée comme la méthode la plus satisfaisante pour le traitement de ces interactions coulombiennes à longue portée, en utilisant une tolérance de 1×10^{-5} . Pour les interactions à courte portée, les critères du rayon de coupure sphériques ou " minimum image " sont couramment utilisés (Allen et Tildesley 1987; Frenkel et Smit, 1996). Le rayon de coupure (cut-off) $r_c = L_{\min}/2$, où L_{\min} est la plus petite longueur de la boîte de simulation (dans notre système $L_{\min} = L_x = 2.0614$ nm). Un cut-off entre 0.9 nm et 1 nm a été utilisé pour les interactions de van der Waals. Le thermostat de Nosé-Hoover a été utilisé pour contrôler la température (Hoover, 1985). La pression a été maintenue constante en utilisant la modification de Melchionna de l'algorithme Hoover (Melchionna et al, 1996) dans laquelle les équations du mouvement impliquent un thermostat de Nosé-Hoover et d'un baromètre.

IV.3. Quantités thermodynamiques à une pression atmosphérique (0.1MPa)

Dans cette partie, nous étudions le comportement de la structure de la kaolinite sous l'effet de température à pression atmosphérique fixée. D'abord, des simulations DM d'équilibration de 50 ps (picoseconde) puis de 150 ps de production de propriétés dans l'ensemble NPT ont été réalisées, à pression atmosphérique et à des températures variant entre 100 et 1600 K ou plus selon la pression imposée.

IV.3.1. Choix de la taille de la boîte de simulation (effet du nombre d'atomes)

Pour évaluer l'effet de taille de structure de la kaolinite dans une boîte de simulation sur les mêmes propriétés étudiées, nous avons utilisé des simulations DM pour évaluer quelques propriétés comme la capacité thermique de la chaleur et le point de surchauffage de différentes tailles de cellules unitaires: $1\times 1\times 1$, $2\times 2\times 1$, $2\times 2\times 2$, $4\times 4\times 1$, $4\times 3\times 3$, $6\times 6\times 4$, $8\times 8\times 4$ avec un total de 34, 272, 544, 1244, 4896, et 8704 atomes, respectivement, afin de mieux fixer la taille de la cellule unitaire qu'on doit utiliser dans nos simulations de DM.

La figure IV.2 montre une augmentation linéaire de l'énergie de l'enthalpie en fonction de la température. La variation du volume de la kaolinite avec la température est aussi donnée dans la figure IV.3 Nous pouvons voir que l'augmentation linéaire du volume avec l'augmentation de température.

Augmentation linéaire de la capacité thermique (C_p) en fonction du nombre d'atomes est donnée dans la figure IV.4. La C_p est variée entre 0.28 et 57.29 Kcal mol⁻¹ K⁻¹ pour 34 atomes à 8704 atomes, respectivement.

Dans nos calculs, nous notons également qu'il n'y a pas de grande différence dans le changement de point de surchauffage pour différentes structures. C'est pourquoi nous avons

Chapitre IV : Propriétés thermodynamiques

choisi une structure de taille unitaire $4 \times 3 \times 3$ avec 1224 atomes, parce que c'est plus efficace pour réduire le temps de calcul. Le temps est réduit de 25 fois par rapport à l'utilisation de la taille des cellules de $8 \times 8 \times 4$ avec 8704 atomes.

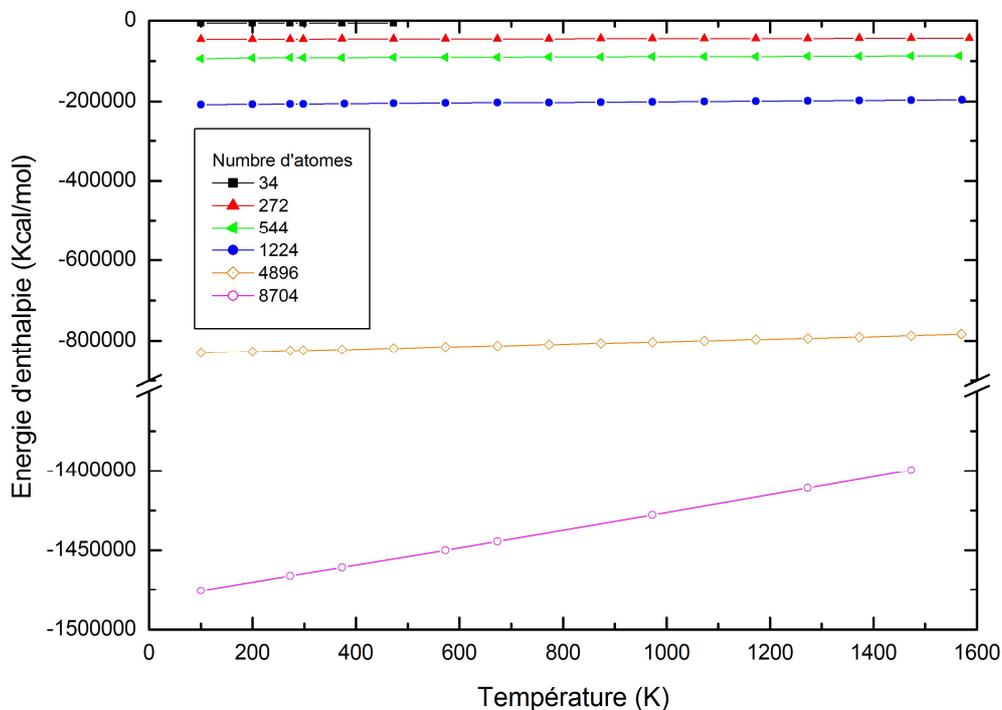


Figure IV.2. Variation de l'énergie d'enthalpie de la kaolinite en fonction de la température.

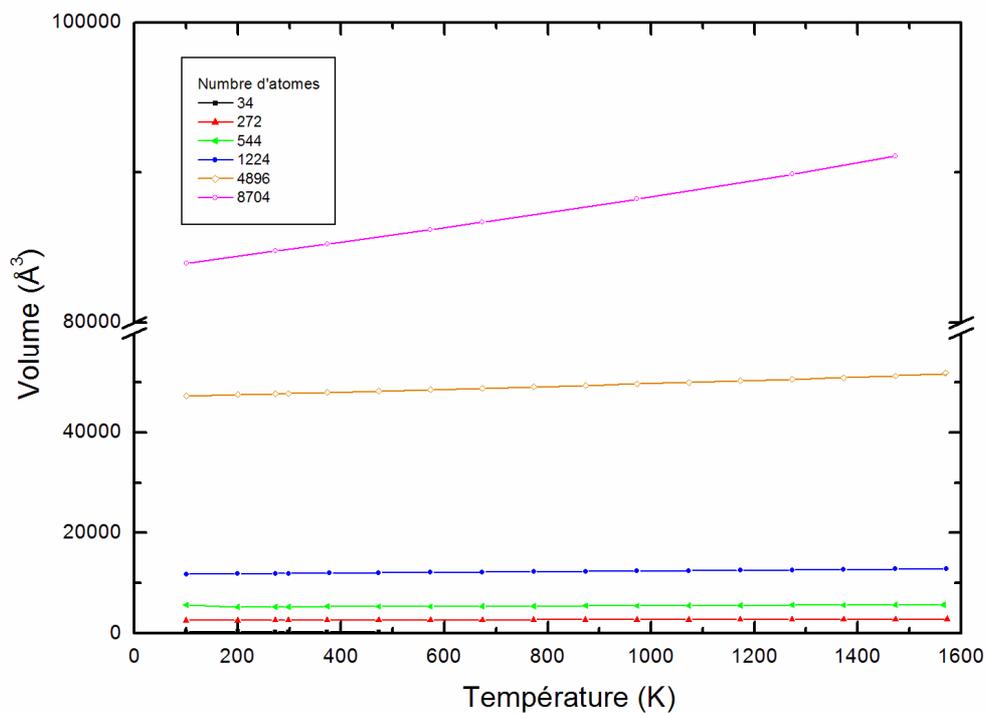


Figure IV.3. Variation du volume de la kaolinite en fonction de la température.

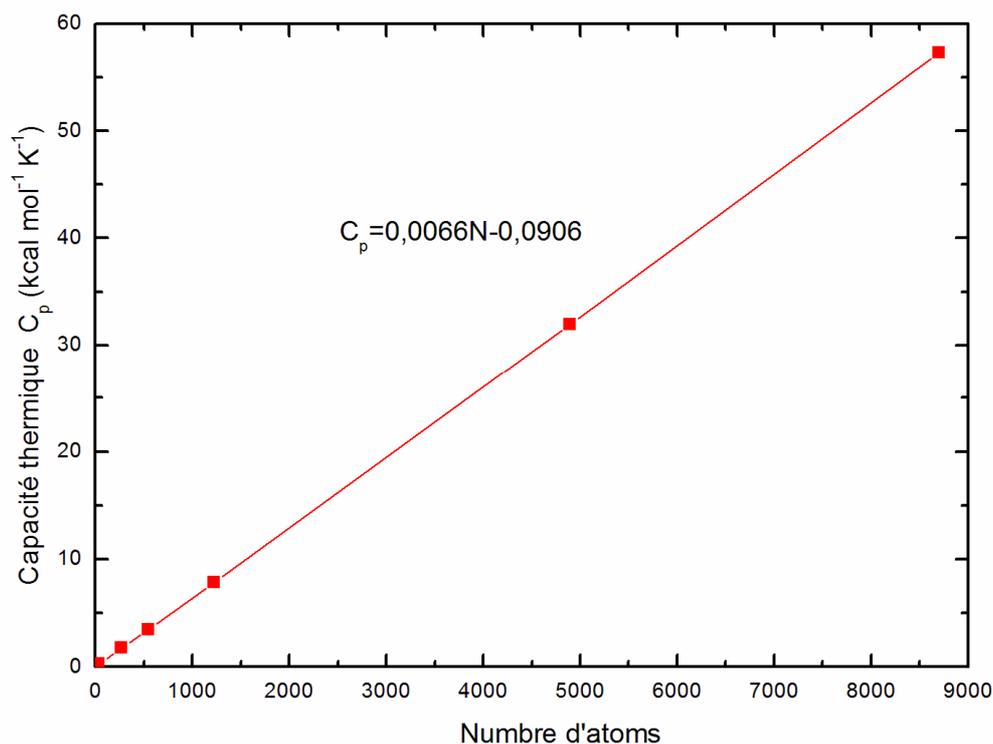


Figure IV.4. Variation de la capacité thermique de la kaolinite en fonction du nombre d'atomes.

Nous avons réalisé des simulations à des températures différentes, de $T = 100 \text{ K}$ jusqu'à 1800 K avec un incrément de $\Delta T = 100 \text{ K}$, dans laquelle toutes les propriétés thermiques ont été calculées. Nous présentons dans la figure IV.5 la variation de la structure cristalline de la kaolinite en fonction de la température. Nous remarquons que la kaolinite garde son état solide jusqu'à avant la température $T = 1572 \text{ K}$, où les atomes ont une énergie cinétique élevée et cela pousse à l'apparition d'un désordre, ce qui indique la présence d'un nouvel état de nature liquide.

Chapitre IV : Propriétés thermodynamiques





Figure IV.5. État de la structure cristalline de la kaolinite avec l'augmentation de la température entre $T=100\text{K}$ et $T=1572\text{K}$, à la pression atmosphérique.

IV.3.2. Variation de la structure cristalline de la kaolinite sous effet de la température et dilatation thermique

Les variations des paramètres du réseau et le volume de la kaolinite avec la température, calculées par la méthode DM, sont illustrées dans les figures IV.6 et IV.7, respectivement. Nous pouvons remarquer que ces paramètres du réseau et de volume augmentent linéairement avec l'augmentation de la température. Après un temps d'équilibration et de production 200 ps, on en déduit les valeurs des paramètres du réseau a, b et c, à partir des valeurs de Lx et Ly.

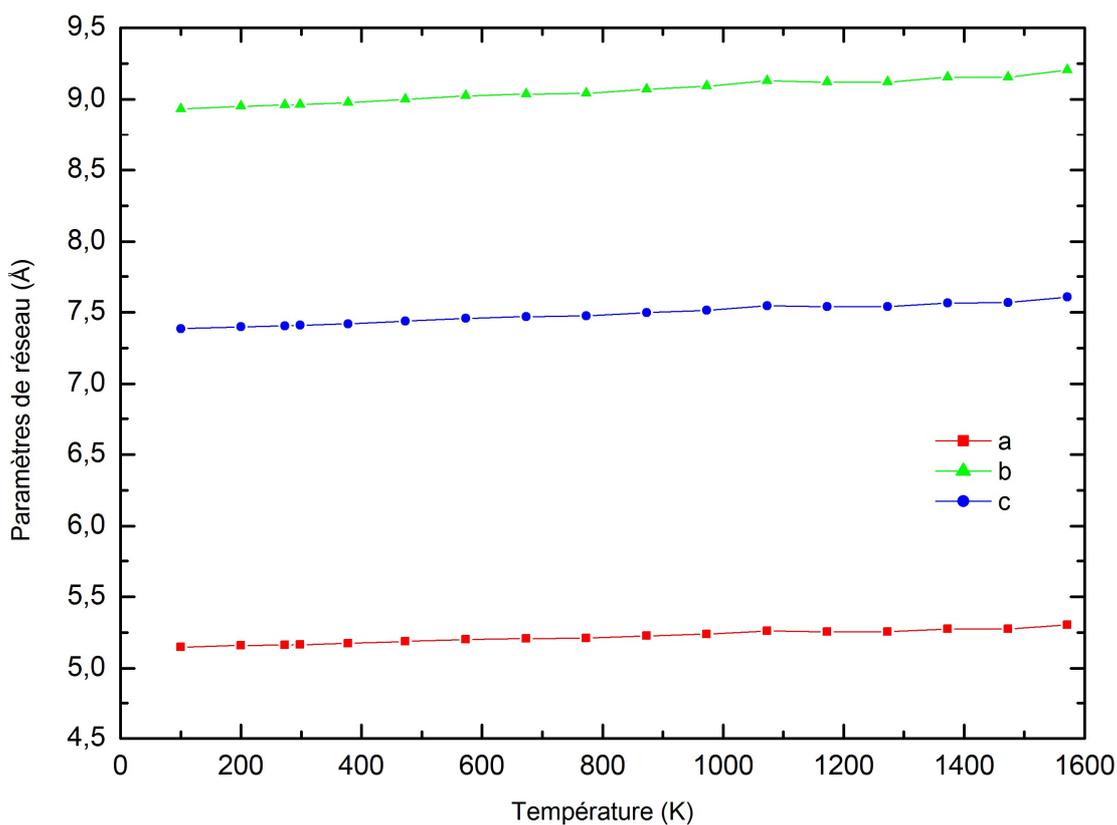


Figure IV.6. Variation des paramètres de réseau de la structure de la kaolinite avec la température.

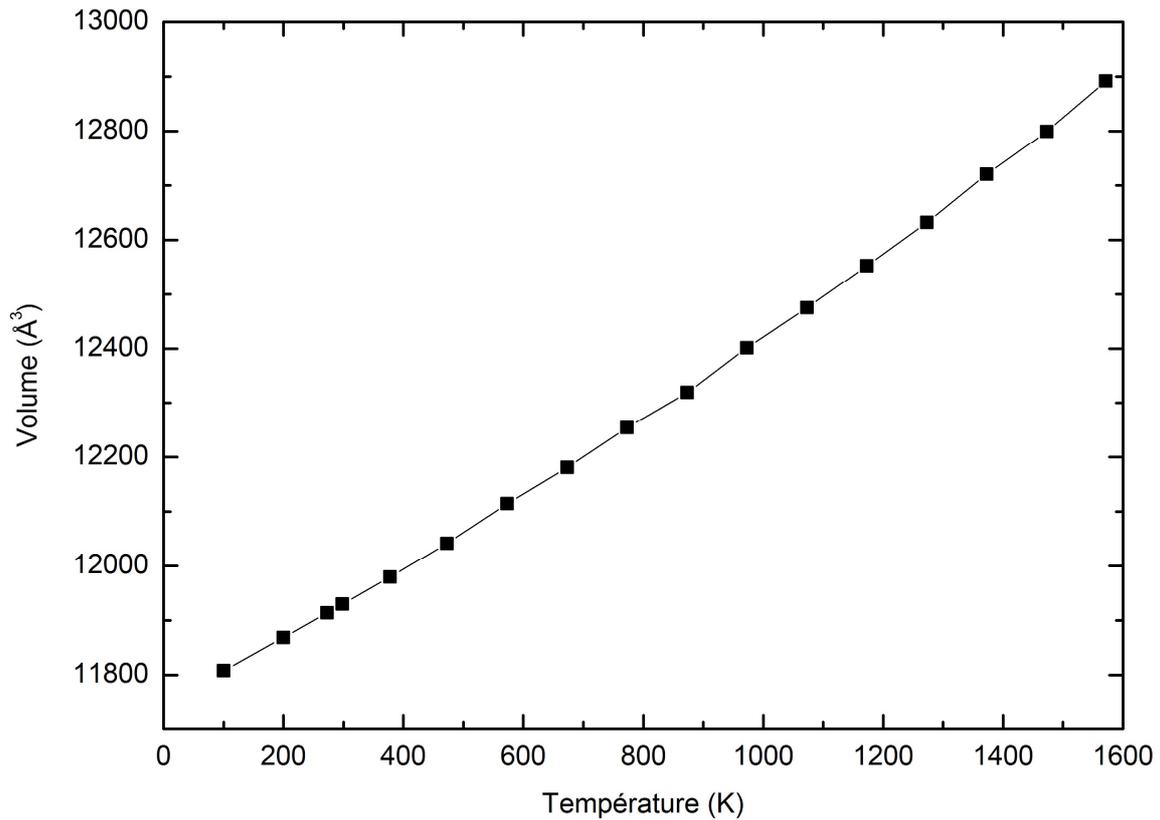


Figure IV.7. Variation du volume de la structure de la kaolinite avec la température.

Dans le tableau IV.1, nous donnons les paramètres du réseau et le volume d'équilibre pour différentes températures. Différents coefficients de dilatation thermique peuvent être définis pour la kaolinite. Il y a donc deux coefficients à évaluer: soit le coefficient de dilatation thermique linéaire α , ou le coefficient de dilatation thermique volumétrique β (Ashcroft et Mermin, 1979).

$$\alpha = \frac{1}{L} \left(\frac{\partial L}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.16})$$

$$\beta = \frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial T} \right)_p \quad (\text{III.17})$$

où T est la température, L est la longueur initiale, V est le volume et les dérivées sont calculées à pression p constante. α et β mesurent, respectivement, la variation relative de la longueur et du volume avec l'augmentation de la température à pression constante.

Chapitre IV : Propriétés thermodynamiques

Les coefficients calculés de la dilatation thermique linéaire (CTE) suivant les directions x, y et z correspondant à : $\alpha_a = (1945.0560) \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$, $\alpha_b = (1945.0558) \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$ et $\alpha_c = (1945.0845) \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$. Le coefficient de dilatation thermique volumétrique est égal à : $\alpha_v = (6124.8838) \times 10^{-8} \text{ K}^{-1}$.

Pour des matériaux parfaitement isotropes, le coefficient de dilatation thermique volumétrique peut être lié au coefficient de dilatation thermique linéaire par $\beta = \alpha_v = 3 \alpha_L$ (Van Vlack, 1980).

Tableau IV.1. Les paramètres du réseau et le volume d'équilibre pour différentes températures.

Temperature (K)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V(Å ³)
100	5.149±0.010	8.933±0.017	7.384±0.014	11808
298	5.166±0.010	8.964±0.018	7.409±0.015	11930
573	5.201±0.008	9.025±0.034	7.459±0.028	12115
1073	5.261±0.046	9.128±0.080	7.544±0.066	12475
1571	5.304±0.068	9.204±0.119	7.607±0.098	12892

IV.3.3. Evaluation de la capacité thermique

La capacité thermique à pression constante C_p de la kaolinite est calculée selon la formule suivante:

$$C_p = \frac{dE_{enthalpie}}{dT} = \frac{dE_{totale}}{dT} + p \frac{dV}{dT} \quad (\text{III.18})$$

où E_{totale} , $E_{enthalpie}$, p et V représentent l'énergie interne (ou totale), l'enthalpie, la pression externe et le volume de la kaolinite, respectivement. Figure III.2.8 montre une augmentation linéaire de l'enthalpie en fonction de la température à pression constante, ce qui donne C_p égale à $7.845 \text{ kcal.mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$.

La capacité de thermique à volume constant C_V de la kaolinite est calculée selon la formule suivante:

$$C_V = \frac{dE_{totale}}{dT} \quad (III.19)$$

La figure IV.9 montre une augmentation linéaire de l'énergie totale en fonction de la température à volume constant. De même que pour le calcul de la capacité thermique C_p , le C_V peut être calculée à volume constant et elle est représentée par la dérivée de la variation d'énergie interne du système, en fonction de la température en utilisant l'ensemble NVT. La valeur de C_V est égale à $7.802 \text{ kcal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ dans l'intervalle $T = 100\text{K} - 2088 \text{ K}$. Expérimentalement, la capacité calorifique trouvée est entre $0.007887 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ et $69.31 \text{ cal mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$ dans l'intervalle $T = 5\text{K}-380\text{K}$ (Robie and Hemingway, 1991).

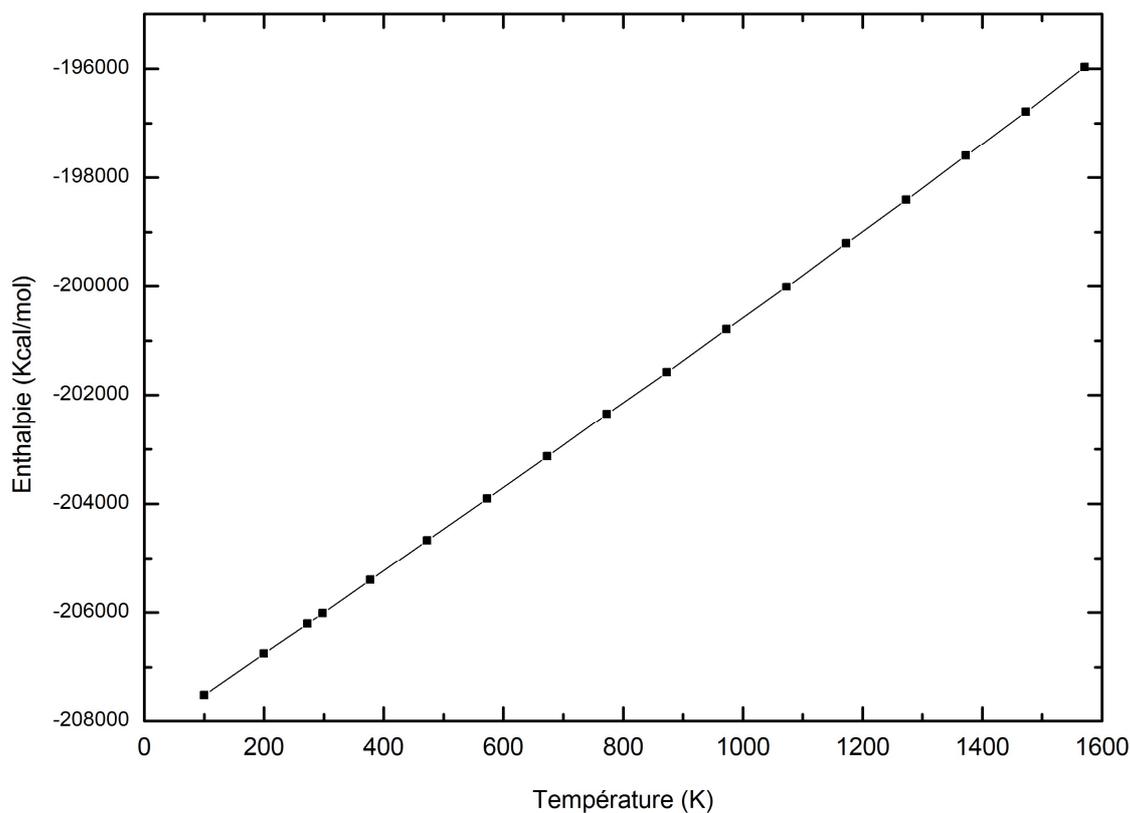


Figure IV.8. Variation de l'énergie d'enthalpie en fonction de la température (à pression constante).

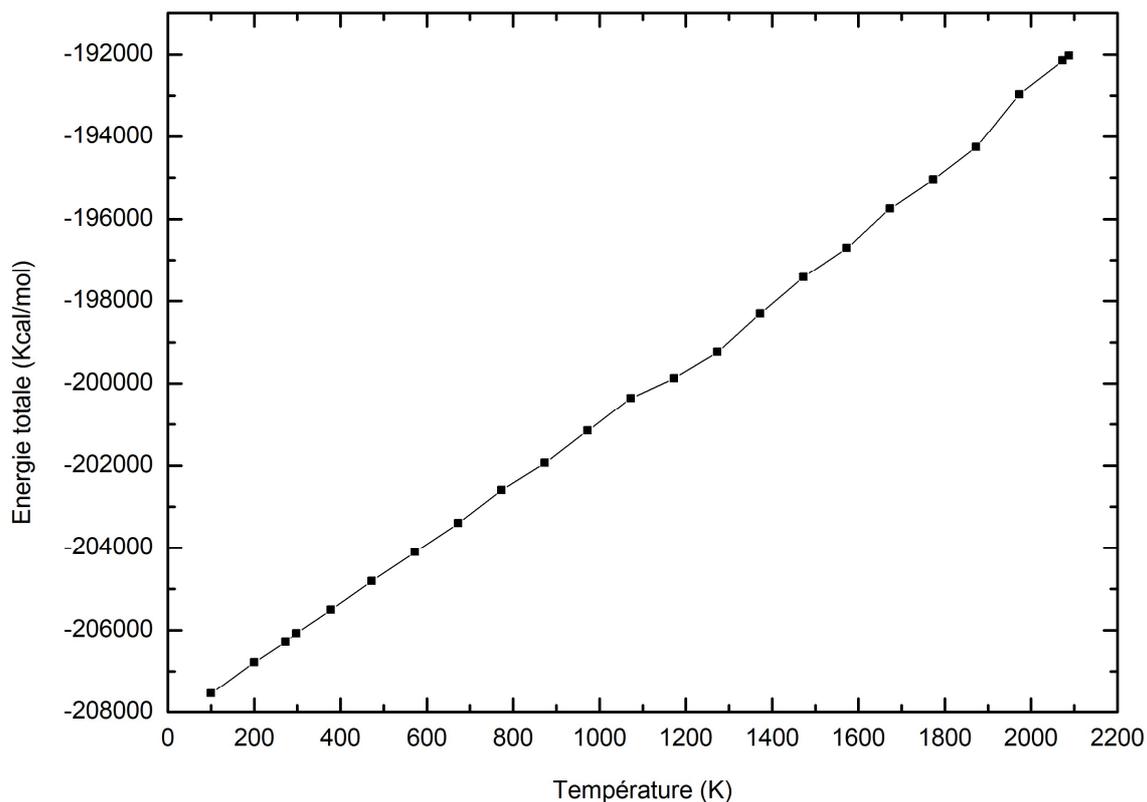


Figure IV.9. Variation de l'énergie totale en fonction de la température (à volume constant).

IV.3.4. Point de surchauffage

Le comportement du chauffage d'une unité de 36 cellules de kaolinite (1224 atomes) a été simulé avec la DM. Une série de simulations à pression constante a été réalisée avec un pas d'augmentation de la température de 100K. Le point de surchauffage ainsi que la transition de phase de la kaolinite de l'état solide vers l'état liquide ont été observés en étudiant la variation des différentes quantités comme l'énergie d'enthalpie, les paramètres de réseau, le volume, la variation de la fonction de distribution radiale (RDF), le changement de la densité et le changement du coefficient de diffusion avec la température.

La variation du volume et des paramètres du réseau de la cellule de la kaolinite avec la température montre que le point de surchauffage est à 1572 K (figure IV.10). C'est le volume de discontinuité entre 1571 et 1572 K avec une expansion de 25.1% en volume, alors que

Chapitre IV : Propriétés thermodynamiques

l'augmentation moyenne ordinaire est de 0.7%. Le point de surchauffage peut également être observé dans la figure IV.11, où le point de discontinuité est remarqué sur la variation de l'enthalpie en fonction de la température.

Le point de surchauffage obtenu est inférieur à la température de fusion expérimentale de 2073 K par plus de 502 K.

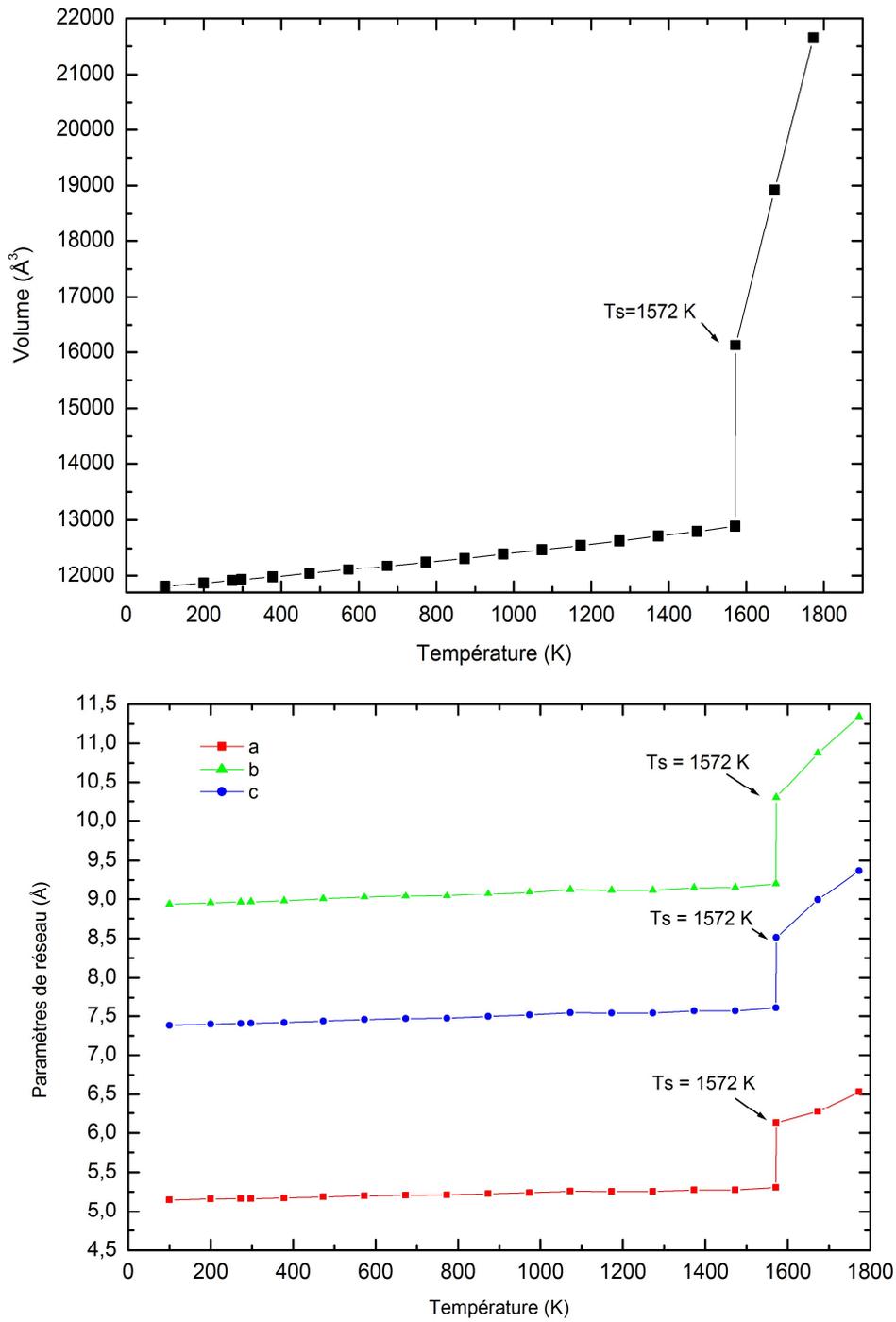


Figure IV.10. Variation du volume et des paramètres du réseau de la kaolinite en fonction de la température (le point de surchauffage).

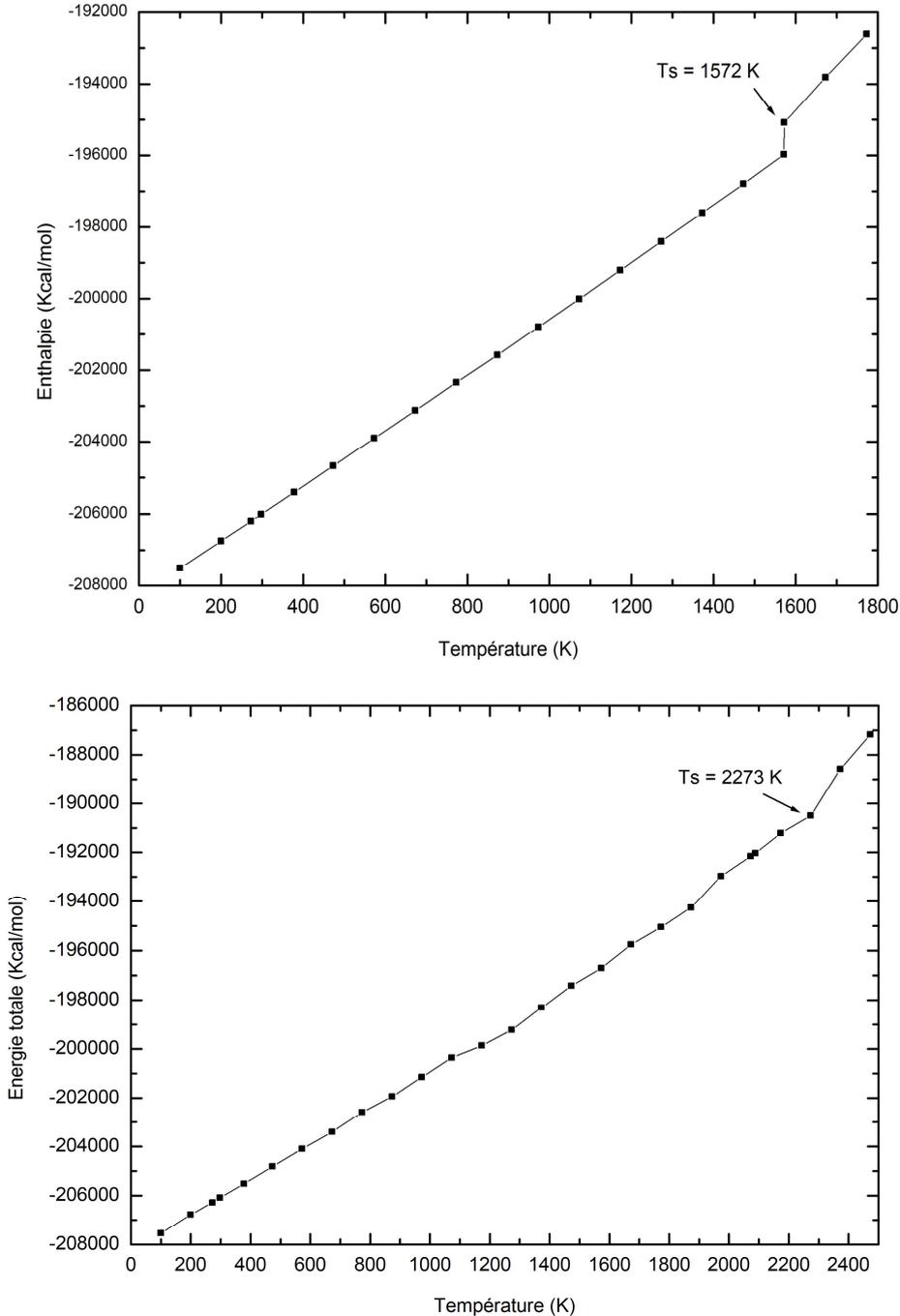


Figure IV.11. Variation de l'énergie d'enthalpie (et l'énergie totale) de la kaolinite en fonction de la température (le point de surchauffage).

IV.3.4.1. Profils de densité atomique

Un profil de densité atomique $\rho_i(z)$ est une mesure de la probabilité de trouver un atome de type i le long de la direction z . C'est le nombre de densité moyenne. Les profils de densité pour ces atomes constituent une base pour comprendre comment la structure de la kaolinite est affectée par l'augmentation de la température.

La figure IV.12 montre les profils de densité atomique de la kaolinite pour Al, Si, (O_{apical} et O_{surface}), $O_{\text{hydrogène}}$ et H (Aluminium (ao), Silicium (st), Oxygène sur le pont (*bridging*) (ob), oxygène d'hydroxyle (oh) et hydrogène d'hydroxyle (ho), respectivement) avec des températures différentes (298 K, 973 K, 1571 K et le point de surchauffage 1572 K).

Dans ces figures, nous observons trois pics correspondant aux différentes couches de Al, Si, O_{apical} et quatre pics correspondant aux nombres de couches de O_{surface} et six sommets correspondant chacun aux couches de $O_{\text{hydrogène}}$ et H.

Lorsque la température augmente, la probabilité du profil de densité de chaque atome diminue en intensité jusqu'à ce que la température de surchauffage (1572 K). A cette température, on peut facilement voir que les pics se déplacent en suivant z et s'écarte par rapport à l'état initial sous l'effet de la température.

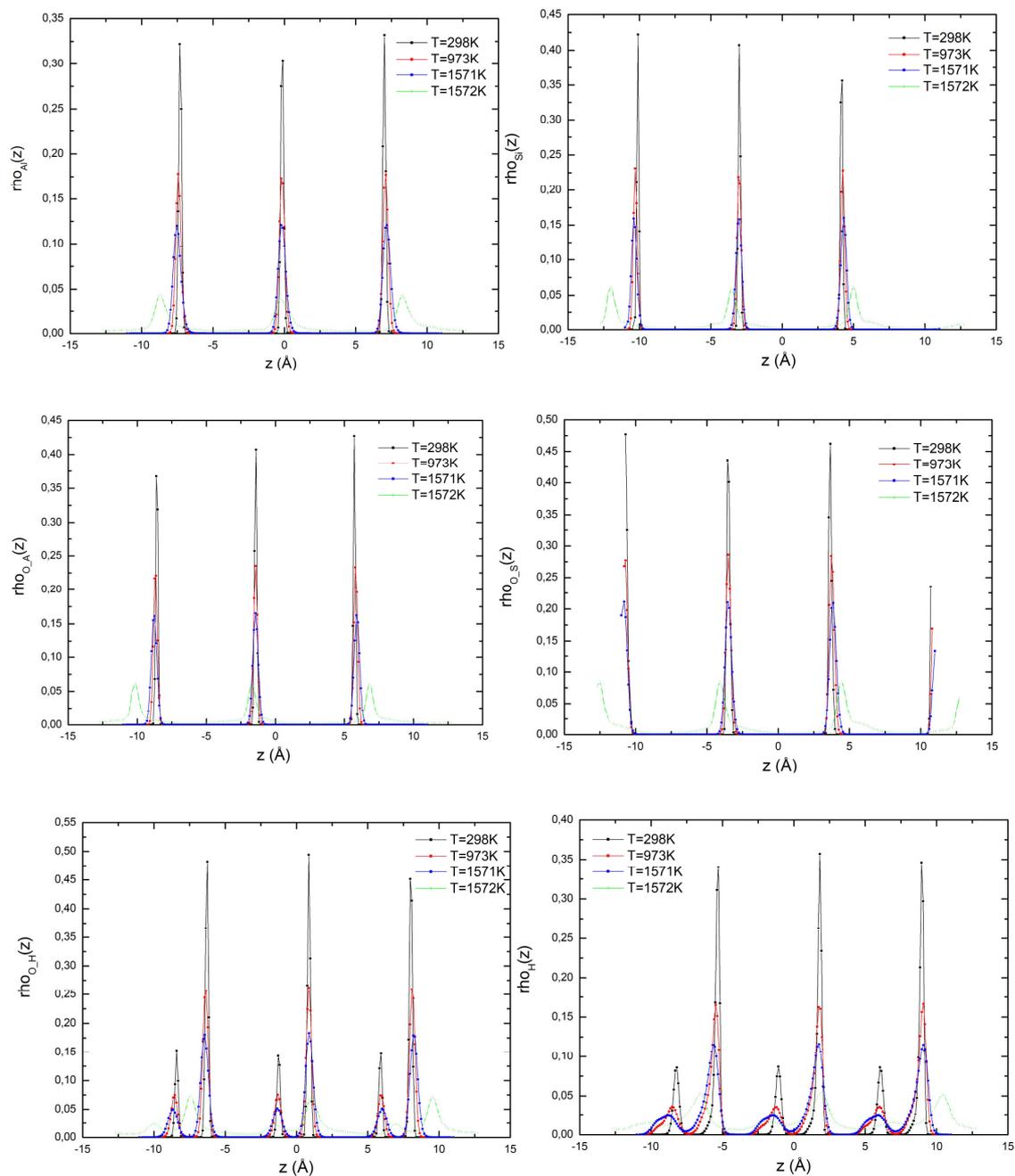


Figure IV.12. Les profils de densité atomique de la kaolinite à températures différentes.

IV.3.4.2. Fonctions de distribution radiale

La structure de la kaolinite peut être caractérisée par le calcul de différentes fonctions de distribution radiale, $g(r)$, pour les positions atomiques. La fonction de distribution radiale (RDF) est un bon indicateur pour déterminer la corrélation entre les atomes dans un système, c'est une mesure de la probabilité de trouver un atome par rapport à un autre atome de référence séparés par une distance r . Pour calculer la RDF entre des atomes (ou particules), nous utilisons l'expression suivante :

$$g_{ij}(r) = \frac{VN_j(r)}{N_j 4\pi r^2 \Delta r} \quad (\text{III.20})$$

Où avec V est le volume du système étudié, $N_j(r)$ le nombre de particules de type j situés dans une couche sphérique d'épaisseur Δr à la distance r d'une particule de type i et N_j est le nombre total de particules de type j dans le système.

A partir de la fonction de distribution radiale obtenue, on peut calculer le nombre de coordination $n_{ij}(r)$ de la particule de type « i ». Les nombres de coordination est le nombre moyen d'atomes de type « j » dans une sphère de rayon r autour d'un atome de type « i » (Smith, et Forester, 1999). La relation utilisée pour le nombre de coordination $n_{ij}(r)$ est :

$$n_{ij}(r) = \frac{4\pi N_j}{V} \int_0^r g_{ij}(r) \rho^2 d\rho \quad (\text{III.21})$$

Cette technique de calcul utilisée ici a été décrite en détail par Allen et Tildesley (Allen et Tildesley, 1987). Pour estimer la distance de séparation VDW, la rdf a été calculée pour toutes les paires d'atome de VDW non-liés qui composent les atomes qui contribuent à l'énergie non-liée.

La hauteur du pic de la première corrélation $g(r_{ij})$ est proportionnelle à la concentration locale des atomes de type i autour d'un atome du même type.

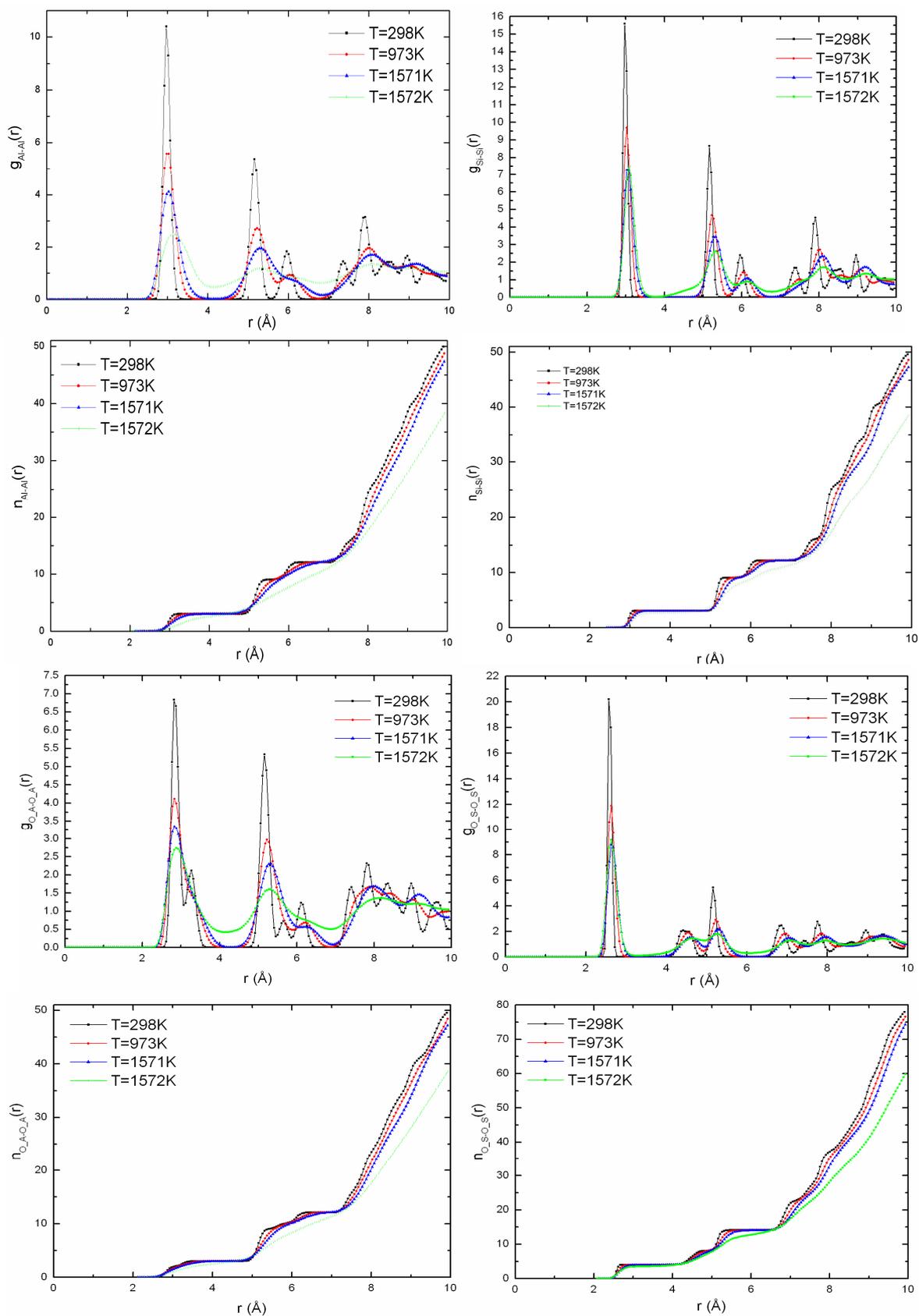
Chapitre IV : Propriétés thermodynamiques

La figure IV.13 montre les fonctions radiales de distribution des paires Al-Al, Si-Si, O_A-O_A, O_S-O_S, O_H-O_H et H-H et montre aussi les nombres de coordination correspondants pour des températures différentes.

Dans les courbes de rdf, nous pouvons voir que le premier pic correspond à la plus courte distance entre deux atomes voisins; il diminue avec l'augmentation de la température, dans ce cas là, nous avons présenté quatre températures différentes 298K, 973 K, 1571K et $T_s = 1572K$. À la température de surchauffage, il y a une baisse significative du premier pic et une courbe presque aplatie (et quelque fois sans pic visible comme dans le cas de paire H-H). Ceci explique l'état liquide de la structure de la kaolinite. Ce phénomène est clairement visible dans les autres graphes pour d'autres types de paire d'atomes comme le montre la figure IV.14. Cette figure présente le reste des rdf des VDW non-liés, comme Al-Si, Si-H, O_S-H et O_A-O_S ... etc

Il n'y a plus d'ordre dans la masse de structure de la kaolinite, le point de surchauffage est confirmé par l'aplatissement de la RDF.

Chapitre IV : Propriétés thermodynamiques



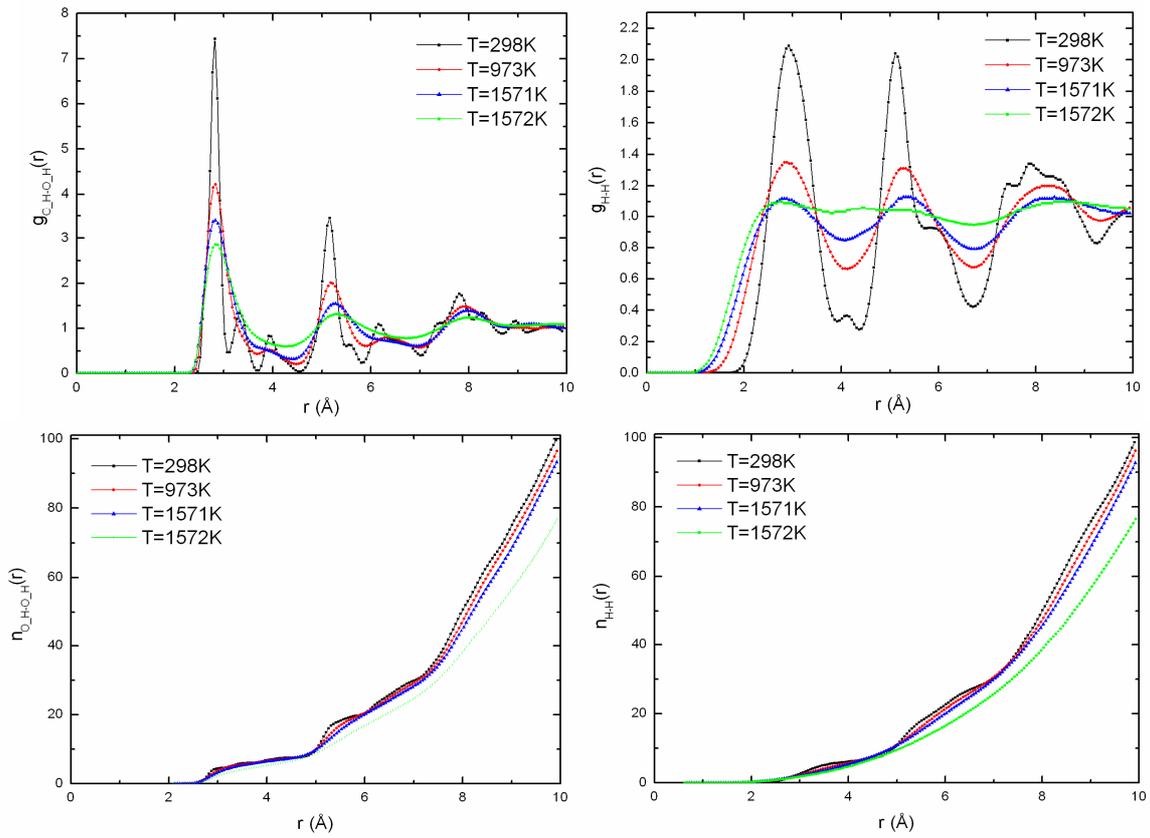
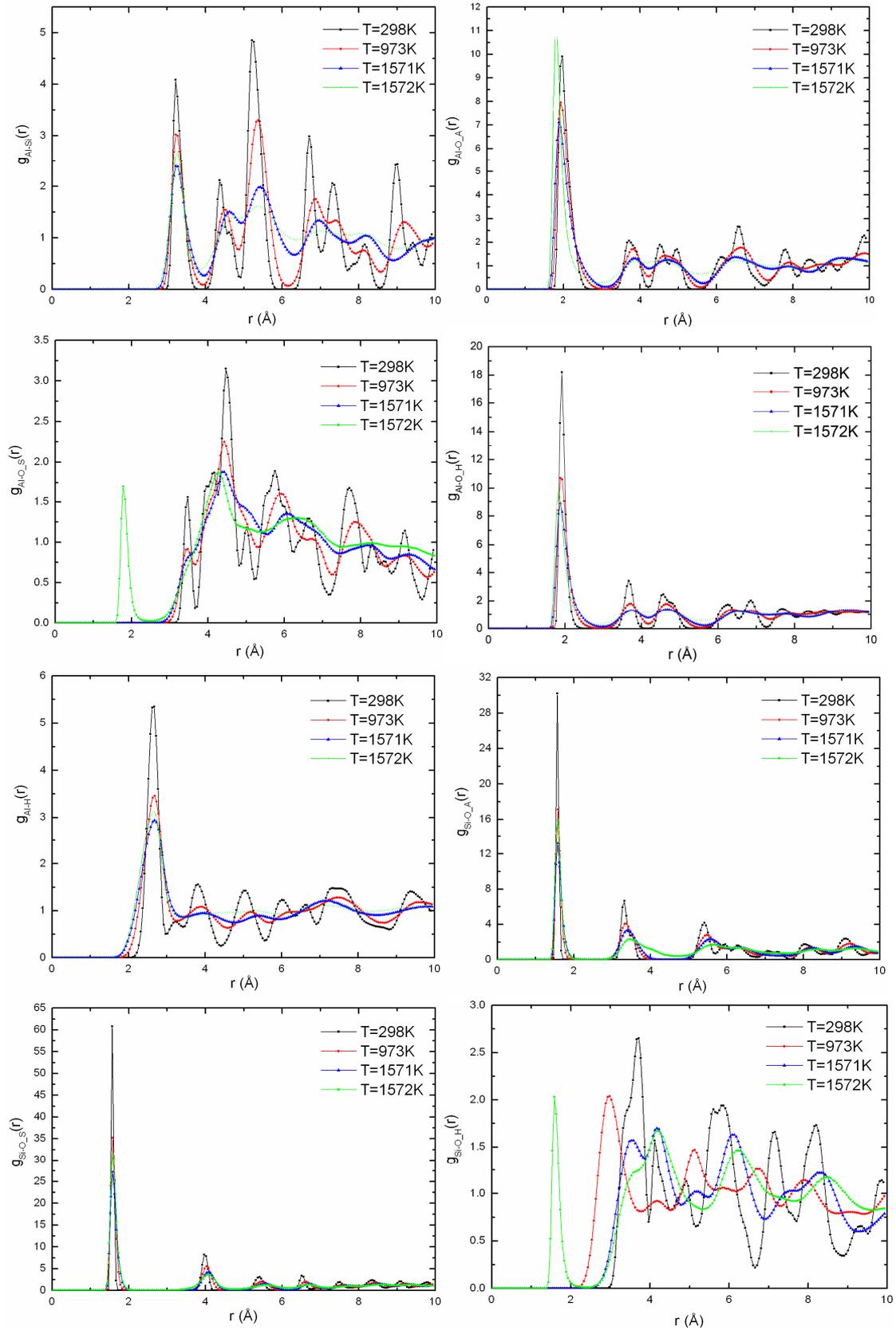


Figure IV.13. La rdf à différentes températures avec le nombre de coordination correspondants pour Al-Al, Si-Si, O_A-O_A, O_S-O_S, O_H-O_H et H-H.

Chapitre IV : Propriétés thermodynamiques



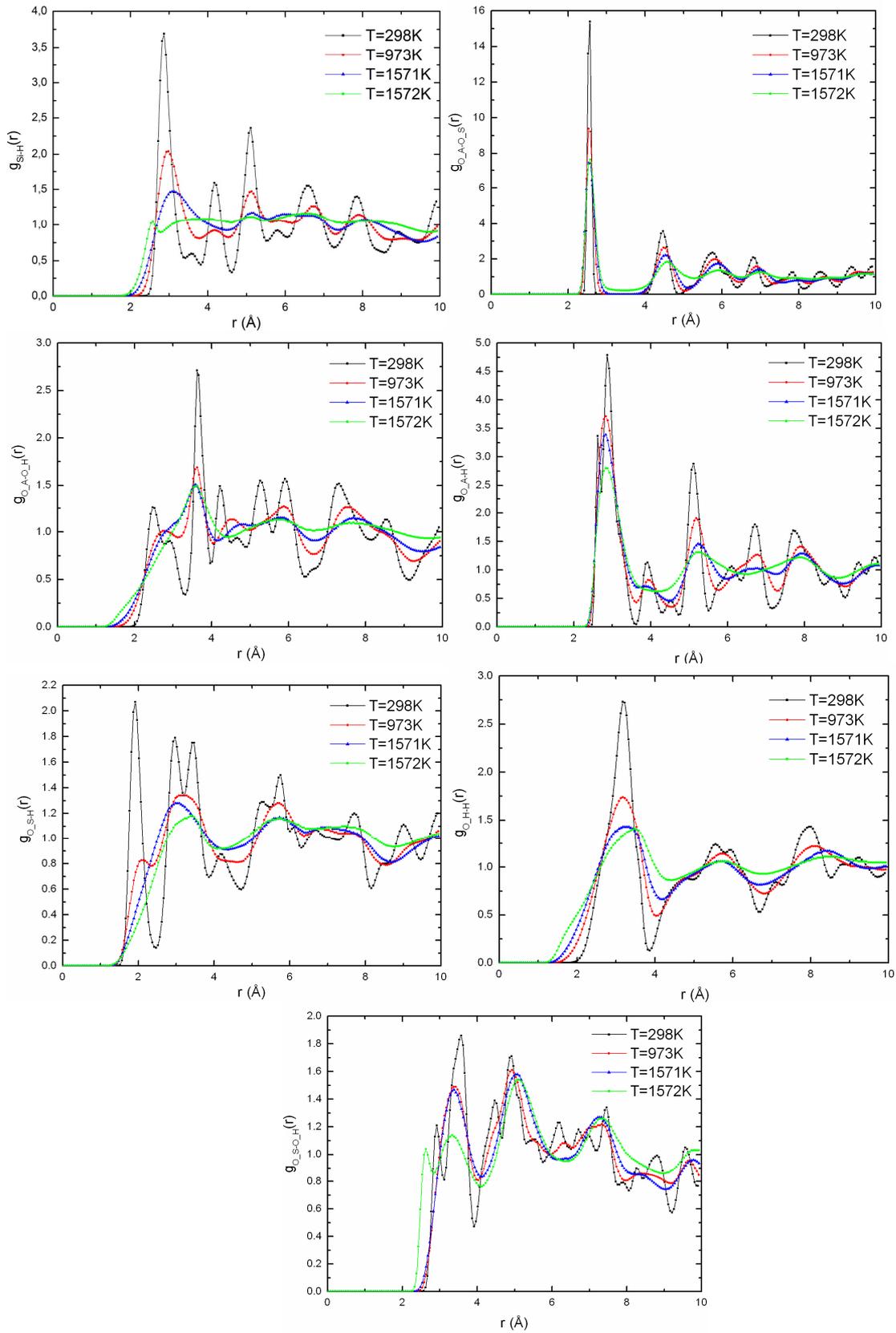


Figure IV.14. La rdf à différentes températures pour Al-Si, Si-H, O_S-H et O_A-O_S ...etc.

IV.3.5. Conclusion

L'objectif principal de cette partie des résultats a concerné le calcul des propriétés thermodynamiques de l'argile kaolinite, à travers un calcul de dynamique moléculaire en utilisant le champ de force CLAYFF.

Nos résultats donnent diverses grandeurs thermodynamiques, qui n'ont encore jamais été évalués pour la kaolinite, tels que le coefficient de dilatation linéaire dans les trois directions, la capacité thermique de la chaleur à pression constante C_p et à volume constant C_v dans l'intervalle $T = 100\text{K}$ à 2088 K et enthalpie. Nos calculs ont été particulièrement intéressés au calcul du point de surchauffage que nous avons estimé à 1572 K . Cette valeur a été déduite de la variation des paramètres du réseau, le volume et enthalpie avec la température. La transformation solide-liquide a également été confirmée à partir de l'aplatissement des profils de densité atomique et des fonctions de distribution radiale, où l'ordre est perdu dans la structure de la structure de la kaolinite.

IV.4. Corrélation entre l'effet de la pression et celui de la température

Dans cette partie nous étudions la stabilité de la kaolinite sous le double effet : pression et température. Notre étude a ainsi pour but de calculer la variation des quantités structurales de la kaolinite sous des pressions allant de 0 GPa à 20 GPa et sous l'influence de la température. Nous déterminerons également la relation entre la température du point de surchauffage et la pression.

Des calculs de simulations DM d'équilibration de 50 ps (picoseconde) puis de 150 ps nécessaires pour l'évaluation des propriétés dans l'ensemble NPT ont été réalisés. Ces calculs ont été entrepris dans un intervalle de pression entre 0.1 MPa et 20 GPa et dans un intervalle de température de 100 à 1600 K. Un pas de 50 MPa est utilisé dans l'intervalle de 0.1 MPa et un pas de 1 GPa, et l'incrément de 1 GPa dans l'intervalle de 1 à 20 GPa.

Pour l'intervalle de température de $T = 100\text{K}$ à 1800K un pas de $\Delta T = 100\text{K}$ a été utilisé dans nos calculs. Les propriétés ont été traitées dans cet intervalle. Nous présentons dans la figure IV.15 le comportement de la structure de la kaolinite sous pression, à une température ambiante de 298 K.



Figure IV.15. Comportement de la structure de la kaolinite sous pression, à $T = 298$ K.

IV.4.1. Structure cristalline de la kaolinite sous pression

La variation des paramètres de réseau et du volume de la structure de la kaolinite en fonction de la pression, à une température de 298 K, est montrée dans les figures IV.16 et IV.17, respectivement. Après l'équilibration et simulation des résultats pendant 200 ps, on déduit les valeurs des paramètres de réseau a, b et c, à partir des valeurs de la cellule de simulation Lx, Ly et Lz, respectivement. Nous pouvons constater que les paramètres du réseau et le volume diminuent linéairement avec l'augmentation de la pression selon les équations suivantes $a=5.1653-0.0204*P$, $b=8.9624-0.0354*P$, $c=7.4076-0.0293*P$ et $V=11915-131.74*P$, respectivement.

Dans le tableau IV.2, nous donnons les paramètres du réseau et le volume d'équilibre pour différentes pressions à la température ambiante de 298 K.

Tableau IV.2. Paramètres du réseau et volume d'équilibre pour différentes pressions sous une température ambiante de 298 K.

Pression (GPa)	a (Å)	b (Å)	c (Å)	V (Å ³)
0.0001 (0.1 MPa)	5.166	8.964	7.409	11929
0.1	5.171	8.972	7.416	11915
1	5.137	8.913	7.367	11775
10	4.956	8.598	7.107	10567
20	4.779	8.293	6.854	9441

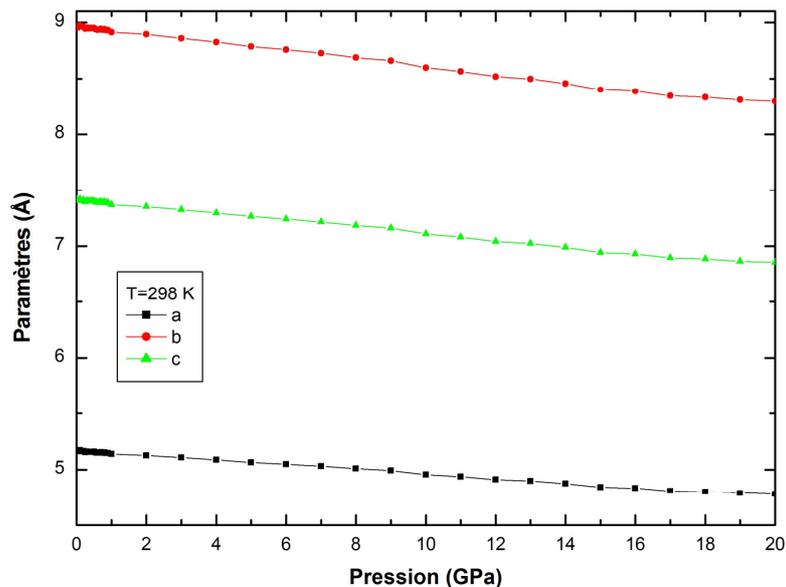


Figure IV.16. Variation des paramètres de réseau en fonction de la pression, à T=298 K.

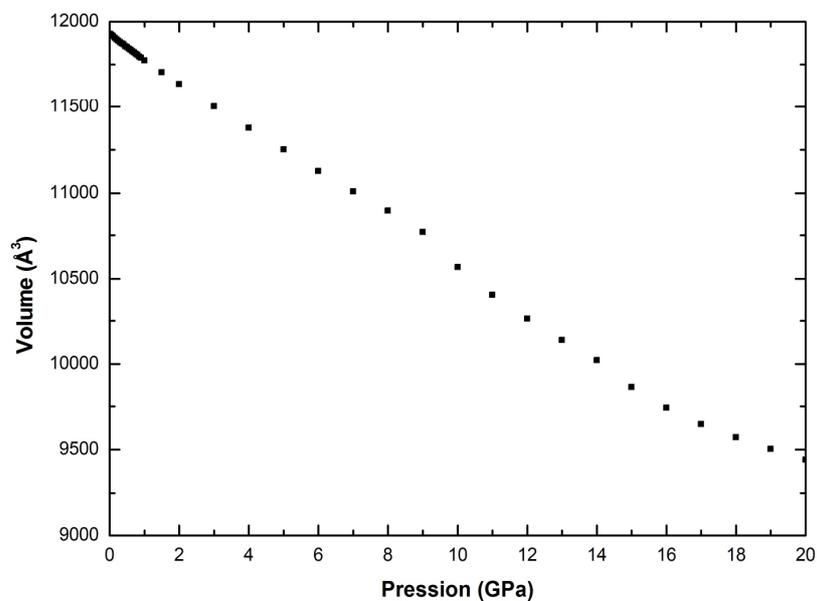


Figure IV.17. Variation du volume de la structure en fonction de la pression, à T=298 K.

La figure IV.18 montre la variation des paramètres du réseau a, b et c en fonction de la pression pour différentes températures (100K, 298K, 673 K, 1273, Ts-1K et Ts). La variation du volume en fonction de la pression est donnée dans la figure IV.19.

Nous pouvons voir que les paramètres du réseau et le volume diminuent linéairement avec la pression, ce qui est tout à fait logique. Cependant à la température surchauffe Ts, nous

Chapitre IV : Propriétés thermodynamiques

remarquons une courbe non linéaire de 0.1 MPa à 20GPa, ce qui explique l'influence de T_s surtout à des pressions inférieures à 2.5 GPa.

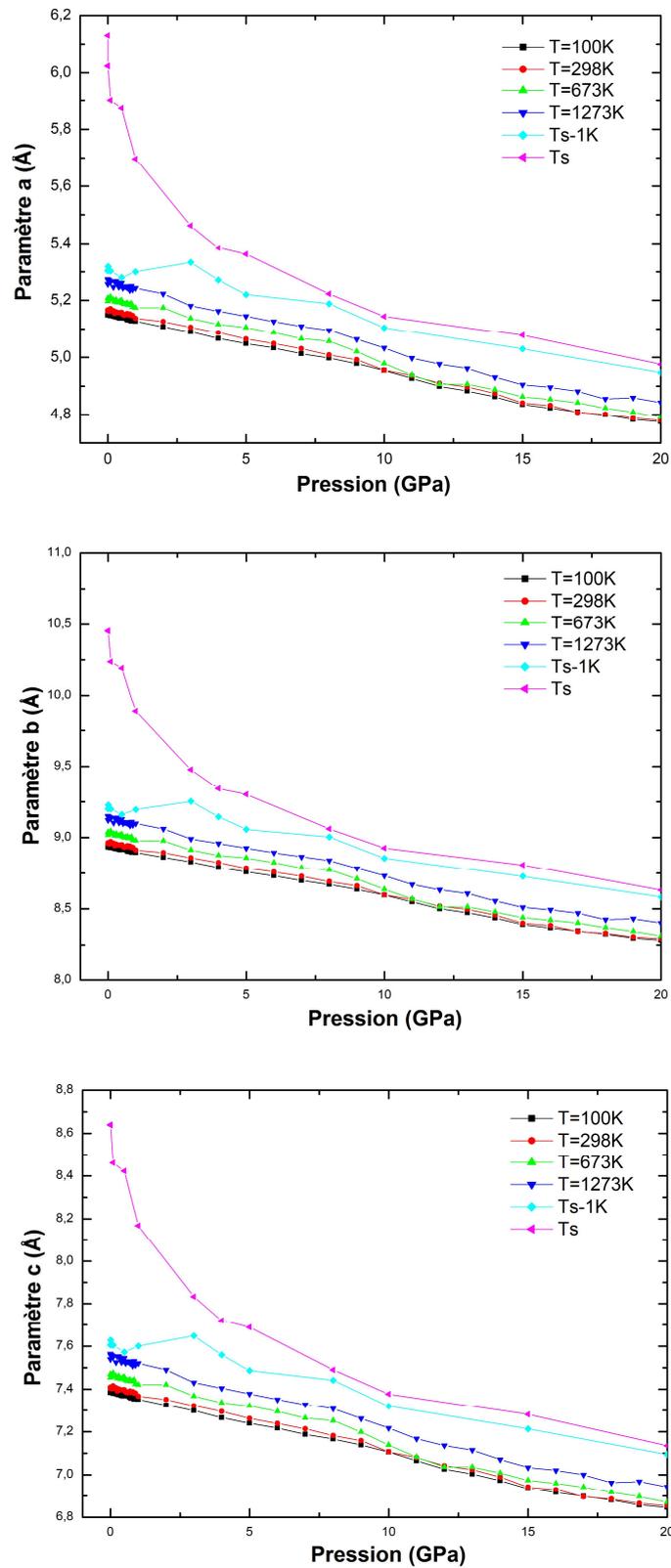


Figure IV.18. Variation des paramètres du réseau a, b et c en fonction de la pression.

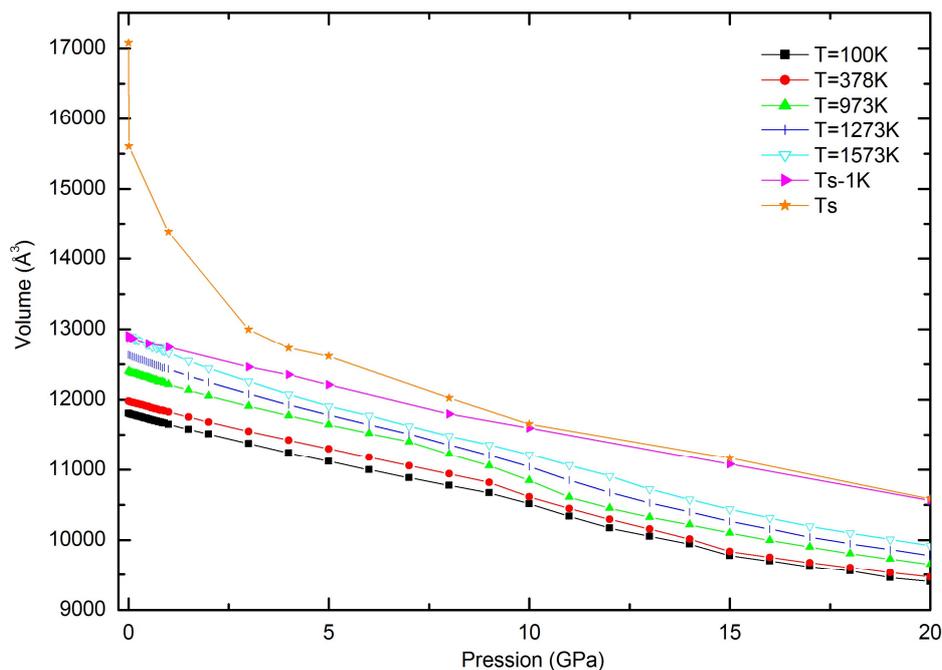


Figure IV.19. Variation du volume en fonction de la pression.

IV.4.2. Etude de la capacité thermique et de l'anharmonicité intrinsèque

La figure IV.20 montre une augmentation linéaire de l'énergie de l'enthalpie en fonction de la température à des pressions différentes variant entre 0,1 MPa et 20 GPa.

La capacité thermique C_p de la kaolinite peut être calculée selon la formule suivante:

$$C_p = \frac{dE_{enthalpie}}{dT} = \frac{dE_{totale}}{dT} + p \frac{dV}{dT} \quad (III.22)$$

où E_{totale} , $E_{enthalpie}$, p et V représentent respectivement l'énergie interne, l'enthalpie, la pression externe et le volume de la structure de la kaolinite,. La capacité thermique a été calculée à partir de l'équation au dessus pour des pressions différentes, alors que la variation de C_p et du paramètre d'anharmonicité intrinsèque α (Oganov and Dorogokupets, 2004; Zharkov and Kalinin, 1971) en fonction de la pression sont données dans la figure IV.21. La valeur de C_p trouvée varie entre 7.8 et 13.6 kcal mol⁻¹ K⁻¹.

Dans la figure IV.22, nous donnons la variation de l'énergie de l'enthalpie en fonction de la pression jusqu'à 20 GPa, sous différentes températures avec un pas de 100K jusqu'à la température de surchauffage.

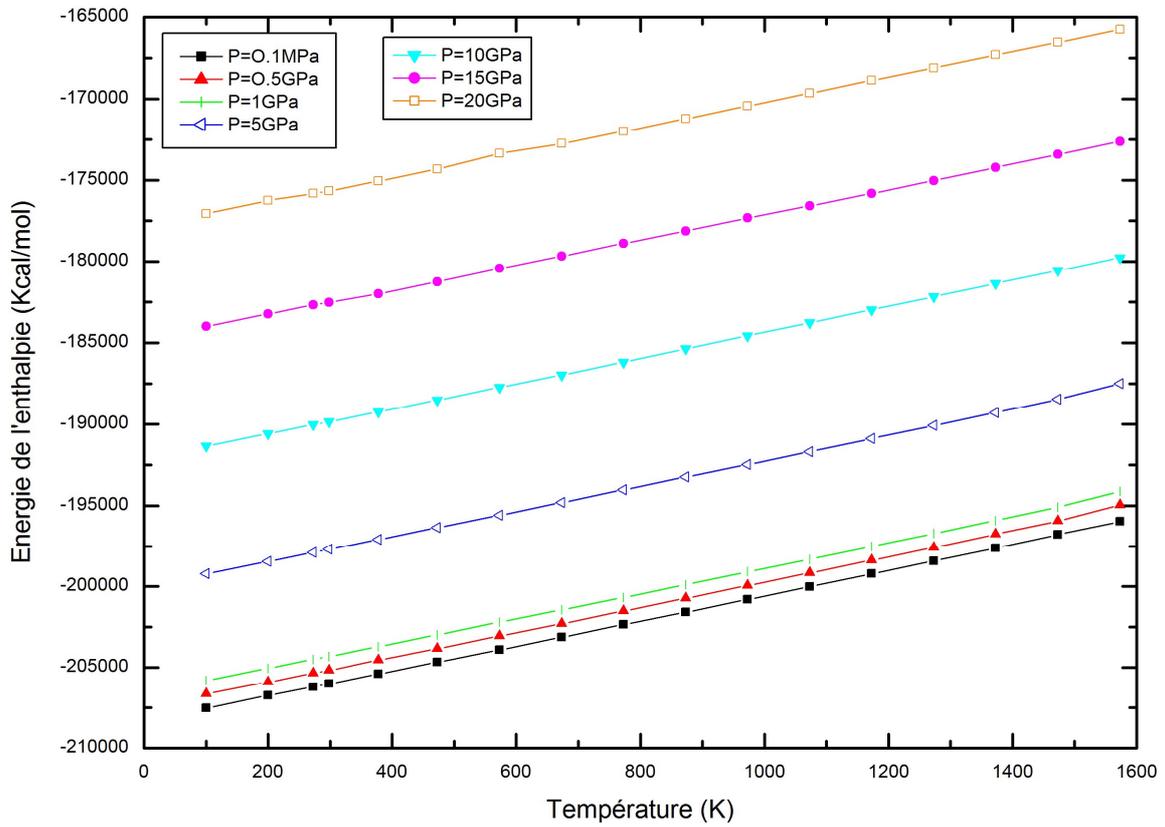


Figure IV.20. Variation de l'enthalpie en fonction de la température à différentes pressions.

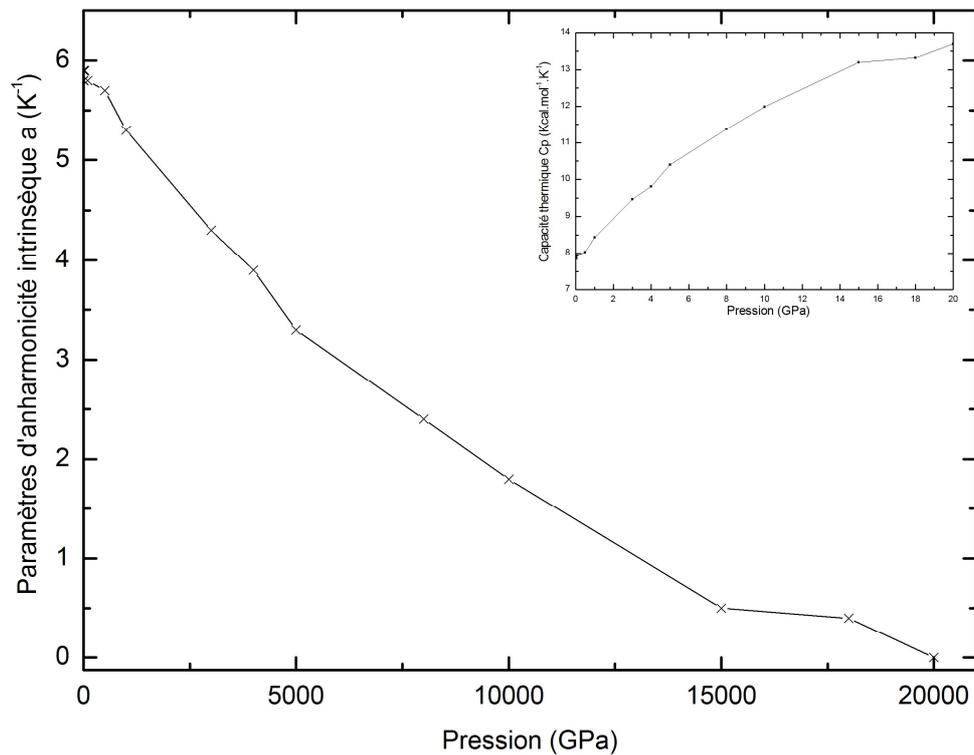


Figure IV.21. Variation du paramètre anharmonicité intrinsèque en fonction de la pression.

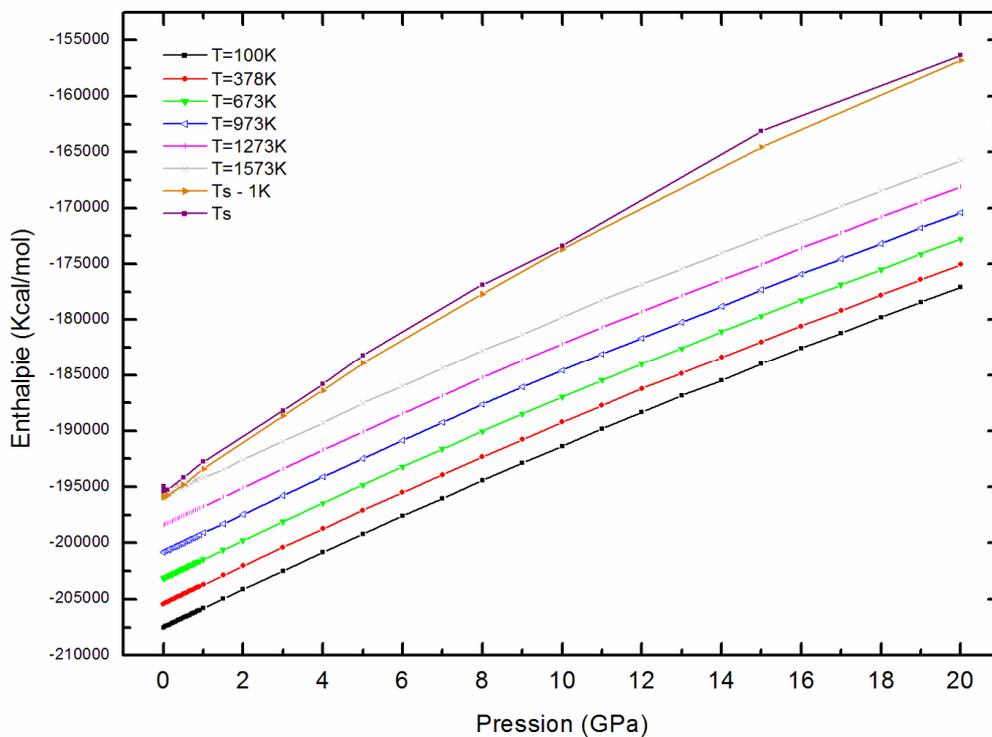


Figure IV.22. Variation de l'énergie de l'enthalpie en fonction de la pression à des températures différentes.

IV.4.3. Variation de la rigidité en fonction de la pression et de la température

Dans cette section, nous intéressons au calcul du module de rigidité en fonction de la pression à différentes températures. La figure IV.23 montre le diagramme de phase (pression-volume-température) de la pression en fonction du volume dans une gamme de températures entre 100 K jusqu'à T_s . Le module de rigidité est une propriété des matériaux qui concerne le changement du volume avec l'augmentation de la pression.

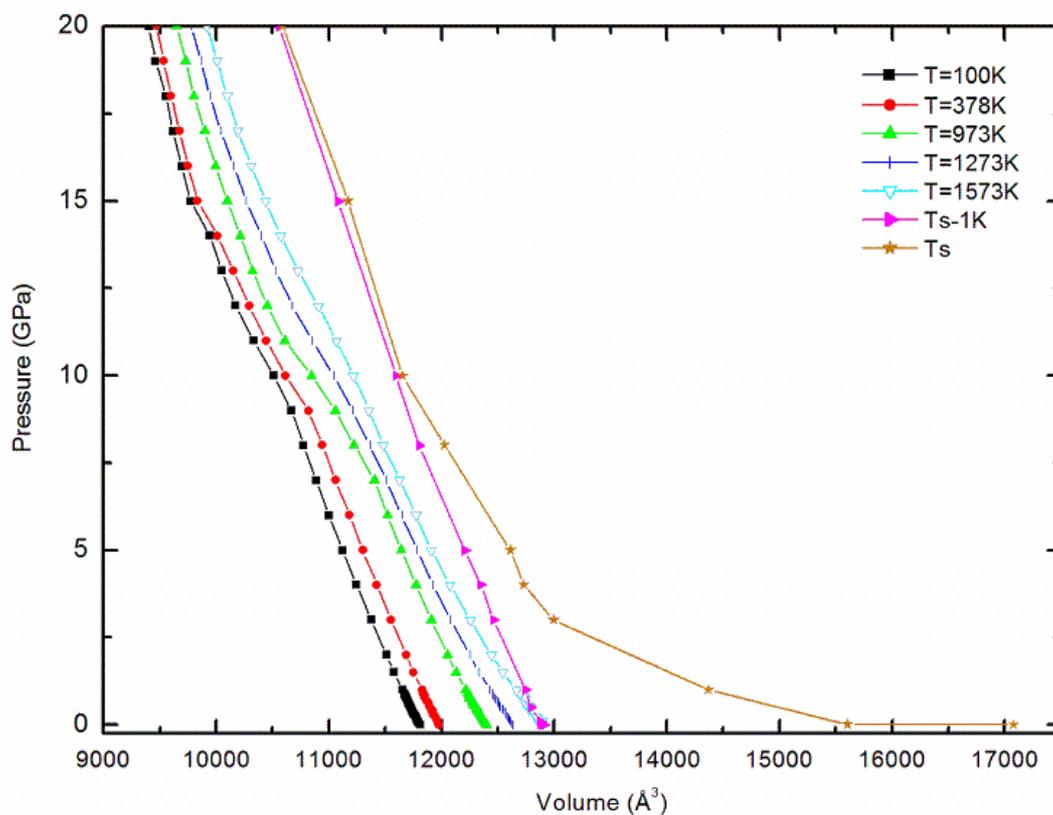


Figure IV.23. Variation de la pression en fonction du volume.

IV.4.3.1. Le module de rigidité à la pression zéro

Le module de rigidité, B_0 , à la pression zéro est déterminé par l'ajustement de la courbe P-V en utilisant l'équation d'état traditionnelle de Birch-Murnaghan du troisième ordre (Birch, 1947), la pression est obtenue en fonction du volume,

$$P(V) = \frac{3B_0}{2} \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{7}{3}} - \left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{5}{3}} \right] \left\{ 1 + \frac{3}{4} (B'_0 - 4) \left[\left(\frac{V_0}{V} \right)^{\frac{2}{3}} - 1 \right] \right\} \quad (\text{III.23})$$

ou P est la pression, B_0 est le module de rigidité, B'_0 est la dérivée du module de rigidité par rapport à la pression, V est le volume et V_0 est le volume d'équilibre.

Dans la figure IV.24, la diminution du module de rigidité de 77 GPa à 63 GPa avec l'augmentation de la température de 298 K et 1473 K. Au point de surchauffage $T = 1580$ K de cette pression (0GPa), nous pouvons observer la baisse de la valeur du module de rigidité, jusqu'à 12.5 GPa.

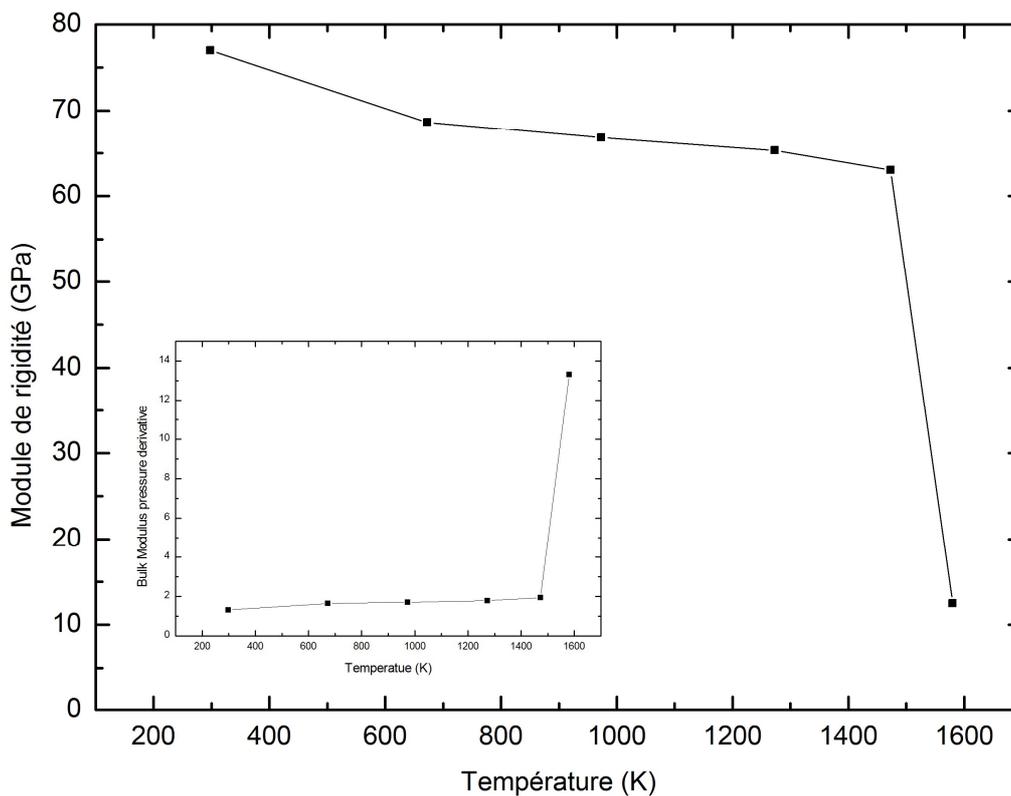


Figure IV.24. Variation du module de rigidité en fonction de la température, à P=0GPa.

Chapitre IV : Propriétés thermodynamiques

Dans la première partie de la figure IV.25, entre 0 et 1 GPa, nous constatons qu'il existe des fluctuations dans chaque courbe à des températures différentes avec un pic entre 0.4 et 0.6 GPa. Sauf à la température de 1573 K, il y a une stabilité du module de rigidité. On note que si la température augmente, le module de rigidité diminue, ce qui explique la logique de ce phénomène. Le module de rigidité varie de 71 à 80 GPa, à la température de 298 K et de 44 à 45.6 GPa pour la température de 1573 K.

Dans la deuxième partie, la variation de la pression pour des températures différentes entre 1 GPa et 7 GPa (figure IV.25) montre que le module de rigidité commence à augmenter jusqu'à un deuxième pic, avec une pente plus faible que dans la première partie. Le module de rigidité augmente et il atteint 93 GPa pour une température de 298 K et 80 GPa pour une température de 1573 K.

Après la pression de 7GPa, on peut constater une nette diminution du module de rigidité pour toutes les températures avec un minimum autour de la pression 10GPa (figure IV.26). Puis une augmentation rapide du module de rigidité qui dépasse la valeur de 110 GPa à la pression de 20GPa pour l'ensemble des températures considérées.

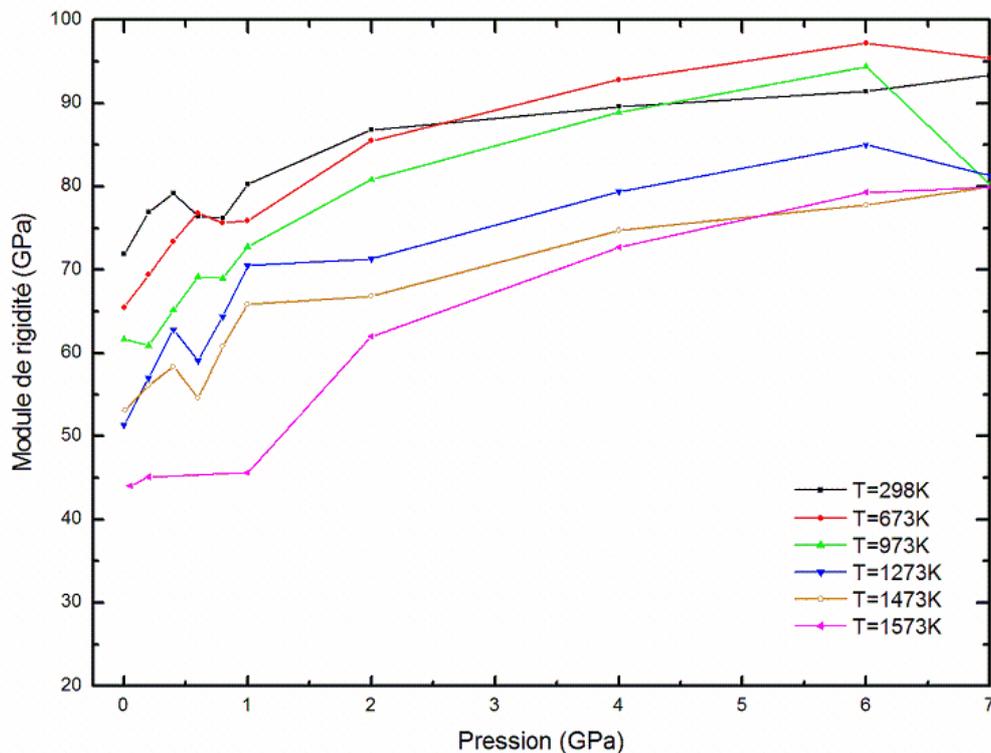


Figure IV.25. Variation du module de rigidité en fonction de la pression dans une gamme entre 0 et 7GPa.

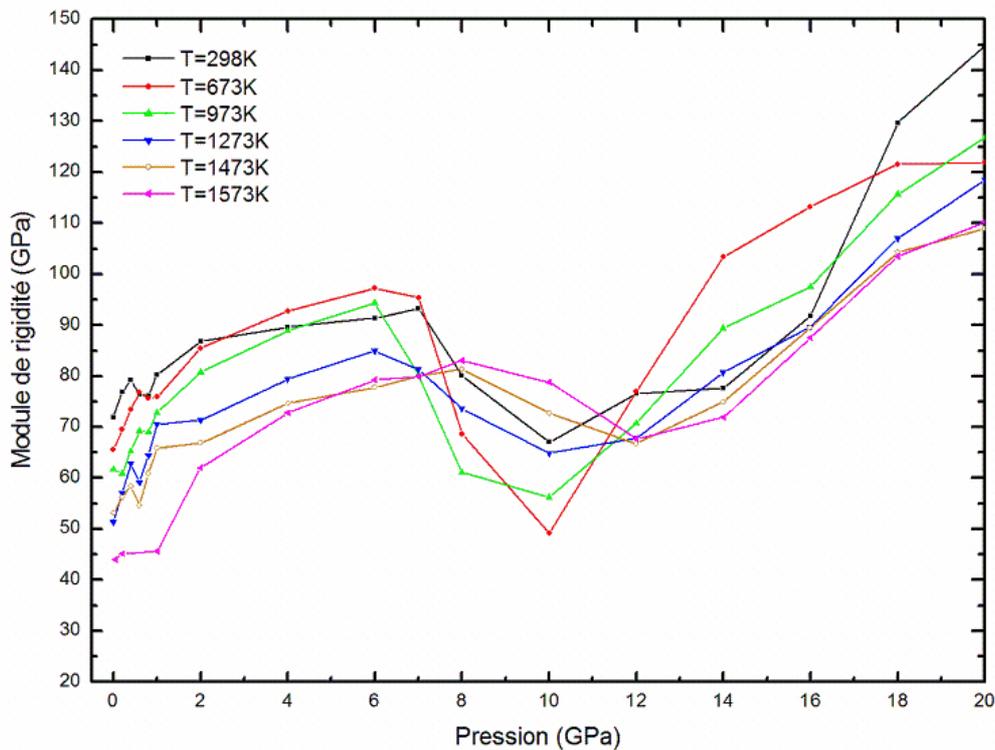


Figure IV.26. Variation du module de rigidité en fonction de la pression dans une gamme entre 0 et 20GPa.

Les valeurs du module de rigidité obtenues comparées aux précédents résultats théoriques et expérimentales obtenues pour la kaolinite, sont résumées dans le tableau IV.3.

Tableau IV.3. Les valeurs du module de rigidité théoriques et expérimentales de la kaolinite

	Ce travail DM	Théorique ^a Optimisation	Théorique ^b DFT	Expérimentale
Module de rigidité (GPa)	44<B<97 1573K<T<298K	44.85	23	44 ^c , 47.9 ^c , 55 ^d , 21<B<55 ^e

^a (Benazzouz et al., 2010), ^b (Sato et al., 2005), ^c (Wang et al., 2001), ^d (Katahara, 1996), ^e (Mikowski et al., 2007).

La variation du module de rigidité avec la température pour différentes pressions est présentée sur la figure IV.27 où on peut voir une baisse de cette quantité avec la température. Nous pouvons également observer un comportement proportionnel du module de rigidité avec la pression, lorsque la pression augmente, la rigidité augmente aussi.

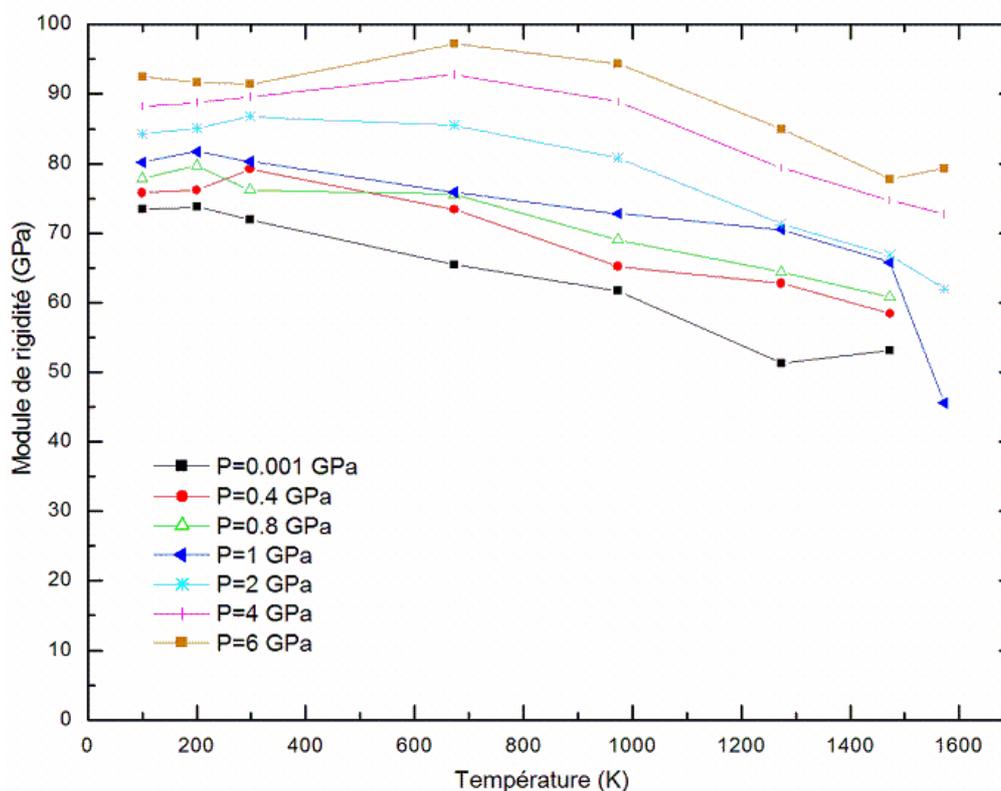


Figure IV.27. Variation du module de rigidité en fonction de la température à plusieurs pressions.

IV.4.4. Diagramme de phase de la kaolinite à partir de T_s

Dans la figure IV.28, on trace le diagramme de phase de la kaolinite correspondant à une courbe de température en fonction de la pression. Cette dernière délimite deux phases importantes de la kaolinite qui sont la phase liquide et la phase solide. Cette courbe montre tous les points de température de surchauffage. Une équation approximative est proposée pour la variation de la température du point de surchauffage en fonction de la pression. Elle est donnée comme suit :

$$T = -1.399P^2 + 77.54P + 1566.1 \quad (\text{III.25})$$

Où T est la température de surchauffe et P la pression.

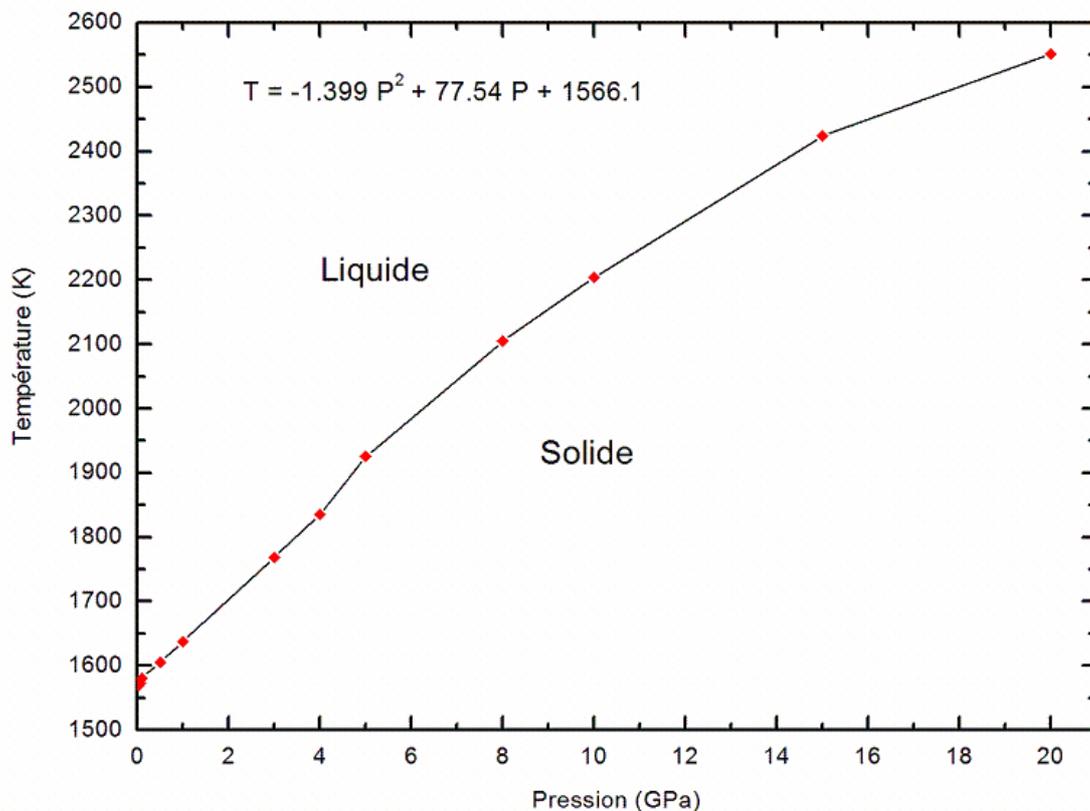


Figure IV. 28. Diagramme de phase à partir de T_s .

IV.2.4.5. Conclusion

Nous avons calculé le maximum du module de rigidité en fonction de la pression qui est obtenu entre la pression de 200-800 MPa. Le module de rigidité maximale varie de 80 GPa, à une température de 298 K à 50 GPa pour la température de 1473 K.

La valeur de C_p trouvée varie entre 7.8 et 13.6 kcal mol⁻¹ K⁻¹ entre les pressions de 0.1 MPa et 20 GPa. Aussi, nous avons remarqué une grande différence sur les propriétés calculées à la température de surchauffage.

Conclusion générale

Le travail présenté dans cette thèse décrit l'ensemble des propriétés mécaniques et thermodynamiques de l'argile de type kaolinite. Pour concrétiser cet objectif, nous avons réalisé des simulations basées sur la méthode de dynamique moléculaire.

Nous avons déterminé dans un premier temps les propriétés structurales et mécaniques de la kaolinite. Pour cela nous avons utilisé un potentiel approprié pour décrire la structure de la kaolinite. Les paramètres de ce potentiel ont été ajustés et développés de telles façons que l'énergie soit minimale et la structure la plus stable. Le nouveau potentiel ainsi trouvé sera très utile pour de futures études théoriques sur la kaolinite. L'accord entre nos résultats et l'expérimental est tout à fait satisfaisant concernant la diffraction par rayon X que nous avons obtenu et celle trouvée expérimentalement. Cette dernière étude a permis de confirmer la validité du modèle de potentiel choisi et des paramètres ajustés.

Différentes quantités mécaniques ont été évaluées comme les constantes élastiques, le module de rigidité, le module de cisaillement, le module de Young selon les directions a, b et c, les vitesses des ondes S et P, le coefficient de Poisson, la constante diélectrique statique et à haute à fréquence, les constantes de contrainte et de déformation piézoélectrique et l'indice de réfraction de la kaolinite. L'effet de la pression a été aussi introduit sur les grandeurs mécaniques de la kaolinite. Cette étude révèle spécialement l'influence sensible de la pression sur l'élasticité. Un point de transition de phase structurale a été noté à la pression de 19.6 GPa. Cette valeur a été déterminée à partir de la variation de différentes grandeurs mécaniques en fonction de la pression et confirmée encore une fois par la visualisation de la structure cristalline avant et après ce point de transition. Ce résultat ouvre la voie pour concevoir, à partir de la kaolinite, d'autres types d'argiles avec de nouvelles propriétés. Le nouveau

Conclusion générale

système d'argile, initialement issu de la kaolinite, pourra donc être utilisé dans diverses applications.

Le second objectif de cette thèse concernait le calcul des propriétés thermodynamiques de la kaolinite à la pression atmosphérique, par un calcul de dynamique moléculaire en utilisant le champ de force CLAYFF. Les résultats obtenus sont des grandeurs thermodynamiques, qui sont non encore évaluées pour la kaolinite, tels que le coefficient de dilatation linéaire dans les trois directions, la chaleur spécifique à pression constante C_p et à volume constant C_v dans l'intervalle $T= 100\text{K}-2088\text{ K}$ et l'enthalpie.

Parmi nos résultats les plus marquants, le calcul du point de surchauffage trouvé à 1572 K . Cette valeur a été déduite de la variation des paramètres du réseau, du volume et de l'enthalpie avec la température. La transformation du solide à l'état liquide a également été observée à partir de l'aplatissement des profils de densité atomique et à partir de l'allure des fonctions de distribution radiale. La visualisation directe de la structure cristalline avant et après le point de surchauffage confirme le changement vers la phase liquide de la structure.

Enfin nous avons combiné les deux effets pression et température pour l'étude de la kaolinite. Le maximum du module de rigidité en fonction de la pression est obtenu entre 200 et 800 MPa . Cette quantité varie de 80 GPa , à une température de 298 K jusqu'à 50 GPa pour une température de 1473 K .

La valeur de C_p trouvée varie entre 7.8 et $13.6\text{ kcal mol}^{-1}\text{ K}^{-1}$ entre les pressions de 0.1 MPa et 20 GPa . Nous avons remarqué une grande différence sur les propriétés calculées à la température de surchauffage. Une relation a été proposée pour décrire la phase solide-liquide et déterminer la température de surchauffage de la kaolinite entre 0.1 MPa et 20 GPa :

$T = -1.399P^2 + 77.54P + 1566.1$, où T est la température de surchauffe et P la pression.

Conclusion générale

Par ailleurs, le double effet pression-température a permis d'établir un diagramme de phase pour la kaolinite qui aura pour rôle de donner une idée précise sur le comportement de cette argile dans des intervalles spécifiques de température et de pression.

Références

Allen, M. P., and Tildesley, D. J. (1987, 1989), *Computer Simulation of Liquids*, Oxford: Clarendon.

Alder, B. J., Wainwright, T. E., (1957), Phase Transition for a Hard Sphere System, *J. Chem. Phys.*, 1957. 27(5): p. 1208-1209.

Alexandrov, K.S. and Ryzhova, T.V. (1961), Elastic properties of rock-forming minerals. II. Layered silicates, *Bull. (Izv.) USSR Acad. Sci., Geophys. Ser.*, 9, 1165-1168.

Ashcroft, N.W., Mermin, N.D., (1979), *Solid State Physics*, (New York: Rinehart and Winston), vol 2, chapter 25.

Benazzouz, I. K., Zaoui, A., Shahrour, I., (2010), A Nanoscale Simulation Study of the Elastic Behaviour in Kaolinite clay under pressure. (soumis 2010)

Berendsen, H. J. C., Postma, J. P. M., van Gunsteren, W., DiNola, A., and Haak, J. R., (1984), Molecular dynamics with coupling to an external bath, *J. Chem. Phys.*, 81, 3684.

Bergaya, F., Theng, B.K.G., and Lagaly, G., (2006), *Handbook of Clay Science, Developments in Clay Science, Volume 1*, Elsevier Science, p 26.

Berge, P.P., and Berryman, J.G. (1995), Realizability of negative pore compressibility in poroelastic composites, *J. Appl. Mech.*, 62, 1053-1062.

Birch, F., (1947), Finite Elastic Strain of Cubic Crystals, *Physical Review*, vol. 71, pp. 809-824.

Bish, D.L., (1993), Rietveld refinement of the kaolinite structure at 1.5 K, *Clays and Clay Minerals*, 41, 738-744, Locality: Keokuk, Iowa, USA.

Brindley, G. W. and Robinson, K., (1945), Structure of kaolinite, *Nature* 156, 661-663.

Brindley, G. W. and Robinson, K., (1946), The structure of kaolinite, *Mineral Mag.* 27, 242-253.

Castanga, J.P., Han, De-hua and Batzle, M.L. (1995), Issues in rock physics and implications for DHI interpretation, *The Leading Edge*, 14, 883-885.

Catlow, C.R.A., Mackrodt, W.C., (1982), *Computer simulation of solids. Lecture Notes in Physics*, vol. 166.

Ciullo, P.A., (1996), *Industrial minerals and their uses: a handbook and formulary*, Noyes Publications, Westwood, N.J.

Coombes, D.S., Catlow, C.R.A and Garcés, J.M. (2003), Computational studies of layered silicates, *Modelling Simul. Mater. Sci. Eng.* 11, 301-306.

Références

Cygan, R. T., Liang, J. J and Kalinichev, A. G., (2004), Molecular Models of Hydroxide, Oxyhydroxide, and Clay Phases and the Development of a General Force Field, *Phys. Chem. B*, 108 (4), pp 1255–1266.

Dick, B.G., and Overhauser, A.W. (1958), Theory of the Dielectric Constants of Alkali Halide Crystals, *Phys. Rev.* 112, 90–103

Eslinger, E and Peaver, D. (1988), Clay minerals for petroleum geologists and engineers, SEPM Short course 22. Soc. Economic paleontologists and mineralogists, Tulsa, USA.

Ewald, P.P., (1921), Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale , *Ann. Phys.* 64, 253.

Frenkel, D. and Smit, B. (1996) *Understanding Molecular Simulation*, Academic Press, San Diego.

Frenkel, D., Smit, B., and Ratner, M.A., (2002), *Understanding Molecular Simulation: From Algorithms to Applications*. Physics today.

Gale, J.D. (1996), Empirical potential derivation for ionic materials, *Phil. Mag. B* 73, 3

Gale, J.D. (1997), GULP: A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids, *J. Chem. Soc. Faraday Trans.* 93, 629

Gale, J.D. and Rohl, A.L., (2003), The General Utility Lattice Program (GULP), *Mol Simulat* 29, 291–341.

Gobi International, (2006), New forecasts for the international kaolin industry. Available online at: www.gobi.co.uk/press/KaolinPress2002.pdf.

Greathouse J.A., and Cygan R.T., (2005) Molecular dynamics simulation of uranyl (VI) adsorption equilibria onto an external montmorillonite surface, *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2005, 7, 3580 – 3586.

Grimshaw, R.W., and Searle, A.B. (1971), *The Chemistry and Physics of Clays and Allied Ceramic Materials*, (New York: Wiley-Interscience)

Gruner, J. W., (1932), The crystal structure of kaolinite. *Zeitschrift für Kristallographie, Kristallgeometrie, Kristallphysik, Kristallchemie*, 83, 75-80.

Guggenheim, S., Adams J. M., Bain, D. C., Bergaya, F., Brigatti, M. F., Drits, V. A., Formoso, M. L. L., Galan, E., Kogure, T., and Stanjek, H. (2006), Summary of recommendations of nomenclature committees relevant to clay mineralogy : Report of the association internationale pour l'étude des argiles (AIPEA), Nomenclature committee for 2006, *Clays and Clay Minerals* 54(6), pp. 761-772.

Han, De-hua., (1986), Effect of porosity and clay content on acoustic properties of sandstones and unconsolidated sediments, Phd dissertation, Stanford University, Stanford.

Références

- Hobbs, J. D, Cygan, R.T, Nagy, K.L., Schultz, P.A and Sears, M.P (1997) ,All-atom ab initio energy minimization of the kaolinite crystal structure, *American Mineralogist*, Volume 82, pages 657–662.
- Hoover, W. G., (1985), Equilibrium phase-space distributions, *Phys. ReV. A* 31, 1695
- Johnson, S. W., and Blake, John M., (1867), On kaolinite and pholerite: *Am. jour. Sci.*,2d ser.,v ol. 43, pp. 351-361.
- Kalinichev, A.G., Wang, J., Kirkpatrick, R.J., (2007), Molecular dynamics modeling of the structure, dynamics and energetics of mineral–water interfaces: application to cement materials, *Cem. Concr. Res.* 37, 348–350.
- Kalra, A., Parks, D.M. and Rutledge, G.C., (2007), Molecular Simulation of Strain Dependence of Vibrational Frequencies for Montmorillonite Clay and Analysis of Strain Transfer in a Polymer-Clay Nanocomposite, *Macromolecule*, 40, 140-144.
- Katahara, K. W., (1996), Clay mineral elastic properties: 66th Annual International Meeting, SEG, Expanded Abstracts, 1691–1694.
- Katti, D.R., Schmidt, S., Ghosh, P., and Katti, K.S., (2005), Modeling Response of Pyrophyllite Clay Interlayer to Applied Stress Using Steered Molecular Dynamics, *Clays and Clay Minerals*, v52,n2, 171-178.
- Kirkpatrick, R.J., Kalinichev, A.G., Hou, X., and Struble, .L., (2005), Experimental and molecular dynamics modeling studies of interlayer swelling: water incorporation in kanemite and ASR gel, *Materials and Structures* 38, 449-458
- Kopycinska-Müller, M., Prasad, M., Rabe, U. and Arnold, W. (2007), Elastic properties of clay minerals determined by atomic force acoustic microscopy technique, *Springer, Acoustical imaging*, 28, 409-416.
- Larentzos, J.P., Greathouse, J.A and Cygan, R.T, (2007), An ab Initio and Classical Molecular Dynamics Investigation of the Structural and Vibrational Properties of Talc and Pyrophyllite, *J. Phys. Chem. C*, 111 (34), 12752-12759
- Lonardelli, I., Wenk, H-R., and Ren, Y. (2007), Preferred orientation and elastic anisotropy in shales, *Geophysics*, VOL. 72, No.2, P. D33–D40.
- Mazo, M.A., Manevitch, L.I., Gusarova, E.B., Shamaev, M.Y., Berlin, A.A., Balabaev,N.K., and Rutledge, G.C., (2008), Molecular Dynamics Simulation of Thermomechanical Properties of Montmorillonite Crystal. 3. Montmorillonite Crystals with PEO Oligomer Intercalates, *J. Phys. Chem. B*, 112 (12), 3597-3604.
- Mazo, M.A., Manevitch, L.I., Gusarova, E.B., Shamaev, M.Y., Berlin, A.A., Balabaev,N.K., and Rutledge, G.C., (2008), Molecular Dynamics Simulation of Thermomechanical Properties of Montmorillonite Crystal. 1. Isolated Clay Nanoplate, *J. Phys. Chem. B*, 112 (10), 2964-2969

Références

- Mazo, M.A., Manevitch, L.I., Gusarova, E.B., Shamaev, M.Y., Berlin, A.A., Balabaev, N.K., and Rutledge, G.C., (2008), Molecular Dynamics Simulation of Thermomechanical Properties of Montmorillonite Crystal. II. Hydrated Montmorillonite Crystal, *J. Phys. Chem. C*, 112 (44), 17056-17062
- Melchionna, S., Ciccotti, G., and Holian, B. L., (1993), Hoover NPT dynamics for systems varying in shape and size, *Molec. Phys.*, 78, 533.
- Mikowski, A., Soares, P., Wypych, F., Gardolinski, J. E. F. C., Lepienski, C., M., (2007), Mechanical properties of kaolinite 'macro-crystals', *Philosophical Magazine*, Vol. 87, No. 29, 4445.
- Mitchell, J. K., (1976), *Fundamental of soil behaviour*, Edition Wiley and Sons.
- Murray, H.H., (1961), Industrial Applications of Kaolin, *clays and clay minerals*, 10, 291-298.
- Murray, H.H., (2000), Traditional and new applications for kaolin, smectite, and palygorskite: a general overview, *Appl. Clay Sci.* 17, 207.
- Murray, H.H., (2007), *APPLIED CLAY MINERALOGY, Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite- Sepiolite, and Common Clays. Developments in Clay Science*, 2.
- Murray, H.H., (2007), *Applied Clay Mineralogy: Occurrences, Processing and Application of Kaolins, Bentonites, Palygorskite-Sepiolite, and Common Clays*. Elsevier, Radarweg 29, PO Box 211, 1000 AE Amsterdam.
- Neder, R. B., Burghammer, M., Grasl, T., Schulz, H., Bram, A., and Fiedler S., (1999), Refinement of the kaolinite structure from single-crystal synchrotron data, *Clays and Clay Minerals*; August 1999; v. 47; no. 4; p. 487-494.
- Nye, J.F., (1957, 1985), *Physical properties of crystals*, Oxford University Press.
- Oganov., A. R and Dorogokupets., P.I., (2004), Intrinsic anharmonicity in equations of state and thermodynamics of solids, *J. Phys.: Condens. Matter* 16, 1351–1360.
- Pauling, L., (1930), The structure of the chlorites: *Proc. Natl. Acad. Sci. U.S.A.* 16, 578-582.
- Prasad, M., (2002), Measurement of Young's modulus of clay minerals using atomic force acoustic microscopy, *Geophysics research letters*, VOL. 29, No.8.
- Raman, A., (1964), Correlations in the Motion of Atoms in Liquid Argon, *Phys.Rev*, 136, A 405.
- Raman, A., Stillinger, F, H., (1971), Molecular dynamics study of liquid Water, *J.Chem.Phys*, 55, 3336.
- Reinholdt M., (2001), Thèse : « Synthèse en milieu fluoré et caractérisation de Phyllosilicates de type Montmorillonite », Université de Haute Alsace.

Références

- Robie R.A., et Hemingway, B.S, (1991), Heat capacities of kaolinite from 7 to 380 k and of DMSO-intercalated kaolinite from 20 to 310 k. The entropy of kaolinite $\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, *Clays and Clay Minerals*, Vol. 39, No. 4, 362-368.
- Saiz-Diaz, C.I. Palin, E.J. Hernandez-Laguna, A. and Dove, M.T. (2004), Effect of the tetrahedral charge on the order-disorder of the Cation distribution in the octahedral sheet of smectites and Illites by computational methods, *Clay and Clay Minerals*, Vol. 52, No. 3, 357-374.
- Sato, H., Ono, K., Johnston. C.T., Yamagishi, A. (2005), First-principles studies on the elastic constants of a 1:1 layered kaolinite mineral, v.90; no.11-12, 1824-1826.
- Schröder, K.P., Sauer, J., Leslie, M., Catlow, C.R.A. and Thomas, J.M. (1992), Bridging hydroxyl groups in zeolitic catalysts: a computer simulation of their structure, vibrational properties and acidity in protonated faujasites (H-Y zeolites), *Chem. Phys. Lett.* 188, 320–325.
- Smith, W.; Forester, T. J., (1996), The DL_POLY molecular simulation package, *Mol. Graphics*, 14, 136.
http://www.cse.clrc.ac.uk/msi/software/DL_POLY/
- Soro, N. S, (2003), Thèse : Influence des ions fer sur les transformations thermiques de la kaolinite, L'université de Limoges.
- Swope, W. C., Andersen, H. C. B., Berens P. H., and Wilson, K. R., (1982), A computer simulation method for the calculation of equilibrium constants for the formation of physical clusters of molecules: Application to small water clusters, *J. Chem. Phys.*, 76, 637.
- Tosaya, C.A. (1982) Acoustical properties of clay bearing rocks, PhD dissertation, Stanford University, Standford.
- Van Gunsteren, W.F., and Berendsen Angew. H.J.C., (1990), Computer simulation of molecular dynamics: Methodology, applications, and perspectives in chemistry, *Chem. Int. Engl.* 29, 992- 1023.
- Van Vlack., (1980) Elements of Materials Science and Engineering, Fourth Ed. (Addison-Wesley, Reading, Massachusetts).
- Vanorio, T., Prasad, M., and Nur, A. (2003), Elastic properties of dry clay mineral aggregates, suspensions and sandstones, *Geophys. J. Int.* 155, 319–326.
- Vasconcelos, I.F., and Bunker, B.A., (2007), Molecular Dynamics Modeling of Ion Adsorption to the Basal Surfaces of Kaolinite, *J. Phys. Chem.C*, 11, 6753-6762
- Verlet, L., (1967), Computer "Experiments" on Classical Fluids. I. Thermodynamical Properties of Lennard-Jones Molecules, *Phys. Rev.* 159, 98.
- Wang, (Zhijing) Z., Wang, H., and Cates, M.E. (2001), Effective elastic properties of solid clays, *Geophysics*, 66,428-440.

Références

Wang, J., Kalinichev, A.G., Kirkpatrick, R.J., and Cygan, R.T., (2005), Structure, energetics, and dynamics of water adsorbed on the muscovite (001) surface: A molecular dynamics simulation. *J.Phys.Chem.B*, 109, 15893-15905.

Wenk, H.-R., I. Lonardelli, H. Franz, K. Nihei, and S. Nakagawa, (2007), Preferred orientation and elastic anisotropy of illite-rich shale: *Geophysics*, this issue.

Wenk, H.-R., Voltolini, M., Mazurek, M., Van Loon, L.R., and Vinsot, A. (2008), Preferred Orientations And Anisotropy In Shales: Callovo-Oxfordian Shale (France) And Opalinus Clay (Switzerland), *Clays and Clay Minerals*, Vol. 56, No. 3, 285–306.

Woeber, A.F., Katz, S., and Abrens, T.J. (1963), Elasticity of selected rocks and minerals, *Geophysics* 28, 658–662.

Zharkov., V. N and Kalinin., V. A., (1971), *Equations of State of Solids at High Pressures and Temperatures*, (New York: Consultants Bureau).

Résumé

La kaolinite est l'un des minéraux argileux les plus abondants sur la croûte terrestre. Elle couvre de larges domaines d'applications en ingénierie. Cependant les études abordées sur cette argile restent assez modestes tant sur le plan expérimental que théorique. Cette thèse a pour but de mettre en lumière l'ensemble des propriétés fondamentales de la kaolinite, notamment structurales, mécaniques et thermodynamiques qui restent non encore étudiées à ce jour. Pour concrétiser cet objectif, nous avons employé la méthode de dynamique moléculaire basée sur un potentiel classique. Un bon accord a été trouvé entre la diffraction par rayon X obtenue et celle trouvée expérimentalement. Nous avons ensuite déterminé l'ensemble des propriétés mécaniques de cette argile.

Dans le but de prédire le comportement de la kaolinite sous des contraintes géologiques importantes, nous avons considéré l'effet d'une pression hydrostatique sur cette argile. La variation des différentes quantités mécaniques sous pression a révélé l'existence d'une transition de phase structurale pour une pression d'environ 20 GPa. Ce résultat ouvre la voie pour concevoir, à partir de la kaolinite, d'autres types d'argiles avec de nouvelles propriétés. Le nouveau système d'argile, initialement issu de la kaolinite, pourra donc être utilisé dans diverses applications.

Le second objectif de cette thèse concerne l'étude des propriétés thermodynamiques de la kaolinite à la pression atmosphérique, par un calcul de dynamique moléculaire basé sur un champ de force récemment développé. Parmi nos résultats les plus marquants, le calcul du point de surchauffage trouvé à 1572 K. La transformation du solide à l'état liquide a également été observée à partir des profils de densité ainsi qu'à partir des fonctions de distribution radiale.

Enfin nous avons combiné les deux effets pression et température pour l'étude de la kaolinite. Une relation a été proposée pour décrire la phase solide-liquide et déterminer la température de surchauffage de la kaolinite entre 0.1 MPa et 20GPa. Par ailleurs le double effet pression-température a permis d'établir un diagramme de phase pour la kaolinite qui aura pour rôle de donner une idée précise sur le comportement de cette argile dans des intervalles spécifiques de température et de pression.

Abstract

Kaolinite is one of the most abundant clays minerals on the earth surface. It covers wide applications in engineering. However, a real lack of studies both experimental and theoretical exists for this clay. This thesis aims to shed light on fundamental properties of kaolinite, especially its structural, mechanical and thermodynamics properties, which are still unknown. To this end we have employed molecular dynamics method based on classical potential. Good agreement was found between the obtained X-ray diffraction and the experimental one. After this step we have determined the mechanical properties of this clay.

In order to predict the behaviour of kaolinite under geological constraints, we have considered the effect of hydrostatic pressure on the clay. The variation of different mechanical quantities reveals the existence of structural phase transition for a pressure of 20 GPa. This result opens the way for conceiving, from kaolinite, other kind of clays with different properties. The new clay system, initially issued from kaolinite, could be then used for further applications.

The second objective of this thesis is the study of thermodynamics properties of kaolinite under atmospheric pressure, by means of molecular dynamics calculation based on a recently developed force field. Among our main results, the calculation of superheating point, which is found at 1572 K. The transition from solid to liquid structure has also been observed from the density profiles and radial distribution functions.

Finally, we have combined both pressure and temperature effects for the study of kaolinite. A relation has been proposed to describe solid-liquid phase and to determine the superheating point between 0.1 MPa and 20 GPa. Besides, the double effect pressure-temperature allowed us to establish a phase diagram for kaolinite which can give a precise idea on the behaviour of this clay in some specific range of temperature and pressure.