

MASTER DE CHIMIE DE PARIS CENTRE - M2S2

Proposition de stage 2016-2017

Internship Proposal 2016-2017

Spécialité(s) / Specialty(ies) :

- x Chimie Analytique, Physique, et Théorique / *Analytical, Physical and Theoretical Chemistry* :
- Chimie Moléculaire / *Molecular Chemistry* :
- Matériaux / *Materials*:
- Ingénierie Chimique / *Chemical Engineering*:

Laboratoire d'accueil / Host Institution

Intitulés / *Name* : Physicochimie des électrolytes et nanosystèmes interfaciaux (PHENIX)

Adresse / *Address* : 4 Place Jussieu 75005 Paris

Directeur / *Director (legal representative)* : Pierre LEVITZ

Tél / *Tel* : 01 44 27 31 66

E-mail : pierre.levitz@upmc.fr

Equipe d'accueil / Hosting Team : Modélisation et expériences multi-échelles

Adresse / *Address* : 4 Place Jussieu 75005 Paris

Responsable équipe / *Team leader* : Marie JARDAT

Site Web / *Web site* : <http://www.phenix.cnrs.fr/spip.php?rubrique8>

Responsable du stage (encadrant) / *Direct Supervisor* : Virginie MARRY

Fonction / *Position* : Pr

Tél / *Tel* : 0144272203

E-mail : virginie.marry@upmc.fr

Période de stage / *Internship period* * : février 2017-juillet 2017

HYDRATATION DANS LES ARGILES : UN NOUVEAU MODELE POLARISABLE POUR UN MEILLEUR ACCORD SIMULATIONS/EXPERIENCES

1. Présentation et description du sujet

L'utilisation large des argiles dans bien des domaines de la physicochimie (formulation, catalyse, environnement) est en partie due à leurs propriétés de rétention à la surface du minéral. Les applications environnementales sont multiples comme la purification de l'eau ou le stockage des déchets radioactifs ou du dioxyde de carbone en couche géologique profonde. L'argile est un matériau inorganique lamellaire chargé, présentant des pores de tailles très variables. La présence de contre-ions est à l'origine du gonflement des argiles : au contact de l'eau, les cations s'hydratent et l'eau pénètre et gonfle les pores, même de plus petites tailles. Or le rôle de l'eau sur les propriétés de rétention est crucial, car elle est le vecteur des espèces potentiellement mobiles du milieu.

Plus précisément, on s'intéresse ici au cas des argiles fluorées, qui présentent des caractéristiques différentes de leurs homologues hydroxylées, en particulier leurs propriétés de gonflement et de mouillabilité vis à vis de l'eau, même dans les cas où le fluor n'est pas en contact immédiat avec le fluide. Notre objectif est d'étudier comment le fluor influence ses atomes voisins au point de modifier de manière notable les interactions à la surface du matériau.

Les simulations atomiques classiques sont un outil de choix pour étudier les mécanismes fins d'interaction entre l'eau et la surface du matériau. De nouveaux potentiels interatomiques très prometteurs, tenant compte de la polarisabilité des atomes, ont été développés au PHENIX à partir de

* 5 mois à partir du 16 janv 2017 / 5 months not earlier than January, 17th 2017.

simulations ab initio. Ils permettent de retrouver, mieux que n'importe quel autre jeu de potentiels classiques, les propriétés statiques et dynamiques de nombreux systèmes^{1,2}, dont les argiles. L'objectif ici est de construire et tester ce type de potentiels sur des argiles fluorés, chargées (hectorite) ou non (talc), en comparant les propriétés simulées (degré d'hydratation, agencement de l'eau à l'interface, formation ou non de liaisons hydrogène entre l'eau et la surface, localisation des contre-ions, diffusion de l'eau à la surface) avec les expériences de NAP-XPS (Near Ambient Pressure –X-ray Photoemission Spectroscopy) menées en collaboration avec le LCPMR (F.Rochet)³ pour la structure et de diffusion quasiélastique de neutron pour la dynamique menées au laboratoire⁴. De manière plus générale, cette étude aboutira à une meilleure appréhension des phénomènes physico-chimiques responsables du comportement structural et dynamique du fluide à l'interface de matériaux inorganiques. Elle devrait d'autre part permettre au candidat d'acquérir une formation riche en chimie théorique sur la physicochimie des interfaces et des milieux poreux, s'accompagnant d'un dialogue constant avec l'expérience.

2. Techniques/méthodes utilisées

- Simulations atomiques ab initio pour le développement du champ de force sur l'argile contenant du fluor (la méthodologie existe déjà).
- Simulations atomiques classiques (dynamique moléculaire) pour l'étude des propriétés structurales et dynamiques de l'eau et des cations à la surface.

3. Résultats attendus

- Elaboration d'un champ de force pour l'hectorite et le talc fluorés.
- Obtention de données structurales et dynamiques sur l'eau et les contre-ions à la surface de ces argiles. Comparaison avec les argiles sans fluor. Comparaison avec les expériences (XPS et QENS).
- Validation du champ de force et explication du rôle du fluor sur les interactions à la surface.

4. Références

- [1] S. Tazi, J.J Molina, B.Rotenberg, P.Turq, R.Vuilleumier, M.Salanne, « A transferable ab initio based force field for aqueous ions », *J. Chem. Phys.*, **136**, 10.1063/1.3692965, 2012
- [2] S. Tesson, M. Salanne, B.Rotenberg, S.Tazi, V.Marry, “Classical polarizable force field for clays: pyrophyllite and talc”, *J. Phys. Chem. C*, **120**, 3749-3758, 2016
- [3] H. Blum, “Photoelectron spectroscopy of surfaces under humid conditions”, *J. of Electron Spectr. and Rel. Phenom.* **177**, 71–84, 2010
- [4] V.Marry, E.Dubois, N.Malikova, S.Durand-Vidal, S.Longeville, J.Breu, « Water Dynamics in Hectorite Clays: Influence of Temperature Studied by Coupling Neutron Spin Echo and Molecular Dynamics », *Environ. Sci. Technol.*, **45**, 2850-2855, 2011