



Thèse de doctorat de l'Université Bourgogne Franche-Comté
préparée au Laboratoire ICB UMR CNRS 6303
et à l'Institut UTINAM UMR CNRS 6213

École doctorale Carnot-Pasteur

Spécialité : Physique

par

Antoine PATT

Simulation moléculaire d'hydrates de gaz mixtes en conditions astrophysiques

Thèse soutenue publiquement à Dijon le 18 février 2020

Composition du jury :

Paul FLEURAT-LESSARD	Professeur des universités	ICMUB	Président du jury
Benoît COASNE	Directeur de recherche	LiPHY	Rapporteur
Aziz GHOUFI	Maître de conférences	IPR	Rapporteur
Arnaud DESMEDT	Chargé de recherche	ISM	Examineur
Christophe DICHARRY	Professeur des universités	LFCR	Examineur
Jean-Marc SIMON	Maître de conférences	ICB	Directeur de thèse
Sylvain PICAUD	Directeur de recherche	UTINAM	Co-directeur de thèse
MARCOS SALAZAR	Chargé de recherche	ICB	Co-encadrant

À ma mère...

À mes frères...

À Drou...

Remerciements

À l'heure du bilan, et surtout après avoir traversé les mois agités souvent indissociables de la fin de thèse, un profond sentiment de gratitude s'impose à moi. Presque sonné par la réalisation de la chance qui est la mienne d'être aussi bien entouré, et ce depuis des années, je vais tenter de remercier au mieux toutes celles et ceux qui ont participé, de près ou de loin, d'une manière ou d'une autre, à la réalisation de mon travail de thèse et à sa concrétisation via ce manuscrit !

Tout d'abord, j'aimerais remercier chaleureusement les membres du jury qui m'ont fait l'honneur d'évaluer ces travaux de thèse. Merci à Paul FLEURAT-LESSARD qui a accepté d'endosser le rôle de président du jury lors de ma soutenance, après avoir déjà participé à mon comité de suivi de thèse. Un grand merci aux rapporteurs de ce manuscrit, Aziz GHOUFI et Benoît COASNE, pour leur lecture approfondie, et ce, en un temps record, ainsi que pour leurs remarques venues enrichir ma réflexion pour la poursuite de ces travaux. Merci à Christophe DICHARRY d'avoir accepté d'apporter sa couleur expérimentale au sein de mon jury, avec toute sa bienveillance. Enfin, merci à Arnaud DESMEDI pour son investissement dans cette thèse jusqu'à l'étape de la soutenance. Tu as rendu possible cette aventure en coordonnant ce fameux projet ANR M²C et pour cela, je t'en suis particulièrement reconnaissant. Merci aussi pour ta bienveillance envers les doctorant.E.s impliqué.E.s (big up à Dr. Claire, Dr. Morgane et soon-to-be Dr. Cyrielle!!!) dans le projet et pourvu que notre collaboration continue encore longtemps !

Il me faut évidemment remercier, du fond du cœur, mes trois guides durant ce périple, les inestimables : Jean-Marc SIMON, Sylvain PICAUD et Marcos SALAZAR. Tout d'abord, merci à vous trois de m'avoir intégré à ce projet en acceptant de me superviser. Avec toujours la plus grande bienveillance, et chacun bien à votre manière, vous m'avez apporté de votre expérience scientifique mais aussi, et surtout, de votre expérience humaine. Je suis convaincu qu'une des parts les plus déterminantes à la bonne conduite d'une thèse réside dans le rapport entre encadrant(s) et doctorant. J'estime avoir eu énormément de chance de ce côté-là. J'ai pris beaucoup de plaisir à me former, à travailler avec vous et j'espère continuer encore un moment. Même quand je n'en faisais qu'à ma tête, vous m'avez accordé une très grande confiance, me donnant ainsi les clés nécessaires à la réalisation de ce projet. Pour cela, je vous remercie encore une fois et j'espère ne pas vous avoir déçu ! Plus particulièrement, merci Marcos pour la dose de piment que tu as assurément apporté

à ces trois années avec nombre de réunions et discussions (très) animées (el abogado del diablo)! Je suis très reconnaissant de ta volonté de toujours vouloir me transmettre ta passion pour la physique et la rigueur qui l'accompagne. Ensuite, M'sieur L'chef, alias Sylvain, merci pour toutes nos discussions scientifiques, ô combien productives, toujours bienvenues et pour la pertinence continuelle de tes remarques. Je te suis aussi reconnaissant d'avoir su me faire garder le cap, par temps calme comme en pleine tempête. Bien évidemment, merci aussi pour ta bonne humeur, notamment aux pauses café durant lesquelles on assistait souvent à une véritable compétition de blagues qui me donnent encore le sourire en écrivant ces lignes! Enfin, Jean-Marc, merci à toi aussi pour ta vision scientifique et tes grandes qualités humaines. Je me souviendrai longtemps de ces longues réunions où fusaient tes très nombreuses idées, qui pour certaines, attendent encore d'être explorées (comme l'insertion des molécules d'eau dans des cages de clathrates haha). Je me souviendrai aussi longtemps de nos toutes aussi longues discussions, qui débutaient souvent tout simplement par un "comment tu vas?". Merci infiniment pour ton indéfectible soutien humain et scientifique au quotidien. Ta bonne humeur communicative et ta détermination à aller décortiquer le moindre résultat m'ont sensiblement et durablement marqué.

Durant cette thèse, j'ai été accueilli dans deux laboratoires, deux équipes, qui m'ont fourni un cadre de travail aux petits oignons et où j'ai pu faire de superbes rencontres.

Tout d'abord, j'aimerais remercier l'ensemble du groupe ASP, de l'équipe ASTER, du département INTERFACES, du laboratoire ICB à Dijon, où j'ai passé une grande partie de ma thèse. C'était une chance pour moi d'évoluer et d'apprendre dans ce groupe où simulations et expériences sont mêlées. Un grand merci donc à Jean-Pierre, pour son authentique intégrité et sa chaleur humaine (une pensée pour les bouteilles de Chablis aussi), puis à Igor, pour sa grande rigueur scientifique et nos échanges jamais dénués d'humour, et enfin à Guy, pour son impressionnant sens du détail et ses très nombreuses anecdotes (une pensée pour le général) venues éclairer les fins de journées maussades. Il me faut étendre ces remerciements à Christophe qui m'a beaucoup aidé en début de thèse et avec qui j'ai pu échanger avec toujours le même plaisir tout au long de ma thèse, que ce soit en Suède ou dans le train quotidien pour aller à Dijon. Et comment remercier Céline, unanimement proclamée la "maman-labo" des étudiants? Merci pour tout, pour ta gentillesse, ta compassion, tes talents culinaires évidemment, merci pour les nombreux fous rires partagés mais aussi les discussions plus sérieuses. Je suis sincèrement fier de pouvoir te compter aujourd'hui parmi mes ami.e.s! Et merci aussi d'avoir autorisé Jean-Marc à me recruter haha! Cette aventure n'aurait pas été la même sans mon compagnon d'infortune, colocataire doctorant du bureau C320 : Maxence. Merci pour ton soutien mon ami, je suis content d'avoir partagé cela avec toi. Merci pour ton insatiable envie de partager tes idées/opinions/pensées qui menèrent à beauuuucoup de discussions diverses et variées, ponctuées de nombreuses expressions ("ipon"!) auxquelles je t'associe à tout jamais. Merci aux "agrosupiens", hauts en couleur et forts en liège : Julie et Kévin. Je ne peux que regretter de ne pas vous avoir côtoyé plus souvent parce que vos passages à l'ICB étaient très

souvent synonymes de bons moments. Je ne saurais oublier le plus impertinent de tous, le gentil Quentin. Stagiaire au grand coeur et digne ambassadeur de l'Alsace. J'espère bientôt pouvoir te demander comment se passe ta thèse ! Bref, une bien belle équipe passionnée par la science, une bien belle famille sur qui on peut compter.

Au tour maintenant de ma deuxième maison de doctorant : l'institut UTINAM et son équipe SPACE. Ayant fait une grande partie de mes études à Besançon, je connais ce laboratoire depuis bien longtemps ! J'aimerais donc remercier l'intégralité des utinamiens avec qui j'ai pu échanger, mais aussi de qui j'ai pu apprendre, durant toutes ces années (parce qu'il y a de supers profs dans ce labo). Dans le cadre de ce travail de thèse plus particulièrement, j'aimerais en premier lieu remercier les occupants du couloir C300. Mention spéciale à Delphine qui m'a accueilli dans son bureau et a supporté, avec une grande gentillesse et un soupçon de taquinerie, mes nombreuses plaintes lors de la rédaction ainsi que mes incessants monologues pour venir à bout de mes simulations/analyses. Merci pour nos nombreuses discussions, nos réminiscences d'ex-belfortains, tes très bons conseils scientifiques et pédagogiques, qui ont éclairé mes trois années de thèse ! Merci ensuite à Ludo pour sa grande sympathie, apparemment infatigable, lors de nos nombreuses discussions, et ses encouragements constants. Je suis content d'avoir pu partager avec toi quelques réunions du projet ANR et j'espère que l'on collaborera directement ensemble très prochainement ! J'aimerais ensuite remercier Vincent pour sa sollicitude, ses conseils et ses fameuses remarques humoristiques faisant jeu égal avec les blagues de Sylvain aux pauses café ! Je tiens aussi sincèrement à te remercier pour avoir été, le temps de quelques mois, un des meilleurs professeurs que j'ai pu avoir. Enfin, je souhaite remercier Carole qui, en plus de sa sympathique au quotidien, a toujours tenu à ce que je sois bien installé dans mon bureau et qui m'a beaucoup aidé pour mes quelques déplacements !

Et bien sûr, je n'oublie pas mes collègues et amis doctorants bisontins avec qui j'ai pu partager plus que le quotidien de thésard : beaucoup de rires, des discussions passionnées, scientifiques mais pas seulement (et aussi de la bière) ! Merci à la team de l'Obs' : Guillaume N., le révolutionnaire au grand cœur; David, l'homme qui murmure à l'oreille des machines; Daniel, notre Batman local; Célestin, générateur d'idées incongrues. Une pensée particulière pour Guillaume R., post-doc à l'instant où j'ai écrit ces lignes, mais doctorant lorsqu'il m'encadra lors de mes stages de L3 et de M2. Merci pour ton amitié et toutes nos discussions philosophico-scientifico-politiques ! Pour ce qui est du couloir C300, j'ai eu la chance de côtoyer trois énergumènes, maintenant docteurs, que je peux compter parmi mes plus proches amis. Tout d'abord, l'homme qui nous venait de Hongrie avec sa passion du Python et de la Pálinka, j'ai nommé Balázs ! Merci mon grand pour tous ces bons souvenirs pendant tes séjours à Besançon. Je n'ai jamais connu quelqu'un d'aussi enthousiaste à partager et à apprendre toujours davantage. Piiiickle Riiiick ! Ensuite, une des rencontres les plus marquantes de ma thèse, le ch'ti polonais, Bastien. Je suis très heureux d'avoir pu partager un bureau avec toi, d'abord à Besançon, puis à Dijon. Ces trois années n'auraient pas été les mêmes sans toi et il m'est difficile de résumer en quelques mois pourquoi. En tout cas, merci mon ami pour

REMERCIEMENTS

ton soutien, ta justesse d'esprit, ta culture musicale (en l'occurrence, l'habit de fait pas le moine), ta vision de la vie, ton zen apparent de sage de la montagne. Et pour continuer sur la lancée de mon incapacité à exprimer ma gratitude envers quelqu'un, merci à Saad, pour dix années d'amitié, remplies d'échanges incroyables, de rires, de musique, de science, de soutien indéfectible quand ça n'allait pas, de rires à nouveau et d'instant de vie partagés. Tout simplement, merci à toi, mon frère d'une autre mère.

Hors des murs des laboratoires, j'ai pu compter sur une ribambelle d'ami.e.s tous plus dingues et adorables les uns que les autres ! Merci à vous de m'avoir permis de souffler et de me changer les idées quand j'en avais besoin. Merci à vous de m'avoir supporté quand j'étais envahi de stress et d'anxiété, d'avoir été indulgent avec moi et mon fameux : "désolé, il faut que je travaille sur ma thèse". Nombre de personnes déjà citées font évidemment partie de cette longue liste. Mais, par ordre chronologique, il me reste encore à exprimer ma gratitude, tout d'abord, à mon vieil Olivier (aussi balèze et fiable que le lion de Belfort). Merci ensuite aux amis rencontrés sur les bancs de la fac : Rémi (alias Pedro), Bruno, Yannick et Nathan. Une pensée aux meilleurs des Strasbourgeois : Julien ("vous êtes de la famille?"), Jeanne (attention à la lettre du syndic') et leur petit Arthur (que j'ai hâte de rencontrer!), Guillaume (pardonne-nous Père Francis), Laura (bouuuule d'amouuuur) et Clémentine. Cette thèse est sponsorisée par toute la famille incroyable du 10 Rue Pasteur, dont : Jordan (antillais qui s'ignore), Caro et leur petit Gael, Marie-Chloé (et tous les Detroit), Ben et leur petite Anaé, Claire et Nicolas (merci vos deux, entre autres, pour les apéros dijonnais hehe), Camille, Kévin (futur président), Klodiana, Émilien (fais chauffer tes baguettes!!) et évidemment Daler Mehndi (pour avoir composé Tunak Tunak Tun). Mention spéciale à mes super colocataires durant cette dernière année de thèse : Thibault et Marion. Outre leur constante bienveillance à mon égard, je les remercie du fond du cœur de ne pas avoir appelé l'asile psychiatrique après avoir pu constater les effets de la rédaction de thèse sur moi.

À ma famille, à qui je dois tellement, je dédie ce travail. Des remerciements ne semblent avoir que peu de sens vous concernant et je ne pourrai pas ici exprimer toute ma gratitude, mais tout de même, merci... Merci maman, Zaza, de t'être battue comme une lionne pour nous et pour qu'on ne manque de rien malgré les circonstances. Je n'en serais clairement pas là sans toi. Merci Gillou, d'avoir rejoint cette famille avec ton intégrité inébranlable et ton amour de la vie. Évidemment, un grand merci aux meilleurs frangins de l'histoire des fratries, Pierre et Max. Merci d'avoir supporté mes nombreux déménagements et mes explications à rallonge pendant tant d'années ! Encore merci à tous pour votre soutien, j'vous aime fort !

Enfin, je ne saurais clore ces remerciements sans évoquer ma très chère Audrey. Merci d'être arrivée dans ma vie, avec ton enthousiasme communicatif et ton air malicieux. Merci de partager ma vie, de m'avoir soutenu pendant cette aventure qu'est la thèse et de m'avoir permis aussi de m'échapper en dehors de tout. Chaque jour, tu m'as dit que je n'avais jamais été aussi près du but, eh bien, voilà, ça y est, j'ai franchi la ligne d'arrivée avec toi...

Table des matières

Liste des figures	ix
Liste des tableaux	xvii
Introduction générale	1
1 Les hydrates de gaz	7
1.1 Contexte et enjeux	9
1.1.1 Les hydrates de gaz comme curiosité de laboratoire	9
1.1.2 Les clathrates hydrates dans l'industrie	12
1.1.3 Les clathrates hydrates naturels sur Terre	14
1.1.4 Présence dans le système solaire	18
1.2 Structures moléculaires	20
1.2.1 Les polyèdres	20
1.2.2 Les structures	21
1.2.3 Remplissage des cages	24
1.3 Clathrates et glace	28
1.3.1 Propriétés structurales et dynamique de la matrice d'eau	29
1.3.2 Propriétés mécaniques	31
1.3.3 Propriétés thermiques	32
1.4 Les clathrates vus par la simulation moléculaire	33
1.4.1 Propriétés d'équilibre	35
1.4.2 Propriétés thermodynamiques	41
1.4.3 Mécanismes de nucléation	46
1.4.4 Positionnement de mon travail de thèse	52

2	Méthodes de modélisation des hydrates de gaz	55
2.1	Mécanique statistique	57
2.1.1	Éléments de physique statistique classique	57
2.1.2	Ensembles statistiques	59
2.2	Théorie de van der Waals & Platteeuw	60
2.2.1	Fonction de partition grand canonique	61
2.2.2	Fractions d'occupation	62
2.2.3	Calcul des constantes de Langmuir	65
2.3	Simulation moléculaire par méthode Monte-Carlo	67
2.3.1	Méthode de Metropolis	67
2.3.2	Mouvements Monte-Carlo et probabilités d'acceptation	71
2.3.3	Modèles d'interaction interatomiques	76
2.4	Modélisation des clathrates hydrates mixtes par IAST	82
2.4.1	Sélectivité moléculaire	82
2.4.2	Théorie de la solution idéale adsorbée	83
3	Simulation des clathrates de CO-N₂ : étude de la sélectivité moléculaire	89
3.1	Les hydrates de CO-N ₂ et leurs structures	91
3.2	Conduite des simulations des clathrates de CO-N ₂	94
3.2.1	Démarche scientifique de l'étude	94
3.2.2	Modèles moléculaires	96
3.2.3	Structures moléculaires des clathrates hydrates	101
3.2.4	Détails des simulations Monte-Carlo grand canonique	103
3.3	Propriétés de piégeages des clathrates purs de CO et N ₂	105
3.3.1	Isothermes d'encapsulation des hydrates purs	105
3.3.2	Aspects énergétiques de l'encapsulation	114
3.4	Étude de la sélectivité des clathrates mixtes de CO-N ₂	122
3.4.1	Simulations GCMC de l'hydrate de CO-N ₂	124
3.4.2	Application de l'IAST à l'hydrate mixte	127
3.5	Influence de la composition sur la sélectivité	132

4 Étude de l'adsorption de molécules de CO et N₂ à la surface de l'eau solide	139
4.1 Conduite et détails des simulations	141
4.2 Caractérisation de l'interface glace-gaz	145
4.3 Adsorption et encapsulation pures de CO et de N ₂ par les différentes glaces	151
4.3.1 Piégeage des molécules de CO	152
4.3.2 Représentation moléculaire de CO et de son interaction avec H ₂ O .	164
4.3.3 Piégeage des molécules de N ₂	174
4.4 Piégeage du mélange gazeux CO-N ₂ au contact des glaces	179
4.4.1 Adsorption de CO-N ₂	180
4.4.2 Encapsulation de CO-N ₂	180
Conclusion et perspectives	189
Bibliographie	199

Liste des figures

- 1.1 Schéma d'un diagramme de phase typique d'un clathrate simple, similaire à celui de CH₄ ou N₂. La courbe de dissociation de l'hydrate est représentée en rouge. L'hydrate n'est donc stable que dans la partie au-dessus de cette courbe (zone foncée, indiquée par le label "Hyd"). La partie hachurée correspond au domaine de l'eau solide pure. Le point quadruple se trouve en Q₁. Figure reprise, légèrement modifiée, de la thèse de Caroline Thomas.^[69] 11

- 1.2 Schéma de concept du mécanisme de blocage, par les clathrates hydrates, des conduites de transport d'hydrocarbures. Les hydrates se formeraient à la surface de gouttelettes d'eau en suspension dans le flux de gaz naturel et/ou d'hydrocarbures. Les grains d'hydrates se regrouperaient ensuite par paquets qui, en s'agglomérant, formeraient un bouchon entravant le passage du fluide. Figure reproduite à partir de la revue de Aman & Koh.^[9] 13

- 1.3 Emplacements des gisements connus de clathrates hydrates sur Terre. Les cercles bleus correspondent aux gisements où ont été ou sont encore extraits des hydrates. Les cercles rouges indiquent les gisements confirmés, par méthode directe ou indirecte, d'hydrates. Figure retracée à partir des données de l'USGS, basées sur les travaux de Kvenvolden *et al.*^[103] 15

- 1.4 Estimations au cours du temps, de la quantité globale de gaz possiblement à disposition dans les hydrates de gaz.^[102] Les mesures sur les premiers hydrates sous-marins observés ont permis d'affiner les estimations (zone bleue), sans totalement pouvoir contraindre le volume total de gaz. Ces estimations (indiquées par des lettres) s'étendent toujours sur 3 ordres de grandeur. (1) Trofimuk^[23] *et al.*; (2) Trofimuk *et al.*;^[104] (3) Cherskiy et Tsarvev;^[105] (4) Trofimuk *et al.*;^[106] (A) McIver;^[107] (B) Kvenvolden;^[108] (C) Kvenvolden et Claypool;^[109] (D) MacDonald;^[110] (E) Gornitz et Fung;^[111] (F) Harvey et Huang;^[112] (G) Ginsburg et Soloviev;^[113] (H) Holbrook *et al.*;^[114] (I) Soloviev;^[115] (J) Milkov et Sassen;^[116] (K) Milkov;^[117] (L) Buffet et Archer;^[118] (M) Klauda et Sandler;^[119] (N) Wood et Jung;^[120] (O) Archer *et al.*^[121] 16

1.5	Représentation en volume des cages composant les hydrates de types I, II et H. On retrouve le dodécaèdre pentagonal 5^{12} , petite cage commune aux trois structures; le tétradécaèdre $5^{12}6^2$, grande cage de la structure I; l'hexadécaèdre $5^{12}6^4$, grande cage de la structure II; le dodécaèdre irrégulier $4^35^66^3$ et l'icosaèdre $5^{12}6^8$, respectivement l'autre petite cage et la grande cage de la structure H. La constitution de chaque structure d'hydrate est aussi indiquée.	22
1.6	Projection dans le plan des trois structures de clathrates hydrates les plus communes. Le même code couleur que celui de la Figure 1.5 a été utilisé pour les cages.	25
1.7	Relation entre tailles des molécules invitées et cages pouvant être occupées. La structure préférentielle formée pour chaque espèce est indiquée à droite. Les clathrates de structures I et II correspondent ici à des clathrates simples. En revanche, la structure H nécessite au moins 2 types de molécules qui stabiliser ses cages $5^{12}6^8$ et $4^35^66^3$. Figure modifiée à partir des données de Sloan. ^[3]	26
1.8	Coefficients d'expansion thermique en fonction de la température pour les clathrates de structure I et II, et la glace Ih. ^[203]	33
1.9	Représentation schématique proposé par Zhu <i>et al.</i> de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la coordonnée de réaction pour la formation de clathrate de CO de structures I et II, d'après leurs résultats obtenus concernant les énergies de liaison des molécules invitées. ^[168] La ligne horizontale correspond à l'état fondamental de l'énergie de Gibbs. E_a et E_l correspondent respectivement aux énergies d'activation et de liaison.	37
1.10	Clichés issus d'une simulation moléculaire de Gorman <i>et al.</i> , illustrant la migration d'une molécule d'hydrogène, en bleu, d'une petite cage 5^{12} doublement occupée, au sein d'un clathrate mixte H ₂ -THF de structure II. ^[244] L'ouverture temporaire d'une face pentagonale sur la droite permet de faciliter le passage de la molécule vers une cage voisine. Le processus se déroule en 3 étapes successives et sur plusieurs picosecondes. En (a), la présence de la molécule près de la face la déstabilise. L'ouverture en (b), 1,6 ps après, permet à la molécule de migrer. En (c), 8,8 ps après (a), la molécule a changé de cage et la face s'est refermée.	41
1.11	Différence d'énergie de Helmholtz obtenue par intégration du remplissage de l'hydrate par variation du potentiel chimique des espèces invitées, en fonction de la fraction molaire de CO ₂ dans la phase gaz et de la pression de cette dernière. ^[32] Le chemin thermodynamique stable, de plus faible énergie, pour convertir un hydrate pur de CH ₄ en hydrate pur de CO ₂ est indiqué en rouge.	45

1.12	Schéma du mécanisme de nucléation de clathrate, illustré par le paramètre de <i>coordination mutuelle d'invitées</i> (MCG en anglais) de Barnes <i>et al.</i> ^[291] Les molécules (en vert) séparées d'une certaine distance par des anneaux de molécules (en rouge), sont considérées comme appartenant à un agrégat. Une fois une taille critique atteinte, la croissance de l'hydrate commence. Cette taille est de 16 molécules pour une température de 255 K dans les simulations de Barnes <i>et al.</i>	49
1.13	Clichés issus de simulations de dynamique moléculaire, réalisées par Smirnov, d'un hydrate de méthane confiné dans un pore de silicalite (type de zéolite), à 150 K pour (a) et à 250 K pour (b) et (c). ^[295] Les bâtonnets rouges et jaunes correspondent respectivement, aux atomes d'oxygène et de silicium de la zéolite; les bleus et blancs correspondent eux, aux atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau; et enfin, les molécules de méthane sont symbolisées par les sphères jaunes. Les clichés (b) et (c) montrent la décomposition de l'hydrate, alors que le méthane s'insère dans la zéolite.	51
3.1	Représentation de la géométrie des modèles moléculaires utilisés pour H ₂ O, ^[340] CO, ^[342] et N ₂ . ^[343] Les sites M, Q _{ext1} , Q _{ext2} , et Q _{CoM} correspondent aux différents sites virtuels électrostatiques. Les paramètres de ces modèles sont donnés dans le Tableau 3.2.	99
3.2	Configuration moléculaire des hydrates, vides, de structures I et II simulés ici. Chaque système est constitué de 2 × 2 × 2 mailles élémentaires de son type respectif. Les sphères rouges correspondent aux atomes d'oxygène, et les sphères blanches aux atomes d'hydrogène. Les sphères oranges indiquent les positions des centres des petites cages et les sphères bleues, indiquent les centres des grandes cages de chaque structure.	102
3.3	Isothermes d'occupation des clathrates purs, flexibles, de CO (carrés gris) et de N ₂ (triangles rouges), pour la structure I (panneaux supérieurs) et la structure II (panneaux inférieurs). Les fractions d'occupation, calculés par simulations GCMC, sont données en fonction de la fugacité, pour trois températures : T = 50, 100 et 150 K. Les barres d'erreur sont plus petites que les symboles.	106
3.4	Distribution spatiale dans le plan d'axe (001), à 50 K, des molécules encapsulées dans un clathrate pur de CO, de structure II, tout au long de la simulation, pour trois valeurs de fugacités différentes correspondant : (a) au pied de l'isotherme ($f_a = 5 \times 10^{-10}$ Pa), (b) à la marche ($f_b = 3 \times 10^{-9}$ Pa) et (c) à la saturation de l'hydrate ($f_c = 1 \times 10^{-5}$ Pa). Les atomes de carbone et d'oxygène sont respectivement représentés par les points noirs et rouges. Enfin, le centre géométrique de chaque cavité est indiqué par les cercles bleus et verts, pour les petites et grandes cages respectivement.	109
3.5	Isothermes d'occupation données pour chaque type de cage séparément, pour les clathrates purs de CO (en haut) et de N ₂ (en bas).	111

3.6	Chaleurs isostériques d'encapsulation pour des hydrates flexibles (en haut) et rigides (en bas), en considérant les structures I (à gauche) et II (à droite), en fonction du nombre de molécules encapsulées par maille élémentaire, à $T = 50$ K. Les résultats pour CO et N ₂ sont respectivement représentés par les symboles gris et rouges.	117
3.7	Chaleurs isostériques d'encapsulation pour des hydrates flexibles, en considérant les structures I (à gauche) et II (à droite), en fonction du nombre de molécules encapsulées par maille élémentaire, à $T = 100$ et 150 K. Les résultats pour CO et N ₂ sont respectivement représentés par les symboles gris et rouges.	118
3.8	Chaleurs isostériques d'encapsulation pour un hydrate rigide de structure II, en fonction du nombre de molécules encapsulées par maille élémentaire, à $T = 150$ K. Les résultats pour CO et N ₂ sont respectivement représentés par les symboles gris et rouges.	120
3.9	Isothermes d'occupation partielle, et sélectivités moléculaires des hydrates mixtes pour trois compositions différentes de la phase gazeuse et trois températures.	123
3.10	Distribution spatiale, à $T = 50$ K, des molécules encapsulées dans un clathrate sII mixte CO-N ₂ , en contact avec une phase gazeuse composée à 25% de CO, et à 75% de N ₂ , pour deux valeurs de fugacités différentes correspondant à : (a) la marche de l'isotherme ($f_a = 10^{-8}$ Pa) et (b) la saturation de l'hydrate ($f_b = 10^{-4}$ Pa). La représentation est identique à celle de la Figure 3.4, à l'exception du zoom effectué sur une seule maille, et aux atomes d'azote représentés par les points verts.	126
3.11	Distributions des énergies d'interaction, données en kJ/mol, $E_{X,Y}$, entre molécules invitées ($X, Y = \text{CO}, \text{N}_2$), encapsulées dans un clathrate de structure I (à gauche) et un clathrate de structure II (à droite). Ces énergies ont été déterminées à $T = 50$ K, et en considérant une phase gazeuse de composition 10% CO - 90% N ₂ , pour avoir un nombre suffisant de molécules de N ₂ piégées.	128
3.12	Comparaison entre les isothermes issues des simulations GCMC, indiquées par les symboles, et celles prédites par IAST, représentées par les lignes pointillées. Un mélange équimolaire a été considéré, aux trois températures : $T = 50, 100$ et 150 K, pour les types de structures d'hydrates.	130
3.13	Comparaison entre les fractions molaires de CO dans la phase clathrate, x_{CO} , issues des simulations GCMC, indiquées par les symboles, et celles prédites par IAST, représentées par les lignes pointillées. Les résultats sont tracés en fonction des fractions molaires dans la phase gaz, y_{CO} , et ont été obtenus à une température de 50 K, pour la structure I.	131

3.14	Évolution de la sélectivité moléculaire expérimentale des hydrates mixtes de CO ₂ -CO et CO ₂ -N ₂ , ^[360] à gauche, et de l'hydrate mixte CO-N ₂ , ^[83] à droite, en fonction de la composition de la phase gaz, donnée en rapport des concentrations, issus des travaux de Petuya <i>et al.</i>	133
3.15	Fractions molaires de CO calculées par simulations GCMC dans la phase clathrate, x_{CO} , à gauche, et dans la phase gazeuse, y_{CO} , à droite, en fonction du rapport fugacité partielle imposée sur fugacité totale, correspondant à la fraction molaire si le mélange gazeux est considéré comme idéal. Pour la phase clathrate, l'IAST a aussi été utilisée pour calculer x_{CO}	134
3.16	Variation de la sélectivité moléculaire, α_{CO/N_2} , en fonction de la fraction molaire de CO dans la phase gazeuse, à 150 K et 60 bar de pression ou de fugacité. Trois méthodes sont comparées : la spectroscopie Rama (triangles verts), dont les données sont issues des travaux de Claire Petuya; ^[52] les simulations GCMC (cercles bleus); et les calculs IAST (lignes pointillées et pleines). Les structures I et II ont été considérées séparément pour les simulations GCMC et les calculs IAST.	135
4.1	Structures moléculaires utilisées pour la glace cristalline hexagonale, Ih, à gauche, et la glace amorphe basse densité, LDA, à droite. Les clichés sont pris sous deux vues, perpendiculairement à l'axe cristallin (001), en haut, et suivant cet axe, en bas.	143
4.2	Illustration de la méthode utilisée pour sonder la surface, reproduite à partir de l'article de Pártay <i>et al.</i> ^[380] Les lignes pointillées verticales représentent les lignes directrices portant les sphères sondes qui sont indiquées en bleu. Enfin, les cercles noirs montrent les points permettant d'obtenir une approximation de la topographie de la surface.	146
4.3	Visualisations de interface caractérisée par la méthode ITIM pour les différentes structures vides d'eau solide considérées. Deux vues sont représentées : une de la tranche de la couche de glace et une à l'aplomb de l'interface, montrant le plan (x,y)	149
4.4	Isothermes de piégeage de CO sur et dans des clathrates sI (en gris) et sII (en rouge), ainsi que des glaces LDA (en bleu) et Ih (en vert). La quantité de molécules piégées est exprimée en termes de la densité surfacique Γ_{CO}^α . Quatre type d'isothermes sont représentés en fonction l'emplacement des molécules considérées.	153
4.5	Comparaison à 50 K des isothermes d'occupation des clathrates de structures I et II entre le cas du cristal infini et celui où les interfaces sont prises en compte.	154
4.6	Clichés représentant les molécules de CO (atomes gris et rouges) adsorbées en mono-couche à la surface de la glace cristalline Ih à 50 K, pour deux points de l'isotherme correspondant aux deux marches observées à 10^{-9} Pa, à gauche, et à 5×10^{-2} Pa, à droite.	158

4.7	Profils de densité, exprimés en nombre de molécules de CO par \AA^3 , pour les différentes glaces, à 50 K, pour deux fugacités : 10^{-9} Pa et 5×10^{-2} Pa. En guise de référence, les profils de densité de H_2O sont aussi représentés.	158
4.8	Clichés représentant les molécules de CO adsorbées à la surface d'un clathrate de structure I à 50 K, pour deux points de l'isotherme. Les molécules encapsulées dans l'hydrate sont représentées en bleu.	159
4.9	Distributions des orientations des molécules de CO adsorbées sur les surfaces de glaces à 50 K, pour deux fugacités : 10^{-9} Pa et 5×10^{-2} Pa. L'angle ϕ correspond à l'angle entre l'axe O-C de la molécule et la normale à la surface.	159
4.10	Distributions des énergies d'interaction entre les molécules de CO, adsorbées et les molécules d'eau, à 50 K, pour deux fugacités : 10^{-9} Pa et 5×10^{-2} Pa. Les énergies des molécules encapsulées ne sont représentés qu'à la fugacité de 5×10^{-2} Pa.	160
4.11	Représentation de la géométrie des deux modèles moléculaires utilisées pour CO, développés respectivement par Al-Halabi <i>et al.</i> , ^[385] et par Straub et Karplus. ^[387] Les sites Q_{ext} et Q_{CoM} correspondent à des sites virtuels électrostatiques.	167
4.12	Comparaison des isothermes d'occupation partielles d'un clathrate mixte de structure I, à 50 et 150 K, obtenues pour trois modèles moléculaires de CO : Piper (cercles), Al-Halabi (carrés) et Straub (triangles). La sélectivité α relevée à la saturation simple de l'hydrate est indiquée pour chaque modèle. La phase gazeuse implicite correspond à un mélange équimolaire de CO et de N_2	168
4.13	Isothermes de piégeage de $\text{CO}_{\text{Straub}}$ sur et dans des clathrates sI (en gris) et sII (en rouge), ainsi que des glaces LDA (en bleu) et Ih (en vert). La quantité de molécules piégées est exprimée en termes de la densité surfacique $\Gamma_{\text{CO}}^\alpha$. Quatre type d'isothermes sont représentés en fonction l'emplacement des molécules considérées.	170
4.14	Profils de densité, exprimés en nombre de molécules de $\text{CO}_{\text{Straub}}$ par \AA^3 , pour les différentes glaces, à 50 K, pour une fugacité 1 Pa. En guise de référence, les profils de densité de H_2O sont aussi représentés.	171
4.15	Distributions des orientations des molécules de $\text{CO}_{\text{Straub}}$ adsorbées sur les surfaces de glaces à 50 K, pour une fugacité de 1 Pa. L'angle ϕ correspond à l'angle entre l'axe O-C de la molécule et la normale à la surface.	172
4.16	Distributions des énergies d'interaction entre les molécules de $\text{CO}_{\text{Straub}}$, adsorbées ou encapsulées, et les molécules d'eau, à 50 K, pour une fugacité de 1 Pa.	172

4.17 Isothermes de piégeage de N_2 sur et dans des clathrates sI (en gris) et sII (en rouge), ainsi que des glaces LDA (en bleu) et Ih (en vert). La quantité de molécules piégées est exprimée en termes de la densité surfacique $\Gamma_{N_2}^\alpha$. Quatre type d'isothermes sont représentés en fonction l'emplacement des molécules considérées.	176
4.18 Profils de densité, exprimés en nombre de molécules de N_2 par \AA^3 , pour les différentes glaces, à 50 K, pour une fugacité 10 Pa. En guise de référence, les profils de densité de H_2O sont aussi représentés.	177
4.19 Distributions des orientations des molécules de N_2 adsorbées sur les surfaces de glaces à 50 K, pour une fugacité de 10 Pa. L'angle ϕ correspond à l'angle entre l'axe de la molécule et la normale à la surface.	178
4.20 Distributions des énergies d'interaction entre les molécules de N_2 , adsorbées ou encapsulées, et les molécules d'eau, à 50 K, pour une fugacité de 10 Pa.	178
4.21 Isothermes d'adsorption partielles pour CO_{Piper} et N_2 données en termes de densité surfacique Γ_i^α et en fonction de la fugacité totale imposée au mélange de composition équimolaire.	181
4.22 Isothermes d'adsorption partielles pour CO_{Straub} et N_2 données en termes de densité surfacique Γ_i^α et en fonction de la fugacité totale imposée au mélange de composition équimolaire.	182
4.23 Isothermes représentant les nombres de molécules de CO_{Straub} et de N_2 piégées à l'intérieur de la couche de glace LDA, pour une phase gazeuse $CO-N_2$ équimolaire.	183
4.24 Isothermes d'occupation partielles de CO et N_2 dans les clathrates de structures I et II, en considérant deux modèles de CO : Piper, en haut, et Straub, en bas.	184

Liste des tableaux

1.1	Description générale et géométrique des structures I, II et H de clathrates hydrates et de leurs cages constitutives. ^[3] ^α Le rayon moyen de la cage varie avec la température, la pression et la nature de l'invitée. ^β La variation du rayon correspond à la variation de distance entre les atomes d'oxygène et le centre de la cage. Une petite variation indique une plus grande symétrie sphérique.	24
1.2	Comparaison des propriétés de la glace Ih, des clathrates de structure I et des clathrates de structure II. Ce tableau est repris de la monographie de Sloan et Koh. ^[3] Les valeurs présentés dans ce tableau correspondent à une température de 273 K, sauf indication contraire. ^α Valeurs pour 268 K. ^β Helegrud <i>et al.</i> ^[176] ^γ Valeurs pour 220 K. ^δ Valeurs pour 263 K. ^ε Valeurs pour 632,8 nm, -3°C . ^ζ Voir Udachin <i>et al.</i> ^[77]	30
3.1	Abondances relatives en éléments atomiques et en espèces moléculaires dans la nébuleuse solaire, ^[49] données par rapport à l'abondance du dihydrogène.	92
3.2	Paramètres des potentiels d'interaction de Lennard-Jones et de Coulomb utilisés pour les molécules de H ₂ O, ^[340] CO, ^[342] et N ₂ . ^[343] Les distances {r} et σ sont données en Å. Le paramètre énergétique de Lennard-Jones ε/k_B est donné en K et les charges électrostatiques de Coulomb q le sont en unité de charge élémentaire, e . Les sites virtuels sont : M, pour le modèle TIP4P/Ewald de H ₂ O; Q _{ext1} et Q _{ext2} , pour le modèle de Piper de CO; Q _{CoM} , pour le modèle TraPPE de Potoff de N ₂	100
3.3	Constantes de Langmuir obtenues à partir d'ajustements des isothermes simulées présentées dans la Figure 3.5, pour CO et N ₂ , et pour chaque type de cage.	112
3.4	Moyennes des sélectivités moléculaires $\alpha_{\text{CO}/\text{N}_2}$, à saturation de l'hydrate, pour les trois compositions de la phase gazeuse, issues de la Figure 3.9. . .	125

4.1	Paramètres des potentiels d'interaction de Buckingham et de Coulomb (équation 4.2) utilisés pour la molécule de CO dans le cadre du modèle de Al-Halabi et al. ^[385] Ow et Hw, représentent les atomes d'oxygène et d'hydrogène de la molécule d'eau.	167
4.2	Paramètres des potentiels d'interaction de Lennard-Jones et de Coulomb utilisés pour la molécule de CO dans le cadre du modèle de Straub et Karplus. ^[387]	167
4.3	Moyennes des sélectivités moléculaires $\alpha_{\text{CO}/\text{N}_2}$ calculées à saturation simple de l'hydrate pour les modèles de CO de Piper et de Straub. Les sélectivités sont données pour les trois températures étudiées et les deux structures I et II, considérées flexibles et rigides. Les valeurs de sélectivités obtenues au chapitre précédent pour les hydrates considérés comme infinis sont indiquées en bleu pour comparaison. Les valeurs en rouge correspondent à des sélectivités en faveur de N ₂	185

Introduction générale

UN peu plus de deux siècles nous séparent maintenant de la découverte fortuite des clathrates hydrates, ou hydrates de gaz, par Sir Humphry Davy.^[1] Cette forme particulière de l'eau solide fut tout d'abord considérée seulement comme une curiosité de laboratoire. Elle le restera jusqu'à ce qu'elle tombe dans le giron de l'industrie pétrolière en 1934, année à laquelle, Hammerschmidt découvrit que les clathrates hydrates étaient responsables de l'obstruction des pipelines de gaz naturel.^[2] La nécessité industrielle d'empêcher la formation de ces bouchons de glace permit alors au domaine de recherche des clathrates hydrates de connaître un formidable essor.^[3] C'est ainsi que les structures cristallines de ces systèmes furent résolues et décrites dans les années 50, leur offrant leur définition actuelle.^[4-7] Les hydrates de gaz sont donc des composés cristallins constitués de molécules d'eau formant des cages, à l'intérieur desquelles sont piégées des molécules de gaz.^[3] Plusieurs structures de clathrates existent, chacune se distinguant par le nombre et le type de cages qui la forment. Les clathrates hydrates ne se limitent toutefois pas aux enjeux initiaux du transport de gaz. Leur découverte à l'état naturel dans les fonds océaniques et le pergélisol ainsi que l'émergence de nouvelles applications leur étant dédiées, contribuèrent à faire des hydrates de gaz un thème de recherche actif et étendu.^[8] De nos jours, les clathrates hydrates sont ainsi au cœur de nombreuses problématiques de premier plan, à la fois industrielles et fondamentales, économiques et écologiques, terrestres et extraterrestres.^[3,8]

Concernant les hydrates créés dans le cadre d'activités humaines, bien que dorénavant ancienne, la thématique de l'inhibition de leur formation dans les conduites de gaz est toujours d'actualité.^[9] L'entrave du flux d'hydrocarbures a des conséquences financières importantes pour le secteur pétrolier mais présente aussi des risques humains et écologiques très concrets.^[10] Des solutions existent cependant et consistent par exemple à injecter des composés inhibiteurs ou à concevoir les conduites avec des revêtements anti-adhésifs.^[11-14] Mais ces procédés sont encore soit trop onéreux, soit pas assez efficaces pour régler systématiquement ce problème. Par conséquent, d'importants efforts de recherche et de développement sont menés dans ce sens. Toujours dans le cadre de l'industrie

pétrolière, l'utilisation des clathrates à des fins de stockage et de transport de gaz naturel est envisagée.^[15,16] En outre, pour lutter contre le réchauffement climatique, d'autres procédés prévoient de mettre à contribution les capacités de piégeage de structures d'hydrates pour la séquestration du dioxyde de carbone, notamment en sortie d'usine.^[17-19] Autre application possible, l'injection d'un réfrigérant dans de l'eau de mer entraîne la formation de clathrates, séparant ainsi eau pure et eau salée. La filtration et la fonte de ces cristaux d'hydrates permet de récupérer l'eau et le tout constitue donc un moyen de désaliniser efficacement l'eau de mer.^[20,21]

D'autre part, les hydrates de gaz se forment aussi de façon naturelle sur Terre, notamment dans le pergélisol ou les sédiments des marges continentales lorsque des conditions de température suffisamment basse et de pression élevée sont réunies.^[22] Essentiellement composés de méthane, ces hydrates de gaz naturel sont considérés comme une réserve d'énergie fossile potentielle bien plus importante que celles de toutes les autres énergies fossiles combinées.^[23-25] Par conséquent, ces possibilités poussent actuellement certains pays à développer des moyens d'exploiter les hydrates de méthane.^[26,27] Une grande prudence s'impose néanmoins quant à de possibles conséquences géologiques et environnementales d'une telle entreprise. La déstabilisation des couches sédimentaires océaniques contenant ces hydrates pourrait en effet entraîner tremblements de terre et raz-de-marée.^[28] En outre, le méthane est un gaz à effet de serre dont la libération en grandes quantités dans l'atmosphère pourrait entraîner un réchauffement climatique conséquent. Les hydrates de méthane peuvent donc agir sur le dérèglement du climat, dans une mesure encore relativement incertaine.^[29,30] Ceci a cependant ouvert la perspective d'un procédé ambitieux de substitution du méthane piégé au sein des hydrates par du dioxyde de carbone capturé dans l'atmosphère.^[31-35]

Signe de la grande diversité des contextes dans lesquels ils se trouvent, l'étude des conditions thermodynamiques propices à l'existence des clathrates naturels a rapidement amené l'hypothèse de leur formation et stabilité dans de nombreux corps du système solaire.^[36] Les hydrates de gaz pourraient être présents dans le permafrost martien,^[37] à la surface et à l'intérieur de Titan,^[38] ainsi que dans les différents satellites glacés orbitant autour des géantes gazeuses.^[39,40] Les plus petits objets, telles que les comètes, sont aussi concernés.^[41] En effet, l'activité observée dans certains noyaux cométaires résulterait de la dissociation de ces structures cristallines.^[41-43] D'une manière générale, les hydrates de gaz ont, probablement, participé à la formation d'une grande partie des planétésimaux dans le système solaire.^[44,45] Cette hypothèse est en particulier réaliste dans le cas d'objets formés dans la partie interne initialement chaude et dense de la nébuleuse primitive. En effet, les glaces issues du nuage pré-solaire ont été vaporisées jusqu'à la distance d'une trentaine d'unités astronomiques du soleil. Le refroidissement de la nébuleuse primitive

interne aurait alors permis à l'eau de se condenser sous forme cristalline vers 150 K, puis de piéger les autres volatils sous formes de clathrates à des températures plus basses.^[46-48] Ces glaces auraient par la suite été accrétées par les planétésimaux à l'origine des planètes géantes et une grande partie des petits corps du système solaire externe.

Mes travaux de thèse s'inscrivent dans le cadre du projet MI²C (*"Multiscale Investigations of the impact of Mineral Impurities on gas trapping within Clathrate hydrates"*), financé par l'Agence Nationale pour la Recherche. Ce projet, qui se terminera à l'automne 2020, porte sur l'impact de l'environnement sédimentaire des hydrates de gaz sur leurs capacités de piégeage. En effet, un constat commun aux hydrates de gaz terrestres et extraterrestres est qu'ils sont formés de manière prédominante et naturelle en présence de milieux glacés poreux (sous forme de poudre), éventuellement enrichis en minéraux, sels hydratés et/ou sédiments. De plus, la formation des clathrates naturels a très souvent lieu en présence de plusieurs espèces chimiques susceptibles d'être piégées, ce qui pose donc la question de la sélectivité moléculaire de ces structures et de l'influence des milieux sédimentaires sur cette propriété. Pour étudier cette problématique, le projet MI²C a donc réuni un consortium de quatre groupes complémentaires de chercheurs issus de l'ISM à Bordeaux, du laboratoire PhLAM à Lille, du laboratoire ICB à Dijon et enfin de l'institut UTINAM à Besançon. Les groupes de Bordeaux et Lille sont spécialistes des techniques expérimentales, notamment de spectroscopie, et ceux de Dijon et Besançon, au sein desquels j'ai effectué ma thèse, sont quant à eux spécialistes des méthodes de simulations moléculaires.

Mon objectif dans ce projet, et donc celui de mes travaux de thèse, a été d'étudier par simulation moléculaire, les capacités de piégeage et la sélectivité moléculaire d'hydrates de gaz mixtes, à savoir formés de plusieurs espèces gazeuses, et ce, dans des conditions typiques des milieux astrophysiques (très basses températures : 50-150 K et pressions très faibles à modérées : 10^{-20} -1 bar). Compte tenu du manque de données concernant les clathrates d'intérêt astrophysique, il était tout d'abord nécessaire de caractériser les systèmes choisis en l'absence de toute impureté, en se plaçant donc dans un cadre cristallin homogène. Il a ensuite été possible d'initier des études prenant en compte la présence d'une interface clathrate-gaz. Ces deux situations serviront ainsi de base à des études futures visant à appréhender plus spécifiquement l'influence de milieux minéraux sur les capacités de piégeage et la sélectivité moléculaire des hydrates.

Plus spécifiquement, les travaux reportés dans ce manuscrit concernent l'étude des systèmes formés à partir de CO et N₂. Le cas de l'hydrate mixte CO-N₂ présente un aspect fondamental important en raison, d'une part, de l'intérêt astrophysique de ces deux espèces chimiques et, d'autre part, du fait des propriétés physico-chimiques très similaires des molécules de CO et N₂, à l'exception de leur moment dipolaire. Elles sont en effet de mêmes taille et géométrie, sont isoélectroniques, et constituent les deux

espèces moléculaires les plus abondantes du système solaire, après l'eau.^[49] Ce dernier point donne une place toute particulière aux hydrates de CO-N₂ dans les modèles de formation et d'évolution de nombreux corps du système solaire.^[44,50,51] Notons que la proximité chimique entre CO et N₂ permet par exemple de pouvoir s'affranchir des effets d'encombrements stériques sur la sélectivité moléculaire. Ce système a fait l'objet d'études expérimentales au sein du projet MI²C, notamment par l'équipe bordelaise du consortium, au travers de la thèse de Claire Pétuya.^[52]

Dans l'étude de ces systèmes, j'ai pu m'appuyer sur l'expérience des équipes m'ayant accueilli durant ces trois dernières années. En effet, l'équipe SPACE* de l'institut UTINAM[†], déjà spécialiste de l'étude des glaces dans les atmosphères planétaires, développe depuis une dizaine d'années un axe de recherche sur la problématique des hydrates purs et mixtes en milieu astrophysique. Le groupe ASP[‡] du laboratoire ICB possède lui, une expérience reconnue en matière d'adsorption de volatils sur des solides poreux. Comme nous le verrons par la suite, la séquestration de molécules au sein de matrices d'hydrates peut être reliée au formalisme thermodynamique de l'adsorption. La combinaison de ces deux points de vue m'a donc permis d'aborder l'étude des clathrates d'intérêt astrophysique sous un angle encore peu adopté dans le domaine.

Suite à la présente introduction, ce mémoire de thèse comporte quatre chapitres. Le premier d'entre eux revient sur les différents contextes associés aux clathrates hydrates et présente leurs structures moléculaires ainsi que certaines de leurs propriétés physico-chimiques. Ce chapitre se conclut sur une revue des principales études menées par simulation moléculaire sur les hydrates de gaz permettant ainsi de positionner ma thèse au sein de ce vaste domaine de recherche. Le second chapitre est dévolu à la présentation des méthodes employées tout au long de mes travaux, afin de donner au lecteur toutes les informations nécessaires à la compréhension des applications numériques développées par la suite. La théorie de physique statistique servant de base à la description des hydrates de gaz est introduite pour notamment mettre en avant l'analogie qu'il existe entre encapsulation et adsorption. Puis la méthode de simulation moléculaire Monte-Carlo, au cœur de mes travaux, est détaillée. Cette méthode reste peu utilisée dans le domaine des hydrates de gaz en comparaison à la dynamique moléculaire. Et enfin, je présente un outil thermodynamique issu du domaine de l'adsorption, nommé *théorie de la solution idéale adsorbée*, permettant de prédire, dans notre cas, les capacités de piégeage des hydrates mixtes à partir de celles des hydrates purs.

Les deux derniers chapitres sont consacrés à l'application de ces méthodes à la mo-

*. *Spectroscopie - Planétologie - Atmosphères - Clathrates - Environnement*

†. *Univers, Temps-fréquence, Interfaces, Nanostructures, Atmosphères et environnement, Molécules*

‡. Groupe *Adsorption sur Solides Poreux* appartenant au département INTERFACES

délisation des hydrates composés de CO et/ou de N₂, à l'échelle moléculaire, en vue de caractériser leurs capacités de piégeage. Tout d'abord, le troisième chapitre rapporte les résultats des simulations menées dans un cadre homogène, où les clathrates sont représentés tels des systèmes cristallins infinis. Ce chapitre se décompose en deux parties. La première ne concerne que les hydrates purs de CO et de N₂ qui sont alors traités séparément afin de déterminer l'affinité entre les structures clathrate et chacune de ces espèces chimiques. Cette étape initiale est nécessaire dans la mesure où il n'y a que peu d'études dans la littérature sur ces hydrates dans des conditions astrophysiques. Le remplissage différencié des différents types de cage est notamment examiné en détail. Après une comparaison entre ces deux hydrates purs, la seconde partie du troisième chapitre porte sur l'analyse des hydrates mixtes CO-N₂ et l'encapsulation sélective au sein de ces structures. Les sélectivités moléculaires sont donc déterminées pour différentes températures typiques des milieux célestes et ce, en considérant plusieurs compositions de phases gazeuses implicites. Les résultats des simulations Monte-Carlo sont comparés aux prédictions de la théorie de la solution idéale adsorbée. Une autre comparaison, cette fois avec les données expérimentales de l'équipe bordelaise du projet MI²C, vient clore ce chapitre. L'influence de la composition de la phase gazeuse sur la sélectivité des hydrates y est étudiée.

Enfin, le quatrième chapitre de ce manuscrit est dévolu à l'étude menée sur des systèmes d'hydrates présentant des interfaces avec une phase gazeuse explicite. La prise en compte des phénomènes de surface est un premier pas vers la modélisation d'environnements plus représentatifs des contextes naturels dans lesquels les hydrates se forment. Ainsi, en plus des processus d'encapsulation au sein des structures clathrate, l'adsorption à leur surface des molécules de CO et de N₂ est aussi étudiée. Dans le contexte astrophysique considéré, les hydrates de gaz sont présents aux côtés d'autres formes solides de l'eau, dont les capacités de piégeage, en surface ou en interne, sont aussi intéressantes à examiner en parallèle. Le quatrième chapitre se décompose en deux parties principales portant sur le piégeage des espèces pures dans un premier temps, puis de celui d'une phase gazeuse mixte en CO-N₂. Dans les deux parties, les structures d'hydrates sont comparées à deux structures de glace : une cristalline et une autre amorphe. Les processus d'adsorption en surface sont caractérisés et l'influence de la présence d'interfaces sur l'encapsulation des hydrates est analysée, particulièrement dans le cas des mélanges gazeux. Par ailleurs, une discussion sur les modèles moléculaires employés pour représenter CO conclut ce dernier chapitre.

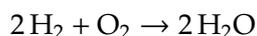
Chapitre 1

Les hydrates de gaz

“L’EAU est la source de toute vie”... C’est en ces mots, rapportés par Aristote, que Thalès de Milet aurait décrit ce liquide vital comme étant le principe premier de l’Univers.^[53] Au-delà du cadre d’une antique cosmogonie grecque, l’eau est un enjeu primordial de nos sociétés et l’a toujours été. De nos jours, elle est exploitée plus que jamais, sous toutes ses formes, et ce pour des applications qui dépassent largement la simple consommation nécessaire à notre survie. Nous sommes arrivés au stade où, dans nos pays développés à tout le moins, l’eau est si facilement accessible au quotidien qu’elle en devient quelconque, voire même, inintéressante. Or, malgré cela, l’eau n’a pas encore fini de dévoiler tous ses secrets et de considérables efforts de recherche lui sont encore consacrés. Du fait de sa quasi-omniprésence sur Terre et dans la vie humaine, l’histoire scientifique de l’eau est fortement liée à celle de la physico-chimie, notamment depuis le fondement de cette dernière en tant que science moderne au XVIII^e siècle. Ainsi, les découvertes concernant les propriétés clés de l’eau ont souvent accompagné, voire même entraîné, d’importants développements scientifiques fondamentaux.^[54] La mise en évidence de la composition de l’eau, en parallèle de celle de l’air, a permis par exemple de ne plus considérer cette substance comme un “élément” au sens des grecs pré-socratiques, balayant ainsi un paradigme vieux de 2000 ans. Henry Cavendish,^[55] Antoine Lavoisier puis Amedeo Avogadro^[56] observèrent que l’eau se formait lorsque de l’hydrogène * réagissait avec de l’oxygène. Malgré une controverse au sujet de la composition précise de l’eau au début du XIX^e siècle, les mesures volumétriques des gaz mis en jeu dans sa production et les premières expériences d’électrolyse de l’eau permirent de la déterminer.

*. Le terme “hydrogène”, introduit par Lavoisier en 1787, fait directement référence à l’eau. Il se compose en effet du préfixe *hydro-*, du grec ancien ὕδωρ (“eau”), et du suffixe *-gène*, du grec ancien γεννάω (“qui génère, forme, engendre”).

Ce point culminant de la *révolution chimique*^[57] mena alors à la mise en équation de l'eau :



L'eau est ensuite progressivement devenu un sujet de curiosité scientifique avec un statut à part, car, quelle que soit sa forme, elle possède de multiples propriétés tout à fait particulières.^[58,59] Lorsqu'elles sont comparées à celles de certaines substances et matériaux, les propriétés de l'eau apparaissent comme anormales. En effet, elles ne correspondent pas aux prédictions établies sur de nombreux autres éléments supposés présenter des similarités avec l'eau. Cette complexité inattendue paraît d'autant plus surprenante que la molécule d'eau fait partie des plus petites, légères et simples qui soient. En plus de 250 ans d'investigations, la liste des "anomalies de l'eau" n'a cessé de croître et est aujourd'hui très longue. Une des plus notoires concerne les températures étrangement élevées des points de fusion et d'ébullition de l'eau, étant respectivement 100 K et 150 K plus hauts que leur valeur extrapolée à partir des hydrures issus du même groupe (6A). Une autre anomalie se rapporte à la densité de l'eau liquide qui s'avère être plus importante que celle de sa forme solide. De plus, pour une pression donnée, alors qu'habituellement la densité d'un liquide est une fonction décroissante monotone de la température, la densité de l'eau admet un maximum pour une température supérieure à sa température de fusion. Pour l'eau pure, à la pression atmosphérique, cette température est de 3,984 °C, et sa densité massique maximale est de : $\rho_{eau} = 1000 \text{ kg} \cdot \text{m}^{-3}$.

Ces spécificités, et bien d'autres encore, peuvent être attribuées, au moins en partie, à la grande capacité qu'ont les molécules d'eau à former des liaisons hydrogènes entre elles. Grâce au doublet non liant de l'oxygène et à ses deux atomes d'hydrogène, chaque H₂O peut être impliquée dans 4 liaisons hydrogènes orientées, du type O–H···O, formant un arrangement tétraédrique. Avec une énergie de 25 kJ·mol⁻¹, pour l'eau liquide, chaque liaison hydrogène est plus robuste qu'une interaction de van der Waals mais moins rigide qu'une véritable liaison covalente. Elle peut donc à la fois assurer cohésion et flexibilité à un ensemble de molécules d'eau. Par conséquent, les liaisons hydrogènes façonnent, de façon tétraédrique, l'organisation collective des molécules d'eau et sont directement responsables de la très grande variété de structures différentes d'eau solide, autre anomalie de la liste.^[22] Qu'elles soient stables ou métastables, cristallines ou amorphes, ordonnées ou désordonnées, on dénombre actuellement 18 phases de glace distinctes, offrant à l'eau un diagramme de phase des plus riches.^[60] Cependant, il existe une autre phase solide de l'eau, assez méconnue, qui se démarque significativement des glaces déjà mentionnées : les clathrates hydrates, nommés aussi hydrates de gaz*.

*. Les deux termes seront utilisés de façon équivalente dans la suite.

Les clathrates* hydrates sont des composés cristallins non-stoechiométriques, dans lesquels des molécules d'eau forment, par liaisons hydrogène, un réseau de cages (les hôtes) qui sont consolidées par le piégeage de molécules de gaz (dites invitées) en leur sein.^[3] L'édifice est maintenu par les forces de van der Waals s'exerçant entre les hôtes et les invités et nécessite donc un taux de remplissage suffisant pour rester stable. Pour les plus communs sur Terre, les hydrates de gaz se forment dans une gamme de pressions autour du MPa et à des basses températures, autour de 0 °C †.

Ce chapitre a pour but de permettre au lecteur de se familiariser avec cette forme particulière de l'eau. Tout d'abord, j'aborderai les clathrates hydrates au travers de leur place dans la société et des développements qui en sont nés. Ensuite, je décrirai en détails les différentes formes structurales que les hydrates de gaz peuvent prendre. Je continuerai en exposant certaines de leurs propriétés générales, en les comparant avec celles d'une forme plus commune d'eau solide : la glace cristalline hexagonale. Et enfin, j'aborderai la contribution de la simulation moléculaire, mon principal outil de travail durant cette thèse, dans la compréhension des clathrates hydrates. Cela me permettra au passage de dresser la liste des principaux thèmes actuels de recherche sur les hydrates de gaz.

1.1 Contexte et enjeux

D'abord curiosité de laboratoire puis problème industriel avant de devenir une pré-occupation énergétique et environnementale, la recherche concernant les hydrates de gaz a connu plusieurs bouleversements et reste aujourd'hui grandement active. Retraçons ici rapidement les principaux axes historiques de l'étude des clathrates hydrates.

1.1.1 Les hydrates de gaz comme curiosité de laboratoire

La première observation univoque d'un clathrate hydrate nous provient de Sir Humphry Davy qui découvrit, en 1810, que l'eau était le principal constituant de ce qui était alors perçu comme étant simplement du chlore solidifié.^[1] Il releva donc que le mélange de chlore gazeux avec de l'eau liquide cristallise à une température plus élevée que dans le cas de l'eau pure. Par la suite, au cours du XIX^e siècle, les scientifiques se penchant sur la question de ces solides d'eau et de gaz, ont cherché à dresser la liste des espèces chimiques en mesure de former des hydrates de gaz, et à en déterminer les compositions et propriétés.

*. Le nom de "clathrate" provient du grec ancien κλαθρον qui signifie "fermeture", décrivant ainsi la capacité d'inclusion de ce composé.

†. La température de fusion d'un clathrate augmentent évidemment avec la pression

Les clathrates hydrates d'espèces inorganiques telles que Cl_2 , Br_2 , ou encore SO_2 , furent les premiers à dévoiler leur composition. Ultérieurement, Cailletet et Bordet mirent en évidence les premiers clathrates mixtes de CO_2+PH_3 et $\text{H}_2\text{S}+\text{PH}_3$.^[61] À partir des années 1880 et pendant près de 40 ans, deux chercheurs français, Villard et de Forcrand, contribuèrent intensément aux efforts de recherche sur les hydrates de gaz. de Forcrand parvint à former et à mesurer les compositions d'une trentaine d'hydrates binaires incluant H_2S .^[62] Plus tard, il tabule les températures d'équilibre de 15 hydrates de gaz, à pression atmosphérique.^[63] Villard, quant à lui, démontre l'existence de clathrates hydrates issus de solutions de molécules organiques telles que CH_4 , C_2H_6 et C_3H_8 .^[64] Fort de ses expériences et en compilant des décennies de travaux, Villard propose une loi générale sur la composition de clathrates hydrates, qui semblent tous cristalliser vers une structure ayant un rapport eau/gaz fixe et entier.^[65] Pendant quelques années, la plupart des hydrates découverts suivent cette loi.

Il est à noter que la caractérisation exacte de la composition d'un clathrate hydrate est une tâche difficile, et ce depuis le début des études sur ces composés. En effet, le rapport eau/gaz au sein d'un hydrate dépend de la température, de la pression et, en outre, de la composition de la phase gaz associée. Les premières mesures, qui tentent de quantifier directement les quantités de gaz libérées à la dissociation du clathrate hydrate, manquent de reproductibilité et rencontrent des obstacles expérimentaux. La prise en compte de l'eau résiduelle piégée dans ou autour de la phase cristalline d'hydrate est notamment hasardeuse. C'est pourquoi, les méthodes directes sont finalement remplacées par des détermination indirectes, comme celle que Villard met au point à partir de calculs de chaleurs de formation, au-dessus et en-dessous du point de solidification.^[66] Empruntant la même direction, de Forcrand emploie ensuite pour la première fois l'équation de Clausius-Clapeyron pour calculer les enthalpies de changement d'état de clathrate hydrates et obtenir leur composition.^[63] De nombreuses exceptions à la loi de Villard sont alors mises en évidence et il devient clair que les clathrates hydrates n'obéissent pas aux règles de la stœchiométrie établies par les études sur les composés inorganiques hydratés marquant un nouveau point de différence entre ces types de solides.

L'étude de la dissociation des hydrates de gaz n'a pas été simplement utilisée pour élucider leur composition mais aussi pour tracer les limites thermodynamiques en pression et température, de leur domaine de stabilité. La caractérisation des diagrammes de phase des clathrates hydrates a pris une très grande importance de par leur impact dans l'industrie comme je l'indiquerai bientôt. Cependant, dès 1884, les premiers jeux de données d'équilibre de phase étaient générés pour l'hydrate de SO_2 puis pour ceux de Cl_2 et Br_2 .^[67,68] À titre d'illustration, la Figure 1.1 montre un diagramme de phase type (très simplifié) d'un clathrate simple, de CH_4 par exemple. Nous pouvons y voir plusieurs

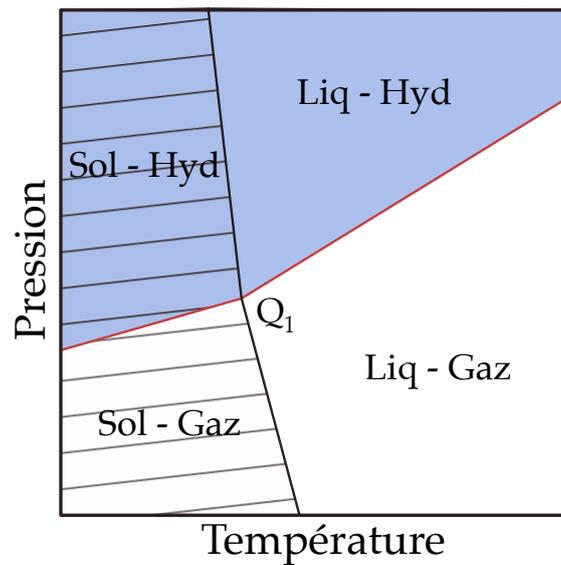


Figure 1.1 – Schéma d'un diagramme de phase typique d'un clathrate simple, similaire à celui de CH₄ ou N₂. La courbe de dissociation de l'hydrate est représentée en rouge. L'hydrate n'est donc stable que dans la partie au-dessus de cette courbe (zone foncée, indiquée par le label "Hyd"). La partie hachurée correspond au domaine de l'eau solide pure. Le point quadruple se trouve en Q₁. Figure reprise, légèrement modifiée, de la thèse de Caroline Thomas.^[69]

zones distinctes caractérisées par l'état de l'eau et de la formation ou non du clathrate, pour un couple de pression-température donné. La courbe rouge correspond à la courbe de dissociation de l'hydrate de gaz. C'est donc uniquement au-dessus de cette courbe que le clathrate est stable. La courbe noire quant à elle, délimite les états solide et liquide de l'eau. Ces deux courbes s'intersectent en un point, nommé le point quadruple, noté Q₁. Ce dernier est propre à chaque type de molécule invitée et peut servir de critère de classification des clathrates hydrates.

Néanmoins, depuis quelques décennies maintenant, les avancées en diffractométrie et en spectroscopie permettent de nouveau de recourir, avec plus de confiance cette fois, aux mesures directes sur les phases d'hydrates. Ainsi, les techniques de spectroscopie RMN et Raman ont été utilisées, et le sont toujours, non seulement pour déterminer la composition et le diagramme de phase d'un clathrate, mais sont aussi capables de déterminer les taux d'occupation de chaque type de cages constituant les structures d'hydrates de gaz.^[70-75] De son côté, la diffractométrie par rayons X a notamment permis de résoudre la structure moléculaire des hydrates,^[76,77] que j'exposerai en détails à la section suivante. La diffraction des rayons X ou des neutrons offre également la possibilité d'obtenir la composition d'un hydrate ainsi que l'occupation des cages.^[78,79] La spectroscopie Raman fait partie, avec la diffraction de neutrons, des principaux moyens mis en oeuvre dans

le volet expérimental du projet MI²C, donnant accès à des détails fins, à l'échelle des molécules, sur lesquels je reviendrai, concernant la répartition de molécules dans les différents types de cages, la métastabilité des certains hydrates ou encore la sélectivité moléculaire d'hydrates mixtes.^[52,80-84] À ces techniques expérimentales se sont ajoutés des outils de modélisation, théorique et numérique, des clathrates hydrates et de leurs équilibres de phase. Ils constituent le cœur de mes travaux de thèse et j'en parlerai amplement dans le prochain chapitre. Cependant, il est clair que la complémentarité des différentes approches a beaucoup apporté à la communauté des hydrates de gaz et est un des piliers du projet MI²C.

1.1.2 Les clathrates hydrates dans l'industrie

La recherche sur les clathrates hydrates prend un tournant majeur quand, en 1934, Hammerschmidt comprend qu'ils sont responsables des bouchons obstruant les lignes de transmission de gaz naturel.^[2] Alors que les conditions de pression et de température ne permettent pas la formation de glace, le mélange d'eau et d'hydrocarbures réussit à cristalliser dans les conduites sous pression et empêche le bon écoulement du fluide, endommageant au passage les installations et mettant en danger le personnel chargé de leur suppression.^[10] La Figure 1.2 schématise les différentes étapes menant à la création d'un bouchon d'hydrates dans une ligne de transmission de gaz et/ou d'hydrocarbures. Les hydrates de gaz deviennent donc une nuisance à fort impact économique dont il faut se débarrasser et d'importants efforts de recherche sont effectués. Toujours d'actualité, ces efforts, qui sont grandement encouragés et financés par le secteur industriel pétrolier, ont pour but de comprendre au mieux comment les clathrates hydrates se forment, pour ensuite mettre en place les solutions adéquates empêchant leur apparition.^[9] C'est durant cette période que la véritable science des clathrates naît^[85] et que leurs propriétés sont, une à une, étudiées, décrites et analysées.^[86]

En conséquence, il existe aujourd'hui toute une panoplie de méthodes de prévention, à commencer par l'injection d'inhibiteurs dans les conduites de transport, qui fut la première à être développée et fit l'objet des premières expériences de terrain.^[11,87,88] On distingue deux classes d'inhibiteurs : les inhibiteurs thermodynamiques et les cinétiques. La présence des premiers décale le domaine de stabilité des clathrates de gaz naturels vers de plus hautes pressions et de plus basses températures que celles de la conduite.^[12,89] Parmi les composés chimiques de cette catégorie on retrouve notamment le méthanol, l'éthylène glycol ou bien encore des sels de chlorure. Les inhibiteurs cinétiques quant à eux permettent de ralentir considérablement le taux de nucléation et la croissance des cristaux d'hydrates de gaz.^[13,90] Ils s'agit généralement de polymères qui s'adsorbent sur les cages

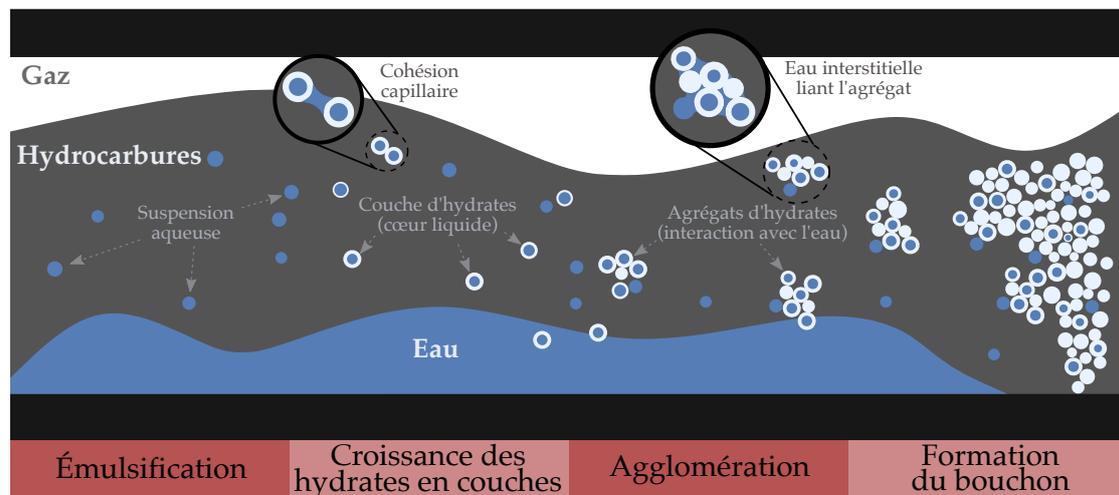


Figure 1.2 – Schéma de concept du mécanisme de blocage, par les clathrates hydrates, des conduites de transport d'hydrocarbures. Les hydrates se formeraient à la surface de gouttelettes d'eau en suspension dans le flux de gaz naturel et/ou d'hydrocarbures. Les grains d'hydrates se regrouperaient ensuite par paquets qui, en s'agglomérant, formeraient un bouchon entravant le passage du fluide. Figure reproduite à partir de la revue de Aman & Koh.^[9]

d'hydrates (ou leurs précurseurs) et empêchent la structuration d'autres cages sur ces dernières. L'avènement des inhibiteurs cinétiques est venu avec des expérimentations en 1991, à la *Colorado School of Mines*, sur le polyvinylpyrrolidone (PVP) et la découverte de son pouvoir retardateur sur la formation d'hydrates.^[91] L'avantage des inhibiteurs cinétiques est qu'ils sont efficaces à faible concentration contrairement à leurs homologues thermodynamiques. Cependant, l'injection d'inhibiteurs dans les lignes de transmission est un procédé non seulement onéreux, qui se chiffrait déjà en centaines de millions de dollars au milieu des années 90,^[92] mais aussi polluant et sensiblement toxique en cas de fuite.

Bien que la recherche et le développement de nouveaux inhibiteurs moins chers, renouvelables et surtout moins dangereux pour l'environnement, continuent activement,^[93] d'autres méthodes sont étudiées en parallèle. On peut citer entre autres, l'utilisation de surfactants dans le mélange d'eau et d'hydrocarbures qui permet de stabiliser les noyaux d'hydrates dans une phase huileuse et empêchent leur agglomération.^[94] En revanche, le traitement de ces huiles et leur séparation du reste du fluide reste encore un exercice difficile. Une autre solution consiste à retirer assez d'eau libre du système, grâce à des séparateurs ou des tamis moléculaires, de sorte à faire s'écouler, comme le ferait une boue, la phase hydrate qui a pu se former.^[95] Ce procédé est le moins coûteux de tous mais le risque de blocage des conduites est toujours présent surtout quand la vitesse

de transport du fluide est ralentie volontairement pour des raisons économiques. Les industriels peuvent aussi agir directement sur les conduites de gaz, en les isolant ou en les chauffant afin que le fluide à l'intérieur ne se trouve pas les bonnes conditions de pression et de température menant à la formation d'hydrates. C'est une technique efficace, qui ne nécessite pas de post-traitement du fluide et qui n'apporte pas de risques de toxicité. Elle n'est néanmoins pas viable économiquement pour de longues lignes de transports. Enfin, récemment, une équipe du *Massachusetts Institute of Technology*, a développé un revêtement pour les parois des conduites qui réduit considérablement l'adhésion des particules hydrates à celles-ci, empêchant ainsi efficacement le blocage.^[14]

La problématique de l'obstruction des conduites de gaz est le thème de recherche historique des clathrates hydrates dans l'industrie. C'est celui qui a permis au domaine de connaître un essor colossal et fait naître de nombreux développements appliqués mais aussi fondamentaux. Avec cette connaissance accrue des hydrates de gaz, plusieurs pistes se sont dessinées pour leur possibles utilisations, leur faisant dépasser leur statut d'éléments nuisibles, et devenir un atout industriel. La capacité de piégeage des clathrates peut être utilisée pour le stockage et le transport de certains gaz. Par exemple, alors que la société recherche (et a besoin) de nouvelles sources d'énergie, plus propres mais tout aussi accessibles que les énergies fossiles, l'hydrogène fait partie des options prometteuses. Toutefois son stockage pose problème, notamment à cause de la faible densité de l'hydrogène qui implique de requérir à d'importants volumes pour obtenir une quantité d'énergie donnée. De plus, les méthodes conventionnelles de traitement de l'hydrogène pour son stockage, comme la compression ou la liquéfaction peuvent présenter de véritables risques et un coût important en énergie initiale. Dans ce contexte, les clathrates hydrates représentent un matériau prometteur et propre, capable de contenir une relativement grande quantité d'hydrogène par unité de masse/volume, et qui plus est, sous forme moléculaire permettant de l'utiliser directement après dissociation de la structure hydrate.^[96-98] En guise de nouvelles innovations technologiques, citons aussi le fait que les clathrates hydrates peuvent aussi servir, en dehors des conduites de gaz, pour le stockage et le transport de gaz naturels comme le méthane,^[15,16] pour séquestrer le CO₂ atmosphérique ou issu du gaz de combustion en sortie d'usine.^[17-19] Ils peuvent être également utilisés dans des procédés aussi variés que la réfrigération^[99] ou encore pour le dessalement de l'eau de mer.^[20,21]

1.1.3 Les clathrates hydrates naturels sur Terre

Un autre bouleversement eut lieu dans le domaine des clathrates hydrates quand la communauté scientifique prit conscience de leur existence à l'état naturel. En effet,

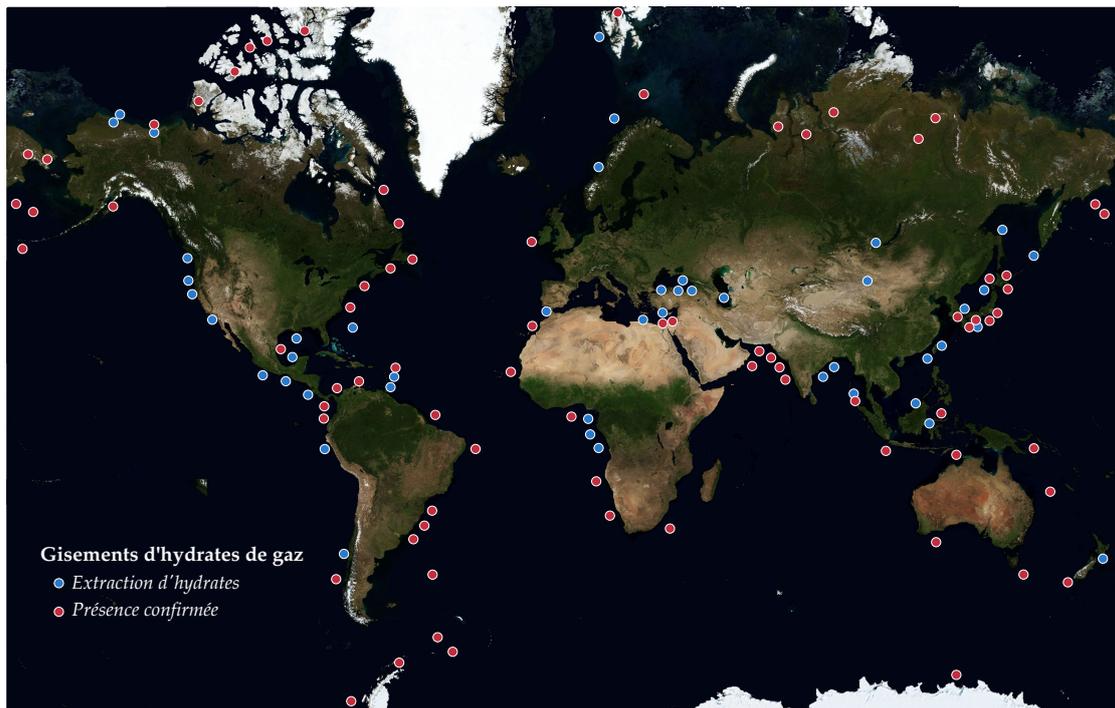


Figure 1.3 – Emplacements des gisements connus de clathrates hydrates sur Terre. Les cercles bleus correspondent aux gisements où ont été ou sont encore extraits des hydrates. Les cercles rouges indiquent les gisements confirmés, par méthode directe ou indirecte, d'hydrates. Figure retracée à partir des données de l'USGS, basées sur les travaux de Kvenvolden *et al.*^[103]

jusqu'au milieu des années 60, les hydrates de gaz étudiés étaient "artificiels", on ne les trouvait que dans les laboratoires et les usines, comme produit des activités humaines. Or, les clathrates, dits naturels, existent bel et bien dans la géosphère, et ce, depuis des millions d'années. C'est en 1965 que Makogon prédit leur existence dans le pergélisol sibérien en remarquant que les conditions de pression et de température de cette région sont compatibles avec la formation d'hydrates de gaz de méthane.^[8] Dès 1967, un premier gisement est découvert en Russie et d'autres suivent peu de temps après, notamment en Alaska et dans le nord du Canada voisin. Il s'avère que la totalité du pergélisol, qui représente $\approx 20\%$ des terres émergées, est susceptible de contenir des hydrates. Les dépôts sédimentaires au niveau des marges océaniques représentent aussi de bons candidats pour la présence de clathrates hydrates. La prospection sous-marine intensive au cours des dernières décennies confirme cela et en conclut que la très grande majorité des réserves en hydrates naturels, $\approx 99\%$, sont enfouis au niveau des planchers océaniques.^[100-102] La carte de la Figure 1.3 indique la localisation des gisements connus, continentaux et océaniques. Certains sont déjà exploités, à titre scientifique et/ou industriel.

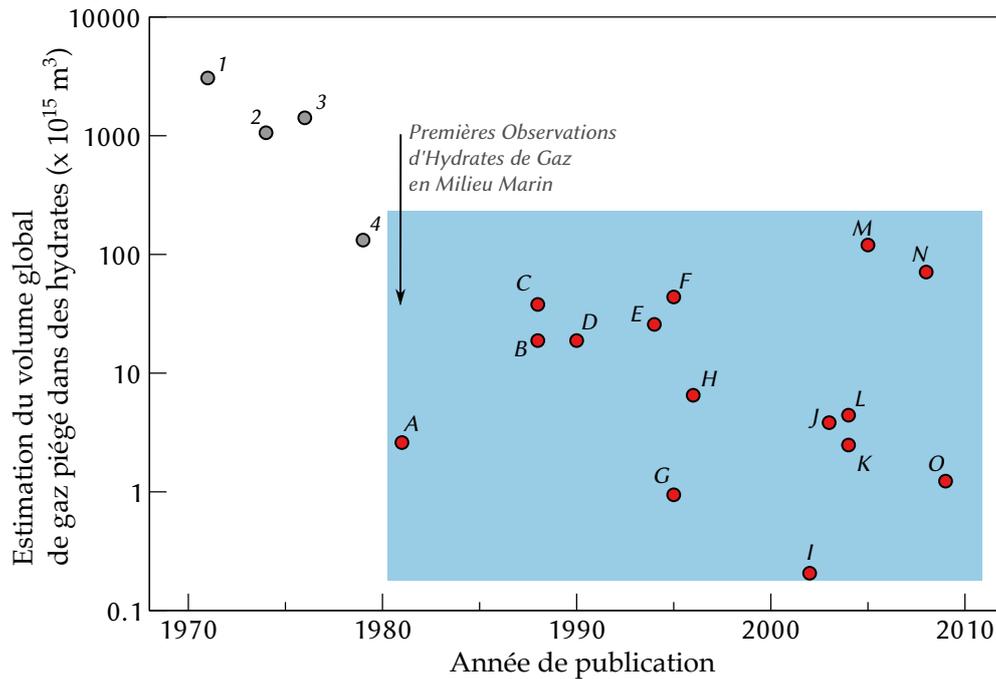


Figure 1.4 – Estimations au cours du temps, de la quantité globale de gaz possiblement à disposition dans les hydrates de gaz.^[102] Les mesures sur les premiers hydrates sous-marins observés ont permis d’affiner les estimations (zone bleue), sans totalement pouvoir contraindre le volume total de gaz. Ces estimations (indiquées par des lettres) s’étendent toujours sur 3 ordres de grandeur. (1) Trofimuk^[23] et al.; (2) Trofimuk et al.^[104] (3) Cherskiy et Tsarjev,^[105] (4) Trofimuk et al.^[106] (A) McIver,^[107] (B) Kvenvolden,^[108] (C) Kvenvolden et Claypool,^[109] (D) MacDonald,^[110] (E) Gornitz et Fung,^[111] (F) Harvey et Huang,^[112] (G) Ginsburg et Soloviev,^[113] (H) Holbrook et al.^[114] (I) Soloviev,^[115] (J) Milkov et Sassen,^[116] (K) Milkov,^[117] (L) Buffet et Archer,^[118] (M) Klauda et Sandler,^[119] (N) Wood et Jung,^[120] (O) Archer et al.^[121]

Bien que des hydrates de N_2 , de CO_2 ou de H_2S aient été observés lors de forages au niveau des gisements naturels, ils ne représentent jamais, même combinés, plus de 10% des échantillons prélevés.^[102] Le reste est constitué d’hydrates de CH_4 , qui peuvent être utilisés pour produire de l’énergie.^[24,25] Pour récupérer le gaz, il est nécessaire d’induire la dissociation des clathrates et les stratégies de production combinent généralement trois procédés : la dépressurisation, la stimulation thermique et l’utilisation d’inhibiteurs pour changer les conditions d’équilibre des hydrates.^[122,123] La perspective de cette nouvelle source d’énergie intéresse évidemment l’industrie pétrolière, surtout parce que les réserves de méthane contenu dans des hydrates semblent phénoménales. Tout d’abord, comme mentionné précédemment pour l’hydrogène, les clathrates peuvent en effet concentrer des gaz très efficacement et dans le cas du méthane, sous des conditions standards, un volume d’hydrate peut contenir en moyenne entre 160 et 180 volumes de gaz.^[124] Ensuite, leur quasi-ubiquité sur le globe terrestre implique qu’il existe un très

grand nombre de gisements à exploiter, dont beaucoup n'ont pas encore été découverts. L'estimation précise de la quantité de méthane piégée est complexe, surtout en ce qui concerne la partie océanique, et a beaucoup fluctué au cours du temps, comme en atteste la Figure 1.4. En effet, en 1973, Trofimuk *et al.*, avaient calculé un volume de CH₄ de $3053 \times 10^{15} \text{ m}^3$.^[23] Sachant que la consommation d'énergie pour 1000 ans des États-Unis est estimée, sur la base du taux de consommation actuel, à $1 \times 10^{15} \text{ m}^3$, l'attrait pour les hydrates de méthane naturels se comprend aisément. Les estimations des réserves de méthane enclathraté ont été progressivement revu à la baisse, jusqu'à atteindre en 2002, la valeur de $0,2 \times 10^{15} \text{ m}^3$.^[115] Cependant, avec un modèle particulièrement complet, Klauda et Sandler arrivent, en 2005, à une valeur de $120 \times 10^{15} \text{ m}^3$.^[119] Au cours des dernières années, les estimations s'étirent encore sur 3 ordres de grandeur, mais même la plus faible de ces estimations pointe vers une énorme réserve d'énergie, bien plus importante que celles de tous les autres gisements de carburants fossiles connus, et prédits actuellement. Toutefois, malgré près de 40 ans d'études, l'exploitation industrielle des hydrates de méthane n'en est encore qu'à ses débuts. Le forage en eau profonde constitue un véritable défi^[125] qu'il faut encore dépasser pour espérer pouvoir collecter le gaz des dépôts d'hydrates sous-marins, dont seule une petite fraction du méthane piégé est pour l'heure recouvrable. De plus, les nombreux filons s'étalent sur de vastes zones et sont au final peu concentrés localement. En conséquence, la viabilité économique de cette industrie n'est pas encore globalement assurée. Mais la situation change progressivement et certains bassins sédimentaires, en Chine et au Japon, font déjà l'objet d'extraction massive de méthane.^[26,27]

Au-delà de ces aspects techniques et financiers, la question de l'exploitation d'une nouvelle source d'énergie fossile se pose. Les possibles coûts écologiques de la production d'énergie à partir d'hydrates de méthane sont en effet loin d'être anodins. Le méthane est lui-même un gaz à effet de serre, 25 plus puissant que le dioxyde de carbone et sa concentration dans l'atmosphère est passée de ~ 500 ppbv au début de l'ère industrielle à une valeur de 1800 ppbv aujourd'hui. La libération, ne serait-ce que d'une petite portion de ce gaz dans l'atmosphère, lors d'un minage d'hydrates, aurait des conséquences néfastes, renforçant le réchauffement climatique.^[29,30] Un encadrement et des régulations strictes sont donc nécessaires pour une utilisation raisonnée et responsable de ces ressources. D'ailleurs, l'augmentation générale des températures sur Terre peut d'elle-même entraîner une déstabilisation des champs d'hydrates de méthanes et donc une libération de ce gaz dans les océans et l'atmosphère.^[126] Cette boucle de retour dans le cycle du méthane peut faire craindre un emballement du réchauffement climatique. Ce mécanisme a été notamment utilisé pour tenter d'expliquer le plus violent épisode d'augmentation des températures, il y a 56 millions d'années, lors du passage du Paléocène–Eocène.^[127] On

notera toutefois que le GIEC considère que les émissions dans l'atmosphère de CH_4 provenant d'hydrates resteront probablement faibles à l'échelle planétaire au cours du XXI^e siècle.^[128] On citera en outre que la déstabilisation des dépôts sédimentaires contenant des clathrates hydrates, en particulier ceux du plancher océanique, peut présenter de sérieux risques géologiques.^[28] Néanmoins, pour tenter de concilier intérêt énergétique et préservation du climat, de nombreuses équipes de recherche s'attèlent à développer des procédés de conversion des hydrates de CH_4 en hydrates de CO_2 , en capturant ce dernier pour le réinjecter au niveau des gisements d'hydrates afin de déloger et récupérer le méthane piégé.^[31-35]

1.1.4 Présence dans le système solaire

La recherche des conditions propices à l'existence de clathrates hydrates naturels a conduit, avant même leur découverte sur Terre, à l'hypothèse de leur formation et stabilité ailleurs dans le système solaire. En effet, certaines régions présentent des pressions et températures favorables à la formation des clathrates, en présence d'eau et des gaz adéquats. Contrairement à la situation sur Terre, où l'hydrate de méthane est très largement majoritaire, le système solaire présente une grande diversité de clathrates hydrates stables possibles, comme : des clathrates de CH_4 comme sur Terre, mais aussi de C_2H_6 , N_2 , NH_3 , O_2 , CO , CO_2 , ou encore de gaz nobles comme Ar, Kr et Xe. . .

C'est d'abord pour interpréter les spectres de chevelures cométaires que la présence de clathrates dans un contexte astrophysique a été évoquée, en 1952.^[41] En effet, l'observation de la coexistence de molécules d'eau et de gaz dans le halo n'était pas compatible avec le modèle d'alors qui consistait à considérer que les noyaux cométaires étaient constitués des cristaux purs de H_2O ou de CH_4 ou CO_2 , etc. . . Or la vitesse de sublimation de la glace d'eau, dans le vide et à basse température, est bien plus faible que celles des autres espèces présentes dans les comètes. Que ce soit à courte ou longue distance du soleil, les rapports relatifs d'abondances entre l'eau et ces espèces devraient donc présenter d'énormes différences, ce qui n'est pas le cas. En revanche, en considérant que le mélange d'eau et de ces gaz, pour la plupart légers et non polaires, forment des clathrates hydrates, ces différences d'abondances se réduisent considérablement. Sous forme d'hydrate, la sublimation des espèces volatiles piégées est ralentie et celle de l'eau est accélérée. Des travaux expérimentaux développèrent par la suite cette voie, en suggérant que la dissociation des clathrates pouvait entraîner le morcellement des grains de glace qui serait responsable alors du halo d'une comète.^[42,43] Ce modèle connut ensuite plusieurs raffinements pour mieux rendre compte du dégazage de certaines comètes, en considérant notamment une différenciation chimique progressive des couches externes d'un noyau cométaire.^[129,130]

Parmi les comètes étudiées pour mieux comprendre l'implication des hydrates de gaz dans les noyaux cométaires, on retrouve 67P/Churyumov–Gerasimenko.^[131-133] Elle fut notamment au cœur de la mission spatiale Rosetta menée par l'ESA. Son objectif principal était de recueillir, via une sonde et un atterrisseur, des données sur la composition de la comète et son comportement à l'approche du Soleil. Comme dans le cas d'autres comètes, les abondances chimiques relatives mesurées peuvent s'expliquer par l'influence de la présence de clathrates hydrates.^[134] Leur présence intervient aussi dans le scénario de formation de la comète. Comme les capacités de piégeage des hydrates de gaz dépendent des conditions thermodynamiques présentes au moment de leur formation, il est possible de déduire ces conditions à partir de la connaissance des fractions molaires des différentes espèces enclathratées. C'est ainsi que Lectez *et al.* parvinrent, à partir de simulations moléculaires reproduisant le rapport d'abondance N_2/CO de la comète au sein de clathrates hydrates, à proposer une température de formation des grains de glaces agglomérés par 67P/Churyumov–Gerasimenko.^[135]

D'après les calculs prédictifs, sur la base du modèle de thermodynamique statistique de van der Waals & Platteeuw^[136] (qui sera exposé dans le prochain chapitre), la présence de clathrates ne se limite pas aux noyaux cométaires et un grand nombre de corps du système solaire pourrait en abriter.^[36] Par exemple, le sous-sol martien renfermerait des clathrates de méthane stables.^[37] L'existence d'hydrates de gaz sur Mars aurait des conséquences concrètes. En effet, en l'absence d'érosion, la dissociation des clathrates, due à des variations thermiques, serait à l'origine de la morphologie chaotique du terrain martien, à l'instar de ce qui est observé au niveau du permafrost sur Terre.^[137] La détection de méthane dans l'atmosphère de Mars a soulevé de nombreuses questions quant à son origine. En effet, la production de méthane uniquement par réactions photochimiques ne suffit pas pour obtenir l'abondance relevée, notamment à cause de sa faible durée de vie.^[138,139] Une possible source additionnelle de méthane, en dehors de l'hypothèse biogénique,^[140] serait la déstabilisation de réservoirs souterrains libérant leur contenu dans l'atmosphère. Les clathrates hydrates pourraient donc constituer une contribution majeure du cycle du méthane sur Mars.^[39,141,142] * Des clathrates d'hydrocarbures ont aussi été invoqués pour justifier la teneur mesurée en CH_4 de l'atmosphère de Titan.^[38,144] Le cryovolcanisme aurait conféré à Titan une surface poreuse capable de stocker et relâcher ponctuellement du CH_4 , soit par dissociation, soit par substitution avec du C_2H_6 produit dans l'atmosphère par réactions chimiques.^[145,146] Certains satellites glacés sont aussi susceptibles de contenir des hydrates de gaz et leur présence a été évoquée pour décrire l'activité géologique d'Europe^[147,148] ou encore comprendre le mécanisme à l'origine des geysers observés à

*. D'autres matériaux poreux, de type zéolithes, ont été considérés comme potentiels réservoirs de méthane capable de le relâcher ponctuellement dans l'atmosphère.^[143]

la surface d'Encelade.^[40,149] Enfin, il est probable que les clathrates aient participé à la formation des planétésimaux, briques élémentaires des planètes géantes gazeuses entre autres, au début du système solaire, suite à l'effondrement de la nébuleuse de gaz.^[44,45] À une distance suffisante du Soleil naissant, sous l'effet des très basses températures, tous les éléments condensent, à commencer par l'eau. La composition des agrégats peut alors regrouper des condensats purs des différentes espèces en présence, des glaces d'eau principalement amorphes, pouvant contenir du gaz dans des cavités, et des clathrates hydrates. Leur proportion dépend alors des séquences de condensation, clathration ou hydratation des espèces lors du refroidissement du disque protoplanétaire.^[46-48]

1.2 Structures moléculaires

Après cette mise en contexte générale, revenons maintenant à ce qui fait la spécificité des clathrates hydrates et dont découlent leurs propriétés : leurs structures. L'organisation moléculaire de ces solides cristallins d'eau et de gaz diffère en effet de la glace pure, ou pouvant contenir du gaz dissous, et représente une catégorie à part entière de composés hydratés. Pour rappel, dans les clathrates hydrates, les molécules d'eau sont liées entre elles par des liaisons hydrogène orientées et adoptent une organisation sous forme de cages polyédriques. L'inclusion de molécules de gaz au sein de ces cages est nécessaire pour leur stabilité et *a fortiori*, pour celle de la structure toute entière. Le piégeage des molécules invitées est assuré par les interactions intermoléculaires de type van der Waals avec les hôtes, dans une symétrie presque sphérique. Il existe plusieurs structures de clathrates hydrates, dont la formation est généralement déterminée par la taille de l'espèce invitée. Les molécules d'eau forment des cages de tailles différentes pouvant accommoder plus ou moins facilement certaines espèces chimiques. En effet, en raison de la dépendance en distance des interactions intermoléculaires, une molécule de gaz ne doit pas se trouver trop loin ni trop près des parois d'une cage pour pouvoir la stabiliser. Ainsi, la nature du composé invité détermine le type de cages formé, et c'est la combinaison des différentes cages qui fixe la structure finale. La majorité des molécules capables d'initier une formation de clathrates hydrates conduit à l'une des 3 structures les plus communes : les structures I, II ou H. Mes travaux de thèse portant sur l'étude à l'échelle moléculaire des hydrates de gaz, une description précise de leur structure est primordiale.

1.2.1 Les polyèdres

Comme nous venons de l'évoquer, les cages façonnées par les molécules d'eau prennent la forme de polyèdres et sont les unités de base des structures de clathrates, je vais donc

ici décrire les briques élémentaires correspondant aux structures I, II et H. Tout d'abord, il existe une nomenclature universellement utilisée pour désigner les polyèdres.^[150] Ainsi, chaque polyèdre est nommé à partir de ses polygones constitutifs. Pour un polygone i , un polyèdre possède alors m_i faces à n_i côtés. On désignera donc un polyèdre à un seul type de face par $n_i^{m_i}$. Dans le cas d'un polyèdre à deux types de faces, les labels pour chaque polygone sont concaténés : $n_i^{m_i} n_j^{m_j}$. Les cages des clathrates hydrates, représentées en volume dans la Figure 1.5, correspondent donc aux polyèdres suivants, classés selon leur rayon moyen :

- Le dodécaèdre pentagonal 5^{12} est constitué de 12 pentagones réguliers. Il comporte 20 molécules d'eau.
- Le dodécaèdre irrégulier $4^3 5^6 6^3$ est constitué de 3 carrés, 6 pentagones et 3 hexagones : 2 groupes de 3 pentagones se font face. Ils sont séparés par une ceinture qui alterne les carrés et les hexagones. Comme le dodécaèdre pentagonal, l'irrégulier comporte 20 molécules d'eau. Malgré un rayon moyen légèrement plus important que son équivalent pentagonal, le dodécaèdre irrégulier présente une plus faible symétrie sphérique, ce qui se traduit par un plus faible volume libre au final.
- Le tétradécaèdre $5^{12} 6^2$ est constitué de 12 pentagones et de 2 hexagones : les 2 hexagones se font face, et chacun d'eux est entouré de 6 pentagones. Le tétradécaèdre comporte 24 molécules d'eau.
- L'hexadécaèdre $5^{12} 6^4$ est constitué de 12 pentagones et de 4 hexagones : les 4 hexagones sont positionnés de telle sorte que le centre de chacun d'entre eux corresponde à un des sommets d'un tétraèdre. Ils n'ont donc aucun côté en commun, et chacun d'entre eux est entouré de 6 faces pentagonales. L'hexadécaèdre comporte 28 molécules d'eau. C'est la plus sphérique de toutes les cavités.
- L'icosaèdre $5^{12} 6^8$ est constitué de 12 pentagones et de 8 hexagones : 2 hexagones se font face et chacun d'eux est entouré de 6 pentagones. Une ceinture de 6 pentagones sépare ces deux ensembles. L'icosaèdre comporte 36 molécules d'eau et se trouve être la plus volumineuse des cavités.

1.2.2 Les structures

Les clathrates étant des solides cristallins, ils se construisent à partir de motifs élémentaires périodiques dans les 3 directions de l'espace. À chaque type de structure correspond donc une cellule élémentaire, caractérisée par l'assemblage de plusieurs types de cages, de tailles différentes, dans des proportions fixées, comme indiqué sur la Figure 1.5. Ces motifs ont des tailles nanométriques, donc les détails de la structure clathrate sont restés inaccessibles un certain temps. Il aura fallu attendre 1949, et au moins 20

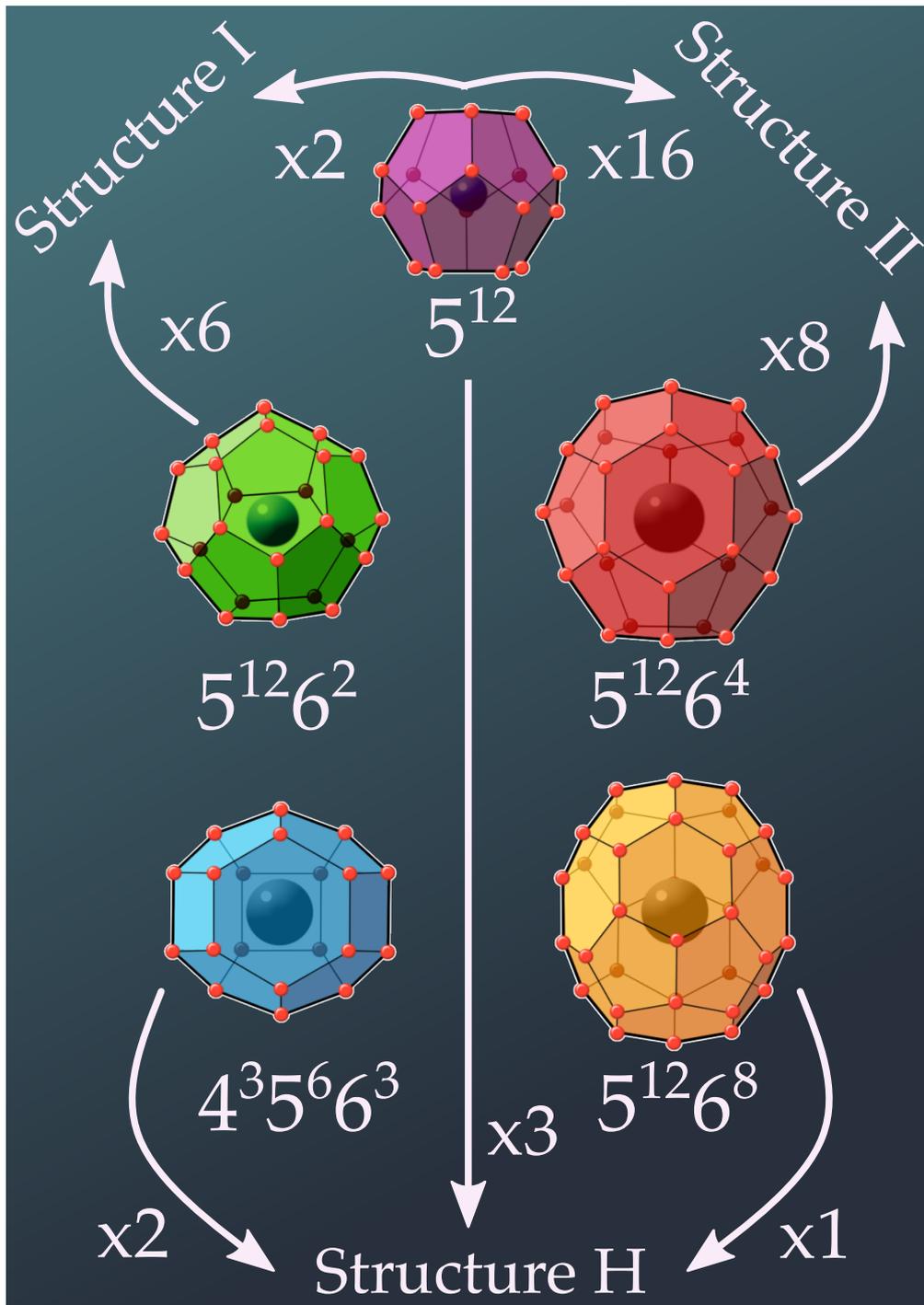


Figure 1.5 – Représentation en volume des cages composant les hydrates de types I, II et H. On retrouve le dodécaèdre pentagonal 5^{12} , petite cage commune aux trois structures; le tétradécaèdre $5^{12}6^2$, grande cage de la structure I; l'hexadécaèdre $5^{12}6^4$, grande cage de la structure II; le dodécaèdre irrégulier $4^3 5^6 6^3$ et l'icosaèdre $5^{12}6^8$, respectivement l'autre petite cage et la grande cage de la structure H. La constitution de chaque structure d'hydrate est aussi indiquée.

ans d'accumulation de données de diffraction pour commencer à avoir une vision de la charpente moléculaire des hydrates de gaz et que soit suggérée l'existence d'une pluralité de structures distinctes.^[4,5] La maille élémentaire de la structure II est résolue la première, en 1951.^[6,151-153] Un an plus tard, c'est au tour de la structure I de recevoir la confirmation de sa structure cristallographique.^[7,154] Enfin, la structure H est découverte et décrite en 1987, par Ripmeester *et al.*^[155] D'autres structures, numérotées de III à VII, ont été répertoriées mais elles ne constituent que des cas très spécifiques.^[150] En effet, soit elles ne peuvent se former qu'à partir d'une seule espèce invitée (comme le Me_3CNH_2 pour la structure VI), soit elles ont été extrapolées à partir de structures de semi-clathrates hydrates. * La géométrie des mailles élémentaires de structures I, II et H, dont les visuels sont montrés dans la Figure 1.6, est décrite dans ce qui suit, sur la base des polyèdres déjà évoqués.

La **structure I** a pour unité de base une maille cubique de paramètre de maille $a = 12 \text{ \AA}$, appartenant au groupe d'espace $Pm\bar{3}n$. La cellule élémentaire comporte 46 molécules d'eau et est constituée de 2 dodécaèdres pentagonaux, 5^{12} , et de 6 tétradécaèdres, $5^{12}6^2$. Ils forment respectivement les "petites" et "grandes cages" de la structure I. Les petites cages sont positionnées au centre et dans les coins de la maille. Elles sont connectées entre elles par les grandes cages, qui s'empilent par leurs faces hexagonales en formant des colonnes dans les 3 directions de l'espace.

La **structure II** s'appuie sur une cellule élémentaire cubique face centrée, de symétrie $Fd\bar{3}m$ dont le paramètre de maille est $a = 17,3 \text{ \AA}$. Chaque maille élémentaire est composée de 136 molécules d'eau, qui forment 16 dodécaèdres pentagonaux, 5^{12} , et de 8 hexadécaèdres, $5^{12}6^4$. Les structures I et II partagent la même géométrie de petites cages mais dans la structure II, les dodécaèdres pentagonaux sont quelque peu déformés, et ont donc un diamètre légèrement inférieur à ceux de la structure I. Dans la structure II, les grandes cages s'assemblent par leurs faces hexagonales, en groupes de 5 sous la forme de tétraèdres. Les petites cages s'insèrent alors par 3 sur les tétraèdres de grandes cages.

La **structure H** est caractérisée par une maille élémentaire hexagonale, de paramètres $a = 12,2 \text{ \AA}$, $c = 10,1 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$, fait partie du groupe $P6/mmm$. Cette maille est constituée de 34 molécules d'eau et de 3 types de cages : (i) 3 petites, formées, comme pour les deux autres structures, de dodécaèdres pentagonaux, 5^{12} , (ii) 2 "moyennes", correspondant à des dodécaèdres irréguliers $4^35^66^3$, et (iii) 1 grande, de forme icosaédrique $5^{12}6^8$. Chacune de ces grandes cavités est entourée, au niveau de sa

*. De façon similaire aux clathrates, les semi-clathrates hydrates consistent en un réseau de molécules d'eau, liées entre elles par liaison hydrogène pour former des cages. Cependant, certaines molécules d'eau au sein de la charpente sont substituées par des groupes fonctionnels composant les molécules invitées (typiquement des sels d'ammonium quaternaires). Cette organisation permet de consolider l'édifice cristallin et augmente la stabilité du semi-clathrate par rapport à celle d'un clathrate hydrate.^[156]

STRUCTURE CLATHRATE	I		II		H		
	<i>petite</i>	<i>grande</i>	<i>petite</i>	<i>grande</i>	<i>petite</i>	<i>moyenne</i>	<i>grande</i>
CAGES							
Structure cristalline	cubique		cubique face centrée		hexagonale		
Paramètres de maille	$a = 12 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$a = 17,3 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$		$a = 12,2 \text{ \AA}; c = 10,1 \text{ \AA}$ $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$		
Nombre H ₂ O/cell.	46		136		34		
Remplissage maximal	1X·5,75H ₂ O		1X·5,66H ₂ O		5X·1Y·34H ₂ O		
Description des cages	5 ¹²	5 ¹² 6 ²	5 ¹²	5 ¹² 6 ⁴	5 ¹²	4 ³ 5 ⁶ 6 ³	5 ¹² 6 ⁸
Nombre de cages/cell.	2	6	16	8	3	2	1
Rayon moyen ^α (Å)	3,95	4,33	3,91	4,73	3,94	4,04	5,79
Variation du rayon ^β (%)	3,4	14,4	5,5	1,73	4,0	8,5	15,1
Nombre H ₂ O/cage	20	24	20	28	20	20	36

Tableau 1.1 – Description générale et géométrique des structures I, II et H de clathrates hydrates et de leurs cages constitutives.^[3] ^αLe rayon moyen de la cage varie avec la température, la pression et la nature de l'invitée. ^βLa variation du rayon correspond à la variation de distance entre les atomes d'oxygène et le centre de la cage. Une petite variation indique une plus grande symétrie sphérique.

ceinture d'hexagones, par 6 cages moyennes, elles-mêmes reliées par leurs faces carrées. Les cages 5¹²6⁸ forment des colonnes en partageant leurs faces hexagonales supérieure et inférieure. La structure H peut être vue comme une structure en couches, alternant, via les faces pentagonales, couches de cages 5¹² uniquement et enchevêtrement de 4³5⁶6³ et 5¹²6⁸.

Durant mes travaux de thèse, je me suis concentré sur les structures I et II. La structure H n'ayant pas été étudiée, elle ne sera que peu mentionnée par la suite et seulement à titre général et comparatif. Le Tableau 1.1 regroupe les informations générales concernant la composition et la géométrie des clathrates et des cavités qui les composent.

1.2.3 Remplissage des cages

Comme cela a déjà été expliqué, les clathrates, en tant que composés d'inclusion, requièrent pour leur stabilité qu'un nombre minimum de leurs cavités soient remplies.

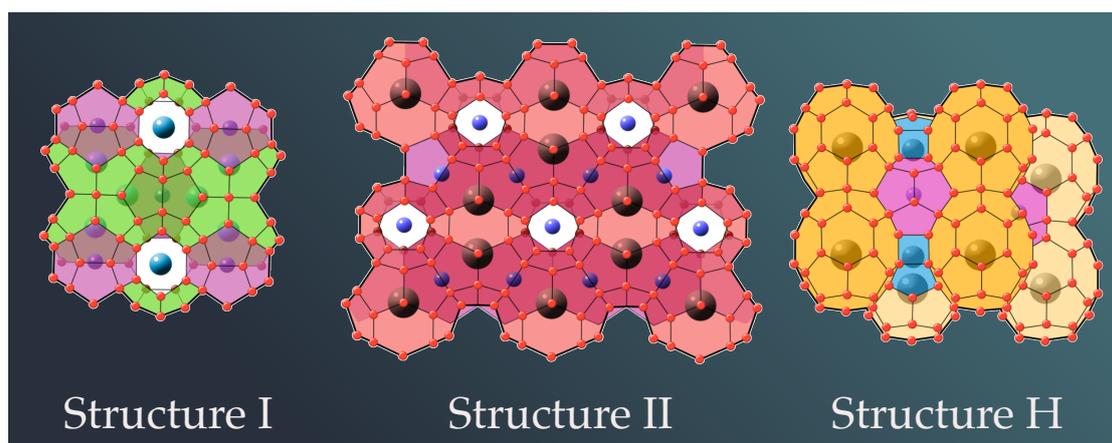


Figure 1.6 – Projection dans le plan des trois structures de clathrates hydrates les plus communes. Le même code couleur que celui de la Figure 1.5 a été utilisé pour les cages.

De plus, le type de cages formé, et donc la structure finale, dépendent en premier lieu de l'espèce invitée, et plus particulièrement de sa taille. La Figure 1.7 illustre cette correspondance entre cages occupées et taille des molécules susceptibles de former un clathrate. Les molécules invitées sont reportées sur l'axe de gauche, en fonction de leurs dimensions, en Å, correspondant à deux fois leur rayon de van der Waals.^[157-161] On peut ensuite relier chaque espèce aux cages dans lesquelles on la retrouve communément. En guise de dernière précision, la structure clathrate préférentiellement formée par une molécule de taille donnée est indiquée à droite. Le CO₂, avec ses 5,12 Å de diamètre moléculaire, va par exemple stabiliser les cages 5¹² et 5¹²6², formant ainsi des clathrates de structure I.

Les molécules doivent avoir une taille minimale pour être en mesure d'initier la formation de clathrates, dans des conditions normales de pression et de température. Cette limite, placée à $\sim 3,5$ Å, exclut donc des espèces comme He, Ne ou encore H₂. Toutefois, à des pressions suffisamment hautes, au-delà de 1,5 GPa, il devient possible de former ces hydrates, notamment celui piégeant de l'hydrogène.^[162] Cette découverte ouvrit la voie à l'utilisation des clathrates pour le stockage de l'hydrogène, comme mentionné précédemment. Les plus petites molécules, avec une taille inférieure à 4,2 Å, considérées dans la Figure 1.7, forment préférentiellement des clathrates de structure II.^[159,160] Cela peut paraître contre-intuitif^[158] dans la mesure où les grandes cages de la structure II sont plus volumineuses que celles de la structure I et donc plus difficile à stabiliser pour des molécules de petites tailles. C'est sans compter que la structure II a un ratio de petites cages sur grandes cages, n_{PC}/n_{GC} , bien plus important que pour la structure I (2 contre 0,3). De plus, les petites cages de la structure II possèdent un rayon légèrement inférieur par rapport celles de la structure I. Donc la stabilisation de la structure II peut passer par le remplissage préférentiel de ses petites cages qui maintiennent l'édifice. C'est notamment

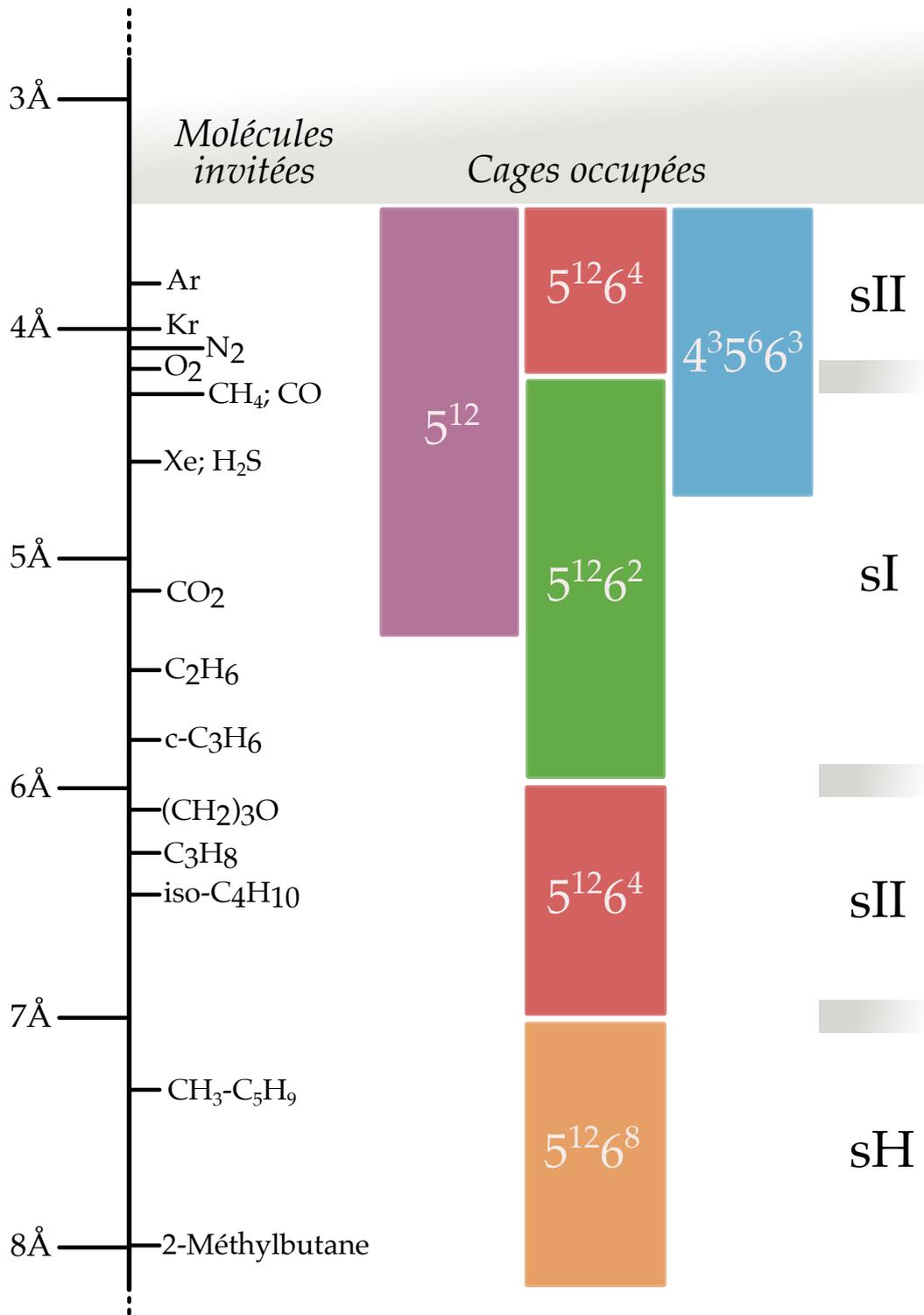


Figure 1.7 – Relation entre tailles des molécules invitées et cages pouvant être occupées. La structure préférentielle formée pour chaque espèce est indiquée à droite. Les clathrates de structures I et II correspondent ici à des clathrates simples. En revanche, la structure H nécessite au moins 2 types de molécules qui stabiliser ses cages 5¹²6⁸ et 4³5⁶6³. Figure modifiée à partir des données de Sloan.^[3]

le cas de l'hydrate de N_2 . Les molécules invitées un peu plus grosses, jusqu'à $\sim 6 \text{ \AA}$, forment des clathrates de structure I. Ensuite, les molécules qui ont une taille comprise entre 6 et 7 \AA , trop volumineuses pour stabiliser les grandes cages de la structure I, occupent les grandes cages de la structure II. Enfin, les plus grosses molécules, dont la taille est supérieure à 7 \AA , mais inférieure à 9 \AA peuvent former des clathrates de structure H.

On distingue, pour les structures I et II, deux catégories de molécules : celles qui peuvent assurer un remplissage de toutes les cages, comme CH_4 pour la structure I et Ar pour la structure II, et celles qui ne peuvent occuper que les grandes cages à cause de leur encombrement stérique, tel que C_2H_6 dans le cas de la structure I ou C_3H_8 pour la structure II. En ce qui concerne la structure H, les plus grandes molécules, ne peuvent occuper que la grande cage icosaédrique, $5^{12}6^8$. Néanmoins, pour qu'elle puisse se former, cette structure a besoin que ses plus petites cages, 5^{12} et $4^35^66^3$, soient occupées, et ce nécessairement par des petites molécules, comme CH_4 , Xe ou H_2S . Ainsi, alors que les clathrates de structures I et II peuvent exister sous forme pure, c'est-à-dire ne contenant qu'un seul type de molécules invitées, les clathrates de structure H, eux, ne peuvent exister que sous forme mixte. La Figure 1.7 ne représente que des hydrates purs pour les structures I et II. La détermination de la structure formée à partir d'un mélange gazeux dépend des espèces en présence bien entendu, mais aussi de leur proportions respectives.

Il a été généralement admis que les cages des différentes structures de clathrates ne pouvaient contenir qu'une seule molécule invitée à la fois. Les courtes distances séparant 2 molécules au sein d'une même cage ne semblaient pas être compatibles avec la stabilité de cette dernière en raison, par exemple, d'effets de répulsion intermoléculaire. Cependant, en 1997, des molécules de N_2 furent observées dans des grandes cages de clathrates de structure II, déjà occupées par d'autres molécules.^[163] Depuis, d'autres molécules occupant de façon multiple des cages de clathrates ont été révélées, comme Ar, Kr, O_2 , H_2 , CH_4 ou encore CO.^[80,96,164-168] Les molécules piégées dans une même cage adoptent généralement une configuration bien précise qui, par le jeu des interactions de type van der Waals ou Coulombiennes, assure la cohésion de la cavité.

On ne peut parler du remplissage des cavités des clathrates sans mentionner les interrogations, et travaux correspondant, autour des clathrates hydrates vides. J'ai insisté à plusieurs reprises sur la nécessité pour un clathrate d'être, au moins partiellement, occupé par des molécules invitées. Cela reste vrai, en toutes circonstances, en ce qui concerne la formation d'une structure de clathrate hydrate. Les molécules d'eau ne prennent pas d'elles-mêmes la forme de cages, l'interaction avec des molécules de gaz pilote cette construction. Mais, une fois l'hydrate de gaz formé, il est possible expérimentalement de le vider, en partie, ou bien totalement. C'est ce que Falenty *et al.* sont parvenus à réaliser

en 2014, en appliquant une pression négative pendant plusieurs jours, sur un clathrate hydrate de Ne, de structure II.^[169] * Ainsi, ils obtinrent une nouvelle forme de glace pure, la moins dense de toutes ($0,81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), qui a depuis rejoint la liste des différentes formes possibles de glaces sous le numéro XVI. Cette glace a donc la même structure qu'un clathrate de structure II, qui se serait légèrement dilaté néanmoins (3,9% pour les petites cages et 3,3% pour les grandes), suite à l'absence des forces attractives de van der Waals avec les molécules invitées. Mais même avant son obtention en laboratoire, les clathrates vides ont été étudiées théoriquement, au moyen d'outils de physique statistique ou par simulation moléculaire.^[171-174] La structure d'hydrate vide sert en effet de point de référence thermodynamique à certains modèles, notamment celui de van der Waals-Platteeuw,^[136] comme nous le verrons par la suite. Les structures de clathrates utilisées en simulation sont, dans la majorité des cas, exemptes de défauts, assurant aux clathrates hydrates simulés une plus grande métastabilité que leurs homologues "réels" que l'on retrouve en laboratoire.

1.3 Clathrates et glace

Malgré la présence de molécules piégées au sein de leur structure, les clathrates hydrates restent avant tout des solides cristallins composés essentiellement d'eau. Même lorsque l'intégralité de leurs cavités sont occupées, les clathrates sont encore constitués de 85% de molécules d'eau, et ce, pour les 3 structures communes. Il paraît alors justifié de rapprocher les clathrates hydrates d'autres formes cristallines de l'eau pure, comme notamment la glace hexagonale, notée Ih, et de comparer leurs propriétés structurales, mécaniques et thermiques. Bien sûr, la principale différence entre ces deux formes d'eau solide est l'inclusion ou non de molécules invitées. Le corollaire de ceci est qu'à l'inverse d'un clathrate hydrate, la glace se forme de façon pure. Sur Terre, la glace Ih est la structure d'eau cristalline prédominante, celle qui constitue la neige hivernale, nos glaçons estivaux ou encore la calotte glaciaire renfermant une phénoménale quantité d'eau douce. Cette ubiquité terrestre provient de l'étendue de la zone de stabilité de la glace hexagonale et de sa concomitance avec les conditions thermodynamiques de la troposphère. En revanche, il convient de préciser que, dans le vide et le froid spatial, il est bien plus rare que les molécules d'eau, souvent figées, puisse s'organiser sous forme cristalline. La glace astrophysique est donc principalement amorphe, surtout lorsque la solidification de l'eau se fait brutalement. Je reviendrai plus en détails sur la glace amorphe dans un chapitre traitant notamment du piégeage de gaz sur différentes surfaces d'eau solides.

*. La diffusion du Ne hors de l'hydrate est rendu possible non seulement par sa petite taille mais aussi par la présence de défauts dans la charpente d'eau, permettant ainsi son passage.^[170]

Les paragraphes suivants sont consacrés aux comparaisons, principalement expérimentales, entre la glace hexagonale et les deux structures de clathrates étudiées pendant mes travaux de thèses, les plus communes à des pressions faibles et modérées, les structures I et II. * Le Tableau 1.2 résume la plupart de ces informations et il est à noter que les valeurs indiquées correspondent à des clathrates de méthane ou de propane. Bien que l'influence de la nature de la molécule invitée sur les propriétés d'un hydrate de gaz soit indéniable, elle n'est pas considérée comme prépondérante ici.

1.3.1 Propriétés structurales et dynamique de la matrice d'eau

La glace hexagonale et les clathrates ont en commun de prendre la forme d'un réseau de molécules d'eau liées par liaisons hydrogène, et coordonnées de façon tétraédriques. C'est la structuration de ce réseau qui fait la différence entre ces deux types de solides. Alors que dans les clathrates, les molécules d'eau s'organisent sous forme de cages, elles s'assemblent en un pavage d'anneaux hexagonaux "plissés" pour former la glace Ih. Le motif périodique de la glace est donc plus petit par rapport à ceux des hydrates. La distance entre les atomes d'oxygène dans la glace est de 2,76 Å et l'angle entre molécules d'eau γ est de 109,4°, formant ainsi des hexagones et tétraèdres réguliers. La présence de cavités distord légèrement le réseau de liaisons hydrogène dans les structures d'hydrates. En plus d'une plus faible densité de molécules d'eau liées par liaisons hydrogène, la distance entre O dans les clathrates est plus longue d'environ 1% et l'angle entre molécules d'eau diffèrent de 3,7° et 3,0° pour les structures I et II respectivement. Ces variations, relativement faibles, n'entraînent pas une modification radicale des liaisons hydrogène au sein d'un hydrate par rapport à celles de la glace. En effet, les données du spectre infrarouge lointain ne montrent pas de changement significatif dans les modes de vibrations translationnels des molécules d'H₂O dans la glace par rapport à celles des hydrates, d'où leur pic commun à 229,3 cm⁻¹.^[177,178] En revanche, la distorsion du réseau de molécules d'eau influence suffisamment l'ensemble de l'édifice moléculaire des clathrates, pour que la différence structurale entre glace Ih et hydrates puisse s'étudier à l'aide de la spectroscopie Raman. L'analyse fine des modes intermoléculaires à basses fréquences, appelés aussi modes de réseau, ainsi que des modes d'élongation O-H permet en effet de discriminer les cristaux de glace et ceux de clathrates. Typiquement, le mode de réseau d'un hydrate de gaz possède une fréquence vibrationnelle plus basse que celle de la glace,^[179-182] et l'inverse est observé pour les élongations O-H.^[179,181] De plus, la glace pure possède un pic caractéristique à ~ 310 cm⁻¹ que les hydrates n'ont pas.^[180]

*. Il n'existe par ailleurs que très peu de données sur les propriétés mécaniques ou thermiques de la structure H.^[175]

PROPRIÉTÉS	GLACE IH	STRUCTURE I	STRUCTURE II
Structure et dynamique			
Nombre des molécules d'eau	4	46	136
Paramètres de maille (Å)	$a = 4,52$ $c = 7,36$	12,00	17,30
Constante diélectrique	94	≈ 58	≈ 58
Spectre infra-rouge		pic à $229,3 \text{ cm}^{-1}$	
Mode de réseau Raman	pic à 310 cm^{-1}	pas de pic à $\sim 310 \text{ cm}^{-1}$	
Temps de réorientation de H_2O (μs)	21	≈ 10	≈ 10
Temps de diffusion de H_2O (μs)	2,7	> 200	> 200
Propriétés mécaniques			
Module de Young à 268 K (GPa) ^{α}	9,5	8,4	8,2
Coefficient de Poisson ^{β}	0,3301	0,31403	0,31119
Module de compressibilité (GPa) ^{β}	8,8; 9,097	5,6; 8,762	8,432
Module de cisaillement (GPa) ^{β}	3,9; 3,488	2,4; 3,574	3,6663
Vitesse de compression ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$) ^{β}	3870,1	3778,0	3821,8
Vitesse de cisaillement ($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	1949,0 ^{β}	1963,60	2001,14
Rapport des vitesses	1,99	1,92	1,91
Propriétés thermiques			
Expansion thermique (K^{-1}) ^{γ}	$56 \cdot 10^{-6}$	$77 \cdot 10^{-6}$	$52 \cdot 10^{-6}$
Conductivité thermique ($\text{W} \cdot \text{m}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) ^{δ}	2,23	$0,49 \pm 0,02$	$0,51 \pm 0,02$
Module de compressibilité adiabatique (GPa)	12	14	14
Capacité thermique ($\text{J} \cdot \text{kg}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	1700 ± 200	2080	2130 ± 40
Indice de réfraction ^{ϵ}	1,3082	1,3460	1,3500
Densité ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	0,91	0,94	1,291 ^{ζ}

Tableau 1.2 – Comparaison des propriétés de la glace Ih, des clathrates de structure I et des clathrates de structure II. Ce tableau est repris de la monographie de Sloan et Koh.^[3] Les valeurs présentés dans ce tableau correspondent à une température de 273 K, sauf indication contraire. ^{α} Valeurs pour 268 K. ^{β} Helegrud *et al.*^[176] ^{γ} Valeurs pour 220 K. ^{δ} Valeurs pour 263 K. ^{ϵ} Valeurs pour 632,8 nm, $-3 \text{ }^\circ\text{C}$. ^{ζ} Voir Udachin *et al.*^[77]

La spectroscopie RMN du proton et les mesures de constantes diélectriques donnent des indications quant à la dynamique des molécules d'eau dans ces structures cristallines.^[183] Notamment, à très basses températures, les molécules d'eau d'un clathrate se "figent", rigidifiant significativement la structure. La principale contribution au mouvement dans la matrice d'eau réside dans la réorientation des molécules. En effet, le temps de réorientation dans les clathrates est environ 20 fois plus court que le temps de diffusion. La tendance inverse est observée dans la glace où les molécules d'eau diffusent bien plus vite, d'un facteur 10, qu'elles ne se réorientent. Globalement, les molécules diffusent 100 fois moins rapidement dans les hydrates que dans la glace mais se réorientent 10 fois plus vite. Enfin, la plus faible densité de molécules liées par liaisons hydrogène dans les clathrates permet d'expliquer la différence de constante diélectrique avec la glace.

1.3.2 Propriétés mécaniques

Malgré les différences observées, les clathrates et la glace présentent des structures relativement proches à bien des égards. On peut donc s'attendre à retrouver cette similitude en comparant leurs propriétés mécaniques. Si ces dernières peuvent être, et ont été obtenues expérimentalement, les conditions thermodynamiques nécessaires à la formation puis à la stabilité des hydrates rendent les études mécaniques habituelles difficiles.^[175] Le recours à des modèles théoriques et des méthodes de simulation, permet d'obtenir de précieuses informations sur les propriétés mécaniques des clathrates, en évitant les contraintes imposées à l'expérience. J'y reviendrai dans la section suivante.

Concernant les propriétés élastiques des clathrates (*e.g.* modules de Young et de cisaillement, coefficient de Poisson, etc), elles sont obtenues par voies indirectes, avec notamment pour bases, des mesures acoustiques ou de spectroscopie Brillouin.^[184] Ces mesures permettent la détermination des vitesses des ondes de dilatation et de compression ou encore les vitesses de cisaillement au sein des hydrates de gaz.^[185-188] Il a été constaté que ces caractéristiques peuvent être grandement dépendantes de la composition et du taux d'occupation du clathrate étudié. Cela a été corroboré par des calculs concernant la dynamique de la matrice d'eau qui montrent que le coefficient d'élasticité du clathrate de méthane est plus grand que celui d'un hypothétique clathrate vide.^[189] La spectroscopie Brillouin, en particulier, a été utilisée pour déterminer l'anisotropie élastique et les modules de compression et de cisaillement, en se basant sur les mesures des vitesses pour le clathrate de méthane à haute pression.^[190] Ce clathrate présente une élasticité isotropique, attribuée à la présence d'un nombre significatif de cages vides dans sa matrice d'eau, ainsi qu'à la déviation par rapport à la géométrie tétraédrique idéale. En se basant sur l'évaluation des composants de compression du module d'élasticité,

Shimizu *et al.*,^[190] ont constaté que le clathrate de méthane est plus compressible que la glace. Les méthodes de diffraction de rayons X et de neutrons, ainsi que la spectroscopie Raman ont aussi été utilisées pour mesurer, entre autres, la dépendance en pression du volume des mailles élémentaires des hydrates et en tirer des valeurs de compressibilité isotherme, κ_T , et donc de module de compressibilité isotherme, B_T :^[163,165,191,192]

$$\kappa_T = -\frac{1}{V} \left(\frac{\partial V}{\partial P} \right)_T, B_T = 1/\kappa_T \quad (1.1)$$

Des expériences ont pu être réalisées, à l'aide de dispositifs triaxiaux par exemple, pour mesurer la résistance mécanique de différents clathrate.^[193] Des études de déformation par compression, à des températures légèrement inférieures au point de fusion de l'eau, ont montré que le clathrate de méthane était environ 20 fois plus résistants que la glace Ih.^[194] Avec les mêmes contraintes, la glace se déforme donc plus vite (de plusieurs ordres de grandeur) que l'hydrate de CH₄. Qui plus est, la différence de résistance entre glace et clathrate semble s'accroître avec la diminution de la température et l'augmentation de la pression de confinement.^[194,195] Cette plus grande résistance pourrait être due au fait que la diffusion de l'eau dans le clathrate de méthane est 2 fois plus lente que dans la glace.

1.3.3 Propriétés thermiques

En 1979, Stoll et Bryan ont montré que la conductivité thermique des clathrates de propane était 5 fois plus petite que celle de la glace.^[185] De nombreuses études ont par la suite confirmé que les clathrates de structure I et II avaient une faible conductivité thermique, par conséquent plus proche de celle de l'eau (à l'état liquide) que de celle de la glace. Sur Terre, il serait envisageable que cette conductivité thermique permette de distinguer *in situ* les clathrates de la glace dans le pergélisol. Des études conjuguées sur des clathrates de méthane et de THF (tétrahydrofurane) ont, quant à elles, montré que la nature de la molécule invitée peut affecter la conductivité thermique du clathrate.^[196]

Les coefficients de dilatation thermique des clathrates de structure I et II et de la glace ont été déterminées par dilatométrie^[197] et par diffraction des neutrons et des rayons X.^[79,198-202] La Figure 1.8 représente l'évolution du coefficient d'expansion thermique pour les clathrates de structure I et II et pour la glace Ih.^[203] Pour les clathrates, ce coefficient s'écrit :

$$\alpha = \frac{1}{a} \left(\frac{\partial a}{\partial T} \right)_p \quad (1.2)$$

où a est le paramètre de maille. Cette figure montre que les coefficients d'expansion thermique des deux types de clathrates sont comparables, même si les différence entre les

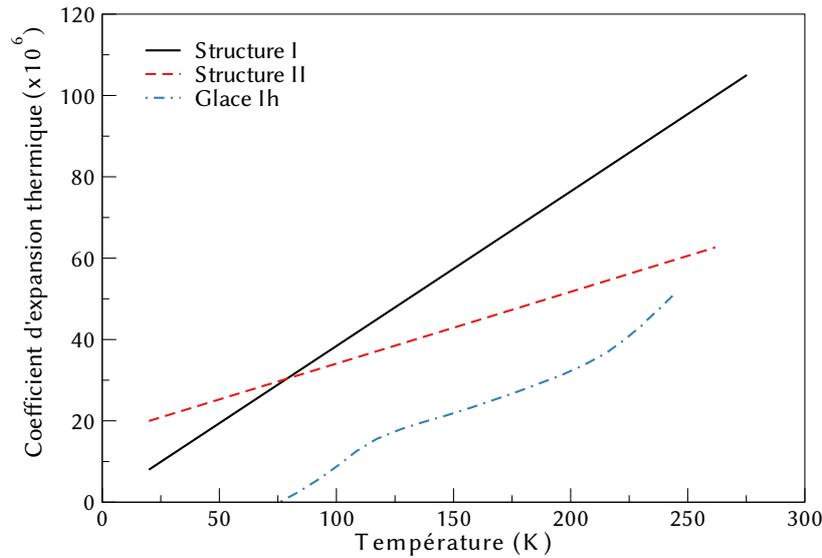


Figure 1.8 – Coefficients d’expansion thermique en fonction de la température pour les clathrates de structure I et II, et la glace Ih.^[203]

deux sont assez importantes à haute température (à 273 K, le coefficient pour la structure I est 2 fois plus important que celui pour la structure II). Ces deux types de clathrates ont en revanche des coefficients d’expansion thermique supérieurs à celui de la glace Ih, ce qui serait dû à la présence des molécules invitées dans le clathrate.^[198,204] En effet, il est suggéré que les liaisons hydrogène qui maintiennent en place la matrice d’eau sont fragilisées si la molécule invitée s’approche des murs de la cage. D’autres part, une étude de plusieurs types de clathrates de structures I et II a montré que, à de rares exceptions près, l’expansion thermique n’était que peu corrélée à la nature de la molécule invitée.^[203]

1.4 Les clathrates vus par la simulation moléculaire

La recherche sur les clathrates hydrates est de fait, multiéchelle et multidisciplinaire. La communauté étudiant des hydrates de gaz se penche autant sur les propriétés nanoscopiques de ces structures qu’à leur présence et impact sur des dépôts sédimentaires de plusieurs kilomètres de long. La connaissance des clathrates forme donc une longue chaîne, encore imparfaite et incomplète certes, mais qui trouve sa force dans les liens formés entre les différentes échelles et techniques utilisées pour les étudier. On comprend alors aisément, qu’une meilleure compréhension des mécanismes moléculaires régissant les clathrates, assure plus de cohérence et de stabilité au reste de la chaîne.

Il subsiste des aspects fondamentaux relatifs aux hydrates encore mal connus, pour

lesquels le lien entre processus microscopiques et observations macroscopiques n'a pas été établi. On peut citer comme exemples : les processus de nucléation et de dissociation des hydrates, leur possible changement de structure ou bien la diffusion des molécules invitées dans la matrice d'eau. Ces phénomènes sont parfois confinés dans de trop petites échelles de temps et d'espace, qui s'avèrent être inaccessibles pour les dispositifs expérimentaux actuels et pour les modèles thermodynamiques couramment utilisés. * De même, l'existence des clathrates est compatible avec des conditions thermodynamiques parfois extrêmes, qu'il est difficile de reproduire et de maintenir expérimentalement. C'est dans ce contexte que les outils de la simulation moléculaire trouvent tout leur intérêt en donnant accès aux propriétés élémentaires des clathrates, tout en s'affranchissant des difficultés techniques qui posent problèmes aux expérimentateurs. Les simulations moléculaires peuvent donc grandement aider au développement de modèles théoriques, à la mise au point d'expérience ou encore à l'amélioration d'applications industrielles.

Les simulations moléculaires étant au cœur de mes travaux de thèse, je propose au cours des paragraphes suivants, d'exposer les apports de la modélisation numérique aux principales thématiques de recherche concernant les clathrates hydrates. Je précise que les détails techniques et subtilités associés à la simulation moléculaire seront abordés dans le prochain chapitre, dédié à la modélisation. Il est à noter que l'augmentation impressionnante des capacités de calcul, depuis les années 90, a permis une utilisation toujours plus accrue des simulations moléculaires de manière générale, et notamment dans le domaine des clathrates hydrates. Je présente donc, dans ce qui suit, un panorama des simulations d'hydrates aussi complet que possible, mais qui ne sera pas exhaustif au regard des très nombreuses études sur le sujet. Pour plus de détails, le lecteur sera invité à consulter les excellentes revues de : English et MacElroy,^[205] pour des perspectives générales sur la simulation d'hydrates, et notamment sur les applications industrielles de ces dernières; Barnes et Sum,^[206] ainsi que Warriier *et al.*,^[207] pour un état des lieux détaillé du processus de nucléation, vu par la simulation moléculaire; Ripmeester et Alavi,^[208] pour une présentation des défis actuels pour les simulations : la formation et la décomposition des hydrates mais aussi *l'effet mémoire*; et enfin Tsimpanogiannis et Economou,^[209] pour l'apport des techniques Monte-Carlo à l'étude des clathrates.

*. Les approximations parfois trop contraignantes de ces modèles ne permettent pas toujours d'atteindre la précision requise pour décrire ces phénomènes, quand ils les prennent en compte.

1.4.1 Propriétés d'équilibre

Aspects structuraux et stabilité

Dans la toute première simulation moléculaire d'hydrate rapportée en 1983, Tse *et al.* ont utilisé la dynamique moléculaire sur une unique maille élémentaire de clathrate de méthane pour en étudier les détails structuraux.^[210] Pour cela, ils calculèrent notamment les fonctions de distribution de paires entre molécules d'eau du réseau hôte et avec les molécules de CH₄ piégées dans les cages. La distribution des distances H₂O-H₂O obtenue par leur analyse est relativement similaire à celle de la glace cubique. Pour ce qui est des molécules invitées, la distribution des distances entre CH₄ et atomes d'oxygène de l'eau se rapproche de celle déjà déterminée pour une suspension de méthane dans de l'eau liquide. Un résultat équivalent est découvert pour la paire CH₄-H_(eau), suggérant qu'aucun des protons appartenant aux molécules d'eau ne pointent dans la direction du centre de la cage. Chialvo *et al.*^[211] ainsi que English et MacElroy^[212] ont, quant à eux, simulé huit mailles d'hydrate de méthane, en utilisant différents jeux de potentiels d'interaction intermoléculaires. Ils ont ainsi comparé la densité de l'hydrate obtenue avec deux modèles d'eau. Ils ont alors pu établir une corrélation entre la densité de l'hydrate et l'énergie potentielle associée au modèle moléculaire d'eau : plus cette dernière est importante plus la densité calculée l'est aussi. Cette énergie potentielle plus attractive se traduit dans les faits, par une géométrie plus favorable aux liaisons hydrogène, assurant ainsi une plus grande stabilité à la structure. Cette différence se retrouve par conséquent dans les fonctions de distribution de paire hôte-hôte et invitée-hôte. En revanche, l'utilisation d'un potentiel mono-site ou totalement atomistique pour CH₄ ne semble pas affecter significativement la structure de l'hydrate.

Comme cela a déjà été évoqué, l'étude des structures vides de clathrates est rendue possible par la simulation moléculaire. En effet, les structures simulées présentent une métastabilité relativement importante, et ce, pour plusieurs raisons. Les configurations cristallographiques utilisées sont exemptes de défauts structuraux et optimisées au préalable des calculs. De plus, les conditions aux bords périodiques renforcent cette stabilité virtuelle. Ainsi, Tse *et al.*^[210,213] et Wallqvist^[214] ont pu suggérer, suite à leurs calculs de dynamique moléculaire, que la structure vide d'un hydrate est stable cinétiquement sur les courtes durées atteignables en simulations. Cependant, l'hydrate vide n'est pas l'état thermodynamique le plus stable de l'eau et finit donc par se dissocier, sans aucune chance de l'observer aux échelles de temps expérimentales. Cela fut corroboré par les travaux de English et Tse, qui, pour étudier la conductivité thermique de la structure I, ont simulé pendant plusieurs nanosecondes un hydrate vide et en ont conclu que ce dernier était métastable sur cette période.^[215,216]

La question de la stabilité est cependant surtout abordée dans le cas des clathrates "réels", c'est-à-dire qui encapsulent effectivement en leur sein des molécules invitées. La stabilité du clathrate de méthane a ainsi été examinée, à de nombreuses reprises. Rodger s'est concentré sur la structure I de l'hydrate de méthane,^[217-219] alors que Alavi et son groupe ont étudié la stabilité d'hydrate mixtes de méthane et d'autres hydrocarbures sous forme de structure H.^[220,221] Dans le cadre des applications de remplacement du méthane par le dioxyde de carbone au sein des clathrates naturels, Liu *et al.* ont examiné la structure et la stabilité des hydrates mixtes CH₄-CO₂ par calculs *ab initio*.^[34] Ils étudièrent en particulier la stabilité relative de différentes compositions d'hydrates de structure H. Ils en conclurent que le clathrate binaire CH₄-CO₂ est plus stable que l'hydrate pur de CH₄ et que la stabilité augmente à mesure que l'occupation de la grande cage, 5¹²6⁸, gagne en multiplicité. L'effet du confinement sur la stabilité du clathrate de méthane a été récemment étudié par dynamique moléculaire et Monte-Carlo, par exemple lors du travail de thèse de Dongliang Jin.^[222] Une diminution de la température de fusion, due au confinement, a pu être mise en évidence. L'ammoniac est une molécule relativement peu étudiée dans le contexte des hydrates, qui trouve son intérêt principalement dans des contextes astrophysiques. Fábíán *et al.* ont évalué la stabilité de cet hydrate, par simulation Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique, à des températures typiques du milieu interstellaire.^[223] Pour les hautes températures de la gamme étudiée, une forte déstabilisation du clathrate a été observée, pouvant conduire à sa transformation en glace amorphe.

La métastabilité des certains hydrates et les possibles interconversions structurales associées, mises en évidence expérimentalement^[81,168] ont aussi été étudiées par simulation moléculaire. Les passages d'une structure à une autre se déroulent au minimum sur des périodes de quelques jours, quand cela ne se compte pas en semaines. Il est donc impossible de décrire le déroulé complet de ces conversions par des simulations qui sont techniquement limitées à des temps de quelques microsecondes, voire millisecondes pour les plus performantes. En revanche, il est possible de déterminer les états thermodynamiques les plus stables et de comparer les barrières d'énergie à franchir pour la formation et la transformation d'une structure en une autre. Zhu *et al.* ont ainsi réalisé une étude à la fois expérimentale et numérique de l'hydrate de monoxyde de carbone se formant en structure I et se transformant en structure II après 17 semaines. Ils ont émis l'hypothèse que la barrière d'énergie libre de Gibbs à la formation de la structure I était plus faible que pour la structure II mais qu'à terme, cette dernière possédait l'état d'énergie le plus bas, et donc plus stable, comme illustré sur la Figure 1.9. La faible différence entre ces énergies permettrait d'expliquer le temps très long requis pour observer la transformation complète de la structure. Au sein du projet MI2C, Petuya *et al.* se sont aussi intéressés à ce

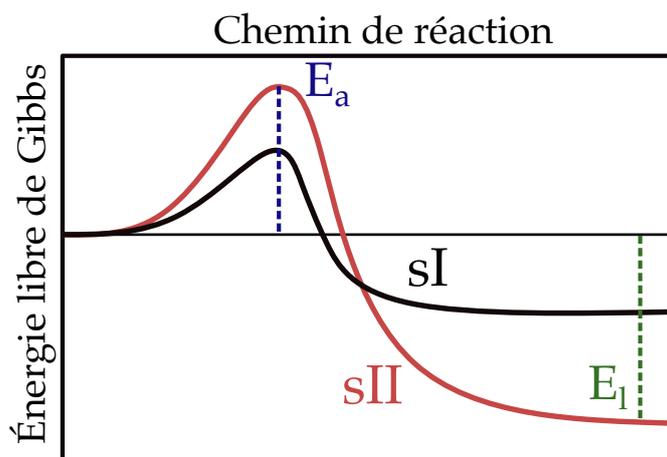


Figure 1.9 – Représentation schématique proposé par Zhu *et al.* de l'énergie libre de Gibbs en fonction de la coordonnée de réaction pour la formation de clathrate de CO de structures I et II, d'après leurs résultats obtenus concernant les énergies de liaison des molécules invitées.^[168] La ligne horizontale correspond à l'état fondamental de l'énergie de Gibbs. E_a et E_l correspondent respectivement aux énergies d'activation et de liaison.

phénomène, notamment pour l'hydrate de CO, en calculant, par méthodes quantiques, les énergies potentielles des structures I et II. Leurs calculs ont mis en évidence que la structure II était bien l'état le plus stable et que l'occupation multiple des grandes cages favorisait cette stabilité.^[84]

Les déformations de la structure du clathrate de CH_4 ont été examinées en simulant l'application de fortes pressions via dynamique moléculaire.^[224] Ce traitement rend les hydrates en grande partie amorphes, en accord avec des résultats expérimentaux après analyse du facteur de structure et des fonctions de distribution de paires. Un résultat notable de cette étude fut de montrer que la compaction induite par la surpression est quasiment entièrement réversible, avec la récupération d'une structure quasi-cristalline après détente. Les propriétés mécaniques des hydrates, essentiellement de CH_4 et CO_2 , ont été examinées de façon extensive par dynamique moléculaire, dans les conditions thermodynamiques compatibles avec leur exploitation industrielle. Dans leur travail de revue, Ning *et al.* ont présenté l'état des connaissances sur les aspects mécaniques liés aux clathrates hydrates, à la fois du côté expérimental et du point de vue des simulations moléculaires.^[175]

Dynamique et interactions hôtes-invités

La simulation moléculaire des clathrates permet l'étude des caractéristiques vibrationnelles à la fois de leur structure et des molécules enclathrées en leur sein. Il est ensuite

possible de remonter aux spectres associés, infrarouge ou Raman par exemple, qui sont ensuite comparés aux données expérimentales.

Dans une série de travaux, Tse *et al.* ont réalisé des simulations de dynamique moléculaire des hydrates de méthane, éthane, oxyde d'éthylène, cyclopropane et xénon, et en ont tiré, systématiquement, les densités d'états phononiques, liés aux vibrations du système.^[210,213,225-227] Ces résultats ont pu être rapprochés, avec un accord satisfaisant, de ceux obtenus expérimentalement par diffusion inélastique de neutrons ou par spectroscopie infrarouge. Typiquement, une correspondance est établie entre les modes translationnels du spectre de la structure de l'hydrate obtenus par , et ceux mesurés par diffusion de neutrons dans de la glace hexagonale. Des pics situés entre 20 et 80 cm^{-1} ont été attribués aux phonons acoustiques transverses se propageant selon les directions de symétrie du système. L'utilisation de modèles moléculaires plus réalistes n'a pas semblé affecter significativement les densités d'états calculées. S'agissant de l'analyse spécifique aux molécules invitées, on peut tout d'abord indiquer que les mouvements rotationnels des plus petites d'entre elles, comme CH_4 , ne sont pas entravés par leur encapsulation. Cependant, un couplage dynamique important a été mis en évidence entre les molécules piégées et les molécules d'eau environnantes, grâce au calcul des fonctions de corrélation croisées des vitesses. En effet, les molécules encapsulées dans les cages du clathrate subissent un mouvement d'oscillation, dépendant de la taille de la cavité, qui se traduit par des modes spectroscopiques de basses fréquences, dénommés modes "hochet". Ce résultat a permis d'apporter du poids au modèle de diffusion résonante utilisé pour expliquer le comportement particulier de la conductivité thermique de certains matériaux d'inclusion composés de cages, comme dans le cas des hydrates de gaz. Le mouvement oscillant des molécules invitées ne s'effectuant pas en phase avec celui de la structure d'eau, la conductivité thermique de l'hydrate s'en trouve alors diminuée.

Pour continuer sur l'étude vibrationnelle des molécules piégées au sein des clathrates, English et Tse ont réalisé des simulations de dynamique moléculaire classique et *ab initio* pour sonder les propriétés dynamiques de H_2S encapsulé dans un hydrate de structure I.^[228] Une importante différence a été observée entre les deux méthodes en ce qui concerne les modes d'oscillation de H_2S . De plus, seule la méthode quantique a permis, dans cette étude, de retrouver les fréquences d'élongation H-S et de flexion H-S-H expérimentales. Les calculs *ab initio* ont aussi mis en évidence une orientation préférentielle de la molécule à basse température (150 K). Ce phénomène a été attribué à l'optimisation de l'interaction dipolaire entre H_2S et les molécules d'eau composant la cage, déjà introduit plus généralement par Davidson.^[158] Un autre point intéressant des calculs de English et Tse est l'observation de la formation occasionnelle de liaisons hydrogène entre H_2S et H_2O , ayant pour effet de renforcer le couplage invité-hôte. D'autres

calculs quantiques ont été effectués pour déterminer les signatures spectroscopiques de molécules encapsulées dans différents types de cages. Par exemple, Hiratsuka *et al.* ont calculé les densités d'états des molécules de méthane dans des hydrates de structure I et H.^[229,230] Ils en conclurent que les fréquences associées aux modes d'élongation de CH₄ sont plus faibles dans les grandes cages que dans les plus petites. De plus, les fréquences vibrationnelles au sein des cages 4³5⁶6³ sont elles-mêmes plus faibles que dans les cages 5¹². L'utilisation de potentiels d'interaction polarisable pour H₂O par Jiang *et al.* a permis d'obtenir de très bons accords entre les spectres Raman et de diffusion de neutrons calculés et ceux mesurés.^[231]

L'établissement de liaisons hydrogène entre invitées et hôtes a été étudiée en détails par le groupe de Alavi, pour différentes molécules organiques volumineuses, au sein des structures II et H, en utilisant la dynamique moléculaire.^[232,233] Plusieurs comportements distincts, dépendant de la molécule considérée, sont ressortis de ces travaux. Des localisations privilégiées au sein des cages ont été soulignées pour l'établissement de liaisons hydrogène de longue durée pour la molécule de méthyl tert-butyl éther. Dans le cas de la pinacolone, les liaisons hydrogène avec les molécules d'eau ont une dépendance non-triviale en température et peuvent mener à des défauts dans le réseau cristallin, influençant directement la stabilité ainsi que les propriétés diélectriques de l'hydrate.

Les propriétés dynamiques et énergétiques des hydrates de H₂ ont été examinées, par le biais de la dynamique moléculaire, dans le cas pur et dans celui du mélange H₂-THF par Gorman *et al.*^[234] Ils ont d'abord montré que le type de potentiel utilisé pour l'eau influençait sensiblement, dans leur cas, l'énergie d'interaction entre les molécules invitées et le réseau hôte. En outre, l'énergie d'interaction a été calculée en fonction du degré d'occupation des cages pour déterminer la configuration la plus favorable. Wang *et al.* ont étudié en détails la distribution des molécules d'hydrogène encapsulées et leurs interactions avec les molécules d'eau.^[235] Par ailleurs, en utilisant des techniques d'optimisation, ils fournirent des configurations relaxées de cages, seules, qui ont pu être utilisées pour la détermination des spectres Raman et des énergies d'inclusion associés pour toute une variété d'espèces invitées.^[236-238] Cependant, bien qu'intéressant en terme de coût de calcul, l'approche ne considérant qu'une seule cage à la fois ne permet évidemment pas de rendre compte de la contribution de l'environnement périodique du clathrate.

Diffusion moléculaire dans les hydrates

Les molécules invitées sont certes piégées au sein des cages des clathrates mais il leur est possible, pour les moins volumineuses d'entre elles, de se déplacer, de cavité en cavité. Si ce phénomène peut très bien être observé par des méthodes expérimentales, la

simulation moléculaire permet de tenter d'en comprendre les mécanismes. Peters *et al.* ont examiné la diffusivité du méthane en utilisant une méthode d'échantillonnage de chemin pour rendre plus efficace l'exploration de l'espace des phases du système.^[239] En effet, la diffusion d'une molécule d'une cage à une autre peut constituer un évènement assez rare pour que la probabilité de l'observer dans des temps raisonnables de simulation soit très faible. Dans le même esprit, Demurov *et al.* ont utilisé des techniques Monte-Carlo pour calculer les barrières énergétiques et les probabilités de saut de molécules de CO₂ d'une cage à une autre.^[240]

De par sa très faible taille, H₂ constitue un très bon candidat d'étude dans le cas de la diffusion intra-clathrate. Alavi et Ripmeester ont ainsi déterminé les barrières énergétiques à la migration de l'hydrogène grâce à des calculs quantiques de structure électronique.*^[241,242] Ils ont étudié l'influence de la configuration de la molécule de H₂ à l'intérieur de la cage : la molécule est soit parallèle soit perpendiculaire, par rapport à une face soit pentagonale soit hexagonale. De plus, dans une étude de dynamique, le lien entre la température et le taux de migration inter-cages a été mis en évidence. La température semble favoriser la migration des molécules, ce qui se reflète par l'augmentation du coefficient d'auto-diffusion avec la température. Par dynamique moléculaire classique, Frankcombe et Kroes, ont montré qu'aucune diffusion de molécules de H₂ n'avait lieu depuis des petites cages occupées de façon simple.^[243] La barrière d'énergie due à l'interaction entre H₂ et une face pentagonale semble trop importante pour permettre un passage sans une "pression" exercée par d'autres molécules invitées. Dans le même temps, certaines grandes cages contenant jusqu'à 6 molécules d'hydrogène, pendant des durées de plusieurs centaines de picosecondes, ont été observées lors de cette étude. Gorman *et al.* ont confirmé l'absence de déplacement inter-cages depuis une petite cavité simplement occupée.^[244] En revanche, ils ont pu noter des migrations de H₂ dès qu'une petite cage était au moins doublement remplie. Pour cela, la molécule diffusant se rapproche de la paroi de la cage et déstabilise une partie des liaisons hydrogène entre molécules d'eau composant le pentagone adjacent. Ceci permet alors l'ouverture d'un passage temporaire permettant à H₂ de se déplacer dans la cage voisine, comme illustré sur la Figure 1.10. Cao *et al.* ont poursuivi les travaux sur la diffusivité de H₂ à la fois pour l'hydrate pur et pour l'hydrate mixte H₂-THF, en examinant, eux aussi, en particulier la dépendance en température de la migration inter-cages.^[245] Les conclusions des études précédentes concernant la nécessité d'une occupation multiple pour permettre le déplacement de H₂ ont été corroborées. De plus, il semble qu'une température minimale de 200 K soit nécessaire pour activer le processus de diffusion, et ce pour les deux types d'hydrate. Outre les barrières d'énergie, Cao et ses collègues ont aussi calculé le déplacement quadratique moyen des molécules

*. Effectués à 0 K.

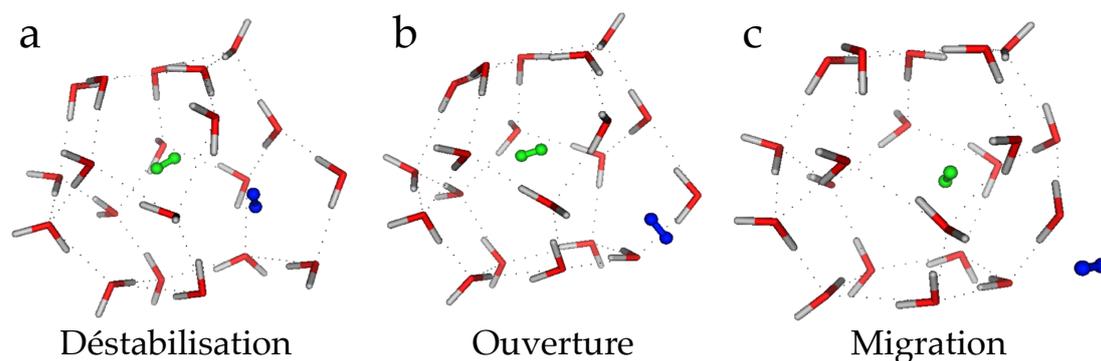


Figure 1.10 – Clichés issus d’une simulation moléculaire de Gorman *et al.*, illustrant la migration d’une molécule d’hydrogène, en bleu, d’une petite cage 5^{12} doublement occupée, au sein d’un clathrate mixte H_2 -THF de structure II.^[244] L’ouverture temporaire d’une face pentagonale sur la droite permet de faciliter le passage de la molécule vers une cage voisine. Le processus se déroule en 3 étapes successives et sur plusieurs picosecondes. En (a), la présence de la molécule près de la face la déstabilise. L’ouverture en (b), 1,6 ps après, permet à la molécule de migrer. En (c), 8,8 ps après (a), la molécule a changé de cage et la face s’est refermée.

d’hydrogène pour en estimer les coefficients de diffusion.

Le déplacement des molécules d’eau et les possibles échanges de protons entre elles, au sein de la matrice de l’hydrate ont aussi été examinés par simulation moléculaire. Cette dynamique contribue notamment à expliquer la valeur mesurée de la constante diélectrique. L’étude, déjà mentionnée, de Alavi *et al.* concernant la formation de liaisons hydrogène entre le pinacolone et les molécules d’eau, s’est aussi intéressée à la diffusion de ces dernières, notamment au travers de la propagation de défauts de Bjerrum de type L.^[233] Rick et Freeman ont eux aussi travaillé sur l’orientation parfois désordonnée des molécules d’eau dans les hydrates de structure II d’argon et d’hydrogène.^[246] Pour cela, ils ont utilisé une méthode hybride combinant dynamique moléculaire et Monte-Carlo. Alors que le potentiel d’interaction utilisé pour l’eau a une influence importante sur les mouvements des molécules d’eau et donc la constante diélectrique calculée, cela ne semble pas être le cas pour la pression et le type de molécule piégée dans l’hydrate.

1.4.2 Propriétés thermodynamiques

La détermination des diagrammes de phases des clathrates hydrates a, comme présenté au début de ce chapitre, toujours été une préoccupation importante de la communauté scientifique. La simulation moléculaire offre la possibilité de calculer les équilibres de phases et de dresser les contours des diagrammes associés. Ainsi, il est possible de comparer les résultats numériques avec ceux issus de modèles thermodynamiques. J’ai

déjà évoqué dans les pages précédentes, la théorie de thermodynamique statistique de van der Waals-Platteeuw (vdW-P), très utilisée pour son efficacité dans la prédiction des équilibres de phases des clathrates hydrates. Le développement de cette théorie a nécessité l'utilisation de plusieurs approximations assez contraignantes par rapport à la réalité expérimentale observée. La simulation moléculaire présente l'intérêt de pouvoir s'affranchir de ces limitations mais aussi d'explorer leur domaine de validité. D'éventuelles modifications et généralisations peuvent donc être formulées à l'aide des résultats des simulations moléculaires. Je reviendrai plus tard sur les détails de la théorie vdW-P, mais voici déjà la liste de ses 4 hypothèses de départ :

- (i) l'énergie libre de la structure d'eau ne dépend pas de l'occupation des cages, cela implique que les molécules invitées ne déforment pas les cavités;
- (ii) chaque cage ne contient qu'une seule molécule, et celle-ci ne peut diffuser au sein de la structure;
- (iii) les molécules invitées n'interagissent pas entre elles;
- (iv) aucun effet quantique n'est à prendre en compte.

Des études concernant des systèmes où l'approximation (ii) n'est plus valable ont déjà été mentionnées, tant sur l'occupation multiple des cages, que la diffusion des molécules invitées. Le groupe Tanaka a d'ailleurs réalisé des simulations moléculaires sur différents clathrates pour pouvoir proposer une généralisation de la théorie vdW-P permettant les occupations multiples de cavités.^[247] De plus, l'utilité de calculs quantiques pour mettre en évidence certains phénomènes a aussi été démontrée. Les deux autres points ont été examinés dans les travaux qui suivent. Ainsi, Rodger *et al.* ont réalisé des simulations de dynamique moléculaire sur l'hydrate de méthane pour tester la validité de la première hypothèse de la théorie vdW-P.^[218,219] La variation de l'énergie libre en fonction du remplissage des cages a pu être mise en évidence. Ils ont montré dans le même temps que les interactions répulsives entre invitées et hôtes semblent participer grandement à la stabilité mécanique de l'hydrate.

Tanaka et Kiyohara ont voulu sonder l'applicabilité de l'approximation (i) en évaluant eux aussi par dynamique moléculaire non seulement l'énergie libre de l'hydrate de méthane mais aussi, pour celui de xénon, de la densité d'états des systèmes étudiés.^[248-250] Les résultats qu'ils ont obtenus leur ont permis de relaxer une condition supplémentaire utilisée dans la théorie vdW-P, concernant le couplage vibrationnel hôte-invitée. Plus tard, Tanaka et Mastumoto ont souhaité étendre ce travail, en utilisant des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique, pour explorer l'influence d'un changement d'état de référence dans la théorie de vdW-P.^[251]

Les interactions entre molécules invitées ont été examinées par Chialvo *et al.* par

dynamique moléculaire dans le cas de l'hydrate de méthane,^[211] aboutissant ainsi à l'estimation d'une énergie d'interaction entre molécules de CH₄ autour de $-0,2$ kJ/mol, qui n'est pas complètement négligeable. Ils ont aussi pu établir une dépendance quadratique de cette énergie d'interaction au taux d'occupation de l'hydrate. Enfin, ils sont arrivés à la conclusion que la prise en compte des interactions invitées-invitées dans les modèles thermodynamiques permettrait de s'affranchir de corrections appliquées *a posteriori* sur le potentiel utilisé pour décrire l'interaction entre hôte et invitée. English et MacElroy ont réitéré cette étude de l'hydrate de CH₄ et sont arrivés à des conclusions identiques quant aux interactions entre molécules piégées, dans des cages différentes.^[212]

Le potentiel d'interaction entre cage et molécule piégée a aussi été sondé grâce à la simulation moléculaire. Rodger s'est attaché à étudier le champ d'énergie potentielle à l'intérieur de la petite cage de l'hydrate de méthane.^[217] Il a mis en évidence une anisotropie du potentiel et l'associa au mouvement thermique de la structure d'eau, capable d'altérer en partie la forme des cages. De même, Rodger a montré que les fluctuations thermiques affectant les positions des molécules de CH₄ avaient aussi une influence sur le potentiel d'interaction hôte-invitée au sein d'une cage. Sparks et Tester ont quant à eux mis en place des simulations de dynamique de réseau pour examiner notamment la prise en compte des interactions entre molécules invitées dans le champ de potentiel établi dans les cages.^[252] Pour cela, ils ont calculé, pour plusieurs molécules invitées différentes, la fonction de partition configurationnelle en prenant en compte les contributions de plusieurs cages. La fonction de partition a pu ensuite être utilisée pour déterminer la constante d'attractivité caractéristique de chaque type de molécule invitée. Sparks *et al.* ont réalisé ces mêmes calculs en souhaitant, eux, inclure l'effet de l'occupation multiple des cages.^[253] La fonction de partition configurationnelle a cette fois été évaluée par intégration Monte-Carlo, pour les structures I et II, et pour toute une gamme de molécules invitées. Ils en conclurent que le potentiel d'interaction hôte-invité de Kihara, basé sur le formalisme de Lennard-Jones/Devonshire, utilisé habituellement dans le cadre de la théorie vdW-P, n'était réellement correct que pour les plus petites molécules, ne dépassant pas les 3 Å en taille.

En ce qui concerne le calcul d'équilibres de phases, la simulation moléculaire représente une autre alternative aux modèles thermodynamiques, en s'affranchissant donc d'une grande partie de leurs approximations*. Miyoshi *et al.* ont par exemple déterminé les propriétés des diagrammes de phase correspondant à des clathrates hydrates de structure H formés à partir d'hydrocarbures.^[254] Ils ont utilisé pour cela des méthodes d'intégration thermodynamique. Les lignes de coexistence de phases de l'hydrate de mé-

*. Bien évidemment, les simulations moléculaires possèdent d'autres écueils, à commencer par les modèles moléculaires, souvent empiriques pour des calculs classiques.

thane ont été déterminées rigoureusement par Jensen *et al.*, puis par Conde et Vega.^[255,256] Lasich *et al.* ont aussi calculé des équilibres de phase pour le clathrate de méthane, par simulation Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique.^[257] Pour plusieurs modèles moléculaires d'eau et de méthane, le taux d'occupation de l'hydrate a été déterminé sur de vastes gammes de pressions et températures. Ces résultats ont ensuite servi à l'ajustement d'isothermes de type Langmuir qui, grâce à la théorie vdW-P, donnent accès aux propriétés d'équilibre de phase de l'hydrate. Dans leur cas, les comparaisons avec les données expérimentales étaient satisfaisantes, surtout pour un jeu de paramètres en particulier. Un diagramme de phase de l'hydrate de méthane, en bon accord avec les résultats expérimentaux, a aussi été calculé par Jin et Coasne à l'aide de techniques de simulation moléculaire avancées de calcul d'énergie libre, de coexistence directe ou encore de la méthode de hyperparallel tempering.^[258]

Les simulations moléculaires *ab initio* ont aussi permis l'amélioration des potentiels d'interaction utilisés dans la théorie de vdW-P. Anderson *et al.* ont ainsi mené des calculs Møller-Plesset du second ordre (MP2) pour générer les surfaces d'énergie potentielles des interactions CH₄-H₂O et Ar-H₂O, servant de base pour ajuster les modèles empiriques utilisés dans les prédictions type vdW-P.^[259] Les résultats issus de ces nouveaux paramètres se sont avérés être en très bon accord avec les données expérimentales sur ces hydrates. Ils ont par la suite étendu leur étude à plusieurs hydrates mixtes, toujours avec des résultats de calculs en accord avec les expériences.^[260,261] Velaga *et al.* ont utilisé la même méthode numérique pour le cas de la paire CO₂-H₂O.^[262] Ils ont obtenu de nouvelles valeurs de potentiels chimiques de référence pour l'hydrate de CO₂.

Les capacités de piégeage des clathrates et les taux d'occupation propres à chaque type de cage ont aussi été étudiés par simulation moléculaire depuis peu. Comme déjà mentionné dans l'introduction générale de ce manuscrit, je me suis concentré, lors de ma thèse, sur ce type de problématique. La littérature s'est d'ailleurs enrichie d'un certain nombre d'articles depuis le début de mon doctorat. Ils partagent en général, l'utilisation de méthodes Monte-Carlo permettant de déterminer relativement directement, le taux d'occupation des clathrates en fonction des paramètres thermodynamiques fixés. Les ensembles thermodynamiques de choix pour ces études sont l'ensemble Grand Canonique, que j'ai utilisé principalement dans mes travaux, et l'ensemble de Gibbs. Par exemple, Papadimitriou *et al.* ont examiné la possibilité de séparer des mélanges gazeux CH₄+CO₂ en utilisant des hydrates.^[263] Ils ont effectué pour cela des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique pour différentes compositions de mélange gazeux et ont déterminé les taux d'occupation par type de molécules invitées et par type de cages. Un bon accord fut trouvé avec les données expérimentales dans le cas des grandes cages de la structure I alors que des différences significatives ont été observées pour les petites

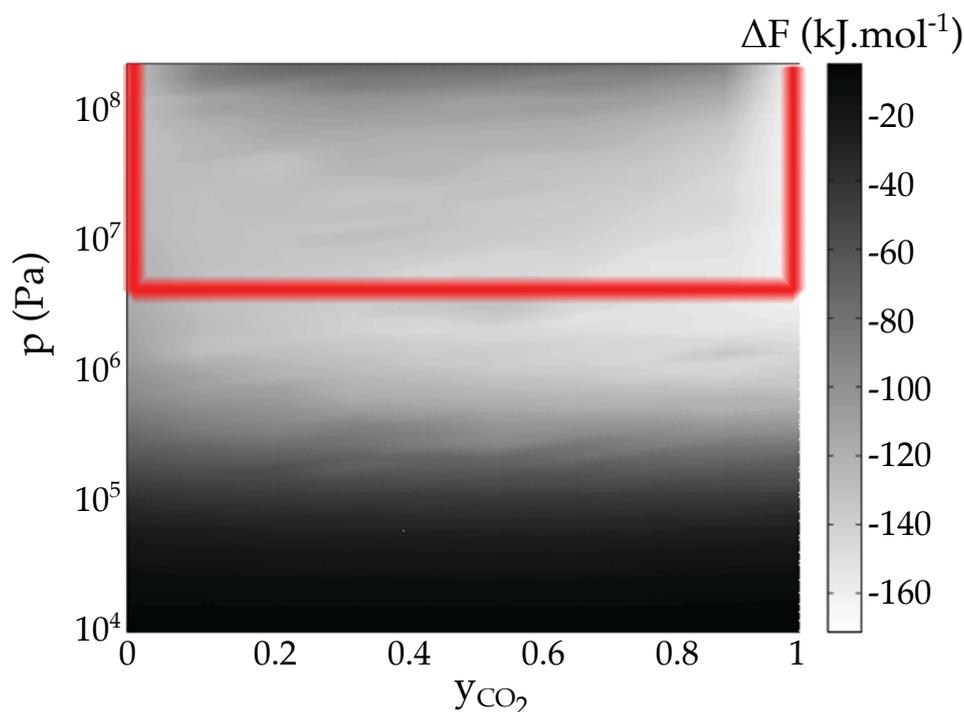


Figure 1.11 – Différence d'énergie de Helmholtz obtenue par intégration du remplissage de l'hydrate par variation du potentiel chimique des espèces invitées, en fonction de la fraction molaire de CO_2 dans la phase gaz et de la pression de cette dernière.^[32] Le chemin thermodynamique stable, de plus faible énergie, pour convertir un hydrate pur de CH_4 en hydrate pur de CO_2 est indiqué en rouge.

cages. L'obtention d'une bonne comparaison quantitative des taux d'occupation obtenus par simulation moléculaire d'un côté, et par des méthodes expérimentales de l'autre, peut s'avérer particulièrement compliquée. En effet, la sensibilité de cette observable aux modèles utilisés pour décrire l'énergie potentielle d'interaction en simulation, est très importante au regard de la précision fine requise. Ainsi, l'optimisation de ces paramètres peut être une première étape cruciale à ces études. Dans le cadre du projet MI^2C , Vincent Ballenegger, a, par exemple, récemment consacré une étude complète à l'interaction $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$ pour obtenir un jeu de paramètres satisfaisant afin de déterminer des taux d'occupation pouvant être comparés aux données expérimentales.^[264] Suite à un ajustement du potentiel d'interaction classique à partir de calculs *ab initio* du dimère $\text{N}_2\text{-H}_2\text{O}$, il réalisa des simulations Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs et parvint à rapprocher ses résultats des expériences effectuées précédemment par d'autres membres du projet MI^2C . Le bon accord en terme de double occupation des grandes cages de l'hydrate confirma le bien fondé de l'optimisation préalable du potentiel.

L'utilité de la simulation moléculaire pour l'estimation de l'énergie libre des hydrates

a été démontrée à de nombreuses reprises. Certaines de ces études ont déjà été citées mais on peut rajouter par exemple l'article très intéressant de Wierchowski et Monson déterminant les potentiels chimiques de l'eau et des molécules invitées par simulation Monte-Carlo via intégration thermodynamique.^[265] Ils émirent l'hypothèse que la théorie de vdW-P était efficace, en dépit des fortes approximations qui la construisent, grâce une compensation de l'erreur faite en considérant la structure de l'hydrate fixe par l'absence de prise en compte des interactions invitée-invité. Yezdimer *et al.* ont quant à eux calculé, par dynamique moléculaire, les différences d'énergie libre entre l'hydrate de CO₂ et celui de CH₄, pour comparer leur stabilité thermodynamique respective.^[266] Okano et Yasuoka ont fait de même entre plusieurs hydrates de structure H mixtes d'hydrocarbures.^[267] Plus tard, Nohra *et al.* ont mené des calculs d'intégration thermodynamique par dynamique moléculaire pour estimer les énergies libres liées à l'incorporation d'impuretés telles que SO₂, CH₄, N₂ et H₂S dans des hydrates de CO₂.^[268] L'étude du potentiel de force moyenne (PFM) d'une cage d'eau contenant une molécule de méthane par Liu *et al.*, a pu apporter des éléments de compréhension quant au phénomène de formation des hydrates.^[269] Il a été montré que le PFM dépend en premier lieu plus de la taille de la face considérée que du type de cage. L'adsorption d'une molécule invitée est d'autant plus forte que la face est grande, indiquant qu'il peut exister des directions privilégiées dans la nucléation et la croissance des clathrates. Glavatskiy *et al.* ont estimé la possibilité, théorique, de substituer le CH₄ piégé dans les hydrates naturels par du CO₂, en calculant des différences d'énergie libre de Helmholtz à partir de simulations Monte Carlo dans l'ensemble Grand Canonique.^[32] Ils ont ainsi pu établir un chemin thermodynamique, stable, permettant la conversion d'un hydrate pur de méthane en un hydrate pur de dioxyde de carbone, comme indiqué sur la Figure 1.11.

1.4.3 Mécanismes de nucléation

Alors que la thermodynamique de formation et de dissociation des hydrates est plutôt bien connue, de nombreuses questions demeurent ouvertes quant aux mécanismes et aspects cinétiques de la nucléation et de la croissance de ces solides. La compréhension de la nucléation des clathrates à un niveau moléculaire est, à ce jour, un défi scientifique important, notamment à cause de sa nature stochastique et de la difficulté d'accéder expérimentalement aux petites échelles de temps et d'espace en jeu lors de la formation d'un hydrate. Il est cependant clair, qu'une connaissance complète de la façon dont les clathrates nucléent est d'un grand intérêt pour, entres autres, les nombreuses applications industrielles visant à les évincer ou à les utiliser. La simulation moléculaire est donc devenu un outil indispensable dans cette entreprise.

La nucléation des hydrates est souvent comparée à celle de la glace, qui constitue elle aussi un phénomène activé. La relative complexité de former ces solides cristallins, surtout dans un milieu homogène (eau pure pour la glace, eau+espèce invitée pour les hydrates), provient de la géométrie complexe que les molécules doivent adopter. Les processus impliquant les clathrates présentent cependant la difficulté supplémentaire d'avoir à prendre en compte au minimum une espèce invitée en plus de l'eau. Avant de se pencher sur toute considération à l'échelle moléculaire concernant la nucléation des clathrates hydrates, les observations macroscopiques ont permis de cerner plusieurs points essentiels de ce phénomène^[207] :

- En conditions "réelles", la formation d'hydrates est très probablement initiée par un processus hétérogène (présence d'une surface solide autre que la glace)
- La nucléation d'hydrates est un processus stochastique et un certain temps dit d'*induction* est nécessaire avant que les hydrates ne commencent à nucléer
- Le temps d'induction décroît généralement avec l'augmentation en intensité des forces motrices de la réaction (*e.g.* fraction molaire de l'invitée, surfusion...)
- La formation des hydrates commence généralement au niveau d'une interface (vapeur/liquide, eau/espèce invitée...) plutôt qu'en pure phase liquide
- Le temps d'induction est sensiblement réduit lorsque les hydrates sont reformés à partir d'un système composé de clathrates précédemment dissociés, exhibant ainsi un "effet mémoire"

Cependant, pour mieux comprendre les mécanismes de base ou par soucis de simplicité, du fait des limitations techniques, et parfois pour faciliter certaines interprétations, les simulations moléculaires s'éloignent régulièrement, de façon considérable, des conditions expérimentales dans lesquelles s'opère la formation des clathrates. Cela ne les empêche pas d'être riches en renseignements et de servir à améliorer nos connaissances sur le sujet.

La plupart des efforts de modélisation se sont donc concentrés sur la nucléation homogène des hydrates, généralement en phase liquide ou à l'interface fluide-gaz, et ce, en utilisant des conditions de haute sursaturation ou surfusion. Hirai *et al.*, ainsi que Ota et Qi, ont été parmi les premiers à étudier, par dynamique moléculaire, la nucléation de clathrates hydrates, d'argon et de méthane respectivement.^[270,271] Leur travaux prirent pour points de départ des structures déjà formées et stables qui étaient ensuite fondues ou réorganisées aléatoirement, rappelant de ce fait, l'effet mémoire mentionné quelques lignes plus haut. Quelques années auparavant, Báez et Clancy avaient quant à eux, étudié la croissance d'hydrates à partir d'un germe cristallin initial.^[272,273] Dans ces trois cas, les systèmes n'étaient pas assez grands, ni simulés pendant assez longtemps pour que leurs conclusions soient totalement significatives. Walsh *et al.* furent les premiers, bien plus

tard, à réaliser les premières simulations de nucléation aux temps longs (jusqu'à 5 μ s).^[274] Ils ont pu observer la nucléation spontanée d'un hydrate de méthane mais, avec comme étape limitante, l'apparition et la structuration des premiers germes de cages. Une fois ces derniers stabilisés, la croissance de l'hydrate est très rapide. Par la suite, Walsh *et al.* ont étudié l'influence de la forme (plane, cylindrique, sphérique) de l'interface eau-méthane et de la concentration de méthane sur la nucléation de l'hydrate.^[275,276] L'augmentation de la courbure, ainsi que la fraction molaire en espèce invitée, impliquent une augmentation du taux de nucléation observé. Bien d'autres simulations de nucléation homogène d'hydrate ont été effectuées pour explorer les différents aspects et dépendances associées à ce processus, et ce, pour plusieurs types d'espèces invitées (CH_4 , CO_2 , H_2S ...).^[277-282]

Il n'existe pas encore de théorie capable de décrire tous les aspects du processus menant à la formation d'un clathrate, mais plusieurs scénarios ont été proposés, que la simulation moléculaire peut aider à examiner. Ainsi, le premier d'entre eux a été formulé par Sloan et Fleyfel et repose sur l'hypothèse de la nucléation par agrégats labiles.^[283] Selon cette théorie, des anneaux éphémères de molécules existent dans l'eau liquide pure. Lors de l'incorporation de l'espèce invitée, ces anneaux entourent les molécules de gaz pour former des amas, se combinant à leur tour pour donner les structures d'hydrates. Ce modèle a ensuite été étendu pour pouvoir prendre en compte l'existence d'une interface gaz-liquide. Cependant, Radhakrishnan et Trout, après avoir calculé la barrière énergétique associée à l'agglomération des amas, ont jugé ce processus peu probable : la désintégration des amas est en effet énergétiquement favorisée.^[284] Ils proposèrent alors un autre modèle dit, de structuration locale. Dans ce cadre théorique, les fluctuations thermiques entraîneraient des groupes de molécules invitées dans des arrangements similaires à ceux d'un hydrate. Cette structuration locale permettrait alors la formation d'un noyau critique, à partir duquel la croissance du clathrate pourrait démarrer. Chacun de ces deux modèles a été appuyé par des résultats de simulations moléculaires en apparence contradictoires. Néanmoins, des espèces invitées bien distinctes avaient été utilisées dans ces diverses études. En conséquence, Jacobson *et al.* ont examiné l'influence de la nature chimique de l'invitée sur la nucléation et ont trouvé des différences significatives entre espèces hydrophobes et hydrophiles, compatibles, dans une certaine mesure, avec les deux théories.^[279]

Suite à cela, une combinaison des concepts d'amas labiles et de structuration locale, a été proposée par Jacobson *et al.*, et nommée : l'hypothèse du *blob*.^[278] Ce modèle implique tout d'abord la formation d'agrégats durables de molécules invitées, séparées par des molécules d'eau, appelés blobs. Cette étape est considérée comme totalement réversible. La structuration au sein d'un blob n'est pas fixée : des cages, de tout type, se forment et se décomposent en permanence, jusqu'à ce que l'amas atteigne une taille critique. Alors, les

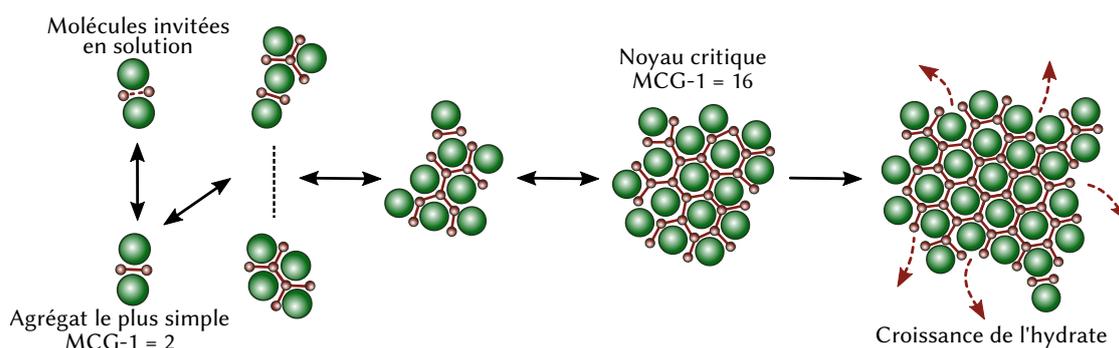


Figure 1.12 – Schéma du mécanisme de nucléation de clathrate, illustré par le paramètre de *coordination mutuelle d'invitées* (MCG en anglais) de Barnes *et al.*^[291] Les molécules (en vert) séparées d'une certaine distance par des anneaux de molécules (en rouge), sont considérées comme appartenant à un agrégat. Une fois une taille critique atteinte, la croissance de l'hydrate commence. Cette taille est de 16 molécules pour une température de 255 K dans les simulations de Barnes *et al.*

positions des molécules d'eau sont globalement verrouillées au sein de cages, agglomérées via leurs faces correspondantes. À ce stade, la structure du clathrate est amorphe et un temps de restructuration est nécessaire avant la stabilisation de l'hydrate sous une de ses formes cristallines connues. Cette hypothèse du blob a été validée par Lauricella *et al.* entre autres,^[285] au moyen de calculs de surface d'énergie libre de Landau.* L'état intermédiaire amorphe que connaît le clathrate au cours de sa stabilisation vers un état cristallin, a régulièrement été observé. Bi *et al.* notamment, ont aussi mis en évidence ce transition amorphe, en étudiant la nucléation d'hydrates grâce à la méthode de *forward flux sampling*, particulièrement adaptée à l'examen d'évènements rares.^[286] De même, une série de simulations de dynamique moléculaire portant sur la nucléation d'hydrates en présence d'une interface eau-méthane, a montré que les phases initiales de la formation des clathrates étaient caractérisées par un état amorphe, composé d'une grande variété de polyèdres réguliers mais aussi déformés pour certains.^[274,287-289] Cet état amorphe a aussi été montré dans des cas de conversions structurales de clathrates. La présence de cages atypiques comme $5^{12}6^3$ ou $4^15^{10}6^4$ semblent permettre des transformations $sI \leftrightarrow sII$ [†] et $sI \leftrightarrow sH$, comme l'ont montré Walsh *et al.* ainsi que Liang et Kusalik.^[275,276,290]

L'identification de paramètres d'ordre pertinents pour le suivi de la formation (ou de la dissociation) des clathrates est primordiale. La communauté a à sa disposition une boîte à outils performante pour discriminer les différentes phases de l'eau et détecter l'enclathration de molécules au cours d'une simulation. Je ne détaillerai pas ici tous

*. Ces calculs peuvent néanmoins dépendre fortement de l'observable choisi, rendant très importante la recherche de paramètres d'ordre performants, comme je l'indiquerai ensuite.

†. Cela fait écho aux études mentionnées précédemment, concernant la métastabilité structurale des hydrates de CO et N₂.

les paramètres d'ordre régulièrement utilisés, le lecteur est donc renvoyé à la revue de Barnes et Sum, qui en dresse la liste.^[206] Je ne mentionnerai que le paramètre d'ordre identifié par Barnes *et al.* lors de l'analyse de calculs de *path sampling*, car il met en avant l'importance de la structuration de l'hôte mais aussi du réseau de molécules invitées.^[291] Ce paramètre de *coordination mutuelle d'invités* permet de suivre des agrégats de molécules invitées, séparées, d'une certaine distance, par des anneaux de molécules d'eau. Ces agrégats peuvent alors croître et se réarranger, de façon chaotique, jusqu'à une taille critique de noyau de nucléation, qui dépend des conditions thermodynamiques choisies. Ce mécanisme est illustré sur la Figure 1.12. Il est intéressant de souligner que durant cette étude, Barnes *et al.* ont montré que le profil d'énergie libre correspondant à la nucléation de clathrate pouvait être raisonnablement (et étonnamment) décrit par la théorie classique de la nucléation.

Plus récemment, et de plus en plus systématiquement, les travaux de simulation portant sur la nucléation homogène, mettent en avant les conditions très particulières dans lesquelles elles sont réalisées pour rendre possible l'observation de la formation d'un hydrate, dans les temps courts permis par les calculs. Et, comme évoqué précédemment, l'hétérogénéité est inhérente au processus de nucléation des hydrates dans la nature, ou dans les expériences, car l'omniprésence d'une forme du substrat le favorise grandement. Dans le but d'apporter dans ce débat de nouveaux arguments, notamment quantitatifs, Knott *et al.* ont mené des simulations de nucléation homogène d'hydrate de méthane dans deux types de conditions de départ : celles "réalistes" de l'environnement expérimental, et celles utilisés couramment en simulation, marquées par des forces motrices très élevées.^[292] Dans les conditions réalistes, le seuil de nucléation apparaît hors d'atteinte, avec un taux de nucléation homogène estimé à 3×10^{-111} noyaux/cm³/s, beaucoup trop faible pour que la nucléation ait lieu.

La nucléation hétérogène est donc le chemin le plus probable vers la formation d'hydrates en conditions *in situ*. Cependant, la prise en compte d'interfaces solides dans les simulations complexifie sensiblement le problème. Il existe donc peu d'études par simulation concernant la nucléation hétérogène des hydrates. On peut citer à cet égard les travaux de Bai *et al.* qui ont réalisé des simulations de nucléation d'hydrates de CO₂ en présence d'une surface solide de silice.^[293,294] Ils ont montré que la nucléation hétérogène se déroulait en trois étapes dans leur cas. Tout d'abord, une couche de glace cristalline se forme sur le substrat. Ensuite, une structure intermédiaire s'établit au-dessus de la nouvelle surface de glace, permettant de compenser les décalages structuraux entre hydrate et glace. Enfin, un motif d'hydrate commence à nucléer sur la structure intermédiaire. L'influence du caractère hydrophile de la surface a aussi été étudié et les auteurs ont pu ainsi remarquer qu'à une surface plus hydrophobe, correspondait un temps d'induction

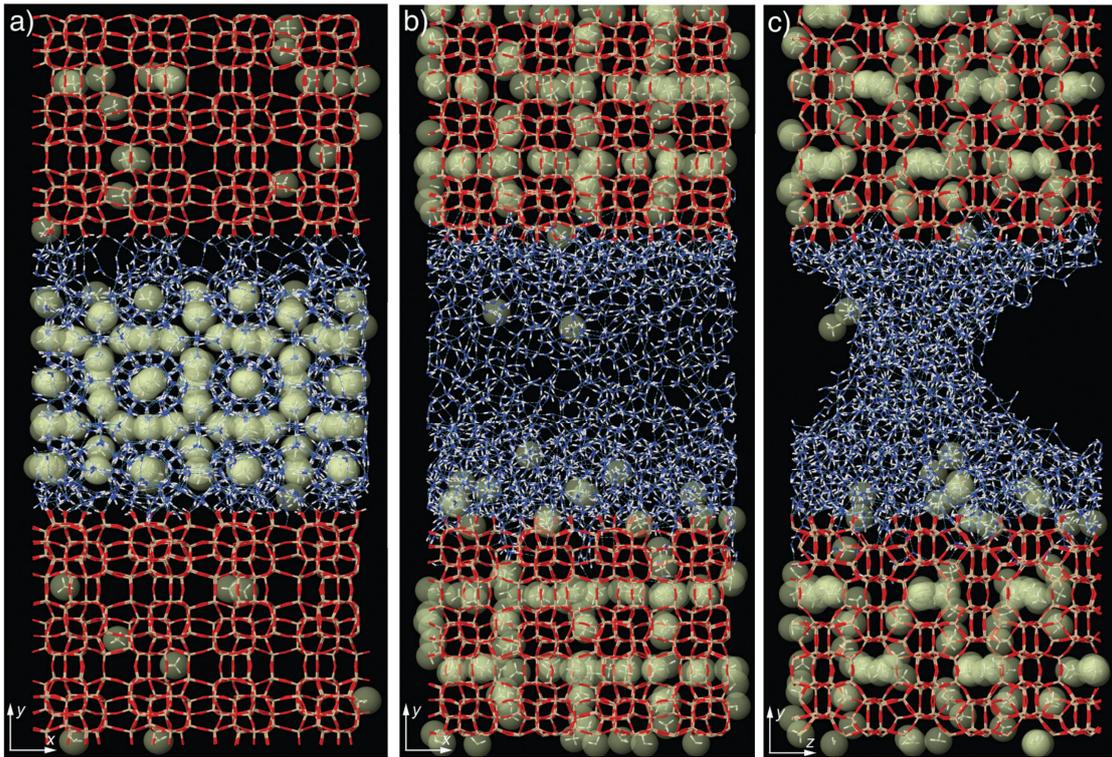


Figure 1.13 – Clichés issus de simulations de dynamique moléculaire, réalisées par Smirnov, d'un hydrate de méthane confiné dans un pore de silicalite (type de zéolite), à 150 K pour (a) et à 250 K pour (b) et (c).^[295] Les bâtonnets rouges et jaunes correspondent respectivement, aux atomes d'oxygène et de silicium de la zéolite; les bleus et blancs correspondent eux, aux atomes d'oxygène et d'hydrogène de l'eau; et enfin, les molécules de méthane sont symbolisées par les sphères jaunes. Les clichés (b) et (c) montrent la décomposition de l'hydrate, alors que le méthane s'insère dans la zéolite.

bien plus court. L'hydrophilicité de la surface accentue le problème de recouvrement des structures de glace et d'hydrate, au point d'inhiber la nucléation.

Si on ne répertorie qu'un petit nombre de travaux portant sur la nucléation hétérogène à proprement parler, la question de l'hétérogénéité a tout de même été étudiée dans des contextes de croissance, de dissociation ou plus généralement de stabilité des hydrates, déjà évoqué. Ainsi, à la suite de l'article de Bai et ses collègues, Liang *et al.* ont mené des simulations de dynamique moléculaire pour étudier la croissance de clathrates de méthane sur des surfaces de silice.^[296] Ils observèrent une désorganisation de la structure d'hydrate à proximité de la surface, mais qui parvient à se stabiliser grâce à la présence éparses de molécules de méthane précédemment encapsulées. Chakraborty et Gelb ont, pour leur part, utilisé une méthode Monte-Carlo pour examiner la stabilité d'un hydrate de méthane confiné dans des pores, sous forme de fentes, constitués de carbone.^[297] Pour

étudier la possibilité d'une conversion structurale de type I à II, Nguyen et Molinero ont effectué des simulations de dynamique moléculaire d'hydrates de brome en présence d'un substrat solide.^[298] Bagherzadeh *et al.* ont analysé de près la dissociation de l'hydrate de méthane confiné entre deux surfaces de silice.^[299,300] Ils ont pour cela utilisé des simulations de dynamique moléculaire hors-équilibre. Ils en conclurent que la présence de la silice accélérât la décomposition de l'hydrate. De plus, il a été noté que la dissociation s'effectuait par couches successives, en commençant par les plus proches de la surface silicique. Enfin, les auteurs ont remarqué que la présence de couches d'eau liquide entre l'hydrate et les surfaces de silice, permettant d'estomper l'effet des décalages structuraux, ralentit la dissociation du clathrate. Une autre étude, réalisée par Smirnov, a porté sur la décomposition d'un hydrate de méthane en contact avec la surface externe, hydrophobe, d'un matériau poreux, de type zéolite.^[295] Après avoir examiné la dépendance en température de la stabilité du clathrate, le phénomène de dissociation par couches a été de nouveau observé, une fois la température suffisamment élevée. Il remarqua de plus que les molécules de méthane étaient absorbées par la zéolite, au travers des micropores de la structure et que l'eau, retenue à la surface à cause du caractère hydrophobe de cette dernière, se stabilisait sous la forme d'un ménisque.

1.4.4 Positionnement de mon travail de thèse

L'examen des nombreuses simulations moléculaires concernant les clathrates hydrates amène à plusieurs constats. Encore valables à l'heure actuelle, ces observations étaient particulièrement pertinentes lors du début de ma thèse, à l'automne 2016, et permet d'expliquer les choix des axes d'étude de mes travaux.

Tout d'abord, on ne dénombre que peu d'études utilisant les méthodes Monte-Carlo, la dynamique moléculaire lui étant globalement préférée. En effet, comme je l'expliquerai plus en détails dans le chapitre suivant, les simulations Monte-Carlo ne permettent pas l'étude des propriétés dynamiques d'un système. Or, les aspects cinétiques des clathrates hydrates sont d'une grande importance, notamment lorsque l'on s'intéresse, par exemple, à la résistance mécanique, à la diffusion, aux chemins de nucléation et dissociation, etc. Cependant, les méthodes Monte-Carlo sont particulièrement adaptées pour étudier les équilibres thermodynamiques, et donc les questions de stabilité et les diagrammes de phase. La convergence des méthodes Monte-Carlo vers une situation d'équilibre est effectivement plus rapide. Elles sont plus efficaces dans leur exploration de l'espace des configurations d'un système donné, grâce à des opérations que l'on pourrait qualifier de "non-physiques", comparativement à la dynamique moléculaire. De plus, les méthodes Monte-Carlo offrent des possibilités de simulation ou d'analyses inaccessibles, ou bien

difficiles à mettre en place par dynamique moléculaire, comme par exemple, l'utilisation de l'ensemble Grand Canonique (μ, V, T) , qui constitue mon principal outil de travail. Cet ensemble rend possible la variation du nombre de particules du système à condition de fixer le potentiel chimique de chaque espèce en présence. Les simulations Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique permettent donc d'étudier, comme dans notre cas, les capacités de piégeage des clathrates, à partir d'une matrice d'eau déjà formée, ce qui ne serait pas possible par dynamique moléculaire.

Comme indiqué dans l'introduction de ce manuscrit, dans la continuité de précédents travaux réalisés à la fois au laboratoire ICB et à l'institut UTINAM, et en accord avec les axes d'étude du projet MI²C, un point de vue astrophysique a été adopté pour ma thèse. Ce contexte nous a donc amené à choisir comme systèmes principaux, les hydrates simples de CO et de N₂ ainsi que l'hydrate mixte correspondant. Les hydrates de diazote et de monoxyde de carbone n'ont été que peu examinés, comparativement aux hydrates de CH₄, CO₂ et H₂. Les études déjà publiées les concernant sont presque exclusivement expérimentales ou issues de modèles thermodynamiques. * De même, le cas des hydrates mixtes ne représente qu'une minorité des systèmes étudiés par simulation moléculaire, alors que la formation des clathrates *in situ* a, la plupart du temps, lieu en présence d'un mélange de gaz, libre ou dissout dans de l'eau. Parmi les quelques hydrates mixtes effectivement caractérisés, on retrouve en première place, le clathrate de CH₄-CO₂. Ce dernier est au cœur d'ambitieux projets visant à remplacer le méthane piégé dans les hydrates naturels par du dioxyde de carbone atmosphérique, permettant ainsi en principe, de réduire le bilan carbone de la production d'énergie liée au clathrates. En revanche, les hydrates mixtes comme N₂-CO, n'ont fait l'objet que d'un nombre extrêmement limité d'études. Enfin, le domaine des basses, voire très basses, températures, typiques du milieu spatial, a également été peu exploré. Généralement, l'étude des clathrates en milieu industriel ou naturel sur Terre, ne nécessite pas en effet d'avoir recours à des températures que l'on pourrait qualifier de cryogéniques.

En définitive, le contexte de ma thèse m'a donc amené à réaliser, dans le cadre de l'étude des clathrates hydrates, des simulations moléculaires relativement inédites, en termes de la combinaison systèmes/conditions thermodynamiques/méthodes utilisées. Bien entendu, j'ai pu m'appuyer, pour chacun de ses points, sur des études réalisées dans d'autres domaines ou conditions, mais partageant des similarités avec notre cas. Par exemple, l'utilisation des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble Grand Canonique est très courante dans l'étude de l'adsorption au sein de matériaux poreux. De même, des simulations d'adsorption à basses températures ont déjà été effectuées avec certaines

*. Le clathrate de N₂ suscite cependant plus d'intérêt que celui de CO, en raison de l'utilisation du gaz de N₂ dans des procédés de récupération du CH₄ piégé au sein d'hydrates naturels.

formes de glaces, cristallines et amorphes. Enfin, CO et N₂, en dehors des hydrates, sont des espèces impliquées dans bon nombre d'études par simulation moléculaire.

Chapitre 2

Méthodes de modélisation des hydrates de gaz

L'ÉTUDE et la connaissance des clathrates hydrates furent dans un premier temps, comme nous l'avons vu, exclusivement expérimentales. Avec la découverte des hydrates dans les conduites de transport de gaz, les lois empiriques développées jusque là ne suffirent plus à répondre aux besoins accrus de la recherche, fortement stimulée par l'industrie pétrolière. La caractérisation requise des clathrates hydrates, notamment pour prévenir leur formation préjudiciable dans les installations gazifères, atteignit alors un niveau inédit. Il devint nécessaire d'avoir accès à des outils de modélisation des clathrates hydrates, prédictifs et performants.

Cet effort de modélisation des clathrates aboutit dans les années 50 au développement de la théorie de van der Waals & Platteeuw (vdW-P),^[136] déjà évoquée dans ce manuscrit. Basée sur la théorie de l'adsorption de Langmuir, et donc sur la thermodynamique statistique, la théorie vdW-P offre la possibilité de prédire très efficacement les équilibres de phases des systèmes capables de former des hydrates, particulièrement lorsque ceux-ci sont composés de gaz naturels. Cependant, malgré de nombreux raffinements depuis la première parution de la théorie vdW-P,^[3,301] ces prédictions thermodynamiques se font toujours au prix de certaines hypothèses et approximations, certes nécessaires à la dérivation des équations mais qui s'avèrent très contraignantes, et parfois injustifiables en conditions réalistes. La mise en évidence des hydrates naturels et le développement de nouvelles applications liés aux clathrates, exacerbèrent cet état de fait, en étendant largement les gammes de pressions, de températures et de molécules d'intérêt, gammes pour lesquelles, les modèles thermodynamiques ne sont pas toujours optimisés.

Les méthodes de simulation moléculaire, nées la même décennie que la théorie vdW-P,

présentent, dans ce contexte, une alternative intéressante. En effet, elles rendent possible la modélisation de systèmes physiques à l'échelle de la molécule, sans avoir recours à certaines approximations limitantes, propres aux modèles thermodynamiques.* La simulation moléculaire permet d'accéder directement aux propriétés moléculaires des systèmes étudiés, qui sont souvent hors de portée de l'expérience. De plus, grâce à la physique statistique, ces propriétés microscopiques peuvent être directement reliées aux grandeurs macroscopiques, alors comparables aux résultats expérimentaux. Depuis les premières simulations Monte-Carlo et de dynamique moléculaire réalisées dans les années 50, ces techniques ont connu une utilisation croissante et sont aujourd'hui devenues incontournables, en complément des approches théoriques et expérimentales. Le domaine des clathrates hydrates n'y échappe pas.

Mes travaux de thèse reposent sur l'étude des clathrates hydrates du point de vue de l'adsorption, et ce, principalement par simulation moléculaire. Cela consiste concrètement à considérer la structure vide d'hydrate comme un matériau poreux, déjà formé et métastable, dans lequel viennent se "*physisorber*" des molécules de gaz. Je décris donc dans les pages qui suivent les bases des méthodes avec lesquelles j'ai pu mener mes études sur les clathrates. Je rappelle tout d'abord quelques notions élémentaires de physique statistique car ce formalisme sous-tend à la fois, la modélisation thermodynamique, mais aussi numérique des clathrates hydrates. Ensuite, bien que je ne l'applique pas directement dans mes travaux, je reviens brièvement sur la théorie de van der Waals & Platteeuw pour mettre en avant l'analogie théorique établie entre phénomène d'adsorption et enclathration,[†] qui a guidé le choix de mes différents outils d'étude. La section suivante est dévolue à la méthode de simulation moléculaire qui se trouve au cœur de ma thèse : la technique Monte-Carlo. La simulation Monte-Carlo, notamment dans l'ensemble grand canonique, fait en effet partie des outils de prédilection dans l'étude des processus d'adsorption, et de piégeage de manière générale. Enfin, dans le cadre de l'étude des clathrates mixtes, j'ai eu recours à la théorie de la solution idéale adsorbée idéale, pour prédire, seulement à partir de données de corps purs, la composition d'un hydrate en contact avec une phase gazeuse composée d'un mélange d'espèces chimiques. Je termine donc ce chapitre en exposant cet outil de modélisation thermodynamique incontournable de l'adsorption.

*. Elles possèdent bien entendu leurs propres limitations, suivant le type de méthode utilisée et les modèles moléculaires employés.

†. Je viendrai à parler d'adsorption et d'enclathration de façon équivalente dans le cas des hydrates.

2.1 Mécanique statistique

La mécanique statistique établit le lien entre les propriétés macroscopiques d'un système et les mouvements de ses constituants élémentaires (atomes, molécules, ...). Elle prodigue une façon efficace de déterminer le comportement thermodynamique et dynamique d'un système de particules, classique ou quantique, à l'équilibre ou hors de l'équilibre. Le formalisme puissant de la mécanique statistique se retrouve ainsi à la base des méthodes de simulations moléculaires mais aussi de la principale théorie d'équilibre de phases des clathrates. Je rappelle dans ce qui suit, quelques notions élémentaires de mécanique statistique,^[302] spécifiquement pour des systèmes classiques et ayant atteint l'équilibre thermodynamique.

2.1.1 Éléments de physique statistique classique

Un système de particules peut être défini par son espace des phases, Γ , représentant tous les états microscopiques qui lui sont accessibles, compte tenu des grandeurs macroscopiques qui le caractérisent, telles que le nombre de particules et le volume qu'elles occupent. * Ces états microscopiques, appelés aussi *micro-états*, représentent chacun une certaine configuration donnée du système, en termes de positions et de quantités de mouvement des particules. Une valeur d'énergie donnée est donc associée à chaque micro-état. Pour décrire un micro-état, on considère donc l'ensemble des coordonnées des particules, $\mathbf{r}^N = \{\mathbf{r}_1, \mathbf{r}_2, \dots, \mathbf{r}_N\}$, ainsi que l'ensemble de leurs impulsions $\mathbf{p}^N = \{\mathbf{p}_1, \mathbf{p}_2, \dots, \mathbf{p}_N\}$. On peut alors définir le Hamiltonien classique du système, fonction du micro-état, lui-même noté $\sigma = (\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, et exprimant son énergie totale

$$\mathcal{H}(\sigma) = \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) = \mathcal{K}(\mathbf{p}^N) + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) \quad (2.1)$$

\mathcal{K} correspond à l'énergie cinétique totale du système, donnée par la somme des contributions de chacune des N particules

$$\mathcal{K}(\mathbf{p}^N) = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \quad (2.2)$$

où \mathbf{p}_i et m_i sont respectivement, le moment et la masse de la i^e particule. L'énergie potentielle totale, \mathcal{U} , encode les interactions au sein du système et est par conséquent de première importance dans la description du système et son évolution. L'énergie potentielle n'est fonction que des positions des particules et donc, des distances qui les séparent.

*. À chaque état macroscopique correspond donc une dégénérescence d'états microscopiques.

Chaque micro-état possède un poids statistique selon son énergie. Boltzmann introduisit ce poids et montra qu'il était proportionnel au facteur $\exp(-\mathcal{H}(\sigma)/k_B T)$, avec k_B , la constante de Boltzmann et T , la température du système. La fonction de partition, Q , est définie comme étant la somme des poids de Boltzmann de tous les micro-états accessibles au système

$$\begin{aligned} Q &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)] \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp\left[-\beta \left(\sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) \right)\right] \end{aligned} \quad (2.3)$$

où $\beta = 1/k_B T$ est la température thermodynamique inverse du système. Le facteur $1/N!$ correspond à la pondération combinatoire des micro-états, due au fait que les N particules identiques sont considérées comme étant indiscernables. Enfin, h , représente la constante de Planck et permet ici de rendre compte de la discrétisation de la densité d'états de Γ . C'est au travers de la fonction de partition qu'il est possible de déterminer les grandeurs thermodynamiques, en la dérivant par exemple par rapport à la température T , à la pression P , ou encore au volume V . L'énergie interne peut notamment être calculée par $\langle E \rangle = -\partial_\beta (\ln Q)$.

Du point de vue de la physique statistique, la probabilité, $P(\sigma)$, de trouver le système dans un micro-état donné, $\sigma = (\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$, est donnée par

$$\begin{aligned} P(\sigma) &= \frac{1}{Q} \exp[-\beta \mathcal{H}(\sigma)] \\ &= \frac{1}{Q} \exp\left[-\beta \left(\sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) \right)\right] \end{aligned} \quad (2.4)$$

On remarque que dans l'équation ci-dessus la fonction de partition Q sert de constante de normalisation, utilisée pour assurer que l'intégrale des probabilités sur l'ensemble des micro-états accessibles soit égale à 1. Alors, une grandeur thermodynamique d'intérêt, \mathcal{X} , peut être déterminée en calculant sa moyenne statistique, $\langle \mathcal{X} \rangle$, sur l'ensemble des micro-états accessibles. Cette moyenne, dite d'ensemble, est donnée par :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{X} \rangle &= \int d\sigma P(\sigma) \mathcal{X}(\sigma) \\ &= \frac{1}{Q} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp\left[-\beta \left(\sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) \right)\right] \mathcal{X}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N) \end{aligned} \quad (2.5)$$

où $\mathcal{X}(\mathbf{r}^N, \mathbf{p}^N)$ est la valeur prise par \mathcal{X} lorsque que le système est dans le micro-état σ . L'équation 2.5 est le point de départ de toute simulation moléculaire utilisée pour déterminer les comportements thermodynamique et dynamique du système étudié.

2.1.2 Ensembles statistiques

Comme mentionné précédemment, une grandeur thermodynamique donnée, \mathcal{X} , peut être déterminée en calculant sa moyenne d'ensemble. Pour un même système, plusieurs "points de vue" peuvent être adoptés, définissant chacun un jeu de paramètres caractéristiques, associé à une situation précise. Ces grandeurs, tenues constantes dans la description du système et celle de son évolution, permettent de définir Γ , l'espace des phases du système. C'est ainsi que sont définis les différents ensembles statistiques thermodynamiques. Je vais présenter succinctement dans ce qui suit, les trois ensembles les plus couramment utilisés dans les études par simulation moléculaire, et que j'ai employés au cours de ma thèse.

L'ensemble canonique, (N, V, T) , est utilisé pour étudier un système de N particules dans un volume V , en équilibre avec un thermostat à une température T . Dans ces conditions, pour maintenir la température fixée, le système échange de l'énergie avec le thermostat. L'ensemble canonique contient alors tous les micro-états accessibles compatibles avec les contraintes s'exerçant sur N , V et T . La fonction de partition de cet ensemble s'écrit donc :

$$\begin{aligned} Q &= Q_{NVT} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N d\mathbf{p}^N \exp \left[-\beta \left(\sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} + \mathcal{U}(\mathbf{r}^N) \right) \right] \\ &= \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int d\mathbf{r}^N \exp(-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)) \end{aligned} \quad (2.6)$$

où $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_b T}$ est, au facteur $1/2\pi$ près, la longueur d'onde thermique de de Broglie, avec m la masse des particules. Dans l'équation 2.6, Λ^{3N} est le résultat de l'intégrale de l'énergie cinétique du système.

L'ensemble T-p, (NpT) , se révèle pertinent lorsque l'on s'intéresse à un système de N particules en équilibre avec non seulement un thermostat de température T mais aussi avec un barostat de pression p . Le système échange alors de l'énergie thermique avec le thermostat et du travail avec le barostat, résultant en un changement de volume. Cet ensemble est souvent utilisé pour simuler des expériences qui, la plupart du temps, sont opérées en contrôlant T et p . La fonction de partition associée à cet ensemble, Q_{NpT} , peut s'écrire en fonction de la fonction de partition canonique, pondérée par les poids de Boltzmann correspondant aux changements de volume :

$$Q_{NpT} = \int dV \beta p \exp(-\beta p V) Q_{NVT} \quad (2.7)$$

L'ensemble grand canonique, (μVT) , permet d'étudier des systèmes caractérisés par

un volume V constant et une fluctuation du nombre de particules N . Ce type de système est en équilibre avec un environnement imposant une température T et un potentiel chimique μ . Le système échange alors de l'énergie et des particules avec ce réservoir. La fonction de partition grand canonique, notée Ξ , peut s'écrire comme la somme pondérée de la fonction de partition canonique :

$$\Xi = Q_{\mu VT} = \sum_{N=0}^{+\infty} \exp(\beta\mu N) Q_{NVT} \quad (2.8)$$

Cet ensemble est particulièrement adapté à l'étude des phénomènes d'adsorption. Il permet en effet de déterminer la quantité d'éléments piégés dans, ou sur un matériau, pour un jeu donné de conditions thermodynamiques. La variation des ces grandeurs thermodynamiques permet d'avoir directement accès aux isothermes d'adsorption du système adsorbat-adsorbant.* Ces dernières peuvent alors être comparées aux résultats expérimentaux par exemple. L'utilisation de cet ensemble et l'obtention du lien entre quantité adsorbée et conditions thermodynamiques du système est à la base de la théorie vdW-P et des simulations Monte-Carlo que j'ai mises en place durant mes travaux de thèse.

2.2 Théorie de van der Waals & Platteeuw

En 1959, van der Waals & Platteeuw considérèrent que les propriétés thermodynamiques des clathrates pouvaient être obtenues à partir d'un modèle simple correspondant à la généralisation en trois dimensions de la théorie de Langmuir de l'adsorption d'un gaz sur une surface. La formulation de ce modèle de physique statistique est basée sur plusieurs hypothèses, déjà évoquées précédemment mais que je rappelle ici :

- (i) l'énergie libre de la structure d'eau ne dépend pas de l'occupation des cages; ce qui implique que les molécules invitées ne déforment pas les cavités;
- (ii) chaque cage ne contient qu'une seule molécule, et celle-ci ne peut diffuser au sein de la structure;
- (iii) les molécules invitées n'interagissent pas entre elles;
- (iv) aucun effet quantique n'est à prendre en compte.

Ces quatre hypothèses suffisent pour démontrer que le remplissage des cages d'un clathrate à température constante suit une isotherme de type Langmuir, caractéristique de certains processus d'adsorption.^[303] Des hypothèses supplémentaires sont nécessaires par la suite pour simplifier le calcul des constantes de Langmuir.

*. L'adsorbant est le nom donné au solide servant de support à l'adsorption.

2.2.1 Fonction de partition grand canonique

Pour calculer les propriétés thermodynamiques d'un clathrate par la mécanique statistique, il est nécessaire de déterminer la fonction de partition du système, spécifiquement dans l'ensemble grand canonique. On considère dans un premier temps la fonction de partition canonique, Q , qui dépend des variables N_W , $\{N_J\}$, V , et T . Le nombre de molécules d'eau est indiqué par N_W , alors que le nombre de molécules de type J est donné par N_J . Ce dernier est d'abord considéré comme fixe mais il pourra varier par la suite, avec l'introduction de l'ensemble grand canonique.

Comme l'énergie des molécules d'eau est indépendante de la présence de molécules invitées (voir hypothèse (i)), l'énergie d'un micro-état est la somme de deux contributions indépendantes : l'énergie des molécules d'eau et l'énergie des molécules invitées. Donc la fonction de partition se factorise ainsi

$$Q = Q^{\text{vide}} Q^{\text{invité}} \quad (2.9)$$

où Q^{vide} est la fonction de partition d'un clathrate vide, qui peut s'écrire sous la forme

$$Q^{\text{vide}} = \exp(-\beta \mathcal{A}^{\text{vide}}) \quad (2.10)$$

où $\mathcal{A}^{\text{vide}}$ est l'énergie libre de Helmholtz du clathrate vide.

$Q^{\text{invité}}$ est la fonction de partition des molécules de gaz dans le champ extérieur créé par la matrice, considérée rigide, des molécules d'eau. D'après les hypothèses (ii), (iii) et (iv), les molécules dans les différentes cages sont totalement indépendantes. La fonction de partition $Q^{\text{invité}}$ se réduit donc au produit des fonctions de partition individuelles $q_{J,c}$ des molécules invitées dans leur cage, multiplié par le nombre de façons possibles de les répartir. Plus précisément, si on pose $N_{J,c}$ le nombre de molécules invitées de type J dans les cages de type c ($c = p$ pour les petites cages et $c = g$ pour les grandes cages), alors le nombre de façons de distribuer les $N_{J,c}$ molécules invitées indiscernables dans les $\nu_c N_W$ cages discernables de type c , avec au maximum une molécule par cage, s'écrit

$$\frac{(\nu_c N_W)!}{(\nu_c N_W - \sum_J N_{J,c})! \prod_J N_{J,c}!} \quad (2.11)$$

où ν_c est le nombre de cages de type c par molécule d'eau. * Pour les structures I et II, on a respectivement : $\nu_p = 1/23$ et $\nu_g = 3/23$, et $\nu_p = 2/17$ et $\nu_g = 1/17$.

*. Donc le produit $\nu_c N_W$ donne le nombre total de cages de type c .

On peut alors écrire

$$Q^{\text{invité}}(N_W, \{N_{J,c}\}, V, T) = \prod_c \left[\frac{(v_c N_W)!}{(v_c N_W - \sum_J N_{J,c})! \prod_J N_{J,c}!} \prod_J q_{J,c}^{N_{J,c}} \right] \quad (2.12)$$

En remplaçant chaque contribution de l'équation 2.9 par leur expression respective, 2.10 et 2.12, on obtient la fonction de partition canonique telle que déterminée par van der Waals & Platteeuw

$$Q = \exp(-\beta \mathcal{A}^{\text{vide}}) \prod_c \left[\frac{(v_c N_W)!}{(v_c N_W - \sum_J N_{J,c})! \prod_J N_{J,c}!} \prod_J q_{J,c}^{N_{J,c}} \right] \quad (2.13)$$

Parce que les variables $\{N_{J,c}\}$ varient avec l'insertion des molécules invitées dans les clathrates, on introduit la fonction de partition grand canonique :

$$\Xi = \sum_{\{N_{J,c}\}} Q \prod_c \exp\left(\sum_J \beta \mu_J N_{J,c}\right) \quad (2.14)$$

où μ_J est le potentiel chimique des molécules de l'espèce J .

En introduisant les activités $\lambda_J = \exp(\beta \mu_J)$, la fonction de partition grand canonique devient

$$\Xi = \exp(-\beta \mathcal{A}^{\text{vide}}) \sum_{\{N_{J,c}\}} \prod_c \left[\frac{(v_c N_W)!}{(v_c N_W - \sum_J N_{J,c})! \prod_J N_{J,c}!} \prod_J q_{J,c}^{N_{J,c}} \lambda_J^{N_{J,c}} \right] \quad (2.15)$$

Il est alors possible d'utiliser le théorème multinomial pour simplifier l'équation précédente et obtenir la forme suivante

$$\Xi = \exp(-\beta \mathcal{A}^{\text{vide}}) \prod_c \left(1 + \sum_J q_{J,c} \lambda_J \right)^{v_c N_W} \quad (2.16)$$

2.2.2 Fractions d'occupation

En réalité, Ξ est une fonction de partition semi grand canonique, puisqu'elle s'écrit comme le produit de deux contributions :

- une fonction de partition grand canonique pour les molécules invitées, $\Xi^{\text{invité}}$, car leur nombre est variable dans les calculs;
- une fonction de partition canonique en ce qui concerne les molécules d'eau, Q^{vide} , car le nombre de cages et de molécules d'eau ne varient pas.

On a donc

$$\Xi = Q^{\text{vide}} \Xi^{\text{invité}} \quad (2.17)$$

$$\begin{aligned} \Rightarrow -k_B T \ln \Xi &= -k_B T \ln Q^{\text{vide}} - k_B T \ln \Xi^{\text{invité}} \\ &= \mathcal{A}^{\text{vide}} + \Phi \end{aligned} \quad (2.18)$$

où $\mathcal{A}^{\text{vide}}$ est l'énergie libre de Helmholtz d'un clathrate vide, et Φ est le grand potentiel des molécules invitées. $\mathcal{A}^{\text{vide}}$ et Φ peuvent être reliés aux propriétés macroscopiques par le premier principe de la thermodynamique

$$-d(\mathcal{A}^{\text{vide}}) = S_W dT + P dV_W - \mu_W dN_W \quad (2.19)$$

$$-d(\Phi) = S_g dT + P dV_g + \sum_J N_J d\mu_J \quad (2.20)$$

où l'indice g (pour "guest") renvoie aux molécules invitées et W aux molécules d'eau. Cela permet d'écrire, en additionnant les équations 2.19 et 2.20

$$d(k_B T \ln \Xi) = S dT + P dV + \sum_J N_J d\mu_J - \mu_W dN_W \quad (2.21)$$

où on a posé $S = S_g + S_W$ et $V = V_g + V_W$, dans la mesure où l'entropie et le volume sont des variables extensives. Si on considère de plus que $d\mu_J = \beta^{-1} d \ln \lambda_J$, l'équation 2.21 donne

$$d(k_B T \ln \Xi) = S dT + P dV + \sum_J k_B T N_J d \ln \lambda_J - \mu_W dN_W \quad (2.22)$$

Grâce à l'équation 2.22, qui donne une relation entre la fonction de partition et les propriétés macroscopiques, toutes les propriétés thermodynamiques macroscopiques peuvent donc être déduites de l'équation 2.16. Par exemple, la dérivée de $\ln \Xi$ par rapport à λ_J donne le nombre total de molécules invitées de type K réparties dans les cages de type c .

$$N_K = \sum_c N_{K,c} = \lambda_K \left(\frac{\partial \ln \Xi}{\partial \lambda_K} \right)_{T,V,N_W,\lambda_{K \neq K}} = \sum_c v_c N_W \left(\frac{q_{K,c} \lambda_K}{1 + \sum_J q_{J,c} \lambda_J} \right) \quad (2.23)$$

Cette équation peut alors être utilisée pour déterminer la probabilité d'avoir une molécule invitée de type K dans une cage de type c . Cette valeur est obtenue en divisant $N_{K,c}$ par le nombre total de cages de type c

$$\theta_{K,c} = \frac{N_{K,c}}{v_c N_W} = \frac{q_{K,c} \lambda_K}{1 + \sum_J q_{J,c} \lambda_J} \quad (2.24)$$

Cette équation donne accès à ce que l'on nomme, la fraction d'occupation, $\theta_{K,c}$, d'une

cage de type c par un type K de molécule invitée.

L'équation 2.24 prédit le taux d'occupation des cages en terme des fonctions de partition $q_{K,c}$ des molécules dans les cages et des activités $\{\lambda_J\}$ des molécules de gaz. On introduit maintenant la notation $q_{K,c}^{\text{cage}}$ à la place de $q_{K,c}$ pour bien différencier la fonction de partition des molécules dans les cages de celle des molécules en phase gaz. Pour les applications "astrophysiques" qui nous intéressent, la pression est basse et la phase gazeuse peut être traitée comme un mélange de gaz parfaits. L'activité λ_K de l'espèce K est alors reliée à sa pression partielle P_K par

$$\lambda_K = \beta P_K \frac{1}{q_K^{\text{gaz}}/V} \quad (2.25)$$

où q_K^{gaz} est la fonction de partition individuelle d'une molécule d'espèce K en phase gaz. En reportant l'équation ci-dessus dans l'équation 2.24, on obtient la formule suivante pour les fractions d'occupation

$$\theta_{K,c} = \frac{C_{K,c} P_K}{1 + \sum_J C_{J,c} P_J} \quad (2.26)$$

dans laquelle on introduit la constante $C_{K,c}$ définie par

$$C_{K,c} = \beta \frac{q_{K,c}^{\text{cage}}}{q_K^{\text{gaz}}/V} \quad (2.27)$$

On notera que dans le cas d'une phase gazeuse non idéale, les formules 2.25 et 2.26 restent valables si les pressions partielles P_K sont remplacées par les fugacités f_K ,

$$\theta_{K,c} = \frac{C_{K,c} f_K}{1 + \sum_J C_{J,c} f_J} \quad (2.28)$$

L'équation 2.26 est analogue à l'équation décrivant l'isotherme de Langmuir, ce qui conduit à dénommer "constante de Langmuir", la constante $C_{K,c}$. Dans la théorie de Langmuir, cette constante $C_{K,c}$ s'exprime par une formule semblable à l'équation 2.27, dans laquelle $q_{K,c}^{\text{cage}}$ est remplacé par la fonction de partition d'une molécule adsorbée sur un site de surface. La constante de Langmuir $C_{K,c}$ mesure l'attractivité d'un type de cage pour un type de molécule invitée. Pour une pression donnée, la molécule la mieux piégée dans un type de cage donné est celle qui a la plus grande constante de Langmuir, et le type de cage le mieux adapté à une molécule est celui qui donne la constante de Langmuir la plus grande.

L'introduction de la constante de Langmuir fait apparaître clairement qu'il n'est pas né-

cessaire de calculer explicitement chaque fonction de partition séparément (en phase gaz et en phase clathrate), mais seulement le rapport de deux fonctions de partition $q_{K,c}^{\text{cage}}/q_K^{\text{gaz}}$. Ainsi, les fonctions de partition correspondant aux degrés de liberté non modifiés, ou modifiés de façon négligeable, par le piégeage dans la cage se simplifie naturellement dans les calculs. Il ne reste plus alors qu'à calculer explicitement les fonctions de partition correspondant aux degrés de liberté fortement modifiés par ce piégeage.

2.2.3 Calcul des constantes de Langmuir

Comme cela vient d'être démontré dans l'équation 2.26, il est nécessaire, pour calculer les fractions d'occupation de différentes espèces piégées dans un clathrate, de déterminer préalablement les constantes de Langmuir correspondantes, définies par l'équation 2.27. Cette équation fait intervenir, pour une espèce K considérée, le rapport entre la fonction de partition calculée dans la cage c du clathrate, $q_{K,c}^{\text{cage}}$, et la fonction de partition calculée en phase gaz, q_K^{cage} .

En phase gaz, la fonction de partition individuelle se factorise en une partie translationnelle, et une partie dépendante des modes d'énergies internes (rotations, vibrations, excitations électroniques)

$$q_K^{\text{gaz}} = q_K^{\text{gaz, trans}} q_K^{\text{gaz, int}} \quad (2.29)$$

La partie translationnelle se calcule aisément, et donne le résultat bien connu

$$\begin{aligned} q_K^{\text{gaz, trans}} &= \frac{1}{h^3} \int_V d\mathbf{q} \int d\mathbf{p} \exp\left(\frac{-\beta \mathbf{p}^2}{2m_K}\right) \\ &= V \frac{1}{\Lambda_K^3} \end{aligned} \quad (2.30)$$

Pour poursuivre le calcul, on introduit deux hypothèses supplémentaires dans le modèle de vdWP :

- (v) les degrés de liberté de translation d'une molécule à l'intérieur d'une cage sont découplés des degrés de liberté interne de la molécule (rotations, vibrations, ...). Cette hypothèse implique notamment que les molécules peuvent tourner librement dans les cages;
- (vi) les modifications apportées par le piégeage dans le clathrate sur les modes d'énergie internes des molécules sont considérées comme négligeables.

L'hypothèse (v) permet d'écrire la fonction de partition $q_{K,c}^{\text{cage}}$ sous la forme du produit

$$q_{K,c}^{\text{cage}} = q_{K,c}^{\text{cage, trans}} q_{K,c}^{\text{cage, int}} \quad (2.31)$$

Puisque d'après l'hypothèse (vi), $q_{K,c}^{\text{cage, int}} = q_K^{\text{gaz, int}}$, ces termes se compensent dans le rapport apparaissant dans l'équation 2.27. En insérant les équations 2.29, 2.30 et 2.31 dans l'équation 2.27, on obtient

$$C_{K,c} = \beta q_{K,c}^{\text{cage, trans}} \Lambda_K^3 \quad (2.32)$$

De plus, aux températures qui nous intéressent ($T > 40$ K), les longueurs d'onde thermiques des molécules sont très petites devant la taille des cages. Ces molécules se comportent donc de manière classique et la partie translationnelle de la fonction de partition $q_{K,c}^{\text{cage}}$ (équation 2.31) est donnée par l'expression classique

$$\begin{aligned} q_{K,c}^{\text{cage, trans}} &= \frac{1}{h^3} \int_{V_{\text{cage}}} d\mathbf{q} \int d\Omega \int d\mathbf{p} \exp \left[-\beta \left(\frac{\mathbf{p}^2}{2m_k} + W_{K,c}^{\text{cage}}(\mathbf{q}, \Omega) \right) \right] \\ &= \frac{1}{\Lambda_K^3} \int_{V_{\text{cage}}} d\mathbf{r} \int d\Omega \exp \left(-\beta W_{K,c}^{\text{cage}}(\mathbf{r}, \Omega) \right) \end{aligned} \quad (2.33)$$

où $W_{K,c}^{\text{cage}}$ est l'énergie potentielle d'une molécule d'espèce K située à l'intérieur d'une cage de type c , au point \mathbf{r} et dans l'orientation Ω .

La constante de Langmuir se réduit alors finalement à

$$C_{K,c} = \beta \int d\mathbf{r} d\Omega \exp \left(-\beta W_{K,c}^{\text{cage}} \right) \quad (2.34)$$

Dans cette équation, il apparaît que le calcul de la constante de Langmuir ne dépend plus que de la température du système et de la détermination de l'énergie potentielle d'interaction entre la molécule invitée et la cage d'eau qui l'entoure. Le potentiel choisi pour représenter cette interaction est crucial car il encode toute la physique propre au système. Cependant, pour les détails de sa détermination* et l'exploitation des équations 2.26 et 2.34 dans le calcul des équilibres de phases d'hydrates, je renvoie le lecteur à l'ouvrage de E. Dendy Sloan particulièrement.^[3]

Il est toutefois possible de déterminer les fractions d'occupation d'un hydrate, et donc ses caractéristiques thermodynamiques, sans avoir à calculer les constantes de Langmuir adéquates. L'alternative, déjà mentionnée en début de chapitre, repose sur l'utilisation de la simulation moléculaire, notamment avec la méthode Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Certaines hypothèses ne sont alors plus nécessaires à la bonne conduite des calculs mais le cadre établi par vdW-P peut être conservé en modélisant l'hydrate comme une structure poreuse intrinsèquement stable. De plus, les constantes de Langmuir peuvent être déterminées *a posteriori*, si les isothermes d'enclathration obtenues correspondent bien à des isothermes de type Langmuir.

*. Qui constitue une nouvelle source d'approximations.

2.3 Simulation moléculaire par méthode Monte-Carlo

Les méthodes de simulation moléculaire se divisent en plusieurs catégories, non seulement selon la nature physique des lois utilisées pour modéliser les interactions au sein d'un système, mais aussi selon leur manière d'explorer l'espace des phases de ce dernier. On distingue donc tout d'abord les méthodes classiques, qui s'appuient sur l'utilisation de modèles d'interaction paramétrés empiriques, * des méthodes quantiques, qui, grâce aux lois fondamentales de la mécanique quantique, étendent leur niveau de description aux électrons. Ces méthodes permettent alors de calculer les interactions interatomiques sans avoir recours à des descriptions empiriques. Les résultats présentés dans ce manuscrit étant exclusivement issus de simulations dites classiques, seules ces dernières seront abordées ici.

Qu'elles reposent sur un calcul d'interaction classique ou quantique, il convient ensuite de différencier trois familles de méthodes de simulation moléculaire, définies par leur façon de faire évoluer le système. Premièrement, les méthodes d'optimisation moléculaire se proposent de déterminer le minimum d'énergie potentielle du système en relaxant les positions atomiques. Elles permettent donc de caractériser entre autres, les structures les plus stables. Deuxièmement, la dynamique moléculaire introduit la notion de trajectoire temporelle, en intégrant les équations classiques du mouvement des constituants du système. Pour des temps de simulation assez longs, les moyennes temporelles obtenues en dynamique moléculaire peuvent être considérées comme équivalents aux moyennes d'ensemble, grâce au principe ergodique. Troisièmement, la méthode de Monte-Carlo, qui constitue la base de mes travaux de thèse, permet de sonder l'espace des configurations du système en générant aléatoirement un grand nombre de micro-états représentatifs de ce dernier. Cet échantillonnage donne ainsi un accès direct aux moyennes d'ensembles des grandeurs thermodynamiques. C'est sur cette dernière que je vais m'arrêter, le temps de quelques pages, pour en décrire le fonctionnement, de façon non exhaustive.

2.3.1 Méthode de Metropolis

La détermination des moyennes d'ensemble, dont l'expression est donnée par l'équation 2.5, passe par le calcul d'intégrales multidimensionnelles. L'énergie cinétique $\mathcal{K}(\mathbf{p}^N)$ étant de forme quadratique, l'intégration sur les quantités de mouvement peut être menée de façon analytique, comme nous l'avons vu dans l'équation 2.33. Reste alors la

*. Comme nous le verrons par la suite, ces modèles sont en effet basés sur des formes analytiques de potentiels d'interaction qui sont ajustées, via un jeu de paramètres, à des données expérimentales ou à des résultats de calculs quantiques.

partie configurationnelle, caractérisée uniquement par $\{\mathbf{r}^N\}$. Le potentiel d'interaction, uniquement fonction des positions, ne prend généralement pas de forme assez simple permettant un calcul totalement analytique de $\langle \mathcal{X} \rangle$. Pour des observables ne dépendant que des positions des particules, la moyenne d'ensemble revient donc à *

$$\langle \mathcal{X} \rangle = \frac{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)] \mathcal{X}(\mathbf{r}^N)}{\int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]} \quad (2.35)$$

Même pour un petit nombre d'éléments, ces intégrales à 3^N dimensions sont souvent impossibles à calculer, en raison du nombre démesurément élevé de points d'évaluation de l'intégrande nécessaire à la bonne estimation de l'intégrale. Ce nombre est rendu d'autant plus grand par le fait que le facteur de Boltzmann tend à varier rapidement en fonction des configurations prises par les particules. Autrement dit, un maillage très fin est alors nécessaire pour un calcul satisfaisant de l'intégrale. De plus, le facteur de Boltzmann est négligeable pour un grand nombre de micro-états accessible au système. Un échantillonnage uniforme, qui prendrait en compte ces états peu probables, est donc totalement inefficace pour calculer $\langle \mathcal{X} \rangle$.

Face à ce constat, Nicholas Metropolis développa en 1949, en collaboration avec Stanislaw Ulam, une méthode numérique capable de surmonter ces difficultés.^[304] Un premier calcul de moyennes thermodynamiques fut publié dès 1953.^[305] Basée sur la génération aléatoire de micro-états de l'espace des phases, Metropolis nomma sa méthode, Monte-Carlo, en référence aux jeux de hasard du célèbre casino de la cité monégasque. Toute l'élégance et la puissance du procédé développé par Metropolis, résident dans l'utilisation d'un échantillonnage préférentiel, basé sur le formalisme des marches aléatoires le long de chaînes de Markov. En choisissant astucieusement la densité de probabilité servant à la génération aléatoire des micro-états, il est possible de ne sonder que les régions pertinentes de l'espace des configurations. Ces régions, représentant au mieux le comportement du système, correspondent à celles où le facteur de Boltzmann possède une valeur non négligeable. Les cas où le système sort de ces régions sont *rejetés*.

Pour rappel, le terme au dénominateur dans l'équation 2.35 correspond à la partie configurationnelle, \mathcal{Z} , de la fonction partition, définie par

$$\mathcal{Z} \equiv \int d\mathbf{r}^N \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)] \quad (2.36)$$

*. Pour plus de simplicité dans l'exposé de la méthode, je me place ici dans l'ensemble canonique.

Il apparaît alors, toujours dans l'équation 2.35, que le ratio

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}^N) \equiv \frac{\exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r}^N)]}{\mathcal{Z}} \quad (2.37)$$

donne la probabilité que le système se trouve dans une configuration autour de \mathbf{r}^N . $\mathcal{N}(\mathbf{r}^N)$ correspond donc à la densité de probabilité la plus adaptée pour la détermination des moyennes d'ensemble. Néanmoins, si le facteur de Boltzmann se calcule aisément, ce n'est pas le cas de la fonction de partition \mathcal{Z} , pour laquelle nous revenons à un problème de calcul complexe d'intégrale sur l'entièreté de l'espace des configurations. Le choix de la marche aléatoire le long de chaînes de Markov débloque cette situation. Puisque \mathcal{Z} est constante, la *probabilité relative* de visiter un micro-état depuis un autre micro-état, suffit pour assurer l'évolution pertinente du système. Cette probabilité relative de transition est alors proportionnelle aux facteurs de Boltzmann des deux micro-états. Au final, pour un grand nombre de points générés selon \mathcal{N} , la moyenne d'ensemble, $\langle X \rangle$, tend vers la moyenne arithmétique de $X(\mathbf{r}^N)$.

La procédure d'évolution itérative du système commence avec une configuration \mathbf{r}^N donnée, nommée o ("old"), et caractérisée par $\exp[-\beta \mathcal{U}(o)]$. Une nouvelle configuration, n ("new"), tout d'abord provisoire, est ensuite générée à partir d'une modification ponctuelle de o . * Ce changement configurationnel, appelé *mouvement Monte-Carlo*, peut correspondre à différentes opérations : une translation de particule, une rotation de molécule, un changement de volume de la boîte de simulation, une insertion ou une suppression de particule, etc. La configuration n est donc caractérisée par $\exp[-\beta \mathcal{U}(n)]$. Ensuite, le mouvement est accepté ou rejeté en fonction de la comparaison des facteurs de Boltzmann des états o et n . Si le mouvement est accepté, la configuration n est alors conservée et prendra la place de o à l'itération suivante. Il est important de préciser que l'expression de la probabilité d'acceptation dépend du type de mouvement et de l'ensemble statistique considéré.

En termes de formalisme de Markov, le passage de la configuration o à la configuration n est conditionnée par la probabilité de transition notée ici $\pi(o \rightarrow n)$. Pour que la marche aléatoire le long des micro-états tende vers un état d'équilibre, le *principe de micro-réversibilité* doit pouvoir s'appliquer. Ce dernier stipule qu'à l'équilibre thermodynamique, la probabilité moyenne de quitter l'état o est égale à la somme des probabilités de toutes les transitions $n \rightarrow o$ acceptées. Cependant en pratique, une condition encore plus restrictive est appliquée, pour des raisons d'aisance numérique. Dénommée "*detailed balance*", cette condition induit qu'à l'équilibre, pour chaque couple de configurations $\{o, n\}$, la probabilité de passer de l'état o à l'état n est strictement égale à celle de passer

*. Ce qui permet de rester dans le voisinage de la région pertinente de l'espace des phases du système.

de l'état n à l'état o . Ce qui se traduit par

$$\mathcal{N}(o) \pi(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n) \pi(n \rightarrow o) \quad (2.38)$$

La matrice de transition π se décompose en deux contributions, illustrant les deux étapes de la réalisation d'un mouvement Monte-Carlo. Tout d'abord, un mouvement test menant de o à n est généré aléatoirement, avec une probabilité $\alpha(o \rightarrow n)$. Ensuite, le mouvement est accepté avec la probabilité dénotée $\text{acc}(o \rightarrow n)$. On a donc

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \text{acc}(o \rightarrow n) \quad (2.39)$$

En considérant la matrice α symétrique, nous avons $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$ et l'équation 2.38 peut se réécrire comme

$$\mathcal{N}(o) \text{acc}(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n) \text{acc}(n \rightarrow o) \quad (2.40)$$

En ne considérant, à titre d'exemple, que des mouvements de translation, on déduit de l'équation 2.40, l'expression suivante

$$\frac{\text{acc}(o \rightarrow n)}{\text{acc}(n \rightarrow o)} = \frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}(o)} = \exp\{-\beta [\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)]\} \quad (2.41)$$

Il existe de nombreuses formes pour la probabilité d'acceptation $\text{acc}(o \rightarrow n)$ pouvant satisfaire l'équation 2.41 mais il apparaît que le choix le plus évident, et offrant la meilleure efficacité d'échantillonnage, est celui proposé originellement par Metropolis *et al.*,

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \begin{cases} \mathcal{N}(n) / \mathcal{N}(o) & \text{si } \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(o) \\ 1 & \text{si } \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(o) \end{cases} \quad (2.42)$$

La probabilité de transition d'aller d'un état o à un état n est donc donnée par

$$\pi(o \rightarrow n) = \begin{cases} \alpha(o \rightarrow n) & \text{si } \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(o) \\ \alpha(o \rightarrow n) [\mathcal{N}(n) / \mathcal{N}(o)] & \text{si } \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(o) \end{cases} \quad (2.43)$$

$$\pi(o \rightarrow o) = 1 - \sum_{n \neq o} \pi(o \rightarrow n)$$

Donc, l'équation 2.42 donne les conditions d'acceptation d'un mouvement réalisé de façon

aléatoire, dont la formulation générale peut s'écrire

$$\text{acc}(o \rightarrow n) = \min(1, \mathcal{N}(n) / \mathcal{N}(o)) \quad (2.44)$$

Dans le cadre d'une simulation numérique, pour décider concrètement du rejet ou de l'acceptation du mouvement test, un nombre aléatoire, ζ , est généré à partir d'une distribution uniforme dans l'intervalle $[0,1]$. * Il s'avère que la probabilité que ζ soit inférieur à $\text{acc}(o \rightarrow n)$ est en fait égale à $\text{acc}(o \rightarrow n)$. Le mouvement est alors accepté seulement si $\zeta < \text{acc}(o \rightarrow n)$. Grâce à cette méthode dite *de rejet*, l'algorithme de Metropolis assure la génération de configurations selon la densité de probabilités définie par \mathcal{N} , et donc le bon échantillonnage de l'espace des configurations du système, en évitant d'échantillonner les micro-états définis par une trop faible probabilité.

2.3.2 Mouvements Monte-Carlo et probabilités d'acceptation

Chaque type de mouvement représente une façon particulière de faire évoluer le système. Si certains mouvements peuvent être utilisés quel que soit le contexte, d'autres sont liés à un ou plusieurs ensembles statistiques, en fonction des paramètres thermodynamiques constants associés à ces derniers. Comme chacun des ensembles possède une fonction de partition qui lui est propre, la probabilité d'acceptation d'un type de mouvement dépend de l'ensemble dans lequel il est considéré. Cette section est dévolue aux différents mouvements Monte-Carlo que j'ai été amené à appliquer lors de mes simulations.

Tout d'abord, exprimons pour chaque ensemble, la probabilité que le système occupe un micro-état o ,

$$\mathcal{N}_{NVT}(o) = \frac{1}{\mathcal{Q}_{NVT}} \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N(o))] \quad (2.45)$$

$$\mathcal{N}_{NpT}(o) = \frac{1}{\mathcal{Q}_{NpT}} \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \exp\left[-\beta \left(pV - \frac{(N+1) \ln V}{\beta} + \mathcal{U}(\mathbf{s}^N(o))\right)\right] \quad (2.46)$$

$$\mathcal{N}_{\mu VT}(o) = \frac{1}{\mathcal{Q}_{\mu VT}} \frac{V^N}{\Lambda^{3N} N!} \exp[\beta (\mu N - \mathcal{U}(\mathbf{s}^N(o)))] \quad (2.47)$$

Les éléments du système sont considérés indiscernables et la partie cinétique est intégrée pour donner le facteur Λ^{-3N} . De plus, par commodité, les positions cartésiennes, $\{\mathbf{r}^N\}$, sont remplacées par les coordonnées relatives à la boîte de simulation, $\{\mathbf{s}^N\}$. Ce changement de variables induit l'apparition du terme de volume, V^N . Il reste alors à calculer la

*. Il est alors primordial d'utiliser un générateur de nombres pseudo-aléatoires robuste, pour éviter tout biais de la statistique de la simulation.

probabilité de trouver le système dans un état n , $\mathcal{N}(n)$, après un mouvement donné, pour obtenir *in fine* sa probabilité d'acceptation.

Translation et rotation moléculaire

Le mouvement Monte-Carlo le plus basique consiste à déplacer une particule i , choisie aléatoirement au sein de la configuration o , d'une certaine distance, elle aussi aléatoire. Cette dernière est majorée par une valeur maximale, relativement petite, pour éviter d'échantillonner des configurations de faibles probabilités. Le déplacement de la molécule i est donc donné par

$$\begin{cases} x_i(n) = x_i(o) + \Delta_{\max}(\zeta_x - 0.5) \\ y_i(n) = y_i(o) + \Delta_{\max}(\zeta_y - 0.5) \\ z_i(n) = z_i(o) + \Delta_{\max}(\zeta_z - 0.5) \end{cases} \quad (2.48)$$

où Δ_{\max} correspond au déplacement maximal autorisé dans chaque direction, et $\{\zeta_x, \zeta_y, \zeta_z\}$ sont des nombres aléatoires générés uniformément entre 0 et 1.

Lorsque le système est constitué de molécules, il est alors possible de tester des changements de leurs orientations pour trouver de nouvelles configurations favorables. Comme pour la translation, la rotation test d'une molécule doit restée petite, généralement limitée à quelques degrés. Ainsi, une matrice de rotation d'Euler, \mathcal{R}_{33} , est appliquée au vecteur position d'une molécule i choisie aléatoirement, pour générer une nouvelle configuration n ,

$$\begin{pmatrix} x_i(n) \\ y_i(n) \\ z_i(n) \end{pmatrix} = \mathcal{R}_{33} \begin{pmatrix} x_i(o) \\ y_i(o) \\ z_i(o) \end{pmatrix} \quad (2.49)$$

Ces deux mouvements ne changent que la contribution de l'énergie potentielle dans les probabilités décrites plus haut. En conséquence, tous les termes ne dépendant pas de \mathcal{U} se simplifient dans l'expression de la probabilité d'acceptation. Par ailleurs, pour ces deux mouvements, la probabilité de générer une nouvelle configuration test ne dépend pas de la conformation du système, donc, la matrice α est bien symétrique. On peut alors écrire la probabilité d'acceptation, à partir de l'équation 2.44, comme

$$\text{acc}_{\text{trans/rot}}(o \rightarrow n) = \min(1, \mathcal{N}(n) / \mathcal{N}(o)) = \min(1, \exp[-\beta \Delta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N)]) \quad (2.50)$$

avec $\Delta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N) = \mathcal{U}(\mathbf{s}^N(n)) - \mathcal{U}(\mathbf{s}^N(o))$, la différence d'énergie potentielle avant et après le

mouvement test. La probabilité d'acceptation donnée par l'équation 2.50 est valable pour tous les ensembles statistiques.

Changement de volume

Dans toute simulation s'appuyant sur un ensemble isobarique, tel que l'ensemble T-p, le changement de volume est un mouvement nécessaire.^[306] La nouvelle configuration générée par ce mouvement possède donc un volume $V(n)$, basé sur l'ancien volume $V(o)$ tel que

$$V(n) = \lambda V(o) = [1 + \Delta V_{max} (\zeta - 0.5)] V(o) \quad (2.51)$$

où ΔV_{max} est le changement de volume maximal autorisé, qui doit être pris petit, pour maintenir l'efficacité du calcul, et ζ , un nombre aléatoire, généré selon une loi uniforme. Une fois le volume modifié, les positions relatives des particules doivent être conservées. C'est pourquoi, un facteur d'échelle $\lambda = V(n) / V(o)$ est introduit, avec lequel les positions de toutes les particules sont réajustées,

$$\mathbf{s}^N(n) = \lambda^{1/3} \mathbf{s}^N(o) \quad (2.52)$$

La probabilité de générer une configuration avec un nouveau volume est encore une fois représentée par une matrice symétrique. On obtient alors, à partir de l'équation 2.46, la probabilité d'acceptation de la configuration test,

$$\text{acc}_{\text{vol}}(o \rightarrow n) = \min \left(1, \left(\frac{V(n)}{V(o)} \right)^{N+1} \exp[-\beta (p(\Delta V) - \Delta \mathcal{U}(\mathbf{s}^N))] \right) \quad (2.53)$$

où $\Delta V = V(n) - V(o)$ représente la différence de volume entre les deux configurations, et donc $p\Delta V$ correspond au travail, microscopique, nécessaire au changement de volume. À noter que les formulations des équations 2.46 et 2.53, sont dues au choix, pour des raisons d'implémentation numérique, de réaliser la marche aléatoire selon le logarithme du volume et non pas le volume lui-même.^[307] Un autre choix possible serait d'effectuer un changement test sur les longueurs caractéristiques de la boîte de simulation. Ces deux stratégies sont équivalentes * mais résulte en une probabilité d'acceptation de forme légèrement différente.

Il est à noter que le mouvement de changement de volume peut être très coûteux en temps de calcul, comparé aux autres mouvements. En effet, modifier les positions de toutes les particules nécessitent de recalculer entièrement les énergies d'interactions

*. Ceci est vrai tant que la symétrie de la chaîne de Markov est préservée.

interatomiques du système, alors que le déplacement d'une particule n'implique de ne modifier qu'une seule contribution énergétique. Cependant, ce coût computationnel peut être grandement réduit par l'utilisation de certains potentiels d'interaction s'exprimant comme une somme de puissances des distances interatomiques, comme dans le cas du potentiel de Lennard-Jones. Alors, la nouvelle énergie potentielle peut être déterminée en appliquant directement le facteur d'échelle à l'ancienne énergie potentielle.

Insertion et suppression de molécule

Pour simuler des systèmes où le nombre d'éléments peut varier, il existe des mouvements Monte-Carlo consistant à insérer ou à supprimer des molécules.^[308] Ces mouvements sont propres à l'ensemble grand canonique dans lequel le potentiel chimique est maintenu constant. Comme je l'ai évoqué précédemment, cet ensemble est particulièrement utile pour l'étude de structures poreuses dans lesquelles des molécules s'adsorbent, comme dans le cas des clathrates, selon le point de vue adopté dans ce manuscrit. La grande majorité des simulations que j'ai menées sont donc des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique, utilisant majoritairement les mouvements d'insertion et de suppression de molécules décrits ici.

Le mouvement d'insertion génère une configuration test en plaçant une nouvelle molécule à une position aléatoire dans la configuration o . La probabilité de trouver le système dans un micro-état n_{insert} contenant $(N + 1)$ molécules est donnée par

$$\mathcal{N}_{\mu VT}(n_{\text{insert}}) = \frac{1}{\mathcal{Q}_{\mu VT}} \frac{V^{N+1}}{\Lambda^{3(N+1)} (N+1)!} \exp\left[\beta \left(\mu (N+1) - \mathcal{U}(\mathbf{s}^{(N+1)}(n_{\text{insert}})) \right)\right] \quad (2.54)$$

Inversement, le mouvement de suppression génère une nouvelle configuration en supprimant une molécule sélectionnée aléatoirement. La probabilité de trouver le système dans un micro-état n_{suppr} contenant $(N - 1)$ molécules est alors donnée par

$$\mathcal{N}_{\mu VT}(n_{\text{suppr}}) = \frac{1}{\mathcal{Q}_{\mu VT}} \frac{V^{N-1}}{\Lambda^{3(N-1)} (N-1)!} \exp\left[\beta \left(\mu (N-1) - \mathcal{U}(\mathbf{s}^{(N-1)}(n_{\text{suppr}})) \right)\right] \quad (2.55)$$

En calculant le rapport des équations 2.54 et 2.55 avec la probabilité de trouver le système dans le micro-état o , donnée par l'équation 2.47, on obtient les probabilités d'acceptation des mouvements d'insertion et de suppression de molécules

$$\begin{aligned} \text{acc}_{\text{insert}}(o \rightarrow n_{\text{insert}}) &= \min\left(1, \frac{V}{\Lambda^3 (N+1)} \exp[\beta (\mu - \mathcal{U}(\mathbf{s}^{N+1}) + \mathcal{U}(\mathbf{s}^N))]\right) \\ \text{acc}_{\text{suppr}}(o \rightarrow n_{\text{suppr}}) &= \min\left(1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp[-\beta (\mu + \mathcal{U}(\mathbf{s}^{N-1}) - \mathcal{U}(\mathbf{s}^N))]\right) \end{aligned} \quad (2.56)$$

À une itération donnée, les mouvements d'insertion et de suppression de molécules ont la même probabilité d'être sélectionnés pour générer la nouvelle configuration test.

La méthode Monte-Carlo permet d'implémenter directement l'ensemble grand canonique grâce à ces mouvements, alors que la dynamique moléculaire en est incapable.* Toutefois, la dynamique moléculaire peut tout à fait être utilisée pour étudier l'adsorption de molécules au sein d'une structure poreuse, en simulant directement cette dernière au contact d'une phase gazeuse explicite. Cependant, l'équilibre thermodynamique est alors plus difficile à atteindre. En effet, les molécules doivent physiquement se déplacer jusqu'aux sites d'adsorption, qui, selon la structure, sont plus ou moins accessibles. D'ailleurs, dans notre cas, l'étude de l'adsorption à l'intérieur des clathrates n'est rendue possible que par l'utilisation de simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Notre point de vue de considérer les hydrates comme des structures poreuses déjà formées, implique que l'accès aux cages, considérées comme fermées, est peu probable, voir impossible pour certains types de molécules. La puissance d'une simulation Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique est de modéliser l'influence de la phase gaz de façon simple, au travers du potentiel chimique tenu constant. Ainsi, la quantité adsorbée n'influe pas la composition de la phase gazeuse.† Enfin, pour une simulation de dynamique moléculaire, un temps computationnel conséquent est passé à faire évoluer la phase gazeuse explicite qui, dans beaucoup de cas, n'est pas la partie intéressante lors d'une étude consacrée à l'adsorption.

Il convient néanmoins de bien stipuler que l'utilisation de la méthode Monte-Carlo, de façon générale, ne donne aucunement accès aux informations dynamiques du système. Dans notre cadre d'étude, les notions de cinétiques d'encapsulation, de diffusion dans, et aux interfaces d'un clathrate, sont donc hors d'atteinte, malgré leur intérêt certain. Seule la dynamique moléculaire peut combler ce manque. Une étude totalement complète d'un processus d'adsorption nécessite donc l'utilisation complémentaire des techniques Monte-Carlo et de dynamique moléculaire.

Échange d'identité de molécules

Il existe des limitations aux mouvements d'insertion et de suppression de molécules tels que décrits précédemment. En particulier, les simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique ne sont pas véritablement optimisées pour l'étude de phases

*. En tout cas, sans hybridation avec les outils Monte-Carlo. Il existe tout de même la notion d'insertion test de molécules en dynamique moléculaire via la méthode de Widom, utilisée pour le calcul du potentiel chimique.

†. Contrairement à la simulation de dynamique moléculaire équivalente, dans laquelle la phase gazeuse explicite doit être suffisamment grande pour éviter cela.

denses, dans lesquelles la probabilité de trouver un espace libre pour y insérer une molécule, peut être très faible. Il est alors intéressant d'optimiser la recherche d'emplacements favorables avant même de tenter une insertion. Un problème similaire se pose lorsque les molécules à insérer sont de grandes tailles. Dans ce cas, une position sélectionnée aléatoirement peut offrir assez d'espace pour une de ces molécules, mais à condition qu'elle soit dans une conformation particulière. La probabilité de générer la molécule insérée, directement dans la bonne conformation est faible, ce qui peut ralentir grandement la convergence de la simulation. des techniques introduisant des biais statistiques furent alors développées pour surmonter, au moins en partie, ces difficultés. Ces techniques, comme par exemple le "*cavity bias*"^[309] et le "*configurational bias*"^[310] Monte-Carlo, sont couramment utilisées dans les codes de simulation généralistes.

Un obstacle supplémentaire apparaît lorsque l'on s'intéresse au piégeage de plusieurs espèces chimiques présentes dans une même phase gazeuse, comme dans le cas de l'étude de clathrates hydrates mixtes. La difficulté survient alors que la structure approche de son état de saturation et qu'il devient très peu probable d'insérer de nouvelles molécules. Dans ce cas, assurer l'équilibre d'un mélange adsorbé peut être très long. Une fois tout l'espace disponible occupé, remplacer toutes les molécules moins favorables à l'équilibre que d'autres, est peu probable avec les mouvements classiques d'insertion et de suppression. Un moyen très efficace de résoudre ce problème est d'appliquer des mouvements d'échange d'identité chimique des molécules. Cette opération consiste à combiner en un seul et même mouvement, la suppression d'une molécule d'un type A , et l'insertion d'une molécule de type B , à la même position que la molécule fraîchement supprimée. La probabilité d'acceptation de cet échange d'identité est alors donné par la multiplication des probabilités de suppression et d'insertion. On obtient alors

$$\text{acc}_{\text{éch}}(o \rightarrow n) = \min(1, \exp[-\beta (\Delta\mu + \Delta\mathcal{U})]) \quad (2.57)$$

avec $\Delta\mu = \mu_B - \mu_A$, la différence des potentiels chimiques associés à chaque espèce, et $\Delta\mathcal{U}$, la différence d'énergie potentielle entre la configuration après et avant l'échange. Même avec une fréquence de sélection très faible, ce mouvement d'échange d'identité, à ne pas confondre avec l'échange de positions de molécules existantes, permet d'accélérer grandement la convergence des simulations de mélanges gazeux.

2.3.3 Modèles d'interaction interatomiques

L'énergie potentielle d'interaction, \mathcal{U} , permet de déterminer comme nous l'avons vu, les probabilités d'acceptation des simulations Monte-Carlo. Dans le contexte de la dynamique moléculaire, \mathcal{U} est utilisé dans le calcul des forces entre atomes, nécessaire

à l'évolution temporelle du système. En simulation moléculaire, \mathcal{U} inclut deux contributions : celle des interactions intramoléculaires, entre atomes liés par liaisons covalentes, notée $\mathcal{U}_{\text{intra}}$, et celle des interactions intermoléculaires, entre atomes non-liés, appartenant à des molécules différentes, notée $\mathcal{U}_{\text{inter}}$. On a donc

$$\mathcal{U}_{\text{total}} = \mathcal{U}_{\text{intra}} + \mathcal{U}_{\text{inter}} \quad (2.58)$$

Interactions intramoléculaires

L'énergie potentielle d'interaction intramoléculaire * décrit le comportement des liaisons chimiques entre atomes, assurant la cohésion d'une molécule. Un tel potentiel permet donc de prendre en compte les caractéristiques vibrationnelles et la flexibilité générale d'une molécule. Pour cela, le potentiel intramoléculaire est typiquement composé de trois termes représentant respectivement, la vibration par élongation des liaisons entre atomes, $\mathcal{U}_{\text{liaison}}$, la torsion des angles entre deux liaisons, $\mathcal{U}_{\text{angles}}$, et celle des dièdres, $\mathcal{U}_{\text{dièdres}}$, qui mettent en jeu quatre atomes,

$$\mathcal{U}_{\text{intra}} = \mathcal{U}_{\text{liaison}} + \mathcal{U}_{\text{angles}} + \mathcal{U}_{\text{dièdres}} \quad (2.59)$$

Il existe de nombreuses façons possibles de décrire chacune de ces contributions mais généralement, elles sont modélisées par des fonctions harmoniques ou périodiques, comme par exemple

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{intra}}(r_{ij}, \theta_{ijk}, \varphi_{ijkl}) = & \frac{1}{2} \sum_{\text{liaisons}} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\text{angles}} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \\ & + \frac{1}{2} \sum_{\text{dièdres}} k_{ijkl}^\varphi \left(1 + \cos(\varphi_{ijkl} - \varphi_{ijkl}^0)\right)^2 \end{aligned} \quad (2.60)$$

où $\{r_{ij}^0\}$, $\{\theta_{ijk}^0\}$, $\{\varphi_{ijkl}^0\}$ correspondent aux paramètres optimisés de la géométrie de la molécule et $\{k_{ij}^r\}$, $\{k_{ijk}^\theta\}$ et $\{k_{ijkl}^\varphi\}$ sont les constantes de force associées aux différents degrés de liberté internes de la molécule.

La description des mouvements de torsion angulaire et diédrale est particulièrement importante pour les molécules de grande taille admettant de multiples conformations. Cependant, la prise en compte de la vibration des liaisons, bien que physiquement significative, n'est pas forcément pertinente dans le cadre de simulations classiques. La fréquence élevée de ces vibrations et les multiples effets qui leur sont liés ne peuvent être correctement représentés que par les lois de la mécanique quantique. Le même constat

*. Qui sera noté "potentiel d'interaction" dans la suite.

peut être fait concernant la réactivité moléculaire, bien qu'il existe des potentiels réactifs empiriques qui ne cessent de s'améliorer. Quand la prise en compte de la réactivité est incontournable, les méthodes quantiques prennent le devant pour décrire le processus de destruction et création de liaison chimique. Elles sont parfois couplées, au sein de la même simulation, à des techniques classiques pour, par exemple, ne traiter qu'une petite portion réactive d'un grand système avec un haut niveau de précision.

Dans mes travaux de thèse, toutes les molécules ont été considérées comme rigides, car l'ajout de degrés de liberté internes n'a pas semblé pertinent compte tenu des grandeurs qui nous intéressaient. Donc, dans tout le reste de ce manuscrit, $\mathcal{U}_{\text{intra}} = 0$ et seules les interactions intermoléculaires sont prises en compte.

Interactions intermoléculaires

Les interactions intermoléculaires représentent comme nous l'avons dit, toutes les interactions entre atomes non-liés directement par liaison covalente. Le potentiel d'interaction intermoléculaire se compose de trois contributions. La première est une interaction répulsive en accord avec le principe d'exclusion de Pauli, pour éviter que des atomes ne s'interpénètrent. Elle n'agit donc qu'à très courte distance. La deuxième correspond à une interaction attractive, dispersive, de type van der Waals, avec pour facteur principal l'interaction due aux dipôles instantanés présents au sein des atomes. * Cette force s'applique sur de plus longues distances. Communément, ces deux premières contributions sont regroupées au sein du même potentiel, $\mathcal{U}_{\text{rep-disp}}$. Enfin, la troisième et dernière contribution, concerne les interactions électrostatiques entre des charges ponctuelles, des dipôles, des quadripôles, ou encore d'autres multipôles. L'interaction électrostatique, appelée aussi coulombienne et notée $\mathcal{U}_{\text{coul}}$, décroît bien plus lentement avec la distance que les termes de répulsion et de dispersion. Ainsi, on a

$$\mathcal{U}_{\text{inter}} = \mathcal{U}_{\text{rep-disp}} + \mathcal{U}_{\text{coul}} \quad (2.61)$$

Potentiel de répulsion-dispersion

Il existe une grande variété de modèles pour décrire le terme de répulsion-dispersion des interactions intermoléculaires. Si la partie attractive de l'énergie potentielle possède une forme analytique de sa dépendance à la distance interatomique, en r^{-6} , ce n'est pas le cas de la partie répulsive. De plus, même pour la dispersion, ces modèles sont paramétrés

*. Sauf en cas de présence de molécules fortement polaires, ce terme est souvent dominé par la force de London due aux dipôles induits.

pour faciliter le calcul des énergies d'interactions. Le nombre et la signification physique de ces paramètres amènent à modifier la forme du potentiel choisi qui ne peut alors être qu'empirique.

Un des modèles d'interaction entre deux atomes les plus répandus est celui proposé par John Lennard-Jones, s'exprimant comme

$$\mathcal{U}_{LJ}(r_{ij}) = 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.62)$$

où r_{ij} est la distance séparant deux atomes i et j . Ce modèle n'est caractérisé que par deux paramètres : ε_{ij} et σ_{ij} , représentant respectivement, l'énergie du point le plus profond du puits, et la distance interatomique où l'énergie potentielle s'annule, marquant ainsi le passage du mur répulsif, en r^{-12} , au puits attractif, en r^{-6} . Le potentiel de Lennard-Jones allie plusieurs qualités : simplicité d'utilisation, bonne description physique, peu coûteux en temps de calcul. Bien que d'autres modèles puissent être beaucoup plus précis, le compromis équilibré du modèle de Lennard-Jones lui assure son solide succès au sein de la communauté des modélisateurs.

Les paramètres ε_{ij} et σ_{ij} sont propres à un couple d'atomes en interaction, et peuvent être ajustés selon les situations. Mais il arrive que seuls les paramètres d'interaction entre atomes identiques soient définis. Alors, les paramètres pour des interactions entre atomes différents sont calculés à partir de règles de mélange comme celles, couramment utilisées, de Lorentz-Berthelot :

$$\begin{aligned} \varepsilon_{ij} &= \sqrt{\varepsilon_i \varepsilon_j} \\ \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \end{aligned} \quad (2.63)$$

L'énergie d'interaction totale, déterminée avec le modèle de Lennard-Jones se calcule alors en additionnant les contributions de toutes les paires d'atomes du système,

$$\mathcal{U}_{LJ} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N 4\varepsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (2.64)$$

Du fait des distances caractéristiques relativement courtes des interactions de répulsion-dispersion, le calcul de \mathcal{U}_{LJ} ne s'effectue que pour les paires d'atomes dont la séparation n'excède pas une certaine distance de coupure, notée r_c , que l'utilisateur définit au début d'une simulation. Idéalement, cette distance doit être choisie de telle sorte que $\mathcal{U}_{LJ}(r_c) \sim 0$. Ceci permet d'accélérer, de façon non négligeable, le calcul de l'énergie potentielle, sans

trop affecter la qualité du résultat.*

Potentiel électrostatique

Le terme électrostatique de l'énergie d'interaction intermoléculaire entre deux atomes i et j , fait intervenir leurs charges partielles q_i et q_j , et s'exprime au travers du potentiel de Coulomb,

$$\mathcal{U}_{\text{coul}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (2.65)$$

où ϵ_0 correspond à la permittivité diélectrique du vide. Comme déjà mentionné, les contributions de ce potentiel peuvent être significatives même à longue portée, bien plus que pour le potentiel de répulsion-dispersion. En effet, le potentiel coulombien est caractérisé par une décroissance en r^{-1} , les tailles typiques des boîtes de simulation moléculaire sont alors souvent inférieures à la portée de l'interaction électrostatique. Cela implique, contrairement au potentiel précédent, de devoir considérer plusieurs images périodiques de la boîte de simulation pour obtenir une estimation satisfaisante la contribution coulombienne totale, telle que

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{coul}} &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \left(\frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{\mathbf{n}} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\mathbf{r}_{ij} + \mathbf{n}L|} \right) \\ &= \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i \phi(\mathbf{r}_i) \end{aligned} \quad (2.66)$$

où L est la longueur caractéristique d'une boîte considérée cubique. Le vecteur \mathbf{n} indique dans quelle boîte ou réplique se trouve l'atome j . Le terme $\phi(\mathbf{r}_i)$ correspond au champ électrique généré par tous les atomes de la boîte de simulation et de ses répliques, à la position \mathbf{r}_i . Le calcul de l'équation 2.66 requiert un coût computationnel très élevé. Une bonne description des interactions électrostatiques est primordiale pour de nombreux systèmes, dont ceux constitués de molécules d'eau, comme dans notre cas. Cette détermination se doit d'être efficace pour rendre raisonnables les temps de simulation.

La technique de la sommation d'Ewald est la solution à ce problème de convergence des interactions électrostatiques.^[311,312] Elle consiste à décomposer le potentiel coulombien en un terme de courte portée, qui converge facilement dans l'espace réel des positions, et en un autre de longue portée, qui est quant à lui traité dans l'espace réciproque de Fourier, pour faciliter le traitement de la périodicité du système. Sans

*. Le cas échéant, plusieurs astuces permettent d'éviter une erreur trop importante. Une correction de longue portée peut être appliquée ou alors, le potentiel peut être décalé en énergie pour obtenir effectivement $\mathcal{U}_{Lj}(r_c) = 0$.

rentrer dans les détails du développement de la nouvelle forme du potentiel, que le lecteur pourra trouver ailleurs,^[313] cette procédure est rendue possible en appliquant à chaque charge ponctuelle une distribution de charge gaussienne, * de largeur $\sqrt{2/\alpha}$, définie par $\rho_G(\mathbf{r}) = -q_i(\alpha/\pi)^{3/2} \exp(-\alpha\mathbf{r}^2)$. Une distribution de charge globale est ensuite introduite pour compenser celles appliquées localement. Alors, la charge effective d'un atome i se trouvant en \mathbf{r} devient

$$\rho_i(\mathbf{r}) = [q_i\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i) + \rho_G(\mathbf{r})]^{\text{court}} - [\rho_G(\mathbf{r})]^{\text{long}} \quad (2.67)$$

où $\delta(\mathbf{r} - \mathbf{r}_i)$ est la fonction delta de Dirac. Le champ électrique créé par cette charge effective en \mathbf{r} s'exprime comme

$$\begin{aligned} \phi_i(\mathbf{r}) &= \phi_i^{\text{court}}(\mathbf{r}) + \phi_i^{\text{long}}(\mathbf{r}) \\ &= \left[\frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 r} \operatorname{erfc}(r\sqrt{\alpha}) \right]^{\text{court}} + \left[\frac{q_i}{4\pi\epsilon_0 r} \operatorname{erf}(r\sqrt{\alpha}) \right]^{\text{long}} \end{aligned} \quad (2.68)$$

où $\operatorname{erf}(x)$ est la fonction erreur, et $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$ est la fonction erreur complémentaire. Cette dernière étant caractérisée par une décroissance très rapide, la somme sur ϕ_i^{court} converge rapidement dans l'espace réel, où une distance de coupure r_c peut alors être utilisée. Quant à la somme sur le terme de longue portée, ϕ_i^{long} , peut être estimée dans l'espace réciproque, pour lequel un vecteur d'onde de coupure, $k_c = 2\pi/Ln_c$, où $n_c \in \mathbb{N}$, est utilisé.

Au final, après avoir inséré l'équation 2.68 dans l'équation 2.66, le potentiel de champ électrique peut se réécrire, après développement, comme

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{Ewald}} &= \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) \\ &+ \frac{1}{2L^3\epsilon_0} \sum_k^{k_c} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{k^2} \exp(i\mathbf{k} \cdot (\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)) \exp\left(-\frac{k^2}{4\alpha}\right) \\ &- \frac{\alpha}{4\pi^{3/2}\epsilon_0} \sum_{i=1}^N q_i^2 \end{aligned} \quad (2.69)$$

où \mathbf{k} correspond au vecteur réciproque tel que $\exp(-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}L) = 1$.

La technique de sommation d'Ewald a été utilisée dans toutes les simulations menées dans le cadre de mes travaux de thèse pour calculer les interactions électrostatiques de manière efficace.

*. Ce qui rend le calcul dans l'espace de Fourier plus simple.

2.4 Modélisation des clathrates hydrates mixtes par IAST

Très généralement, quel que soit son environnement, un hydrate se forme en contact avec une phase composée d'un mélange d'espèces chimiques susceptibles d'être encapsulées. La composition finale de la phase clathrate dépend alors de la *compétition* entre les différentes espèces que l'hydrate piège ou non. La connaissance de ce piégeage sélectif permet de mieux caractériser un clathrate dans un contexte donné pour, par exemple, pouvoir l'utiliser dans des applications de séparations de mélanges gazeux. Mais il est aussi possible d'effectuer l'opération inverse et de déterminer, à partir de la composition d'un hydrate mixte, celle de l'atmosphère ayant mené à sa formation, ainsi que les conditions thermodynamiques à ce moment.

2.4.1 Sélectivité moléculaire

La quantification de cette encapsulation préférentielle correspond à une grandeur importante utilisée dans l'étude des phénomènes de coadsorption et que l'on nomme généralement sélectivité moléculaire (d'adsorption ou d'encapsulation dans notre cas). On parle alors d'adsorption (ou d'encapsulation) sélective quand la composition de la phase gazeuse est différente de la phase adsorbée (ou encapsulée) à l'équilibre. Cela implique qu'un des constituants est préférentiellement adsorbé par rapport aux autres.

Pour un mélange binaire A + B, la sélectivité de l'adsorbant pour le composé A par rapport au composé B est définie par

$$\alpha_{A/B} = \frac{x_A y_B}{y_A x_B} \quad (2.70)$$

où x_j représente la fraction molaire de l'espèce J dans le clathrate, et y_j la fraction molaire de l'espèce J dans la phase gaz. Trois cas se présentent alors suivant la valeur de $\alpha_{A/B}$:

- si $\alpha_{A/B} < 1$, le composé A est adsorbé en quantités plus faibles que le composé B et le matériau est sélectif pour B;
- si $\alpha_{A/B} = 1$, le solide adsorbe indifféremment les deux constituants et le processus d'adsorption n'est pas sélectif;
- si $\alpha_{A/B} > 1$, le composé A est adsorbé préférentiellement par rapport à B : le matériau est sélectif pour le constituant A.

Dans le cas des clathrates, la sélectivité moléculaire peut dépendre de différents aspects des molécules invitées comme leur facteur stérique, leur solubilité dans l'eau et les conditions thermodynamiques de formation de l'hydrate.^[80,314]

2.4.2 Théorie de la solution idéale adsorbée

Les simulations moléculaires Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique permettent, de façon assez directe, de modéliser le piégeage de mélanges gazeux au sein de structures clathrates, en autorisant l'insertion et la suppression de plusieurs types moléculaires différents, chacun étant alors associé à un potentiel chimique donné. Cependant, l'étude de clathrates mixtes peut mener à un très grand nombre de simulations s'il faut reproduire des isothermes d'occupation réalisées à différentes températures, pour plusieurs compositions du mélange gazeux en interaction avec l'hydrate.

Ce type de problème lié à la prise en compte de mélanges gazeux se retrouve aussi expérimentalement. Si l'adsorption d'un composé pur est en effet relativement simple à étudier de façon expérimentale, il n'en est pas de même dans le cas de la coadsorption, en raison du nombre de paramètres à contrôler. Afin de pallier cette difficulté, de nombreux modèles thermodynamiques liés à l'adsorption ont été développés dans le but de prédire les isothermes de coadsorption à partir des équilibres d'adsorption des corps purs. C'est le cas de la théorie de la solution idéale adsorbée (*Ideal Adsorbed Solution Theory* ou IAST), développée par Myers et Prausnitz en 1965.^[315] Analogue à la loi de Raoult pour les équilibres liquide-vapeur, l'IAST permet de prédire les isothermes d'adsorption de mélanges à partir de la connaissance des seules isothermes d'adsorption des corps purs à la même température.

L'IAST repose sur le postulat que les espèces adsorbées forment une solution idéale. Ceci implique que les interactions entre molécules composant la solution sont toutes identiques quelles que soient les espèces. Ainsi, les molécules d'un tel mélange interagissent de la même manière que dans le cas d'un corps pur. Au sein d'un clathrate, bien que les interactions entre molécules piégées ne soient pas rigoureusement inexistantes, la distance séparant le centre des cages et l'écrantage dû aux molécules d'eau peut mener à les considérer comme globalement faibles, peu dispersées et donc similaires. Ceci est d'autant plus vrai lorsque les différentes molécules encapsulées sont relativement semblables, impliquant alors une proximité énergétique. Il ne semble donc pas déraisonnable de penser que l'IAST peut s'appliquer aux clathrates mixtes pour prédire leur composition, pour peu que les isothermes d'occupation des hydrates purs correspondants soient connues.

Sur le plan thermodynamique, l'IAST se développe comme suit. La cohérence de cette théorie est assurée par trois hypothèses :

- l'adsorbant est considéré comme thermodynamiquement inerte, c'est-à-dire que les variations de ses propriétés thermodynamiques durant le processus d'adsorption sont négligeables devant les variations des propriétés de l'adsorbat;

- chaque espèce susceptible de s'adsorber a accès à la même surface de l'adsorbant;
- le processus d'adsorption peut se décrire avec le formalisme de Gibbs.

Pour un mélange gazeux composé de M espèces chimiques à l'équilibre à une pression P_T , on cherche donc à obtenir les quantités adsorbées, notées $n_i^a = n_i^a(P_T, \{y_i\})$, où $\{y_i\}$ correspondant aux fractions molaires dans la phase gazeuse, en utilisant les isothermes d'adsorption des corps purs, notées $n_i^{a,*}(P)$. Ces dernières peuvent être issues soit d'expériences d'adsorption, soit de simulations moléculaires. L'équilibre thermodynamique se traduit par l'égalité des potentiels chimiques de chaque constituant i , dans les phases adsorbée et gazeuse

$$\mu_i^a(T, \pi) = \mu_i^g(T, P_T) \quad (2.71)$$

où π correspond à la pression d'étalement, analogue à une pression mais à deux dimensions et qui se définit par la diminution de tension de surface accompagnant le processus d'adsorption. Ici, l'exposant a indique la phase adsorbée et g indique la phase gaz.

On obtient μ_i^a en commençant par écrire la première loi de la thermodynamique en termes d'énergie libre de Gibbs, $G = G(T, \pi, \{n_j^a\})$, pour la phase adsorbée

$$dG = -SdT + A d\pi + \sum_{i=1}^M \mu_i dn_i^a \quad (2.72)$$

où A correspond à la surface spécifique du solide adsorbant. Le postulat de solution idéale implique que l'enthalpie de mélange est nulle, ce qui permet d'écrire

$$G(T, \pi, \{n_j^a\}) = \sum_{i=1}^M G_i(T, \pi, n_i^a) - T \Delta S_{mix} \quad (2.73)$$

avec $G_i(T, \pi, n_i^a)$, l'énergie libre de Gibbs du composé i à la même température et pression d'étalement que le mélange. Toujours dans le cas de la solution idéale, l'entropie de mélange, donné par ΔS_{mix} , s'exprime comme

$$\Delta S_{mix} = -R \sum_{i=1}^M n_i^a \ln x_i \quad (2.74)$$

Il est alors possible d'obtenir l'expression du potentiel chimique pour l'espèce i adsorbée à partir de l'équation 2.73, tel que

$$\begin{aligned} \mu_i^a(T, \pi, \{x_j\}) &\equiv \left(\frac{\partial G}{\partial n_i^a} \right)_{T, \pi, n_{j \neq i}^a} \\ &= \mu_i^{a,*}(T, \pi) + RT \ln x_i \end{aligned} \quad (2.75)$$

où x_i correspond à la fraction molaire de l'espèce i dans la phase adsorbée. Ici, $\mu_i^{a,*}(T,\pi)$ correspond alors au potentiel chimique du composé i pur adsorbé. Ensuite, en considérant le mélange gazeux comme idéal, on obtient le potentiel chimique de l'espèce i dans la phase gaz avec l'expression

$$\mu_i^g(T, P_T, y_i) = \mu_i^{g,0}(T) + RT \ln y_i P_T \quad (2.76)$$

où $y_i P_T$ donne la pression partielle du composé i dans la phase gaz, et $\mu_i^{g,0}(T)$ correspond à son potentiel chimique de référence. De l'équilibre de l'équation 2.71 suit alors

$$\mu_i^{g,0}(T) + RT \ln y_i P_T = \mu_i^{a,*}(T,\pi) + RT \ln x_i \quad (2.77)$$

Il convient maintenant de considérer l'équilibre entre phase adsorbée et phase gazeuse, spécifiquement dans le cas de l'adsorption du corps pur i par le même adsorbant et sous la même pression d'étalement que pour le mélange. Alors, le potentiel chimique du composé i dans la phase gaz, $\mu_i^{g,*}$, peut s'exprimer simplement et coïncide avec celui de la phase adsorbée, de telle sorte que

$$\begin{aligned} \mu_i^{g,*}(T, p_i^*) &= \mu_i^{g,0}(T) + RT \ln p_i^*(\pi, T) \\ &= \mu_i^{a,*}(T, \pi) \end{aligned} \quad (2.78)$$

Le terme $p_i^*(\pi, T)$ indique la pression d'équilibre du constituant i pur qui génère la pression d'étalement π du mélange. En insérant l'expression précédente de $\mu_i^{a,*}$ dans l'équation 2.77, il vient

$$\mu_i^{g,0}(T) + RT \ln y_i P_T = \mu_i^{g,0}(T) + RT \ln p_i^*(\pi, T) + RT \ln x_i \quad (2.79)$$

et on en déduit l'équation centrale de l'IAST, où apparaît l'analogie avec la loi de Raoult, ici pour un équilibre gaz-adsorbé

$$y_i P_T = x_i p_i^*(\pi, T) \quad (2.80)$$

Déterminer l'ensemble des fractions molaires de la phase adsorbée, $\{x_j\}$, permet d'avoir accès à notre objectif qui est de calculer $n_i^a(P_T, \{y_i\})$. La pression partielle de chaque constituant étant fixé, il ne reste alors qu'à obtenir, d'après l'équation 2.80, la pression d'équilibre de chaque constituant pur qui génère la même pression d'étalement π du mélange. Ce dernier point implique l'équivalence suivante

$$\pi = \pi_1(p_1^*) = \pi_2(p_2^*) = \dots = \pi_M(p_M^*) \quad (2.81)$$

C'est ici qu'interviennent les isothermes d'adsorption des corps purs, $n_i^{a,*}(P)$, en permettant de relier la pression d'étalement à la pression d'équilibre $p_i^*(\pi, T)$. En effet, la relation de Gibbs-Duhem, à température constante, pour une phase adsorbée pure de composition i donne

$$-A d\pi_i + n_i^{a,*} d\mu_i^{a,*} = 0 \quad (2.82)$$

En utilisant une nouvelle fois l'expression de $\mu_i^{a,*}$ obtenue dans l'équation 2.78, la relation de Gibbs-Duhem se réécrit comme

$$A d\pi_i = RT \frac{n_i^{a,*}(p_i^*)}{p_i^*} dp_i^* \quad (2.83)$$

L'intégration de cette dernière équation donne alors la pression d'étalement d'un composé i pur, adsorbé, en équilibre avec la phase gaz pure de ce même composé, se trouvant à la pression p_i^*

$$\pi_i(p_i^*) = \frac{RT}{A} \int_0^{p_i^*} \frac{n_i^{a,*}(P)}{P} dP \quad (2.84)$$

Cette équation ne peut se résoudre directement car ni p_i^* ni π_i ne sont connues. La détermination des fractions molaires de la phase adsorbée nécessite alors la résolution du système d'équations défini par l'ensemble des expressions 2.80, 2.81 et 2.84, en considérant de plus, la contrainte suivante

$$\sum_{i=1}^M x_i = 1 \quad (2.85)$$

Cette résolution peut être menée de manière graphique, comme l'exposèrent Myers et Prausnitz dans leur papier introduisant l'IAST. Cela nécessite alors, pour chaque composé, de calculer la pression d'étalement réduite, définie comme $\pi_i A / RT$,* tout le long des isothermes de corps purs. Les pressions d'équilibre p_i^* peuvent être ensuite déterminées par report graphique, après avoir fixé la pression totale du mélange et les pressions partielles des différents constituants. Pour plus de détails, le lecteur est invité à consulter la thèse, très pédagogique, de Maxence Giraudet^[316] qui utilisa cette méthode pour prédire des équilibres de coadsorption sur des zéolites, dans le cas de mélanges d'isotopes de l'hydrogène.

Il est aussi possible de résoudre numériquement le système d'équations défini par les équations 2.80, 2.81, 2.84 et 2.85.^[317-319] Le principe de cette méthode est d'appliquer un algorithme d'optimisation à la relation d'équivalence des pressions d'étalement donnée

*. Ainsi le calcul ne nécessite pas de connaître la surface spécifique de l'adsorbant.

par l'équation 2.81. En effet, pour un mélange binaire par exemple, on peut écrire que

$$\frac{\pi_1(p_1^*)A}{RT} - \frac{\pi_2(p_2^*)A}{RT} = 0 \quad (2.86)$$

Encore une fois, le problème est que l'on ne connaît *a priori* ni p_1^* ni p_2^* . Cependant, il est possible de définir une fonction représentant la différence des pressions d'étalement réduites pour un couple de pressions donné

$$f_{\min}(p_1^{\text{test}}, p_2^{\text{test}}) = \frac{\pi_1(p_1^{\text{test}})A}{RT} - \frac{\pi_2(p_2^{\text{test}})A}{RT} \quad (2.87)$$

Alors, (p_1^*, p_2^*) s'obtiennent en ajustant de façon itérative, $(p_1^{\text{test}}, p_2^{\text{test}})$ de telle sorte à trouver les valeurs où f_{\min} s'annule. Concrètement, $(p_1^{\text{test}}, p_2^{\text{test}})$ servent de bornes pour l'intégration des isothermes corps purs $(n_1^{a,*}, n_2^{a,*})$ menant aux pressions d'étalement.

Il existe cependant une façon beaucoup plus efficace de mener à bien cette minimisation, pour laquelle j'ai opté durant ma thèse. Il faut pour cela exprimer les pressions d'étalement directement en fonction des fractions molaires $\{x_i\}$, en effectuant le changement de variables $p_i^* = y_i P_T / x_i$, via l'équation 2.80. Ceci permet de réduire la dimensionnalité du problème car toutes les fractions molaires sont liées par la relation 2.85. La convergence de l'algorithme est donc plus rapide. Dans l'exemple binaire, puisque $x_2 = 1 - x_1$, une seule des deux fractions molaires est prise comme variable et on a alors

$$f_{\min}(x_1^{\text{test}}) = \frac{\pi_1(x_1^{\text{test}})A}{RT} - \frac{\pi_2(x_1^{\text{test}})A}{RT} \quad (2.88)$$

À partir d'une valeur initiale de fraction molaire, qui peut être plus ou moins arbitraire, la minimisation de f_{\min} donne accès aux fractions molaires adsorbées dans le cas du mélange, à partir des isothermes de corps purs. Il est alors possible de calculer la sélectivité moléculaire avec l'IAST.

Enfin, la détermination des quantités adsorbées, $\{n_i^a\}$, dans le cas du mélange, passe par une dernière étape, une fois que les fractions molaires sont connues. En effet, les quantités adsorbées de chaque espèce s'expriment en fonction de la quantité totale adsorbée, n_T^a , par la relation $n_i^a = x_i n_T^a$. Or, en écrivant de nouveau la relation de Gibbs-Duhem pour la phase adsorbée, mais cette fois dans le cas du mélange, puis en la divisant par n_T^a , on obtient

$$\frac{A}{n_T^a} = \sum_{i=1}^M x_i \left(\frac{\partial \mu_i^a}{\partial \pi} \right)_{T, x_j} \quad (2.89)$$

En utilisant l'équation 2.75, puis 2.82, on remarque que

$$\left(\frac{\partial \mu_i^a}{\partial \pi}\right)_{T, x_j} = \left(\frac{\partial \mu_i^{a,*}}{\partial \pi}\right)_{T, x} = \frac{A}{n_i^{a,*}} \quad (2.90)$$

On en déduit alors une expression pour la quantité totale adsorbée, avec laquelle on peut calculer l'ensemble des $\{n_i^a\}$

$$\frac{1}{n_T^a} = \sum_{i=1}^M \frac{x_i}{n_i^{a,*}(p_i^*)} \quad (2.91)$$

En définitive, pour les systèmes où l'hypothèse d'une phase adsorbée se comportant de façon idéale est valable, l'IAST est un outil prédictif puissant et fiable permettant de réduire le besoin de mesures de coadsorption expérimentales ou de calculs de simulations qui peuvent s'avérer fastidieux, tout particulièrement si plusieurs mélanges de composition variable doivent être étudiés.

Chapitre 3

Simulation des clathrates de CO-N₂ : étude de la sélectivité moléculaire

NOTRE voisinage céleste est en principe propice à l'existence d'eau sous forme de clathrates hydrates stables. Comme nous l'avons vu dans le premier chapitre, les hydrates de gaz peuvent ainsi constituer une part significative des comètes, être enfouis dans le sous-sol martien, piéger des hydrocarbures sur Titan, ou encore s'immiscer dans les grains de glace du milieu interstellaire. L'étude des clathrates, dans ces contextes particuliers, est alors nécessaire pour mieux comprendre les scénarios de formation et d'évolution d'un grand nombre d'objets du système solaire. Concrètement, les hydrates peuvent par exemple exercer une influence sur les aspects mécaniques et thermiques des plus petits corps célestes et, par extension, sur la géologie des plus massifs.

Cependant, c'est avant tout sur la composition des atmosphères dans lesquelles ils se forment que les clathrates hydrates ont la plus grande incidence. En effet, grâce à la capacité de ces derniers à piéger en leur sein d'importantes quantités de gaz, la présence de clathrates dans un environnement donné peut modifier de façon drastique sa teneur en diverses espèces chimiques. De ce fait, la prise en compte des hydrates de gaz dans les modèles de planétologie permet d'interpréter les observations spectroscopiques mettant en évidence une raréfaction inattendue de certains composés. Par conséquent, l'étude de la séquestration d'éléments volatils par des clathrates hydrates donne, à la communauté des astrophysiciens, des indications pour mieux contraindre les abondances chimiques prédites par leurs modèles.

Plusieurs cas de figure se présentent alors en fonction des espèces moléculaires présentes et des pressions et températures *in situ*, compatibles ou non avec les zones de stabilité des clathrates correspondants. Si une seule espèce est présente, seul l'hydrate

pur associé sera observé. Il en sera de même si, pour un mélange, la pression d'équilibre d'un type d'hydrate à une température donnée, est nettement plus faible par rapport à celles des autres espèces. En revanche, si les conditions thermodynamiques permettent la coexistence de différents clathrates, des phases hydrates mixtes se forment. Dans le cadre de la caractérisation du piégeage d'espèces chimiques par des structures clathrates, il est donc important de se pencher sur le pouvoir sélectif de ces dernières en présence d'une atmosphère composée d'une variété de molécules susceptibles d'être piégées.

Comme évoqué en introduction de ce manuscrit, l'équipe SPACE de l'institut UTINAM développe depuis une dizaine d'années un axe de recherche sur la problématique des hydrates purs et mixtes en milieu astrophysique. En l'absence de données expérimentales à des températures (20 - 200 K) et des pressions (10^{-13} - 10^{-3} bar) représentatives des environnements planétaires et cométaires, les clathrates ne peuvent être caractérisés, pour l'instant, que par modélisation, thermodynamique et/ou numérique. Jusqu'à récemment, les travaux développés à Besançon utilisaient principalement la théorie de van der Waals & Platteeuw pour prédire l'existence d'hydrates et leurs fractions d'occupation sur différents corps du système solaire. Notamment, Caroline Thomas œuvra pendant sa thèse à appliquer efficacement ce modèle aux hydrates mixtes possiblement présents sur Titan et Mars.^[69]

C'est dans le cadre d'une collaboration avec le groupe ASP du laboratoire ICB, que la simulation moléculaire commença à être utilisée pour ce type d'applications particulières. Un des points de départ de cette collaboration fut l'étude d'une comète jovienne, * la dorénavant célèbre 67P/Churyumov-Gerasimenko (notée 67P dans la suite). Ces travaux menèrent à l'estimation de la température de formation de la comète. En supposant que 67P s'agrèga principalement à partir de clathrates mixtes, il est en effet possible de relier la composition de ces derniers à la température à laquelle eut lieu l'enclathration des volatils, en l'occurrence, le monoxyde de carbone (CO) et le diazote (N₂). Pour calculer l'abondance relative N₂/CO au sein d'un clathrate de structure I, et ce en fonction de la température, Lectez *et al.* utilisèrent des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique, en imposant une composition de phase gazeuse caractéristique de la nébuleuse protosolaire dont la comète est originaire.^[135]

Mes travaux de thèse se placent dans la continuité de ceux décrits précédemment mais en adoptant un cadre plus général que celui de 67P en particulier. L'expérience du groupe ASP en modélisation de l'adsorption et celle de l'équipe SPACE dans celle des glaces m'a permis de mener à bien la caractérisation, par simulation moléculaire, des capacités de piégeage des clathrates purs de CO et de N₂ et du clathrate binaire CO-N₂, dans des

*. La famille des comètes joviennes regroupe les comètes de courtes période, ne dépassant pas, ou peu, la période de révolution de Jupiter, soit environ 12 ans.

conditions typiques des milieux astrophysiques. Le présent chapitre est donc dévolu à la présentation des résultats issus de cette étude.

3.1 Les hydrates de CO-N₂ et leurs structures

L'intérêt des clathrates formés à partir de CO et de N₂ ne se limite pas aux seules comètes. Il s'avère que ces deux espèces moléculaires font partie des plus abondantes dans notre voisinage spatial direct,^[49] derrière l'eau et le dihydrogène, comme indiqué dans le Tableau 3.1. En effet, les éléments atomiques H, O, C et N prédominent* et il est donc logique que les formes moléculaires les plus simples qui leur sont associées, se retrouvent majoritaires. Ainsi, les hydrates de CO et N₂ constitueraient des composants importants du système solaire, possiblement présents à la fois dans les comètes, les planétésimaux, les lunes glacées et certaines planètes.^[44,48,50,51] Avant de continuer, il convient de préciser que la présence des clathrates hydrates dans les environnements astrophysiques cités jusque là, n'est encore qu'une conjecture.[†] Bien que les conditions thermodynamiques des corps célestes puissent être favorables aux hydrates et qu'ils s'intègrent très bien à différents scénarios de planétologie, aucune observation directe n'a été produite à ce jour. Les clathrates sont souvent enfouis et le forage en dehors du cadre terrestre est encore une tâche très complexe. Néanmoins, l'atterrisseur Philae de la mission Rosetta comprenait à son bord un dispositif de forage, à même de produire la preuve de la présence d'hydrates sur 67P. Malheureusement, en raison d'un mauvais positionnement, Philae ne put forer convenablement la surface qui lui était accessible une fois sur place. Les signes indirects de l'existence des clathrates astrophysiques sont pourtant significatifs, notamment car certaines observations ne peuvent être expliquées sans eux, comme le dégazage de 67P.^[322]

Les clathrates que l'on retrouve en milieu astrophysique ne sont généralement pas constitués des mêmes espèces invitées que les clathrates étudiés dans le cadre terrestre. Ne répondant pas à des problématiques industrielles ou environnementales, certains hydrates n'ont ainsi fait l'objet que d'un nombre restreint d'études, en comparaison des hydrates de CH₄ ou de CO₂. C'est le cas du clathrate de CO, malgré une mise en évidence remontant aux années 60.^[36,323] Les travaux entourant cet hydrate sont majoritairement expérimentaux et centrés sur la thématique astrophysique. Cependant, le clathrate de CO suscite un intérêt certain pour une raison supplémentaire : sa structure. En effet,

*. À l'échelle de la galaxie, ou même de l'Univers, le carbone, l'oxygène et l'azote sont toujours parmi les éléments les plus abondants. En cause, la principale source d'énergie des étoiles lorsqu'elles convertissent leur hydrogène en hélium : le cycle C-N-O.^[320,321]

†. D'où l'emploi du conditionnel lorsque ces hydrates particuliers sont mentionnés dans ce manuscrit.

Élément atomique X	(X/H ₂)	Espèce moléculaire Y	(Y/H ₂)
O	$1,16 \times 10^{-3}$	H ₂ O	$4,43 \times 10^{-4}$
C	$5,82 \times 10^{-4}$	CO	$2,21 \times 10^{-4}$
N	$1,60 \times 10^{-4}$	N₂	$4,05 \times 10^{-5}$
S	$3,66 \times 10^{-5}$	NH ₃	$4,05 \times 10^{-5}$
Ar	$8,43 \times 10^{-6}$	CO ₂	$3,16 \times 10^{-5}$
Kr	$4,54 \times 10^{-9}$	H ₂ S	$1,83 \times 10^{-5}$
Xe	$4,44 \times 10^{-10}$	CH ₃ OH	$6,31 \times 10^{-6}$
		CH ₄	$3,16 \times 10^{-6}$

Tableau 3.1 – Abondances relatives en éléments atomiques et en espèces moléculaires dans la nébuleuse solaire,^[49] données par rapport à l’abondance du dihydrogène.

CO ayant une taille et une géométrie comparables à N₂ ou O₂, la structure II semble être la plus favorable en considérant la relation empirique entre la taille de la molécule invitée et celles des cages d’hydrate.^[324] De plus, sur la base de calculs théoriques, Miller conclua que le clathrate de CO de structure II, était énergétiquement plus stable que son équivalent en structure I.^[325] En outre, d’après des données diélectriques et de RMN, les molécules de CO occupent préférentiellement les petites cages des hydrates, ce qui constitue un argument additionnel au profit de la structure II dans la mesure son ratio petites cages/grandes cages est plus important que celui de la structure I.^[326] Et pourtant, expérimentalement, le clathrate de CO est observé majoritairement sous forme de structure I.^[51,327-330]

Si la formation en structure II est tout de même possible pour certaines gammes de pressions et de températures, Davidson *et al.* montrèrent que la préférence du CO observée pour la structure I pouvait être attribuée aux interactions hôte-invitées.^[51] À ce titre et en comparant CO aux autres molécules formant presque systématiquement des clathrates de structure II, telle que N₂, on peut formuler l’hypothèse que la spécificité de CO provient de ses propriétés électrostatiques, à savoir, sa polarisabilité moléculaire et son moment dipolaire non nul.^[168] La nature exacte de l’influence de l’interaction dipolaire entre les molécules de CO et les cages de l’hydrate est pour l’instant toujours inconnue. Néanmoins, avec cette conjecture à l’esprit, Zhu *et al.*, puis Petuya *et al.*, ont montré qu’avec un système initialement formé de clathrates de CO de structure I, il était possible d’observer, en stockant les échantillons pendant quelques semaines, l’apparition de la structure II.^[52,80,84,168] Finalement, après plusieurs mois, la coexistence entre structures I

et II laisse sa place à une phase unique de clathrates de structure II. Comme exposé dans la Section 1.4.1, ces résultats expérimentaux, couplés à des calculs d'énergies potentielles au niveau quantique et d'énergie libre de formation, indiquent que la structure II est thermodynamiquement favorisée, alors que la structure I est quant à elle cinétiquement favorisée (voir la Figure 1.9). Autrement dit, la barrière énergétique à la formation de la structure I est plus faible que celle de la structure II, mais, par optimisation de l'occupation des cages par les molécules de CO, la structure II est la plus stable. Ainsi, l'occupation des cages piloterait la transition structurale du type I vers le type II.

Alors qu'en astrophysique l'hydrate de N₂ a un rôle équivalent à celui de CO, il n'en est pas de même dans le cadre d'applications terrestres. Tout d'abord, d'un point de vue fondamental, l'hydrate de N₂ a été nettement plus étudié que celui de CO, notamment depuis les années 80 grâce au travail de Davidson *et al.* portant sur la capacité des petites molécules à former des hydrates de structures II.^[159] Les propriétés structurales et l'occupation des cages de cet hydrate furent donc examinées en détail par diffraction des neutrons et des rayons X,^[163,165] par spectroscopie Raman,^[81,82] mais aussi par dynamique moléculaire.^[264,331,332] Cet attrait pour le diazote est aussi relié à des applications industrielles prometteuses mentionnées en début de manuscrit, concernant la capture du dioxyde de carbone atmosphérique, la récupération de méthane piégé à l'intérieur de gisements d'hydrates naturels et l'éventuel combinaison de ces deux procédés.^[333,334] Il s'avère que les molécules de N₂ sont particulièrement intéressantes dans ces contextes car elles permettent de promouvoir efficacement la formation d'hydrates mixtes avec diverses autres espèces, comme CO₂ et CH₄.^[333] Néanmoins, la plupart de ces études consacrées à l'hydrate de N₂ n'ont pas été réalisées dans le domaines des basses, voire très basses températures ou des basses pressions. Or, les modèles thermodynamiques ont généralement besoin de données expérimentales, définissant, en partie, leur domaine de validité, pour s'ajuster et extrapoler des résultats.

De façon similaire au clathrate de CO, il est possible d'observer une métastabilité structurale pour l'hydrate de N₂.^[81,82] La formation en structure I, * favorisée cinétiquement, est suivie d'une transition vers la structure II, plus stable thermodynamiquement. Néanmoins, la transformation pour le clathrate de N₂ est bien plus rapide que dans le cas de CO, les périodes de transition sont de l'ordre de plusieurs jours pour N₂, et non pas plusieurs semaines comme pour CO.

Les quelques études sur des hydrates mixtes sont globalement restreinte au cadre des applications industrielles terrestres, et portent donc sur des clathrates formés à partir de mélanges d'hydrocarbures ou associant CO₂ et CH₄. Il n'y a donc qu'un nombre assez

*. La formation de l'hydrate de N₂ en structure I est généralement initiée à hautes pressions. De plus, cette formation s'accompagne toujours d'une fraction de clathrates en structure II.

limité d'articles dans la littérature sur l'hydrate mixte de CO-N₂ et la majorité de ceux publiés à l'heure actuelle l'ont été au travers du projet ANR MI²C. Claire Pétuya mit ainsi en évidence, de façon expérimentale, un piégeage préférentiel des molécules de CO dans la phase clathrate par rapport à celles de N₂, et ce, quelle que soit la composition de la phase gaz à partir de laquelle les hydrates se sont formés.^[52,83] Le type de structure adopté par l'hydrate mixte dépend non seulement des conditions de pression et de température, mais aussi de la composition de la phase gaz justement comme nous le verrons par la suite. Si cette dernière est riche en CO, la structure I est majoritairement observée, et c'est la structure II qui prédomine si la phase gaz s'appauvrit grandement en CO.^[83]

L'intérêt de ce système mixte CO-N₂ est non seulement de le caractériser à des fins d'applications dans des modèles astrophysiques, mais aussi, au niveau fondamental, d'obtenir des informations quant à l'éventuelle influence du moment dipolaire que seule la molécule de CO possède. Ces deux espèces sont en effet similaires : les molécules de CO et de N₂ sont de mêmes taille et géométrie, et sont isoélectroniques. Cette proximité chimique permet de s'affranchir des effets d'encombrements stériques sur la sélectivité moléculaire. De plus, les courbes d'équilibres des clathrates de CO et de N₂ étant relativement proches, les conditions thermodynamiques de formation influencent peu la sélectivité moléculaire de cet hydrate mixte.

3.2 Conduite des simulations des clathrates de CO-N₂

3.2.1 Démarche scientifique de l'étude

Dans l'esprit de l'analogie entre adsorption et enclathration établie au chapitre précédent, la méthodologie de cette étude repose sur l'obtention, en premier lieu, des isothermes d'occupation* des clathrates. Pour cela, la structure vide de ces derniers est utilisée comme un matériau poreux et stable, dans lequel les molécules de CO et N₂ peuvent s'insérer par mouvements Monte-Carlo. Ce parti pris est important à souligner car ces isothermes ne peuvent pas être obtenues dans leur intégralité par des méthodes expérimentales. Le piégeage de molécules de gaz s'effectue en réalité en même temps que la formation du clathrate. L'encapsulation des molécules invitées permet donc la nucléation de l'hydrate et assure sa stabilité. Les clathrates naturels sont par conséquent caractérisés par un taux de remplissage minimal,[†] dépendant de l'espèce invitée et des conditions thermodynamiques.[‡] Les isothermes d'occupation expérimentales sont alors

*. Les termes "occupation", "adsorption", "enclathration" ou "encapsulation" pourront être utilisées de manière interchangeable dans la suite.

†. Sans lequel ils ne seraient pas stables.

‡. Bien que l'obtention de structures vides est techniquement possible en laboratoire, voir section 1.2.3.

limitées aux zones proches de la saturation de la phase hydrate, où le clathrate est stable et la majorité de ses cages sont remplies. La simulation permet d'étendre la région d'étude du remplissage de l'hydrate et de caractériser ses capacités de piégeage tout au long de l'isotherme.* Le processus de piégeage a donc été étudié de sorte à accéder, pour des conditions de pressions et de températures données, à l'état thermodynamique le plus stable pour la phase piégée, en se soustrayant aux effets cinétiques influençant la composition de l'hydrate au moment de sa nucléation. Compte tenu du point de vue *adsorption* adopté, les travaux présentés ici ne traitent pas de la stabilité des hydrates dans leur ensemble et ne visent donc pas à déterminer leur diagramme de phase.

Du fait de la métastabilité structurale citée plus haut, les deux structures I et II, sont étudiées pour les phases gaz de CO, N₂ et CO-N₂. De plus, dans le cas des différents mélanges et de manière générale pour les pressions et températures impliquées dans les milieux astrophysiques, la structure d'hydrate la plus stable n'est pas nécessairement déterminée. Les énergies potentielles calculées par méthodes quantiques permettent en principe d'établir cette distinction, mais les différences relevées entre les deux structures sont relativement faibles, avoisinant la limite de précision des techniques employées.^[84] Toujours est-il que cette approche prometteuse, développée récemment, permet d'obtenir des tendances comparables aux observations expérimentales en termes de stabilité des structures. Cependant, le coût computationnel de ce type d'étude, réalisée sur des cellules élémentaires entières d'hydrates, ne permet pas de l'effectuer de façon systématique. L'intérêt de sonder parallèlement les deux structures d'hydrates est de pouvoir comparer les affinités entre les molécules invitées et différents types de cages. Pour rappel, les structures I et II partagent les mêmes petites cages 5¹² mais possèdent des grandes cages de tailles différentes : 5¹²6² pour la structure I et 5¹²6⁴ pour la structure II (cf. Figure 1.5, Section 1.2.2). Au final, les capacités de piégeage de chaque structure sont examinées, puis comparées entre elles.

Cette première partie de mes travaux de thèse se découpe principalement en deux temps. Tout d'abord, les clathrates purs de CO et de N₂ sont étudiés de façon distincte, en structure I et en structure II, pour caractériser leur remplissage respectif. Ensuite, connaissant le comportement des clathrates purs, la compétition entre molécules de CO et de N₂ au sein d'hydrates mixtes peut être analysée. La dépendance en température de la séquestration de CO et N₂ est examinée en utilisant trois températures principales d'étude, typiques des environnements célestes : 50, 100 et 150 K. La sélectivité moléculaire peut être directement reliée à la température, dans la mesure où plus cette dernière est faible, plus la différence entre les interactions dues à deux espèces chimiques est marquée.

*. Cela rend aussi possible, par exemple, la détermination de l'énergie libre de la phase hydrate par intégration thermodynamique des isothermes.^[265]

Autrement dit, l'augmentation de la température, et donc de l'énergie thermique, nivèle les interactions intermoléculaires, surtout pour des molécules aussi semblables que CO et N₂. Les gammes de pressions étudiées correspondent à celles permettant de couvrir l'intégralité du remplissage simple des clathrates considérés. Ici, le terme de remplissage simple indique qu'à saturation, pour une maille, il y a autant de molécules piégées que de cages. Cependant, des occupations multiples de cages peuvent être observées et couvrir toute l'isotherme de double ou triple occupation requiert d'imposer des pressions tout simplement gigantesques. Enfin, différentes compositions de phases gazeuses, détaillées dans la suite, sont considérées dans le cas de la phase mixte de CO-N₂.

3.2.2 Modèles moléculaires

Dans le cadre de toute simulation moléculaire, la représentation numérique des espèces chimiques étudiées passe par des modèles moléculaires. À chaque modèle correspond alors une géométrie moléculaire ainsi qu'un jeu de paramètres d'interaction, tels que définis au chapitre précédent. Le choix de ces modèles est bien entendu très important car ces derniers constituent les briques élémentaires de toute simulation. Ce choix doit donc être motivé par les propriétés physico-chimiques d'intérêt mais aussi par l'efficacité et la commodité d'utilisation de ces modèles. Les paragraphes suivants exposent les modèles moléculaires employés pour les travaux présentés ici. Toutes les molécules sont considérées rigides, donc les termes d'interactions intramoléculaires sont négligés. De plus, concernant les interactions intermoléculaires de type van der Waals, tous les modèles choisis les représentent à l'aide d'un potentiel d'interaction de forme Lennard-Jones. La géométrie de chacun de ces modèles est donnée dans la Figure 3.1 et les paramètres d'interaction sont regroupés au sein du Tableau 3.2.

Modèles de H₂O

La molécule d'eau est notoirement connue pour sa difficulté à être modélisée. Il n'existe pas, à l'heure actuelle, de modèle moléculaire de H₂O permettant de décrire simultanément, de façon satisfaisante, toutes les propriétés des différentes phases de l'eau. Les spécificités de la molécule d'eau ont été évoquées en tout début de manuscrit et son fort moment dipolaire, d'une valeur de 1,8546 D, en est une des sources. Pour pallier ce problème, les modèles de l'eau se sont multipliés : une quarantaine sont encore utilisés depuis les 20 dernières années.^[335] Nombre de ces modèles proposent l'ajout de sites virtuels, porteurs d'une charge électrique, et pour lesquels les paramètres de répulsion-

dispersion sont nuls, comme dans le cas de la famille des modèles TIP-n-P,* où n indique le nombre de sites utilisés pour décrire la molécule de H₂O. Ces modèles n'utilisent qu'un seul site de Lennard-Jones, en lieu et place de l'atome d'oxygène. Les atomes d'hydrogène, quant à eux, ne sont alors représentés qu'au travers de leur potentiel électrostatique générés par leur charge partielle. D'éventuels sites virtuels supplémentaires viennent compléter la description électrostatique de la molécule. Les modèles les plus utilisés parmi cette famille sont ceux basés sur une représentation à quatre sites : le modèle rigide TIP4P^[336] et ses dérivés, régulièrement employés dans les études concernant les clathrates notamment. Ces derniers ajoutent ainsi un quatrième site, noté M, dans le plan moléculaire, le long de la bissectrice de l'angle \angle HOH, sur lequel est appliqué une charge partielle représentant la densité électronique dans la région de l'oxygène. Les reparamétrisations du modèle TIP4P au milieu des années 2000 ont produit trois principaux modèles offrant une bonne représentation globale du diagramme de phase pour un coût en ressources de calcul inférieur à celui d'un modèle à cinq sites, comme le TIP5P.^[337] On retrouve ainsi :

- le modèle TIP4P/2005,^[338] qui reproduit bien les équilibres liquide/vapeur de l'eau ainsi que la valeur de température critique;
- le modèle TIP4P/Ice,^[339] reproduisant quant à lui correctement le diagramme de phase liquide/solide de l'eau, avec une valeur de la température de fusion très proche de la valeur expérimentale;
- le modèle TIP4P/Ewald,^[340] qui représente bien la densité maximale de l'eau, le point d'ébullition ainsi que la température critique. De plus, ce modèle est particulièrement optimisé pour l'utilisation de la technique de la sommation d'Ewald dans le calcul des énergies d'interaction électrostatique.

Dans le cadre de ma thèse, bien que le modèle TIP4P/Ice semble être le plus adapté pour les phases solides de l'eau, le choix s'est porté au final sur le modèle TIP4P/Ewald. Les simulations tests réalisées avec les deux modèles donnent les mêmes tendances pour le remplissage des hydrates ainsi que pour le processus de piégeage sélectif entre CO et N₂ dans les hydrates mixtes. Seul un faible décalage global des isothermes est observé entre ces modèles.[†] Compte tenu de l'importance des interactions électrostatiques et de l'utilisation dans les simulations présentées ici de la technique de sommation d'Ewald, le modèle TIP4P/Ewald est apparu comme un bon compromis entre représentation correcte de la molécule d'eau et efficacité dans les calculs. De plus, la coexistence de différentes phases de l'eau n'est pas examinée dans ce manuscrit, notamment car la question de la stabilité des hydrates considérés n'est pas soulevée. Si cela avait été le cas, il aurait été

*. TIP-n-P est l'abréviation de "*n-point-transferable-intermolecular-potential*".

†. La comparaison de Ballenegger entre ces deux potentiels dans le cas de l'hydrate N₂ ne met pas non plus en évidence d'écart important.^[264]

préférable d'appliquer le modèle TIP4P/Ice qui reproduit de façon très satisfaisante les lignes de coexistence eau liquide/glace ainsi que celles séparant différents types de glaces elles-mêmes. *

Pour terminer sur les modèles d'eau, il est intéressant de noter que dans le cadre de l'étude des clathrates, et notamment de leur nucléation, le groupe de Valeria Molinero développa un modèle monoatomique d'eau nommé "mW".^[341] † La philosophie derrière ce modèle repose sur le fait que les propriétés structurales et thermodynamiques des phases de l'eau tiennent principalement de la connectivité entre molécules de H₂O. Le point de départ du développement du modèle repose sur l'organisation tétraédrique des systèmes aqueux, liquides ou solides, similaire à celle des atomes de carbone ou de silicium. Ainsi, le modèle mW a été imaginé comme un atome intermédiaire entre ces derniers. Une fois les paramètres ajustés, ce modèle de type "gros grain" reproduit bon nombre de propriétés de l'eau malgré une grande simplicité apparente, avec une réussite toute particulière sur les structures solides de l'eau. Le modèle mW n'est pas certes pas aussi précis que les modèles TIP4P, mais permet une réduction conséquente du temps de calcul pouvant aller jusqu'à un facteur 100.^[171,278-280,289] Ce gain de temps est évidemment crucial dans des simulations aussi imposantes que celles entreprises dans l'étude de la nucléation des hydrates.

Modèles de CO et N₂

Concernant les molécules encapsulées maintenant, les modèles utilisés lors de l'étude de la comète 67P par Lectez *et al.* sont de nouveau employés ici.^[135] Il s'agit, pour le monoxyde de carbone, du modèle défini dans le travail de Piper *et al.*^[342] Pour le diazote, le modèle moléculaire provient du travail de Potoff et Siepmann,^[343] dans le cadre de développement du champ de forces généraliste TraPPE, lui-même basé sur le champ de forces OPLS. ‡ Lors de l'étude de 67P, l'encapsulation préférentielle des molécules de CO, observée par la suite expérimentalement, est bien mise en évidence avec ce jeu de paramètres pour CO et N₂. En outre, les paramètres des courbes d'équilibre des hydrates mixtes CO-N₂, évalués au moyen de ces simulations, sont en bon accord avec les valeurs obtenues par calculs thermodynamiques de type van der Waals-Platteeuw, associés à des données expérimentales.^[344] Ceci a alors pour conséquence que la gamme de températures de formation de la comète estimée par simulation, est en accord avec celle déterminée par

*. Le modèle TIP4P/2005, avec sa bonne représentation globale du diagramme de phase est aussi un choix tout à fait raisonnable dans ce cas.

†. mW signifie donc naturellement "monoatomic Water".

‡. TraPPE est l'abréviation de "Transferable Potentials for Phase Equilibria"; et OPLS signifie "Optimized Potentials for Liquid Simulations".

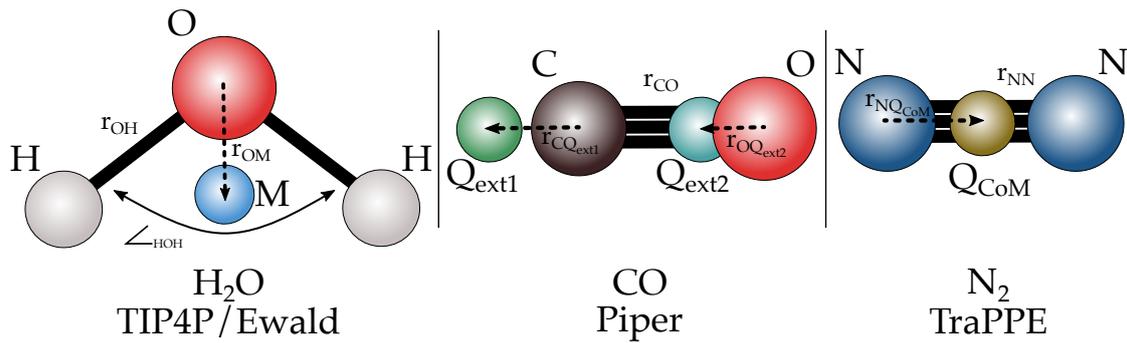


Figure 3.1 – Représentation de la géométrie des modèles moléculaires utilisés pour H₂O,^[340] CO,^[342] et N₂.^[343] Les sites M, Q_{ext1}, Q_{ext2}, et Q_{CoM} correspondent aux différents sites virtuels électrostatiques. Les paramètres de ces modèles sont donnés dans le Tableau 3.2.

Mousis *et al.*, via des calculs théoriques.^[345] Par suite de ces bonnes performances dans l'étude des clathrates cométaires, ce choix de modèles pour CO et N₂ apparut comme pertinent pour les travaux présentés ici.

Contrairement à d'autres, le modèle de Piper représente explicitement les deux atomes de la molécule de CO. Ces deux atomes, correspondant aux sites Lennard-Jones, sont séparés d'une distance de 1,1282 Å, conforme à la longueur de liaison expérimentale.^[346] Pour compléter leur couche de valence, le carbone et l'oxygène forment, dans la molécule de CO, une liaison triple *, caractérisée par une haute énergie de dissociation et par l'apparition d'un faible moment dipolaire de O vers C, d'une valeur de 0,122 D.^[346] La distribution de charges partielles du modèle de Piper fut ajustée, par calculs quantiques, pour représenter au mieux ce dipôle électrostatique, ainsi que les autres moments multipolaires de CO. Pour ce faire, trois sites chargés sont considérés. Le premier, chargé positivement, se situe sur l'atome de carbone. Les deux autres, chargés négativement, sont virtuels et légèrement décalés par rapport à chacun des deux atomes.

Comme pour toutes les autres espèces intégrées au champ de forces TraPPE, le modèle moléculaire utilisé ici pour N₂ a été optimisé pour des calculs d'équilibre liquide/vapeur. Ainsi, pour une espèce donnée, le champ de forces TraPPE est capable de reproduire précisément son point critique, essentiel à la cartographie complète de son diagramme de phase. Pour cela, dans le cas de N₂, le modèle développé par Potoff et Siepmann est constitué de trois sites. Les deux atomes d'azote sont donc modélisés par des sites Lennard-Jones, séparés l'un de l'autre par la longueur de liaison expérimentale égale à 1,10 Å.^[346] Les charges partielles, placées sur chaque atome et au niveau du centre de

*. La liaison carbone-oxygène double est en effet plus longue, avec par exemple 1,163 Å dans le dioxyde de carbone, ou encore 1,208 Å dans le formaldéhyde.^[346]

H₂O	r _{OH}	r _{OM}	∠HOH
	0,9572	0,1250	104,52°
site	σ	ε/k_B	q
O	3,16435	81,90	-
H	-	-	+0,52422
M	-	-	-1,04844
CO	r _{CO}	r _{CQ_{ext1}}	r _{OQ_{ext2}}
	1,1282	0,4374	0,158
site	σ	ε/k_B	q
C	3,385	39,89	+0,831
O	2,885	61,57	-
Q _{ext1}	-	-	-0,636
Q _{ext2}	-	-	-0,195
N₂	r _{NN}	r _{NQ_{CoM}}	
	1,1	0,55	
site	σ	ε/k_B	q
N	3,31	36,0	-0,482
Q _{CoM}	-	-	+0,964

Tableau 3.2 – Paramètres des potentiels d’interaction de Lennard-Jones et de Coulomb utilisés pour les molécules de H₂O,^[340] CO,^[342] et N₂.^[343] Les distances {r} et σ sont données en Å. Le paramètre énergétique de Lennard-Jones ε/k_B est donné en K et les charges électrostatiques de Coulomb q le sont en unité de charge élémentaire, e . Les sites virtuels sont : M, pour le modèle TIP4P/Ewald de H₂O; Q_{ext1} et Q_{ext2}, pour le modèle de Piper de CO; Q_{CoM}, pour le modèle TraPPE de Potoff de N₂.

masse de la molécule, qui fait donc office de site virtuel, sont ajustées de façon à pouvoir représenter convenablement le moment quadripolaire de N₂.

3.2.3 Structures moléculaires des clathrates hydrates

La simulation d'hydrates nécessite l'utilisation de structures adaptées, conformes à l'agencement moléculaire décrit dans la section 1.2.2. Ces structures doivent donc être préalablement préparées avant toute étude numérique. L'organisation des clathrates à l'échelle moléculaire est connue depuis les années 50 et l'évolution des techniques de caractérisation cristallographique a depuis permis d'affiner encore plus la résolution de ces structures. Cependant, comme pour les différentes formes de glaces, seules les positions des atomes d'oxygène des molécules d'eau sont déterminées de manière univoque. Comme précisé dans la section 1.3.1, même au sein d'une matrice solide, les molécules d'eau ne sont pas totalement figées, elles se réorientent constamment. Ceci implique donc un état de désorganisation au niveau des atomes d'hydrogène du réseau, dont les positions ne peuvent être définies de façon unique. Ces rotations moléculaires s'effectuent sur des temps caractéristiques de l'ordre de la dizaine de microsecondes, et ne peuvent donc pas être représentées de façon satisfaisante sur les courtes échelles de temps permises par les simulations moléculaires. Que ce soit en Monte-Carlo ou en dynamique moléculaire, le temps d'équilibration nécessaire pour un système d'eau solide, en partant d'une configuration aléatoire des atomes d'hydrogène, serait en effet totalement démesuré. Par conséquent, il est primordial que toute simulation soit initiée avec les positions les plus probables pour les protons des molécules d'eau.

Il s'avère que la configuration des protons respecte des règles, relatives à la coordinance des molécules d'eau et permettant de guider la génération d'une structure moléculaire de glace ou de clathrate. Ces règles, dites "*ice rules*", furent décrites pour la première fois par Bernal et Fowler dans les années 1930, et stipulent que :^[347]

- chaque atome d'oxygène est lié de façon covalente à deux atomes d'hydrogène, formant ainsi la molécule d'eau;
- pour chaque molécule d'eau, l'oxygène forme deux liaisons hydrogène avec deux autres molécules d'eau;
- l'orientation des molécules d'eau est telle que qu'il n'y a qu'un seul atome d'hydrogène entre chaque paire d'atomes d'oxygène.

Donc, toute structure d'hydrate utilisée pour des études par simulation doit observer ces règles, l'environnement protonique des cages ayant bien entendu une forte importance dans les interactions hôte-invitées. La procédure habituelle de génération de ces structures

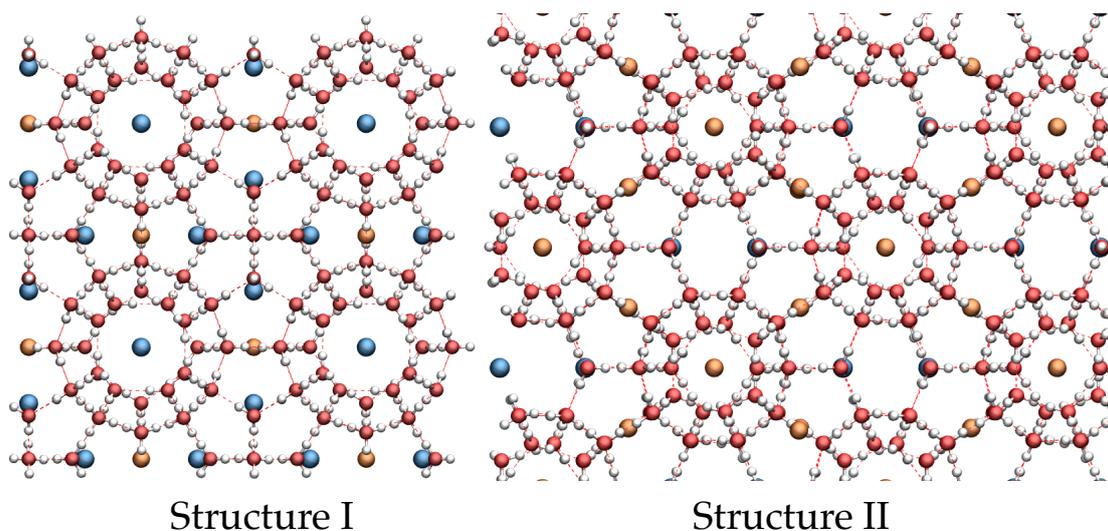


Figure 3.2 – Configuration moléculaire des hydrates, vides, de structures I et II simulés ici. Chaque système est constitué de $2 \times 2 \times 2$ mailles élémentaires de son type respectif. Les sphères rouges correspondent aux atomes d’oxygène, et les sphères blanches aux atomes d’hydrogène. Les sphères oranges indiquent les positions des centres des petites cages et les sphères bleues, indiquent les centres des grandes cages de chaque structure.

commence par le positionnement des atomes d’oxygène selon les données expérimentales de cristallographie, obtenues par diffraction des rayons X.^[76,348] Ensuite, la détermination des coordonnées des atomes d’hydrogène passe donc par le filtre des règles de la glace. Toutefois il existe un grand nombre de configurations protoniques différentes en accord avec ces critères. Une autre contrainte permet alors de discriminer ces configurations : le moment dipolaire total du système doit être nul, ou en tout cas, aussi faible que possible. Une méthode stochastique, reposant sur un algorithme Monte-Carlo, fut ainsi proposée par Buch *et al.* pour construire des structures moléculaires d’eau solide en accord avec les règles de la glace et possédant un moment dipolaire total minimal.^[349] Dongliang Jin appliqua cette stratégie à l’hydrate de méthane, en générant pour cela 2×10^4 configurations protoniques différentes respectant les règles de la glace.^[222,258] Le calcul du moment dipolaire pour chaque configuration lui permit alors de sélectionner celle avec la valeur la plus basse, inférieure à 10^{-9} D.

Les structures utilisées dans la présente étude proviennent des travaux de Takeuchi *et al.*, qui tâchèrent de déterminer le plus rigoureusement possible, les configurations moléculaires des mailles élémentaires correspondant aux trois structures d’hydrate les plus communes.^[350] Leur procédure partage la même philosophie que la précédente, à laquelle se rajoute un dernier critère, d’ordre énergétique. Tout d’abord, en utilisant les symétries d’espace qui définissent les structures I, II et H, la totalité des configurations pro-

toniques compatibles avec les règles de la glace est générée. * La distribution des moments dipolaires calculés pour chaque configuration est alors produite. De cette distribution sont tirées les configurations possédant les plus faibles moments dipolaires † et pour chacune d’entre elles, l’énergie potentielle est calculée. Pour chaque type d’hydrate, la structure finale choisie correspond alors à celle dont la configuration moléculaire respecte les règles de la glace, est définie par un moment dipolaire total minimal et possède l’énergie la plus basse.

J’ai donc utilisé les cellules élémentaires déterminées par Takeuchi *et al.* comme bases pour les structures I et II simulées ici. La cellule élémentaire pour la structure I est composée de 46 molécules d’eau, formant 8 cages, et est caractérisée par un paramètre de maille de 12,03 Å. Celle de la structure II est constituée de 24 cages, construites à partir de 136 molécules, et mesure quant à elle, 17,31 Å de côté. Les clathrates finalement simulés résultent de l’assemblage cubique de 8 mailles pour chaque structure, pour garantir une statistique suffisante. Ainsi, le système de structure I regroupe 368 molécules d’eau, sous forme de 48 grandes cages, 5¹²6², et 16 petites cages, 5¹². Les 8 mailles de structure II constituent un ensemble de 1088 molécules d’eau, réparties en 128 petites cages, 5¹², et 64 grandes cages, 5¹²6⁴. Ces systèmes de structures I et II, notées sI et sII dans la suite, mesurant respectivement 24,03 Å et 34,62 Å de côté, sont représentés sur les clichés de la Figure 3.2.

3.2.4 Détails des simulations Monte-Carlo grand canonique

L’encapsulation des molécules de CO et de N₂ dans les structures clathrates est donc étudié au moyen de simulations Monte-Carlo dans l’ensemble grand canonique, notées “simulations GCMC” dans la suite. Cependant, seul les nombres de molécules de CO et de N₂ encapsulées, $N_{\text{CO}}^{\text{enc}}$ et $N_{\text{N}_2}^{\text{enc}}$, varient au cours de ces simulations, en fonction des potentiels chimiques μ_{CO} et μ_{N_2} fixés. Le nombre de molécules d’eau est quant à lui maintenu constant pour garantir l’intégrité de la structure d’hydrate, faisant office de matériau adsorbant. L’objectif de ces simulations est de déterminer, pour différentes températures, les isothermes d’occupation. Pour ce faire, les moyennes statistiques $\langle N_{\text{CO}}^{\text{enc}} \rangle$ et $\langle N_{\text{N}_2}^{\text{enc}} \rangle$ sont calculées sur un nombre suffisant de configurations équilibrées, et l’opération est répétée sur toute une gamme de potentiels chimiques permettant de générer la totalité de l’isotherme. Cependant, pour plus d’aisance dans le traitement de la phase gazeuse dans le cas des mélanges CO-N₂, l’emploi des fugacités est préféré à celui des potentiels

*. Ce qui représente tout de même 685 686 200 configurations distinctes rien pour la structure I, la plus petite des trois.

†. Il reste à ce stade 53 200 configurations pour la structure I.

chimiques. On définit la fugacité d'une espèce i , f_i , par

$$\mu_i = \mu_i^\circ + RT \ln f_i \quad (3.1)$$

Généralement, la fugacité peut s'apparenter à une pression qui prendrait en compte l'éventuelle non-idéalité de l'espèce chimique considérée. Il est alors possible d'utiliser la loi de Raoult pour définir une phase gazeuse avec une composition souhaitée, en appliquant des fugacités partielles adéquates aux différentes espèces en jeu. Il est cependant nécessaire de convertir ces fugacités partielles en pressions partielles, via des coefficients de fugacités, pour déterminer au final la phase gazeuse de façon univoque, au travers des fractions molaires, $\{y_i\}$. Les fugacités partielles s'expriment comme

$$f_i = \varphi_i P_i = \varphi_i P_{\text{Tot}} y_i \quad (3.2)$$

où φ_i est le coefficient de fugacité de l'espèce i , P_i correspond à sa pression partielle et P_{Tot} , à la pression totale du gaz. Dans le domaine des pressions basses à modérées, du fait de l'éloignement entre les molécules et donc des interactions relativement faibles, on a généralement $\varphi_i = 1$. La fugacité peut alors directement s'assimiler à la pression dans la phase gaz. Pour la grande majorité des résultats présentés ici, les coefficients de fugacité de CO et N₂, pour les potentiels choisis, sont très proches à 1. Cela fut vérifié, à chaque température, en comparant les densités obtenues par des simulations dans l'ensemble grand canonique, pour lesquelles la fugacité est fixée, avec les densités issues de simulations dans l'ensemble T-p, où c'est la pression qui est maintenue constante. L'interpolation de ces deux relations à la densité permet de déterminer au final les coefficients de fugacité d'une espèce chimique pure.

D'un point de vue technique, les simulations sont effectuées à l'aide du code de Monte-Carlo généraliste GIBBS, développé dans le cadre d'une collaboration entre l'Université de Paris-Sud et l'Institut Français de Pétrole.^[351] Les boîtes de simulations utilisés sont ajustées sur les systèmes générés, décrits précédemment, constitués de $2 \times 2 \times 2$ cellules élémentaires de sI et de sII. Les longueurs des boîtes de simulation sont donc respectivement de $L_x^{\text{sI}} = L_y^{\text{sI}} = L_z^{\text{sI}} = 24,03 \text{ \AA}$ et $L_x^{\text{sII}} = L_y^{\text{sII}} = L_z^{\text{sII}} = 34,62 \text{ \AA}$. Les conditions aux bords périodiques sont appliquées dans les trois directions de l'espace et ainsi, des systèmes cristallins infinis sont simulés. Le rayon de coupure des interactions de type van der Waals est fixé à la moitié de la boîte de simulation. Une correction longue portée, sous forme d'énergie de champ moyen, est appliquée pour tenir compte des interactions exclues par le rayon de coupure.^[352] Pour les interactions électrostatiques, la précision utilisée dans les calculs de sommations d'Ewald, qui définit entre autres le rayon de coupure dans l'espace de Fourier, est fixée à 10^{-6} . Lors des simulations des différents hydrates,

entre 10^6 et 2×10^6 itérations Monte-Carlo s'avèrent suffisantes pour que les systèmes atteignent l'équilibre, qui se traduit par une moyenne constante de l'énergie potentielle et du nombre de molécules présentes dans la boîte de simulation. Les plus longs temps d'équilibre correspondent aux situations proches de la saturation des clathrates. Pour tous les systèmes étudiés ici, l'équilibration est suivie par une phase de production longue de 10^7 itérations, durant laquelle sont collectées les données servant aux analyses.

Concernant les mouvements Monte-Carlo, les molécules invitées sont sujettes aux mouvements d'insertion et de suppression, ainsi qu'à ceux de translation et de rotation leur permettant de se mouvoir, dans une modeste mesure, au sein des cages. Dans le cas de l'étude des hydrates mixtes, le mouvement d'échange d'identité est aussi appliqué, dans le but d'accélérer significativement l'équilibration des systèmes. Pour la plupart des résultats présentés dans ce qui suit, les structures aqueuses des clathrates sont considérées comme étant flexibles, c'est-à-dire que les molécules d'eau peuvent être soumises aux mêmes translations et rotations que les molécules invitées. Pour les clathrates purs, les fréquences assignées aux mouvements sont : 25% de translation, 25% de rotation et 50% d'insertion/suppression. Quant aux simulations d'hydrates mixtes, les fréquences des mouvements utilisés sont : 25% de translation, 25% de rotation, 40% d'insertion/suppression et enfin, 10% d'échange d'identité.

3.3 Propriétés de piégeages des clathrates purs de CO et N₂

3.3.1 Isothermes d'encapsulation des hydrates purs

Grâce aux multiples simulations GCMC effectuées, les quantités moyennes de molécules piégées au sein des deux types de structures d'hydrate, $\langle N_{\text{CO}}^{\text{enc}} \rangle$ et $\langle N_{\text{N}_2}^{\text{enc}} \rangle$, peuvent être calculées à chacune des températures d'analyse, pour toute une gamme de fugacités couvrant la totalité du domaine de remplissage. Les fractions d'occupation des clathrates θ , sont ensuite obtenues, pour CO d'une part et N₂ d'autre part, en divisant $\langle N_{\text{CO}}^{\text{enc}} \rangle$ et $\langle N_{\text{N}_2}^{\text{enc}} \rangle$ par le nombre total de cages accessibles aux molécules invitées. Par conséquent, alors qu'une valeur nulle de θ indique que le clathrate est vide, une valeur de fraction d'occupation de 1 correspond à 64 molécules piégées pour la structure I et à 192 pour la structure II, compte tenu des tailles de boîte de simulation utilisées. Les isothermes d'occupation pour chaque espèce peuvent alors être représentées en traçant les fractions d'occupation en fonction de la fugacité imposée, comme sur la Figure 3.3. Cette figure regroupe les résultats pour les clathrates de structures I et II, et pour les trois températures : 50, 100 et 150 K. Les isothermes illustrées ont été calculées pour des structures flexibles comme indiqué précédemment. Dans le cas de structures rigides, les isothermes, qui ne

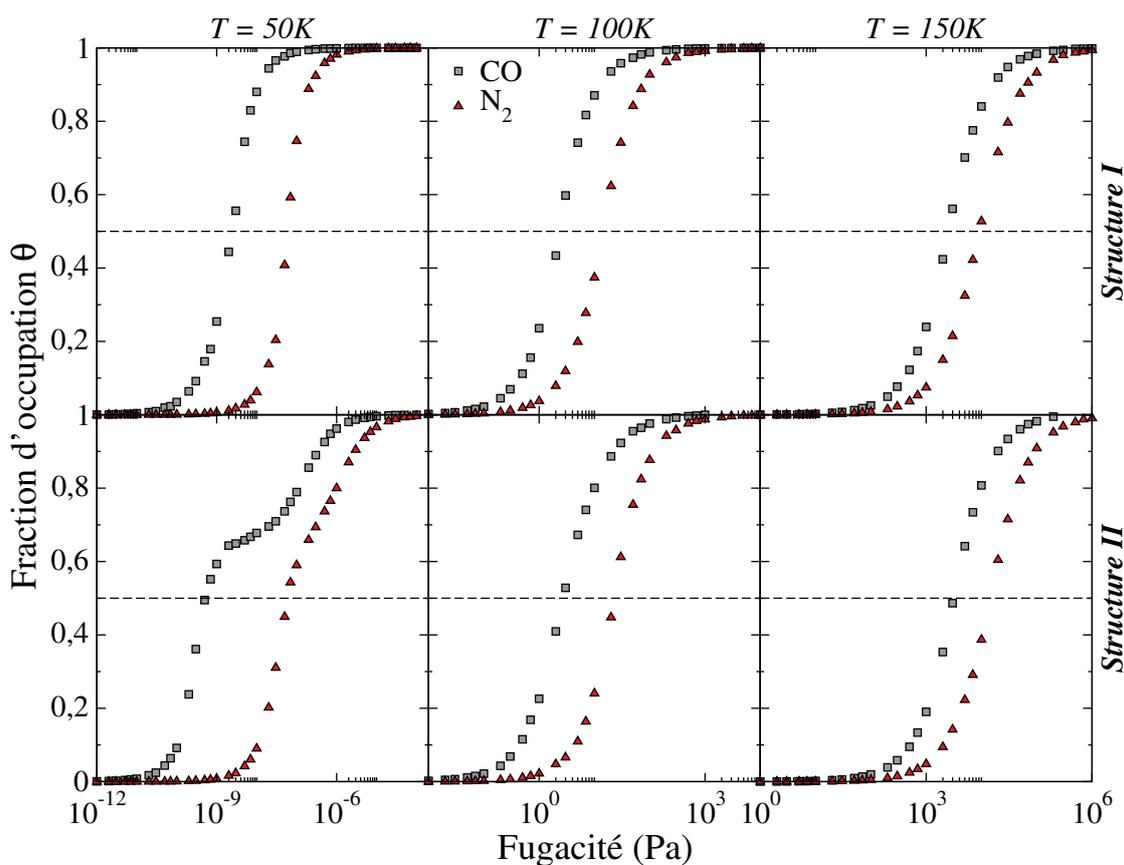


Figure 3.3 – Isothermes d’occupation des clathrates purs, flexibles, de CO (carrés gris) et de N₂ (triangles rouges), pour la structure I (panneaux supérieurs) et la structure II (panneaux inférieurs). Les fractions d’occupation, calculés par simulations GCMC, sont données en fonction de la fugacité, pour trois températures : $T = 50, 100$ et 150 K. Les barres d’erreur sont plus petites que les symboles.

sont pas montrées ici, sont décalées vers des valeurs plus faibles de fugacité et ce, de façon similaire pour le clathrate de CO et celui de N₂. La flexibilité des structures n’a donc pas d’influence sur les tendances relatives aux comparaisons entre les deux espèces de molécules invitées. En outre, concernant les considérations structurales, le choix de la taille des systèmes simulés ne modifie aucunement les isothermes d’occupation, même dans le cas des hydrates flexibles. En effet, les cages ne se restructurent pas suffisamment pour que les interactions hôtes-invitées soient significativement modifiées. Les fractions d’occupation calculées pour des clathrates composées de 8, 27, 64 ou encore de 125 mailles élémentaires, se superposent parfaitement.

Selon la Figure 3.3, la comparaison entre les isothermes d’occupation pour CO et pour N₂ montre immédiatement que, dans tous les cas exposés, de plus hautes fugacités sont requises pour remplir les clathrates avec des molécules de N₂ plutôt qu’avec des molécules

de CO. De façon générale, pour toute fugacité, à toute température, et pour la structure I comme la structure II, la fraction d'occupation de l'hydrate de CO est plus importante que celle de l'hydrate de N₂. Ces résultats indiquent que, indépendamment de la température, CO semble être plus facilement encapsulé que N₂. Cependant, l'écart entre les isothermes pour chaque espèce diminue alors que la température augmente. Malgré ce décalage, les isothermes d'occupation de CO et N₂ sont relativement similaires, traduisant une certaine similarité entre ces deux espèces dans leur interaction avec les cages d'eau. Ce dernier point peut être relié, expérimentalement, à la proximité des conditions de formations des hydrates purs de CO et de N₂. Nous pouvons ajouter que les structures I et II, pour les deux espèces invitées, se remplissent quasiment aux mêmes valeurs de fugacités. Un léger décalage peut être noté à 50 K, où les isothermes pour sII s'élèvent avant celles pour sI et atteignent la saturation légèrement après. Alors que la température augmente, les isothermes se décalent, comme attendu, vers les plus hautes fugacités.

Les isothermes d'adsorption, ou d'occupation dans notre cas, appartiennent généralement à des catégories précises issues de la classification IUPAC.^[353,354] La forme de la relation entre la quantité de matière piégée et la pression est directement liée aux phénomènes physiques en jeu et aux caractéristiques du système adsorbant-adsorbat. La plupart des isothermes observées pour CO et pour N₂ montrent un comportement de type I, caractéristique des adsorbants microporeux.* Ces isothermes ont en l'occurrence un profil se rapprochant fortement d'un comportement de type Langmuir, comme attendu d'après la théorie de van der Waals & Platteeuw. On peut remarquer qu'une situation ressort tout de même du lot dans la Figure 3.3. En effet, les isothermes d'occupation pour la structure II à 50 K présentent une marche, ou tout du moins, une inflexion. Cette inflexion dans le profil de l'isotherme, qui disparaît à plus haute température et qui n'est pas visible pour sI, est révélateur d'un processus de piégeage à deux sites, définis par des énergies de liaison différentes. Ceci est bien entendu cohérent avec l'existence de deux types de cavités au sein des deux structures clathrates étudiées. Pour sII, à 50 K, les constantes de Langmuir associées à chaque type de cage, devraient donc être, pour chaque espèce de molécule invitée, suffisamment différentes pour que l'isotherme globale d'occupation présente une marche visible. Dans tous les autres cas, la similarité des constantes de Langmuir impliqueraient un remplissage concomitant des deux types de cages.

Il convient de préciser que l'ajustement des isothermes simulées au modèle de Langmuir à un ou deux sites, bien que qualitativement raisonnable, n'est pas totalement quantitativement satisfaisant. Cet écart au modèle n'est pas étonnant puisque la forme de type Langmuir, établie théoriquement pour les isothermes d'occupation des clathrates,

*. Un matériau est considéré comme microporeux si sa porosité est principalement constituée de pores de moins de 2 nm.

n'est vraiment valide que dans le cadre des approximations posées par van der Waals & Platteeuw. Or, les clathrates simulés ici sont flexibles, les positions des molécules d'eau peuvent donc fluctuer, dans une certaine mesure, notamment en réponse à l'insertion d'une molécule invitée. De plus, les molécules invitées peuvent interagir entre elles, même faiblement. Ces effets sur les capacités de piégeage des clathrates sont assez significatifs pour que la déviation au modèle soit perceptible.

Revenons spécifiquement aux isothermes d'occupation dans le cas de la structure II à 50 K. L'inflexion observée a lieu lorsque la fraction d'occupation vaut $\sim 0,66$. En prenant en compte le fait que la maille élémentaire de sII est constituée pour deux tiers de petites cages, et pour un tiers de grandes cages, le comportement des isothermes associées à sII à très basse température suggère fortement que la valeur $\theta \sim 0,66$ est associée au remplissage des petites cages uniquement. Ce point semble donc confirmer la distinction énergétique entre les deux sites de piégeage représentés par chaque type de cavité. Les grandes cages de la structure II nécessitent donc des fugacités plus importantes que les petites cages pour pouvoir être occupées par des molécules invitées. En considérant que CO et N₂ sont toutes deux de petites molécules, avec des diamètres de van der Waals respectifs de 4,35 et 4,2 Å,^[346] nous pouvons inférer que leurs interactions avec les molécules d'eau tendent à stabiliser d'abord les petites cages, possédant un diamètre de 7,82 Å, plutôt que les grandes cages de diamètre 9,46 Å. Au sein de ces dernières, les molécules de CO et de N₂ sont alors relativement éloignées des parois aqueuses et la partie du potentiel d'interaction hôte-invité sondée n'est pas favorable, à basse fugacité, à l'occupation des grandes cages.

Il est légitime de se demander pourquoi l'épaule n'est pas observé dans le cas de la structure I qui possède elle aussi deux types de cages différant par la taille. Pour rappel, si les petites cages des structures I et II sont (quasi-)identiques, il n'en est pas de même pour les grandes cages. Les grandes cages de sII, 5¹²6⁴, sont en effet plus volumineuses que celles de sI, 5¹²6², qui possèdent quant à elles un diamètre de 8,66 Å (voir Tab. 1.1). Cette plus grande proximité entre molécules invitées et molécules d'eau dans les grandes cages de sI produit des interactions plus attractives et donc plus favorables à l'occupation au sein de ces dernières, même à basse fugacité. Le dernier aspect à évoquer concernant l'inflexion observée ici est la prononciation particulière de ce phénomène dans le cas de CO par rapport à N₂. Le modèle moléculaire choisi pour CO est donc plus sensible aux variations de distances d'interaction que celui de N₂. Cela est cohérent avec la spécificité de CO et de son moment dipolaire car les interactions électrostatiques portent sur de plus longues distances. Donc, pour ces interactions, des différences significatives peuvent être observées sur de faibles déplacements, alors que les interactions de type van der Waals sont globalement proches de la zone de répulsion, de façon similaire pour CO et N₂.

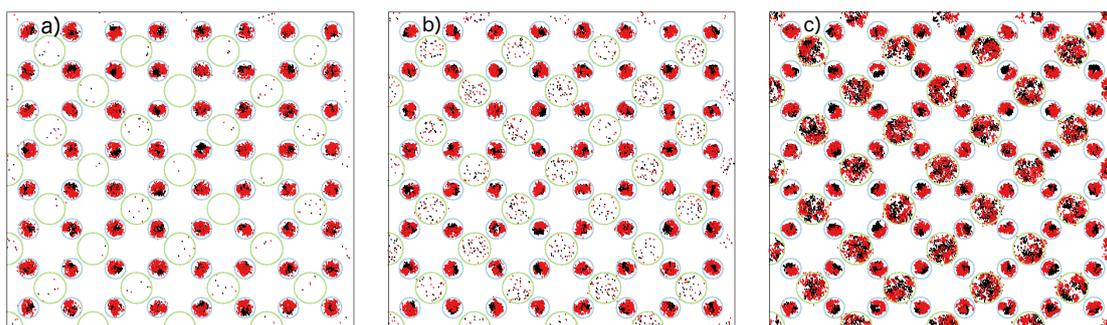


Figure 3.4 – Distribution spatiale dans le plan d’axe (001), à 50 K, des molécules encapsulées dans un clathrate pur de CO, de structure II, tout au long de la simulation, pour trois valeurs de fugacités différentes correspondant : (a) au pied de l’isotherme ($f_a = 5 \times 10^{-10}$ Pa), (b) à la marche ($f_b = 3 \times 10^{-9}$ Pa) et (c) à la saturation de l’hydrate ($f_c = 1 \times 10^{-5}$ Pa). Les atomes de carbone et d’oxygène sont respectivement représentés par les points noirs et rouges. Enfin, le centre géométrique de chaque cavité est indiqué par les cercles bleus et verts, pour les petites et grandes cages respectivement.

Notons enfin que, Glavatskiy *et al.* observèrent eux aussi un processus d’encapsulation à deux sites dans le cas des clathrates, en s’intéressant à l’isotherme d’occupation de l’hydrate de CO₂ de structure I.^[32] Mais dans leur cas, les molécules de CO₂, du fait de leur taille, occupait en premier lieu les grandes cages et l’augmentation de la pression était nécessaire pour activer le remplissage des petites cages.

En guise d’illustration du processus d’encapsulation à deux sites, les positions des molécules de CO ont été caractérisées pour le clathrate de structure II à 50 K, en analysant des configurations extraites des simulations GCMC associées. Ainsi, la Figure 3.4 représente les distributions spatiales des atomes de carbone et d’oxygène dans le plan d’axe (001) d’un hydrate de structure II, à trois valeurs de fugacités de l’isotherme d’occupation de CO, correspondant : (a) au pied de l’isotherme, $f_a = 5 \times 10^{-10}$ Pa, (b) au centre de la marche, $f_b = 3 \times 10^{-9}$ Pa, et (c) à la saturation du clathrate ($f_c = 1 \times 10^{-5}$ Pa). Chacune de ces distributions a donc été obtenue en superposant 10^4 configurations issues de la simulation à une fugacité donnée, en prenant soin de retirer les molécules d’eau pour plus de clarté visuelle. Les atomes de carbone et d’oxygène sont alors indiqués respectivement par les points noirs et rouges. De plus, les centres géométriques théoriques des petites et grandes cages sont indiquées par les cercles bleus et verts respectivement. À basse fugacité, la distribution (a) montre qu’avant la marche de l’isotherme, les grandes cages sont presque totalement dépourvues de molécules invitées, alors que les petites cages exhibent une grande densité de molécules piégées. Aux valeurs de fugacités correspondant à la marche, on peut observer sur la distribution (b) que toutes les grandes cages sont significativement occupées à un moment donné de la simulation, mais toujours bien moins

fréquemment que les petites cages qui restent indubitablement les cavités principalement occupées à ce stade de l'isotherme. Il faut noter que, du fait de la projection dans la direction (001), la Figure 3.4 peut présenter un biais, car un cercle vert correspond à la superposition des occupations de deux grandes cages, alors qu'un cercle bleu représente la projection de trois petites cages. Néanmoins, l'énorme différence dans le nombre de points observés au sein des petites cages indique clairement que l'occupation de ces dernières est considérablement plus fréquente que celle des grandes cages, et ce, jusqu'au niveau de la marche. Enfin, quand le plateau de saturation de l'isotherme est atteint, à plus haute fugacité, on peut observer sur la distribution (c) que les grandes cages sont finalement totalement occupées.

Pour mieux identifier et caractériser les mécanismes de piégeage liés à chaque type de cavité, les fractions d'occupation relatives aux petites cages et aux grandes cages ont été calculées séparément. À cet égard, pour déterminer dans quelles cages se trouvent les molécules invitées, une analyse de leurs positions a donc été nécessaire, tout au long de la simulation. Lors de la phase de production, les configurations atomiques ont été extraites toutes les 10³ itérations Monte-Carlo, résultant en un ensemble de 10⁴ clichés du système pour chaque point des isothermes de la Figure 3.3. Ce choix de fréquence d'échantillonnage garantit une signification statistique suffisante et évite d'analyser des configurations qui seraient trop corrélées les unes aux autres. Connaissant les positions théoriques du centre de chaque cage ainsi que le rayon moyen de ces dernières, chaque molécule invitée a été attribuée à un type de cage, pour toutes les configurations, grâce à un code d'analyse maison écrit en Fortran 95. Malgré la flexibilité des structures, le centre des cages n'est pas significativement modifié au cours des simulations. Pour une espèce i , la moyenne du nombre de molécules piégées dans un type de cavité c , $\langle N_{i,c}^{\text{enc}} \rangle$, a été calculée. Les fractions d'occupation par type de cage, θ_c , ont été ensuite obtenues en divisant $\langle N_{i,c}^{\text{enc}} \rangle$ par le nombre de cages de type c présentes dans le système. Si on dénote d'une part pour sI, les petites cages, $SC-I$, et les grandes cages, $LC-I$ et ,d'autre part pour sII, les petites cages, $SC-II$, et les grandes cages, $LC-II$, on a donc pour les systèmes étudiés ici

$$\begin{aligned} \text{Structure I} & \begin{cases} \theta_{SC-I} = 1 \Rightarrow 16 \text{ molécules piégées dans les petites cages} \\ \theta_{LC-I} = 1 \Rightarrow 48 \text{ molécules piégées dans les grandes cages} \end{cases} \\ \text{Structure II} & \begin{cases} \theta_{SC-II} = 1 \Rightarrow 128 \text{ molécules piégées dans les petites cages} \\ \theta_{LC-II} = 1 \Rightarrow 64 \text{ molécules piégées dans les grandes cages} \end{cases} \end{aligned}$$

Les résultats de cette analyse sont indiqués dans la Figure 3.5, pour le clathrate pur de CO en haut de la page, et pour celui de N₂ en bas. Comme précédemment, les isothermes ont été déterminées pour les deux structures, sI puis sII de haut en bas, et pour les

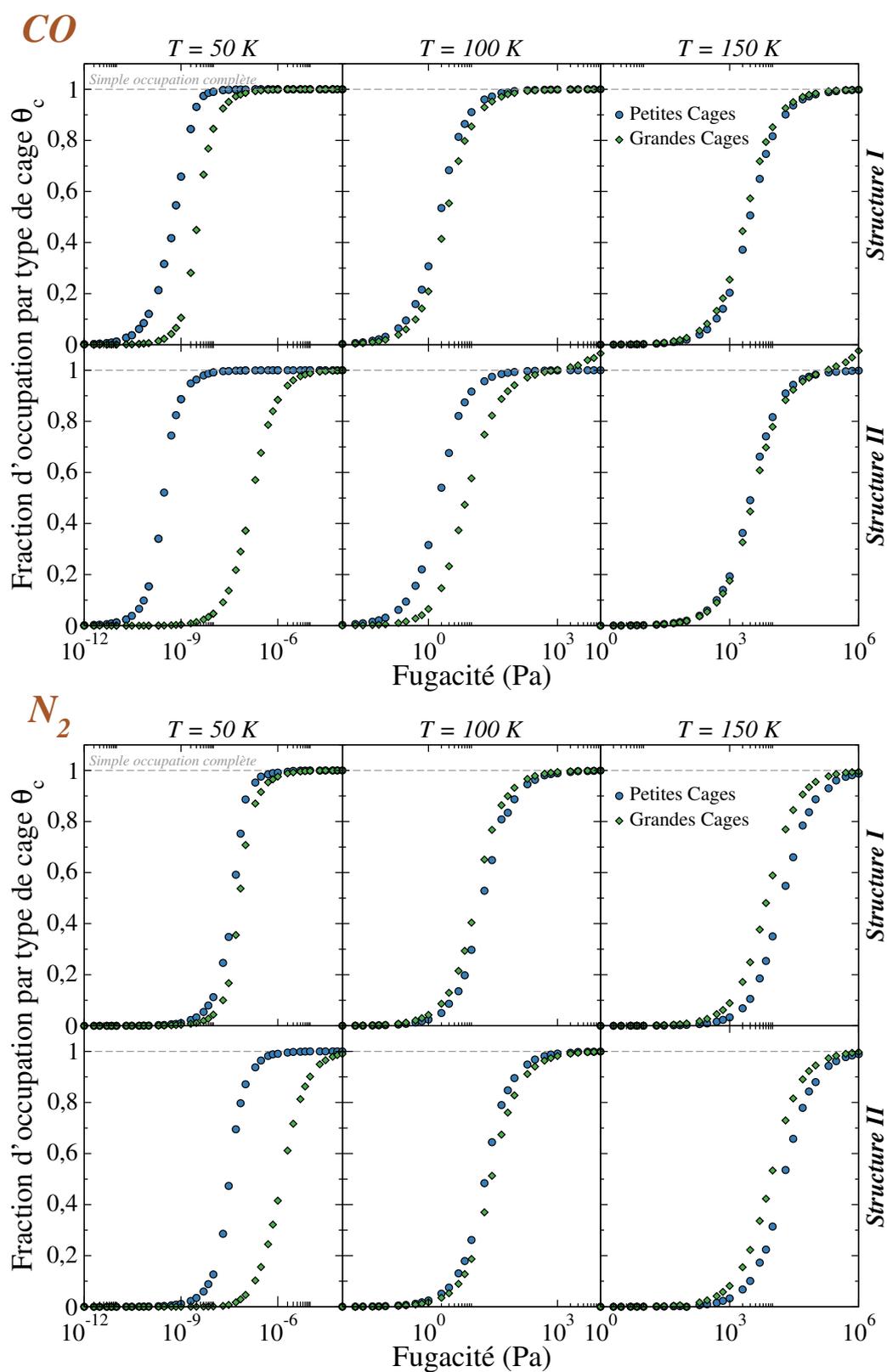


Figure 3.5 – Isothermes d'occupation données pour chaque type de cage séparément, pour les clathrates purs de CO (en haut) et de N₂ (en bas).

CONSTANTES DE LANGMUIR - CO (Pa ⁻¹)				
	SC-I	LC-I	SC-II	LC-II
50 K	$1,77 \times 10^9$	$2,83 \times 10^8$	$3,45 \times 10^9$	$6,33 \times 10^6$
100 K	$5,70 \times 10^{-1}$	$3,90 \times 10^{-1}$	$5,80 \times 10^{-1}$	$1,20 \times 10^{-1}$
150 K	$3,33 \times 10^{-4}$	$4,24 \times 10^{-4}$	$3,30 \times 10^{-4}$	$2,84 \times 10^{-4}$

CONSTANTES DE LANGMUIR - N ₂ (Pa ⁻¹)				
	SC-I	LC-I	SC-II	LC-II
50 K	$2,69 \times 10^7$	$1,47 \times 10^7$	$3,18 \times 10^7$	$7,37 \times 10^5$
100 K	$5,20 \times 10^{-2}$	$7,70 \times 10^{-2}$	$4,90 \times 10^{-2}$	$3,40 \times 10^{-2}$
150 K	$5,78 \times 10^{-5}$	$1,34 \times 10^{-4}$	$5,49 \times 10^{-5}$	$1,14 \times 10^{-4}$

Tableau 3.3 – Constantes de Langmuir obtenues à partir d’ajustements des isothermes simulées présentées dans la Figure 3.5, pour CO et N₂, et pour chaque type de cage.

trois températures d’analyse. Les symboles bleus, de forme circulaire, sont associés aux petites cages, alors que les losanges verts correspondent eux, aux grandes cages. On remarque tout d’abord que, comme attendu, toutes les isothermes possèdent un profil de type I. De plus, un ajustement sur un modèle Langmuir à simple site, sur la base de l’équation 2.28, est dans tous les cas qualitativement correct. Pour les mêmes raisons que dans le cas précédent des isothermes d’occupation totale, cet ajustement, bien que plus satisfaisant, n’est cependant pas toujours idéal. Il permet toutefois d’obtenir des estimations des coefficients de Langmuir, $C_{i,c}$, et donc des affinités, associés à chaque type de cage et espèce invitée, aux différentes températures considérées. Concrètement, ces constantes de Langmuir indiquent le positionnement des isothermes : plus la valeur de $C_{i,c}$ sera importante, plus l’isotherme d’occupation de l’espèce i dans les cages de type c sera décalée vers les basses fugacités, traduisant une forte affinité au sein de ce couple. Les constantes de Langmuir pour les isothermes de la Figure 3.5 sont regroupées dans le Tableau 3.3. *

On note tout d’abord qu’à 50 K, le piégeage dans les petites cages des molécules de CO et de N₂ survient à des fugacités plus basses que pour les grandes cages et ce, pour les deux types de structures. Cela se traduit donc par des constantes de Langmuir plus importantes pour les petites cages que les grandes cages à cette température. Pour les

*. Les coefficients de corrélation correspondant aux ajustements vont de 0,954 pour les moins bons à 0,999 pour les meilleurs.

deux structures, cet écart est plus prononcé pour les molécules de CO que celles de N₂. En outre, quelle que soit l'espèce, la différence de constantes de Langmuir entre petites et grandes cages est bien plus élevée pour sII par rapport à sI. En se référant à la Figure 3.5, à 50 K, les isothermes $\theta_{CO,SC-II}(f)$ et $\theta_{CO,LC-II}(f)$ sont suffisamment décalées l'une par rapport à l'autre pour que les petites cages soient totalement saturées en CO avant même que les grandes cages ne commencent à être occupées, ce qui explique l'épaulement très net observé dans la Figure 3.3. Ce même constat est valable pour N₂ mais dans une moindre mesure, ce qui confirme la marche plus ténue dans son isotherme d'occupation totale.

Pour tous les autres cas, le remplissage des deux types de cages est entièrement concomitant, ce qui empêche l'apparition d'une inflexion. Cette absence de marche n'implique cependant pas l'absence de différence significative dans le piégeage des petites cages et celui dans les grandes cages, comme par exemple pour les molécules de CO dans la structure I à 50 K. À plus haute température, les isothermes d'occupation associées aux deux cavités se rapprochent considérablement, et donc les valeurs des constantes de Langmuir aussi. Dans les simulations à 150 K, les petites et grandes cages exhibent ainsi des occupations très similaires, presque superposées, en molécules de CO. Le comportement pour N₂ est bien différent à cette température, et un piégeage préférentiel peut toujours être relevé mais dans les grandes cages cette fois-ci. Concernant le piégeage à la température intermédiaire de 100 K, les petites cages sont toujours favorisées dans le cas de CO, surtout pour sII. Si ce dernier point est aussi vrai pour N₂, les grandes cages commencent déjà à être préférées aux petites dans la structure I. Fait intéressant à ces deux températures, les fractions d'occupation de CO dans les grandes cages de sII dépassent 1 aux plus hautes fugacités considérées. Cela implique forcément que certaines grandes cages, 5¹²6⁴, sont occupées par au moins 2 molécules de CO dans les conditions thermodynamiques simulées. Ce phénomène peut déjà être observé dans la Figure 3.3 où certains points des isothermes correspondent à des fractions d'occupation supérieures à 1 pour les plus hautes fugacités à 100 et 150 K. Ces configurations particulières paraissent de prime abord peu favorables énergétiquement parlant car deux molécules dans une même cage sont alors très proches l'une de l'autre, résultant en des interactions de type van der Waals fortement répulsives. Les interactions électrostatiques, avec notamment la contribution du moment dipolaire de CO, pourraient compenser cette répulsion et donc favoriser, à partir d'une certaine fugacité, l'insertion de molécules additionnelles dans des cages déjà occupées. L'ajustement de ces isothermes selon le modèle de Langmuir est moins pertinent que pour les autres cas, à cause d'une des approximations de base de la théorie de van der Waals & Platteeuw stipulant qu'une cage ne peut être occupée que par une unique molécule invitée. Enfin, le fait de ne pas observer d'occupation multiple pour

les autres types de cage, ou pour N₂ en général, ne signifie pas que ces configurations ne peuvent exister, mais tout simplement que les gammes de fugacité étudiées ici ne suffisent pas pour observer ce phénomène. Je reviendrai sur cette question de double occupation par la suite.

Les différents comportements qui viennent d'être mis en évidence sont en accord avec ceux que l'on peut déduire des travaux de Lakhlifi *et al.*^[355] Ces derniers calculèrent les constantes de Langmuir associées à chaque type de cage des structures I et II, et ce, pour différentes espèces moléculaires, dont CO et N₂. Pour cela, ils utilisèrent la formulation des constantes de Langmuir telle que donnée dans l'équation 2.34. Alors qu'il est courant d'insérer dans cette équation un potentiel moyenné des interactions hôte-invité,^[3,69] Lakhlifi *et al.* calculèrent explicitement l'intégrale sur les interactions intermoléculaires entre molécules invitées et molécules d'eau et parvinrent à décrire la dépendance en température des constantes de Langmuir grâce à une loi de type van't Hoff. Il est alors possible d'extrapoler cette loi aux températures étudiées ici et d'obtenir les constantes de Langmuir associées. Ces dernières donnent les mêmes tendances que précédemment avec un piégeage préférentiel dans les petites cages à 50 K, plus important pour CO et dans la structure II. L'atténuation de cet effet avec l'augmentation de la température et l'affinité particulière de N₂ avec les grandes cages à 150 K sont aussi retrouvées. Cette concordance entre les résultats des simulations présentées ici et ceux de Lakhlifi *et al.* est intéressante car d'une part les modèles moléculaires utilisés pour leurs calculs sont différents des nôtres et d'autre part, la loi de van't Hoff est particulièrement sensible aux variations à basse température. Cependant, ces mêmes raisons impliquent que les valeurs absolues de constantes de Langmuir, calculées explicitement ou obtenues par l'ajustement des isothermes, diffèrent grandement. En outre, Lakhlifi *et al.* considérèrent des structures rigides qui impliquent, comme évoqué au début de cette section, un décalage des isothermes d'occupation vers de plus basses fugacités par rapport au cas flexible, ce qui correspond notamment à des constantes de Langmuir plus importantes.

3.3.2 Aspects énergétiques de l'encapsulation

L'étude des processus d'adsorption au sein de solides poreux est généralement basée sur au moins deux concepts, l'isotherme d'adsorption d'une part et la chaleur d'adsorption d'autre part. Alors que, comme nous venons de le voir, l'isotherme est une mesure de la capacité d'adsorption d'un solide, la chaleur d'adsorption constitue quant à elle un indicateur direct de l'intensité des interactions entre la phase adsorbée et l'adsorbant.^[356] Il est alors possible de calculer, dans le cas des clathrates, les chaleurs d'encapsulation pour déterminer les affinités énergétiques entre les molécules invitées et les structures formées

par les molécules d'eau. Il existe plusieurs façons de définir la chaleur d'adsorption, ou d'encapsulation. La façon la plus courante de le faire est de calculer la chaleur d'adsorption pour un remplissage donné de la structure, et on parle alors de chaleur d'adsorption isostérique. En répétant la procédure pour différentes quantités de molécules piégées, les interactions entre molécules invitées et structures d'hydrate peuvent être caractérisées tout au long de l'isotherme d'occupation. La chaleur isostérique d'adsorption, notée ici Q_{st} , se définit comme la différence entre les enthalpies molaires partielles dans la phase gazeuse et dans la phase adsorbée.^[357] Pour rester dans le contexte des hydrates, le terme "adsorption" est remplacé par "encapsulation" dans ce qui suit. La chaleur d'encapsulation s'écrit donc comme

$$Q_{st} = -\Delta_r H_{st} = \bar{H}^{\text{gaz}} - \bar{H}^{\text{enc}} \quad (3.3)$$

L'enthalpie est une fonction de l'énergie interne, U , et du produit PV . La phase gazeuse est généralement considérée comme idéale et le produit PV est donc assimilé à RT . De plus, le volume moléculaire de la phase encapsulée peut être considéré comme négligeable. La chaleur isostérique d'encapsulation s'exprime alors en fonction des énergies internes molaires partielles dans les deux phases

$$Q_{st} = RT + \bar{U}^{\text{gaz}} - \bar{U}^{\text{enc}} \quad (3.4)$$

Dans le cadre de simulations moléculaires, nous avons accès aux moyennes d'ensemble des énergies internes totales et du nombre de molécules. Il est donc possible de réécrire l'équation précédente comme^[351]

$$Q_{st} = RT + \frac{\partial \langle U^{\text{gaz}} \rangle}{\partial \langle N^{\text{gaz}} \rangle} - \frac{\partial \langle U^{\text{enc}} \rangle}{\partial \langle N^{\text{enc}} \rangle} \quad (3.5)$$

Pour les molécules invitées, comme lors du développement de la théorie vdW-P, on considère que les contributions translationnelles sont les mêmes dans les deux phases. Ces termes s'annulent donc dans la différence de l'équation 3.5. Reste alors la partie configurationnelle de l'énergie interne liée aux termes d'énergie potentielle d'interaction. Il est coutumier de considérer que les degrés de liberté internes des molécules ne sont pas altérés par le piégeage. La différence des énergies intramoléculaires de la phase gazeuse et de la phase encapsulée est donc nulle. Cela va de soi dans les simulations exposées ici puisqu'en tout état de cause, les modèles moléculaires utilisés sont tous rigides. Enfin, la phase gazeuse étant traitée comme idéale, les interactions intermoléculaires y sont considérées comme inexistantes. La chaleur isostérique d'encapsulation se calcule donc uniquement à partir de la contribution configurationnelle de l'énergie interne du clathrate,

$U_{\text{conf}}^{\text{enc}}$, qui représente les interactions intermoléculaires au sein de la structure

$$Q_{\text{st}} = RT - \frac{\partial \langle U_{\text{conf}}^{\text{enc}} \rangle}{\partial \langle N^{\text{enc}} \rangle} \quad (3.6)$$

La dérivée de l'équation précédente se calcule aisément au sein de l'ensemble grand canonique en tirant avantage des fluctuations de l'énergie potentielle et du nombre de molécules, comme proposé par Nicholson et Parsonage^[358]

$$\begin{aligned} Q_{\text{st}} &= RT - \frac{\langle \delta U_{\text{conf}}^{\text{enc}} \delta N^{\text{enc}} \rangle}{\langle \delta N^{\text{enc}} \delta N^{\text{enc}} \rangle} \\ &= RT - \frac{\langle U_{\text{conf}}^{\text{enc}} N^{\text{enc}} \rangle - \langle U_{\text{conf}}^{\text{enc}} \rangle \langle N^{\text{enc}} \rangle}{\langle N^{\text{enc}^2} \rangle - \langle N^{\text{enc}} \rangle^2} \end{aligned} \quad (3.7)$$

Dans le but d'examiner les aspects énergétiques des processus de piégeage observés jusqu'à maintenant, les chaleurs d'encapsulation ont donc été calculées pour les hydrates purs de CO et de N₂, sous forme sI et sII, pour de multiples valeurs de fugacité, chacune correspondant à un remplissage donné de la structure. Abordons tout d'abord le cas du piégeage à la température de 50 K qui exhibe très clairement la distinction entre les deux sites. Les chaleurs d'encapsulation à cette température sont données dans la Figure 3.6, en fonction du nombre de molécules piégées par maille élémentaire et en considérant à la fois les structures flexibles et rigides. La mobilité, même toute relative, des molécules d'eau a un effet non-négligeable sur le calcul de Q_{st} , compte tenu de l'équation 3.7, et génère d'importantes fluctuations, indiquées par des barres d'erreur, comme on peut l'observer au niveau des panneaux supérieurs de la Figure 3.6. Tout en préservant les tendances observées, les graphes pour les structures rigides, exhibant des fluctuations beaucoup plus faibles, permettent de présenter les résultats avec plus de clarté.* Globalement, toutes les figures montrent clairement que les chaleurs d'encapsulation relatives à CO sont plus grandes que celles pour N₂. Ceci indique une meilleure affinité énergétique entre les molécules de CO et les deux structures d'hydrate, favorisant leur piégeage par rapport à celles de N₂.

Pour la structure I, en prenant en compte les barres d'erreur, on note un comportement plus ou moins constant de Q_{st} tout au long du remplissage des hydrates flexibles de CO et de N₂. Dans le cas des structures rigides, une légère augmentation linéaire peut être relevée à mesure que la structure se remplit, indiquant de façon intéressante, mais non

*. La principale implication de maintenir les molécules d'eau fixes est, comme cela a déjà été évoqué, que les isothermes sont alors décalées vers les basses fugacités. Cela implique donc qu'un remplissage donné de l'hydrate sera atteint pour une fugacité plus basse pour une structure rigide par rapport à une considérée comme flexible.

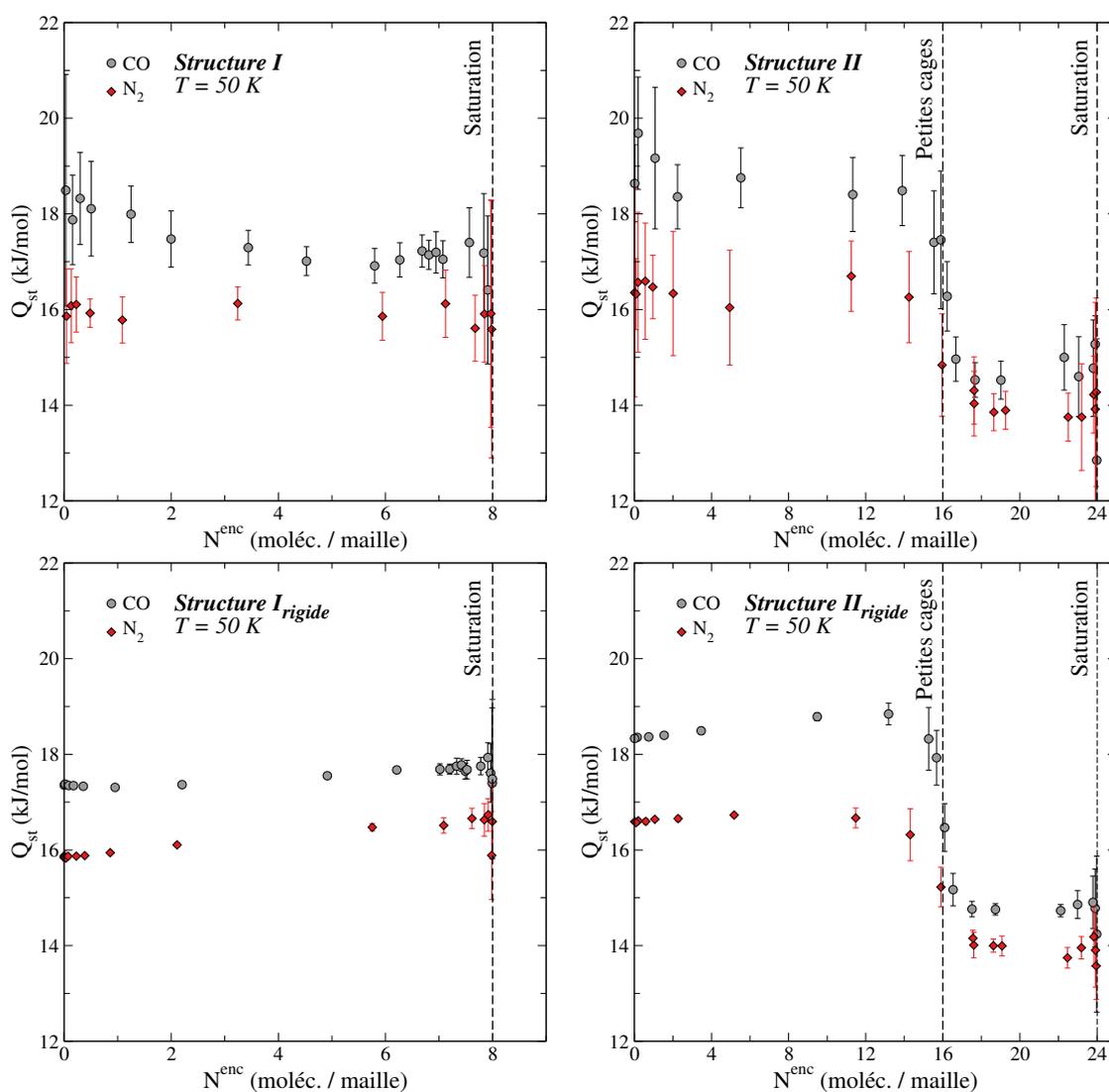


Figure 3.6 – Chaleurs isostériques d’encapsulation pour des hydrates flexibles (en haut) et rigides (en bas), en considérant les structures I (à gauche) et II (à droite), en fonction du nombre de molécules encapsulées par maille élémentaire, à $T = 50$ K. Les résultats pour CO et N₂ sont respectivement représentés par les symboles gris et rouges.

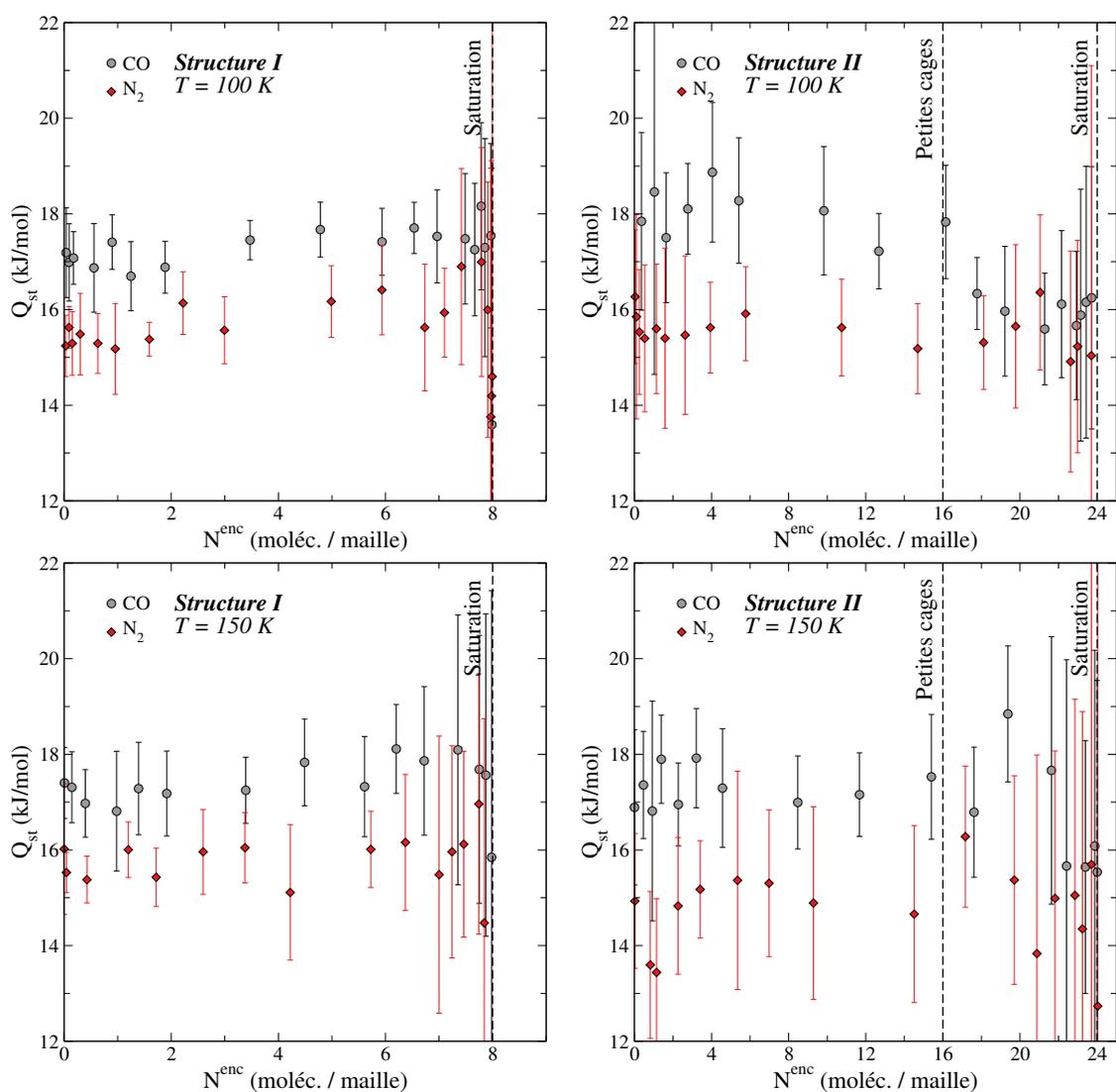


Figure 3.7 – Chaleurs isostériques d’encapsulation pour des hydrates flexibles, en considérant les structures I (à gauche) et II (à droite), en fonction du nombre de molécules encapsulées par maille élémentaire, à $T = 100$ et 150 K. Les résultats pour CO et N₂ sont respectivement représentés par les symboles gris et rouges.

surprenante, que l'occupation du plus grand nombre de cages est favorisée. Ceci est évidemment en accord avec la réalité expérimentale stipulant qu'une structure d'hydrate doit être en bonne partie occupée pour que sa stabilité soit garantie. Ces comportements monotones reflètent bien l'aspect "mono-site" des isothermes d'occupation totale pour la structure I à 50 K. La valeur moyenne de la chaleur d'encapsulation pour CO est d'environ $\sim 17,5$ kJ/mol, et pour N₂, $Q_{st} \sim 16,2$ kJ/mol. Enfin, surtout pour la structure I rigide, on peut remarquer que les fluctuations de Q_{st} augmentent à mesure que le remplissage approche de sa valeur maximale de 8 molécules par maille, en considérant une occupation simple des cages. Une diminution des toutes dernières valeurs de chaleur d'encapsulation peut même être relevée. La densité de la structure à ce stade rend en effet difficile l'insertion de molécules additionnelles. Bien que les clathrates ne soient pas stables lorsqu'ils sont vides, leur occupation n'est pas pour autant systématiquement maximale une fois formés dans la réalité. La configuration la plus stable peut en effet correspondre à celle impliquant qu'un certain nombre de cages ne soient pas occupées, ce qui correspond alors à une fraction d'occupation légèrement inférieure à 1.

Concernant la structure II, le comportement global de Q_{st} est tout autre. Tout d'abord, dans une première phase comparable à la structure I, les chaleurs d'encapsulation sont relativement constantes pour le cas flexible et augmentent légèrement pour les structures rigides. Ensuite, lorsque le remplissage de l'hydrate atteint la valeur de 16 molécules par maille, une brusque diminution de Q_{st} est relevée. La cellule élémentaire de la structure II possédant 16 petites cages, ce palier correspond donc à la saturation de ces cavités et donc à la marche observée dans la Figure 3.3. La diminution de la chaleur d'encapsulation, de l'ordre de $\sim 2-3$ kJ/mol, indique et confirme donc que les molécules de CO et de N₂ partagent une bien moindre affinité avec les grandes cages de sII, $5^{12}6^4$, qu'avec les petites cages, 5^{12} , ou même les grandes cages de sI, $5^{12}6^2$. La chute de Q_{st} est accompagnée d'une augmentation des fluctuations qui correspond, comme précédemment, à une plus faible probabilité d'insertion de nouvelles molécules dans la structure, que ce soit au niveau de la saturation des petites cages, ou celle de la structure. D'ailleurs, les fluctuations restent significatives, mêmes dans le cas rigide, lors du remplissage de grandes cages. En termes quantitatifs, dans la première partie du remplissage, Q_{st} vaut pour CO $\sim 18,5$ kJ/mol et $\sim 16,5$ kJ/mol pour N₂. Après la diminution, Q_{st} vaut pour CO $\sim 15,0$ kJ/mol et $\sim 14,0$ kJ/mol pour N₂. La variation de chaleur d'encapsulation est donc plus importante pour CO que pour N₂. Ceci est reflété par l'épaulement plus prononcé pour CO que pour N₂, dans les isothermes d'occupation à 50 K de la Figure 3.3, pour la structure II. À noter enfin que la différence de Q_{st} entre CO et N₂ lors du remplissage des petites cages de sII est plus grande que celle relevée tout au long du remplissage de sI. Ceci semble signaler que le piégeage préférentiel en faveur de CO est plus important pour la structure II que pour la

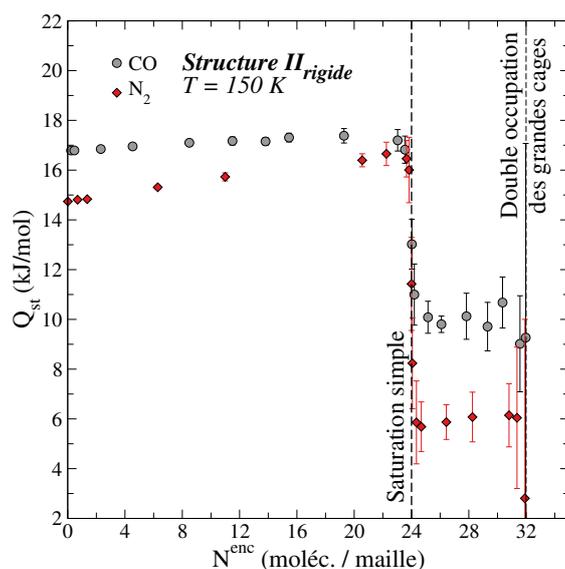


Figure 3.8 – Chaleurs isostériques d’encapsulation pour un hydrate rigide de structure II, en fonction du nombre de molécules encapsulées par maille élémentaire, à $T = 150$ K. Les résultats pour CO et N₂ sont respectivement représentés par les symboles gris et rouges.

structure I, à cette température.

Les chaleurs d’encapsulation à 100 et 150 K ont aussi été calculées et les résultats, dans le cas de structures flexibles, sont données dans la Figure 3.7. De façon similaire aux cas précédents, les chaleurs d’encapsulation pour CO restent toujours plus élevées que celles de N₂. Donc, même à ces températures, le piégeage de molécules de CO est favorisé par rapport à celui des molécules de N₂. Les fluctuations observées sont ici plus importantes en raison de l’augmentation de la température permettant aux molécules des déplacements et rotations plus amples. Globalement, aucun changement significatif de Q_{st} n’est relevé, sauf pour la structure II à 100 K, où Q_{st} semble diminuer pour CO suite au passage du seuil des 16 molécules par maille. Tout ceci est en accord avec les isothermes présentées à la fois dans la Figure 3.3 et aussi dans la Figure 3.5. En effet, dans la majorité des cas à 100 et 150 K, le remplissage des deux types de cage pour chaque structure est presque totalement simultané. Cependant, les isothermes d’occupation pour les petites et grandes cages dans le cas de l’hydrate de CO à 100 K sont toujours suffisamment décalées pour indiquer un remplissage préférentiel des petites cages, d’où la diminution de Q_{st} dans ce cas de figure.

Il reste un dernier aspect à aborder concernant les propriétés de piégeage des hydrates purs de CO et de N₂ : la double occupation des grandes cages de la structure II à 100 et 150 K que les isothermes laissent présager pour CO. Comme précisé précédemment, l’augmentation considérable de la fugacité amène irrémédiablement à la double occupation

des grandes cages de sII, et possiblement de sI, à toutes les températures, pour CO comme pour N₂. Focalisons-nous sur la structure II à 150 K car l'augmentation relative de fugacité nécessaire à l'obtention de clathrates dont les grandes cages sont doublement occupées est moindre pour les plus hautes températures. Ainsi, les chaleurs d'encapsulation pour CO et N₂ dans une structure II rigide ont été calculés à 150 K le long d'isothermes étendues pour l'occasion, atteignant la double occupation de toutes les grandes cages. Les résultats sont représentés sur la Figure 3.8. À la saturation double des grandes cages, on dénombre donc $16 + 2 \times 8 = 32$ molécules par maille. Pour cette température, petites et grandes cages sont progressivement occupées de façon concomitantes. On note à cet égard, comme précédemment à 50 K, une augmentation de Q_{st} linéaire, jusqu'à la saturation simple de toutes les cages de la structure, à 24 molécules par maille. Cette augmentation est d'ailleurs plus importante pour N₂ que pour CO, de telle sorte qu'à saturation simple de l'hydrate, la chaleur d'encapsulation pour CO est presque égale à celle pour N₂. Le seuil de cette première saturation est marquée par une considérable diminution de Q_{st} de ~ 7 kJ/mol pour CO et ~ 10 kJ/mol pour N₂. La double occupation des grandes cages de sII est donc un processus effectivement peu favorable énergétiquement par rapport au remplissage simple de la structure, ce qui explique la nécessité d'imposer de fortes fugacités pour l'observer. Ceci se traduit par de fortes fluctuations dans cette zone de la figure.

On peut noter que le piégeage de deux molécules de CO est tout de même clairement plus favorable que celui de deux molécules de N₂. Les deux situations diffèrent par un écart de chaleur d'adsorption de ~ 4 kJ/mol, le plus important de tous ceux calculés jusque-là. On peut alors émettre que cette différence est reliée au moment dipolaire de la molécule de CO, qui permettrait des configurations favorisant l'occupation multiple des grandes cages. Par exemple, on peut imaginer des molécules parallèles mais orientées en sens inverse de telle sorte à minimiser leur énergie d'interaction. Cependant, d'autres analyses, non réalisées ici, sont nécessaires pour établir un lien de causalité entre le moment dipolaire de CO et ce processus de double occupation. Toutefois, ces résultats sont en accord qualitatifs avec ceux de plusieurs études menées au sein du projet MI²C. Claire Pétuya a ainsi étudié expérimentalement et par calculs DFT, les occupations multiples des hydrates de CO et de N₂.^[52,84] Vincent Ballenegger s'est penché quant à lui spécifiquement sur N₂ pour développer un jeu de paramètres d'interaction utilisable en simulation classique et capable de reproduire quantitativement les données expérimentales concernant la double occupation des grandes cages de sII.^[264] Notons enfin que dans ces travaux, l'occupation multiple ne concernaient qu'un nombre réduit de cages, car les fugacités, ou pressions, nécessaires à l'observation de la double occupation complète des grandes cages, sont considérables : 10 GPa pour CO et 100 GPa pour N₂, dans les présentes simulations.

Bien qu'ici un modèle moléculaire empirique soit employé, les pressions réelles pour qu'un nombre conséquent de grandes cages soient occupées doublement restent très importantes. Par exemple, pour N₂, à 1 GPa, seules 15% des grandes cages sont doublement occupées expérimentalement^[165] et à peine 10% par simulation, avec un potentiel ajusté.^[264]

3.4 Étude de la sélectivité des clathrates mixtes de CO-N₂

Maintenant que les hydrates purs ont été examinés au travers de leurs capacités de piégeage, l'hydrate mixte CO-N₂ peut être à son tour étudié. Ainsi, la compétition directe dans le processus d'encapsulation entre molécules de monoxyde de carbone et de diazote, présentes au sein d'une même phase gazeuse, sera caractérisée. Les simulations GCMC dans ce cas permettent donc l'insertion/suppression de molécules de CO et de N₂ dans les deux mêmes structures que précédemment. On définit cette fois des fractions d'occupation partielle, θ_i , pour chacune des espèces en divisant le nombre moyen de molécules de CO ou de N₂ par le nombre de cages leur étant accessibles. Ces occupations partielles sont déterminées aux mêmes températures que lors des simulations d'hydrates purs et pour les mêmes gammes de fugacités, correspondant dorénavant aux fugacités totales, f_{Tot} , de la phase gazeuse. Pour simuler différents mélanges CO-N₂, caractérisés par les fractions molaires des deux espèces dans la phase gazeuse, y_{CO} et y_{N_2} , les fugacités partielles imposées, f_i , pour CO et N₂ sont modulées, pour chaque valeur de f_{Tot} , de manière à respecter

$$f_{\text{Tot}} = f_{\text{CO}} + f_{\text{N}_2} \quad (3.8)$$

Dans le cas où la phase gazeuse correspond à une solution idéale, de la même manière que les pressions partielles sont directement reliées à la pression totale via les fractions molaires $\{y_i\}$, les fugacités des différentes espèces du mélange obéissent à la loi de Lewis et Randall^[359]

$$f_i = y_i f_i^* = y_i f_{\text{Tot}} \quad (3.9)$$

où f_i^* correspond à la fugacité qu'aurait l'espèce i si la totalité du gaz en était composé, pour la même température et la même pression que le mélange, ce qui correspond donc à notre définition de f_{Tot} . L'approximation de solution idéale se vérifie facilement en simulant le mélange gazeux dans l'ensemble grand canonique et en calculant ensuite les différentes fractions molaires obtenues à partir des fugacités partielles imposées. Si l'équation 3.9 est validée, le mélange dans la phase gaz peut être considéré comme idéal. Cette condition a été vérifiée avec succès, en utilisant un mélange équimolaire de CO-N₂, à chaque température pour les fugacités totales maximales de la gamme étudiée

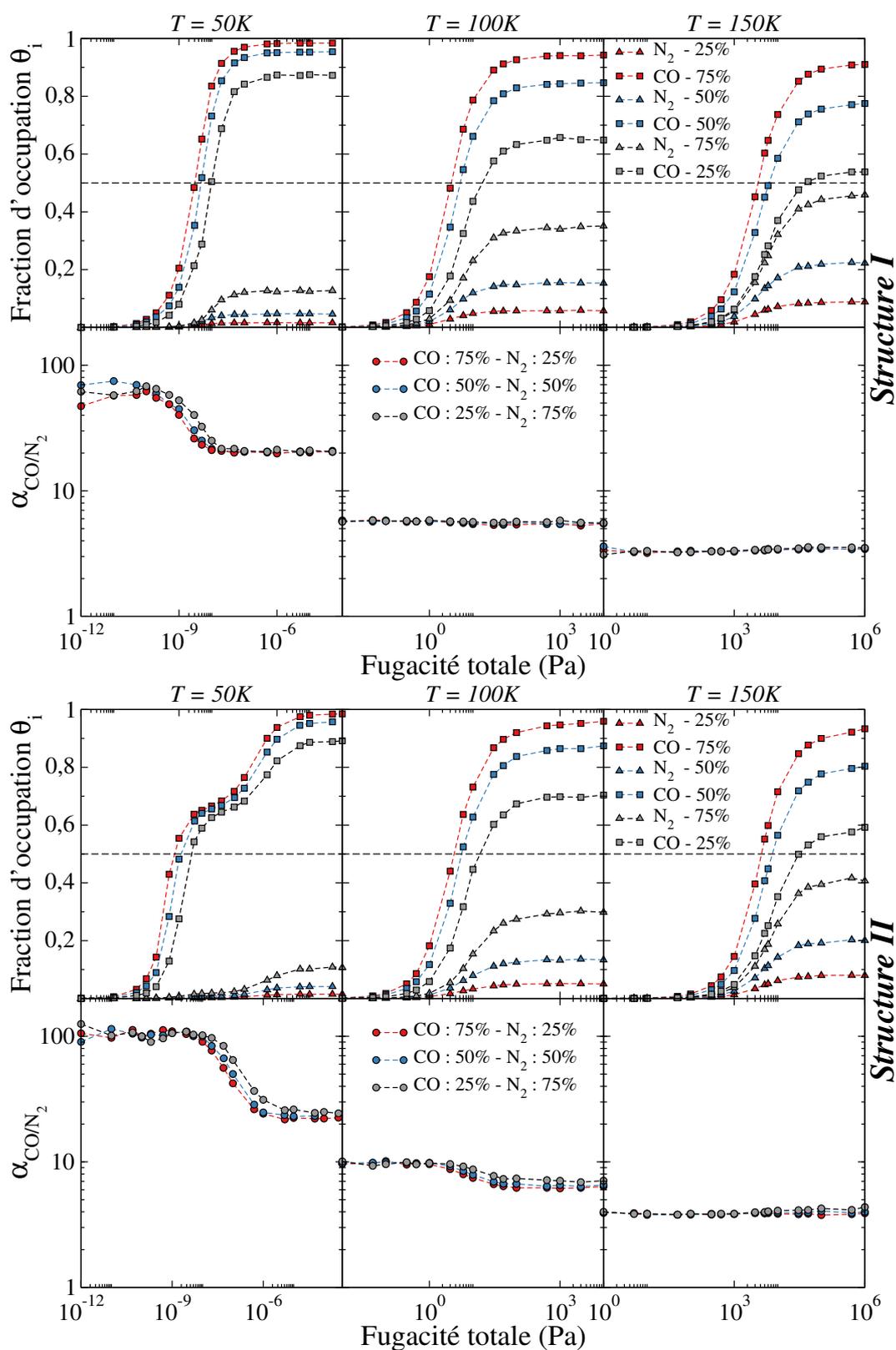


Figure 3.9 – Isothermes d'occupation partielle, et sélectivités moléculaires des hydrates mixtes pour trois compositions différentes de la phase gazeuse et trois températures.

correspondante. * L'écart de fraction molaire le plus important, inférieur à 5%, a été relevé à 150 K pour 10⁶ Pa.

3.4.1 Simulations GCMC de l'hydrate de CO-N₂

Les isothermes d'occupation partielle des clathrates mixtes CO-N₂ sont données dans la Figure 3.9 pour trois compositions de la phase gazeuse représentée implicitement par l'imposition des fugacités de chaque espèce. Ces trois mélanges correspondent aux cas suivant :

- Riche en CO** : $y_{\text{CO}} = 0,75$ et $y_{\text{N}_2} = 0,25 \Rightarrow$ symboles **rouges**
- Équimolaire** : $y_{\text{CO}} = 0,50$ et $y_{\text{N}_2} = 0,50 \Rightarrow$ symboles **bleus**
- Riche en N₂** : $y_{\text{CO}} = 0,25$ et $y_{\text{N}_2} = 0,75 \Rightarrow$ symboles **gris**

Les résultats pour la structure I sont donnés dans la partie supérieure de la figure et ceux pour la structure II le sont dans la partie inférieure. Les isothermes partielles de CO et de N₂ sont représentées par des symboles respectivement carrés et triangulaires. Les lignes pointillées ne sont que des guides visuels. En-dessous de chaque ensemble d'isothermes associées à une structure et à une température, sont représentées en fonction de la fugacité totale et pour chaque composition, les sélectivités moléculaires pour CO, définies par

$$\alpha_{\text{CO/N}_2} = \frac{x_{\text{CO}}/y_{\text{CO}}}{x_{\text{N}_2}/y_{\text{N}_2}} \quad (3.10)$$

où x_i correspond à la fraction molaire de l'espèce i dans la phase clathrate.

Pour toutes les compositions de phase gaz considérées, les isothermes d'occupation partielles montrent clairement que les molécules CO sont plus nombreuses dans la phase hydrate, au détriment des molécules de N₂. Ceci se vérifie pour les deux types de structures d'hydrates, à toutes les températures considérées et sur la gamme de fugacités totales. Ainsi, ces résultats pour les hydrates mixtes sont en accord avec ce qui a pu être inféré précédemment à partir des simulations pour les hydrates purs montrant que CO semblait, dans tous les cas, être piégée plus facilement. Notons que l'on ne remarque pas de décalage en fugacité des isothermes mixtes par rapport aux cas purs. L'écart entre isothermes de CO et de N₂ diminue lorsque la température augmente, pour toutes les compositions considérées. Comme précédemment, seules les isothermes à 50 K diffèrent des autres par leur forme. L'inflexion correspondant à une fraction d'occupation de $\sim 0,66$ est de nouveau observée, mais seulement pour CO. Il peut être remarqué que jusqu'à la fin de

*. Si la loi de Lewis et Randall est vérifiée pour une fugacité donnée, elle l'est pour les fugacités inférieures, à la même température bien sûr.

$\langle \alpha_{\text{CO/N}_2} \rangle_{\text{sat}}$	50 K	100 K	150 K
STRUCTURE I	20,57	5,52	3,48
STRUCTURE II	23,21	6,67	4,09

Tableau 3.4 – Moyennes des sélectivités moléculaires $\alpha_{\text{CO/N}_2}$, à saturation de l'hydrate, pour les trois compositions de la phase gazeuse, issues de la Figure 3.9.

cette marche, correspondant à une fugacité de $\sim 10^{-7}$ Pa, la quantité de molécules de N₂ piégées dans l'hydrate est presque nulle et ce, pour toute les compositions. Or, dans le cas pur, les Figures 3.3 et 3.5 indique qu'à ce stade, les molécules de N₂ ont saturé toutes les petites cages. Le clathrate mixte est donc, dans la première partir de l'isotherme, principalement occupé par une majorité écrasante de molécules de CO, dans les petites cages. De plus hautes fugacités sont nécessaires pour observer la présence de quantités significatives de molécules de N₂ dans la structure II à 50 K. Ces dernières vont alors occuper les grandes cages pour lesquelles, la compétition avec les molécules de CO leur est moins défavorables. Ce dernier point est confirmé par l'analyse des distributions spatiales des atomes de carbone, d'oxygène et d'azote, par rapport aux centres géométriques des petites et grandes cages, représentées dans la Figure 3.10, pour deux valeurs de fugacité correspondant à : (a) la marche de l'isotherme ($f_a = 10^{-8}$ Pa) et (b) la saturation de l'hydrate ($f_b = 10^{-4}$ Pa). Cette dernière a été obtenue de la même manière que la Figure 3.4 à la différence qu'un zoom a été effectué sur une seule maille élémentaire dans le plan d'axe (001). Les atomes de carbone et d'oxygène sont toujours représentés par les points noirs et rouges. Les atomes d'azote sont quant à eux représentés par les points verts. À noter que les positions de ces derniers ont été reportés en dernier sur les graphes et se superposent donc au-dessus des positions des atomes de carbone et d'oxygène. Ce choix permet de visualiser principalement les positions des molécules de N₂ tout au long de la simulation, mais peut donner l'illusion que l'hydrate contient plus de N₂ que de CO; il n'en est rien. Les distributions spatiales des molécules encapsulées montre qu'au niveau de la marche, l'hydrate mixte contient principalement des molécules de CO, se logeant préférentiellement dans les petites cages. Puis, alors que la fugacité augmente et dépasse la zone de saturation des petites cages uniquement, des molécules de N₂ peuvent enfin être observées en grand nombre, avec une tendance à occuper plutôt les grandes cages encore vacantes.

En toute logique compte tenu des isothermes d'occupation exposées jusqu'ici, les sélectivités moléculaires pour CO de la Figure 3.9 sont, dans tous les cas, supérieures à 1, indiquant une encapsulation préférentielle univoque des molécules de CO par rapport aux

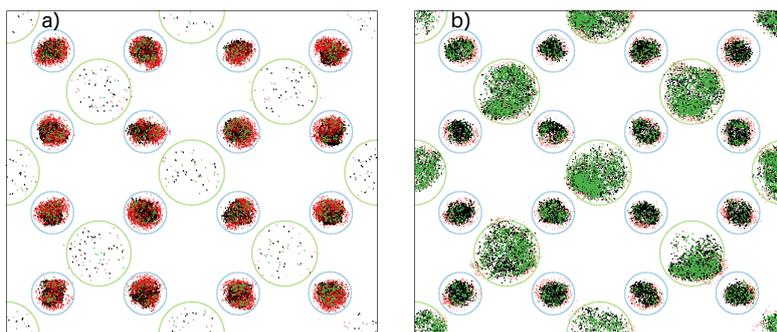


Figure 3.10 – Distribution spatiale, à $T = 50$ K, des molécules encapsulées dans un clathrate sII mixte CO-N₂, en contact avec une phase gazeuse composée à 25% de CO, et à 75% de N₂, pour deux valeurs de fugacités différentes correspondant à : (a) la marche de l’isotherme ($f_a = 10^{-8}$ Pa) et (b) la saturation de l’hydrate ($f_b = 10^{-4}$ Pa). La représentation est identique à celle de la Figure 3.4, à l’exception du zoom effectué sur une seule maille, et aux atomes d’azote représentés par les points verts.

molécules de N₂. * Malgré cela, on relève ensuite que $\alpha_{\text{CO}/\text{N}_2}$ diminue avec la température, pour sI et sII, comme le montrent les moyennes des sélectivités des phases gazeuses considérées, mesurées lorsque les structures arrivent à saturation, reportées dans le Tableau 3.4. Cette diminution indique que les différences d’affinité avec les structures clathrates entre CO et N₂ sont nivelées par l’énergie thermique. Ceci est en accord avec les différences de constantes de Langmuir (Tableau 3.3) et de chaleurs d’encapsulation (Figures 3.6, 3.7 et 3.8) pour les hydrates purs aux trois températures. On remarque d’ailleurs que les sélectivités moléculaires calculées pour la structure II sont légèrement plus élevées que celles de la structure I. Cela peut se comprendre en considérant le fait que la structure II possède une plus grande proportion de petites cages que la structure I. Or, d’après les résultats sur les hydrates purs encore une fois, la différence d’affinité avec les petites cages entre CO et N₂ est plus importante que pour les grandes cages. Ainsi, les petites cages communes aux deux structures sont plus sélectives que les grandes cages. Cette affirmation peut aussi être mise en relation avec les plateaux de hautes sélectivités observés pour les basses fugacités à 50 et 100 K pour sII et seulement à 50 K pour sI. On voit en effet clairement que le plateau pour sII à 50 K coïncide avec la marche des isothermes correspondantes. Il est alors raisonnable d’attribuer cette sélectivité de ~ 100 aux petites cages uniquement. À 100 K, une différence significative de remplissage en faveur des petites cages est encore observée d’après la Figure 3.5 pour l’hydrate pur de CO en structure II. Il en est de même pour la structure I à 50 K et on peut remarquer d’autant plus que le saut de la courbe de sélectivité a lieu pour des valeurs de fugacité associées à une fraction d’occupation de

*. Les sélectivités aux valeurs minimales de fugacité peuvent être définies car les quantités de molécules piégées ne sont jamais nulles ni pour CO ni pour N₂.

~0,25 correspondant à la part de petites cages dans la structure I.

On note enfin que les sélectivités moléculaires pour les différents mélanges considérés sont très proches. Ce constat indique que l'influence de la composition de l'atmosphère en contact avec les hydrates sur leur capacité à piéger sélectivement les molécules de CO est relativement faible dans les conditions thermodynamiques simulées ici. Une très légère tendance peut tout de même être relevée pour une partie des résultats. En effet, la phase gazeuse pauvre en CO a, pour la plupart des points, une sélectivité plus importante que la phase équimolaire qui elle-même semble induire une sélectivité faiblement supérieure à celle de la phase riche en CO.

Le piégeage préférentiel de CO par rapport à N₂ au sein des structures d'hydrates est évidemment à relier aux différences dans les interactions entre ces molécules et l'eau, comme cela a déjà été évoqué. Contrairement aux interactions électrostatiques du dimère N₂-H₂O qui n'impliquent que des interactions quadripôle-dipôle, des interactions dipôle-dipôle contribuent à l'interaction au sein des paires CO-H₂O. L'importance de ces interactions dipôle-dipôle a été récemment évoquée pour expliquer les différences expérimentales mises en évidence entre les clathrates mixtes de CO₂-N₂ et de CO₂-CO.^[360] De plus, cette interprétation est en total accord avec des résultats de calculs *ab initio* qui ont montrèrent que les interactions N₂-H₂O et CO-H₂O étaient toutes les deux dominées par les contributions électrostatiques, avec des différences venant des interactions dipôle-dipôle additionnelles dans le cas des dimères CO-H₂O.^[361] L'environnement d'une molécule invitée dans un clathrate est évidemment bien différent de la situation du dimère, mais cela permet tout de même d'étayer le discours concernant l'importance du moment dipolaire de CO.

3.4.2 Application de l'IAST à l'hydrate mixte

Une grande similarité a pu être constatée entre les études des hydrates purs et mixtes, les résultats concernant les premiers permettant d'interpréter ceux des derniers. Il est en effet clair que la mise en contact des deux espèces invitées n'a pas modifié radicalement le comportement des systèmes étudiés. Les isothermes d'occupation de l'hydrate mixte de CO-N₂ semblent tout particulièrement correspondre à une combinaison plus ou moins directe des isothermes pour les hydrates purs. Ceci m'a donc incité à tenter d'appliquer la Théorie de la Solution Idéale Adsorbée (IAST en anglais) à l'étude de l'hydrate mixte de CO-N₂. Ce modèle thermodynamique consacré à l'analyse de l'adsorption de mélanges gazeux a été décrit au chapitre précédent, mais pour rappel, le point central de l'IAST est la prédiction des isothermes d'adsorption des mélanges seulement à partir des données des isothermes des corps purs. C'est un outil puissant, à condition bien sûr, que la phase

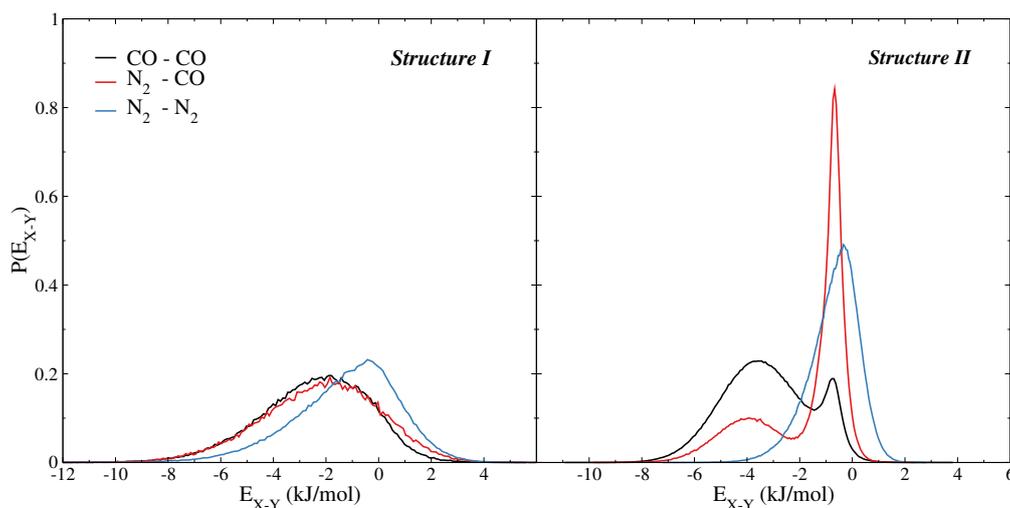


Figure 3.11 – Distributions des énergies d’interaction, données en kJ/mol, E_{X-Y} , entre molécules invitées ($X, Y = \text{CO}, \text{N}_2$), encapsulées dans un clathrate de structure I (à gauche) et un clathrate de structure II (à droite). Ces énergies ont été déterminées à $T = 50 \text{ K}$, et en considérant une phase gazeuse de composition 10% CO - 90% N₂, pour avoir un nombre suffisant de molécules de N₂ piégées.

constituée des molécules piégées, puisse être considérée comme une solution idéale. Dans les paragraphes suivants, les prédictions de l’IAST sont donc comparées aux résultats issus des simulations GCMC des mélanges.

Avant mes travaux de thèse, l’IAST n’avait été utilisée qu’à une seule reprise dans le cadre de l’étude des clathrates hydrates. Pour leur investigation concernant la substitution de méthane par du dioxyde de carbone dans les hydrates de gaz naturels, Glavatskiy *et al.* furent donc amenés à s’intéresser à l’hydrate mixte de CO₂-CH₄.^[32] Grâce aux isothermes des hydrates purs de CO₂ et de CH₄, ils employèrent l’IAST pour prédire les compositions de l’hydrate mixte correspondant. La comparaison entre ces prédictions et leurs simulations du mélange montra que, malgré un bon accord à basse pression, un important écart existait entre les deux méthodes à haute pression. Ils relient cela aux différences trop importantes dans les interactions entre ces deux espèces au sein de la phase encapsulée, qui ne peut donc pas être considérée comme idéale au sens de l’IAST. Par conséquent, préalablement à l’application de ce modèle au cas CO-N₂, il est nécessaire de vérifier sa validité pour les conditions thermodynamiques employées. La similarité chimique des deux espèces peut nous donner bon espoir dans ce sens. Les énergies d’interaction entre les molécules de CO et de N₂, piégées dans la phase hydrate ont ainsi été calculées. La Figure 3.11 présente par exemple les distributions d’énergies d’interaction intermoléculaires pour les couples CO-CO, N₂-N₂ et CO-N₂, dans les structures I et II. Ces distributions ont été obtenues en analysant 10⁴ configurations

atomiques, séparées les unes des autres de 10^3 itérations Monte-Carlo et issues de la phase de production de simulations GCMC d'hydrates mixtes. Étant donné l'encapsulation préférentielle des molécules de CO, la Figure 3.11 représente les résultats pour un hydrate simulé, à saturation simple, avec une phase gazeuse composée à 90% de molécules N₂ pour obtenir un nombre suffisant de ces dernières et donc une statistique satisfaisante. Pour les deux structures, on remarque tout d'abord que les interactions entre molécules invitées, bien que relativement faibles, moins de 8 kJ/mol, ne sont pas négligeables contrairement au postulat de la théorie de van der Waals & Platteeuw. Ensuite, dans le cas de sI, un seul pic est observé pour chaque couple. Ces pics sont d'ailleurs presque superposés, les énergies sont donc semblables. Pour sII, on retrouve des distributions couvrant presque les mêmes faibles domaines énergétiques. On remarque la présence de deux pics pour les couples impliquant CO et un seul pour les interactions du couple N₂-N₂ pouvant indiquer que les molécules de N₂ n'occupent globalement qu'un seul type de cage, en l'occurrence les plus grandes. En définitive, à la vue des interactions très similaires entre les espèces invitées, il paraît raisonnable de considérer la phase encapsulée comme idéale pour les hydrates mixtes constitués de CO et de N₂.

Les prédictions IAST des isothermes d'occupation de ces clathrates mixtes ont pu être calculées en utilisant la méthode numérique de minimisation évoquée dans la section 2.4.2. Pour cela un script Python basé sur la librairie *pyIAST*, développée récemment par Cory M. Simon,^[362] a été écrit. Après avoir reçu les isothermes des hydrates purs de CO et de N₂ le code s'affaire à calculer les fractions molaires dans l'hydrate mixte en fonction des pressions ou fugacités partielles souhaitées pour le mélange, en minimisant l'équation 2.88. À cet égard, les isothermes des hydrates purs sont intégrées par quadrature numérique pour obtenir les pressions d'étalement réduites de chaque composé, en fonction des fractions molaires de test. Le code s'arrête une fois que ces pressions d'étalement sont équivalentes, à une précision près, et les fractions molaires associées peuvent être récupérées. La dernière procédure consiste à déterminer la quantité totale de molécules piégées ce qui permet ensuite, connaissant les fractions molaires, de calculer le nombre de molécules encapsulées, et donc la fraction d'occupation pour chaque espèce. Ces isothermes d'occupation partielle prédites par IAST sont ensuite comparées à celle calculées par simulations GCMC.

La Figure 3.12 présente cette comparaison dans le cas d'un mélange équimolaire de CO et de N₂, pour les structures I et II, aux trois températures : 50, 100 et 150 K. Comme attesté par cette figure, les isothermes obtenues en utilisant IAST et celles issues des simulations GCMC sont en excellent accord. En particulier, les isothermes pour la structure I correspondent remarquablement bien sur toute la gamme de fugacités examinées quelle que soit la température. Les résultats s'accordent aussi très bien dans le cas de la structure II pour

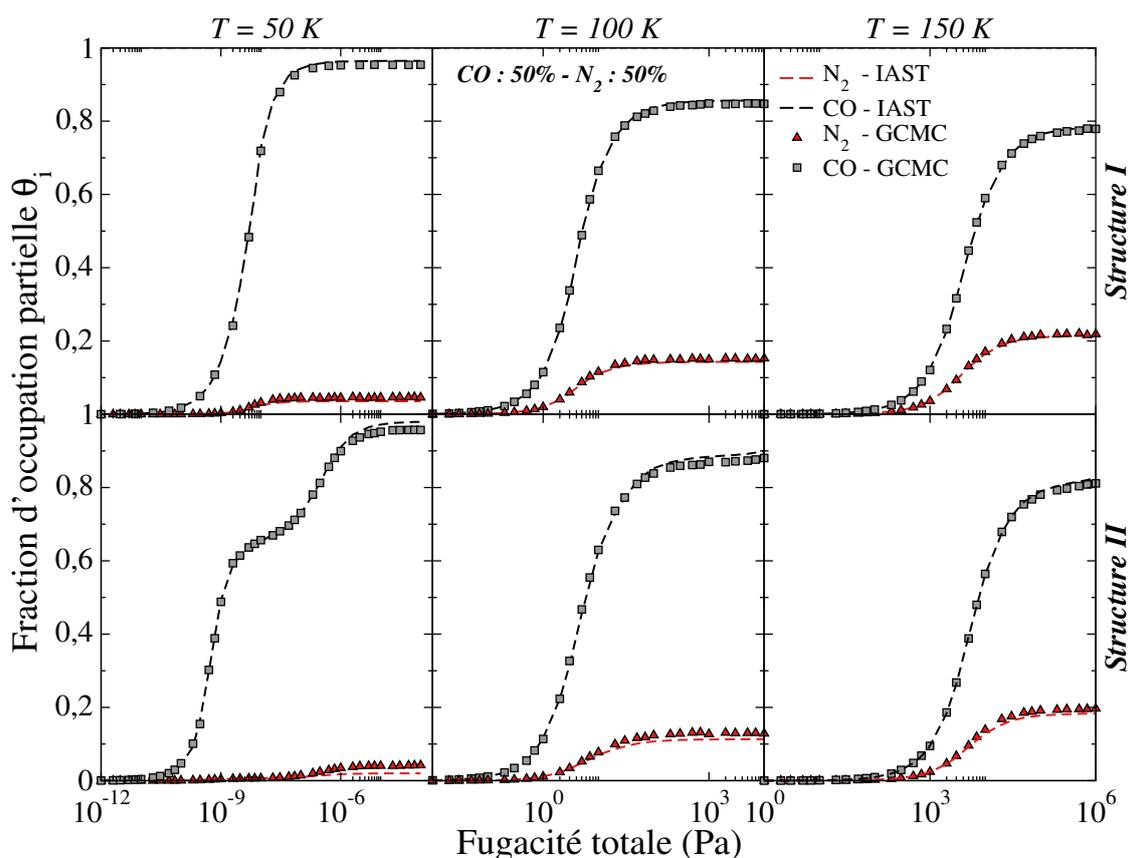


Figure 3.12 – Comparaison entre les isothermes issues des simulations GCMC, indiquées par les symboles, et celles prédites par IAST, représentées par les lignes pointillées. Un mélange équimolaire a été considéré, aux trois températures : $T = 50, 100$ et 150 K, pour les types de structures d’hydrates.

une grande partie des valeurs de fugacités considérées. Chose intéressante, l’épaule observé à 50 K dans les simulations GCMC est très bien reproduit par les prédictions IAST. De même, l’absence de molécules de N₂ dans la structure II jusqu’à l’inflexion, correspondant au piégeage préférentiel des molécules de CO dans les petites cages, est aussi bien représentée par l’IAST. De légères déviations entre les deux méthodes peuvent être remarquées aux plus hautes valeurs de fugacité dans la structure II. Ceci peut être relié au fait que la différence dans les distributions d’énergies d’interaction entre molécules invitées est plus importante pour sII que pour sI. Notamment, la distribution N₂-N₂ dans sII ne présente pas la même forme et ne couvre pas tout à fait le même domaine énergétique que les deux autres, contrairement à la situation obtenue dans sI. De plus, la structure II est plus dense que la structure I, notamment en nombre de molécules invitées par molécules d’eau. Lorsque le clathrate est saturé, ces dernières sont donc plus à même d’interagir entre elles, même faiblement, que pour la structure I. Bien que les interactions

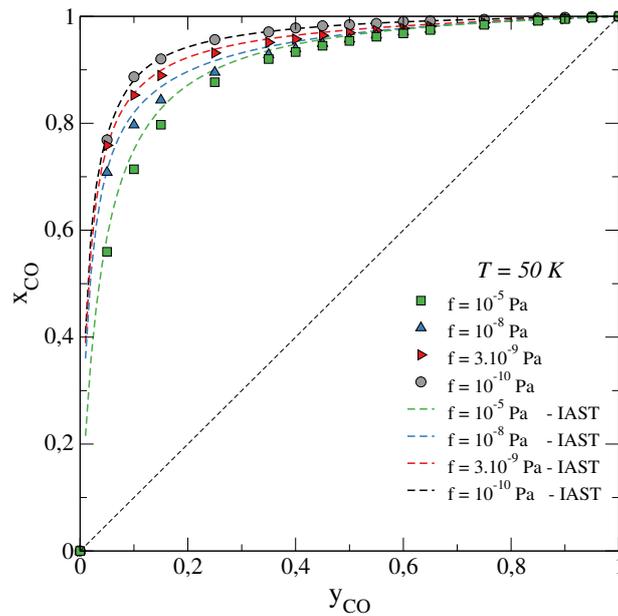


Figure 3.13 – Comparaison entre les fractions molaires de CO dans la phase clathrate, x_{CO} , issues des simulations GCMC, indiquées par les symboles, et celles prédites par IAST, représentées par les lignes pointillées. Les résultats sont tracés en fonction des fractions molaires dans la phase gaz, y_{CO} , et ont été obtenus à une température de 50 K, pour la structure I.

CO-CO, N₂-N₂ et CO-N₂, soient assez similaires, elles sont suffisamment différentes pour influencer, même légèrement, le piégeage, faisant s'éloigner la phase encapsulée du cas de la solution idéale aux très hautes valeurs de fugacité.

Après avoir vérifié la validité de l'approche IAST pour un mélange équimolaire CO-N₂, les prédictions par ce modèle sont étendues à toute une variété de compositions de la phase gazeuse. La comparaison des isothermes pouvant manquer de clarté pour autant de mélanges différentes, une autre représentation est choisie. Ainsi, ce sont les fractions molaires de CO dans la phase clathrate, x_{CO} , obtenues par GCMC et IAST, qui sont comparées et ce, pour chaque phase gazeuse, elle-même caractérisée par la fraction molaire en CO, y_{CO} . Cette comparaison est donnée, pour la structure I, à 50 K, dans la Figure 3.13. Les compositions considérées pour les simulations GCMC vont de 10% à 95% de CO, et de 1% à 99% pour les calculs IAST. La détermination des x_{CO} est de plus effectuée pour différentes valeurs de fugacité totale, couvrant l'ensemble de la gamme des isothermes à cette température. Comme précédemment, les deux approches donnent des résultats très similaires et ce, quelle que soit la composition de la phase gazeuse et la fugacité totale imposée. Un léger écart est tout de même observé pour les deux valeurs les plus élevées de fugacité.

Les Figures 3.12 et 3.13 montrent d'excellents accords entre simulations GCMC et prédictions IAST des capacités de piégeage de l'hydrate mixte de CO-N₂. De ce fait, l'IAST reproduit aussi donc très bien l'encapsulation préférentielle des molécules de CO à l'intérieur de deux structures d'hydrate et donc le jeu des affinités énergétiques entre les molécules invitées et les cages mis en évidence pour les hydrates purs. L'IAST peut donc être utilisée sans problème pour étudier l'hydrate mixte de CO-N₂, notamment dans des conditions de basses températures. Ces dernières favorisent certainement l'état idéal de la solution adsorbée, comme cela a déjà été suggéré dans des travaux de co-adsorption d'isotopes de l'hydrogène à températures cryogéniques, mettant en évidence de très bons accords entre IAST et isothermes expérimentales.^[316]

3.5 Influence de la composition sur la sélectivité

Comme cela a déjà été mentionné, le projet ANR MI2C, porteur de ma thèse, repose sur un consortium de quatre groupes pour mener à bien cette étude des clathrates hydrates. Par soucis de complémentarité, deux d'entre eux, basés à Bordeaux et Lille, emploient des méthodes expérimentales et les deux autres, à Dijon et Besançon, ont principalement recours à des simulations moléculaires. Cette section est dévolue à une étude collaborative directe entre le groupe bordelais et les deux groupes de modélisation.

Pendant ses travaux de thèse, Claire Pétuya s'est intéressée expérimentalement aux hydrates de CO₂, CO et N₂, à la fois sous forme pure mais aussi mixte, pour en étudier, entre autres, la sélectivité moléculaire. Elle mit en évidence un comportement intéressant concernant cette grandeur. En effet, pour chaque couple de molécules invitées, une augmentation de la sélectivité fut mesurée lorsque l'hydrate était formé au contact d'une phase gazeuse appauvrie en l'espèce favorisée.^[52] Ainsi, comme indiqué sur la Figure 3.14, la sélectivité en CO₂ pour les hydrates de CO₂-CO et de CO₂-N₂, est plus importante lorsque la phase est pauvre en CO₂.^[360] Un constat similaire a pu être réalisé pour l'hydrate de CO-N₂.^[83] Du côté de la simulation, les sélectivités moléculaires pour CO présentées précédemment ne semblent pas indiquer un tel comportement. Une légère tendance semblant être en accord avec les mesures expérimentales a tout de même été relevée, mais pas dans les mêmes proportions. Ceci nous a donc incité à mener une analyse combinée plus précise pour vérifier le lien entre la sélectivité et la composition de la phase gazeuse. Le but est de pouvoir comparer *in fine* les approches expérimentale et numérique.

Premièrement, les conditions thermodynamiques doivent être accordées, car les expériences présentées dans les Figures 3.14 et 3.14, ont été effectuées pour des températures et pressions plus élevées que celles utilisées jusque-là pour les simulations GCMC. Compte

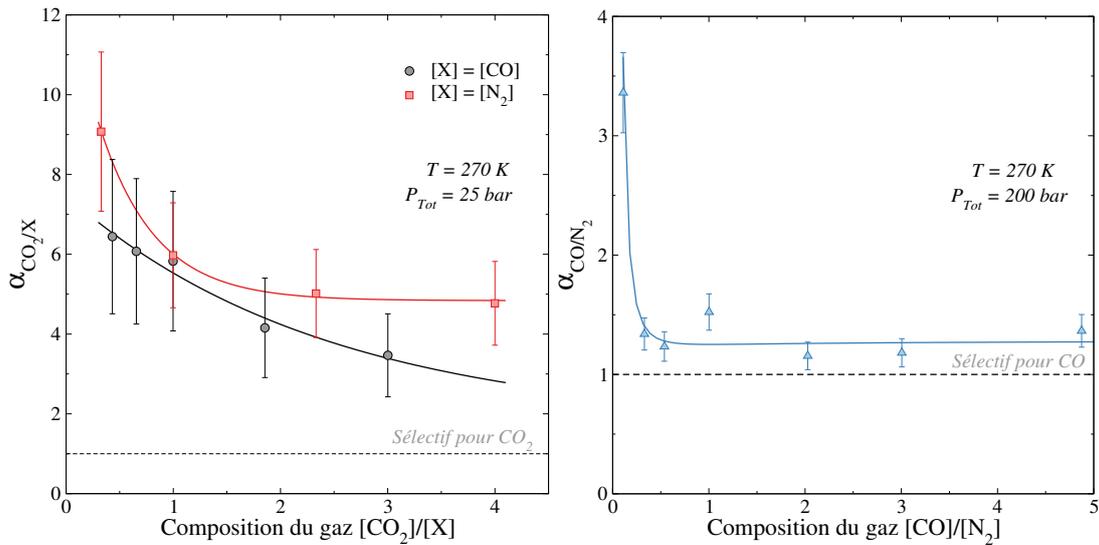


Figure 3.14 – Évolution de la sélectivité moléculaire expérimentale des hydrates mixtes de CO₂-CO et CO₂-N₂,^[360] à gauche, et de l’hydrate mixte CO-N₂,^[83] à droite, en fonction de la composition de la phase gaz, donnée en rapport des concentrations, issus des travaux de Petuya *et al.*

tenu des limitations techniques et des données disponibles, le choix se porta sur une température de 150 K et une pression totale de 60 bar. Expérimentalement, la sélectivité moléculaire est étudiée par diffusion Raman *in-situ* sur les hydrates formés au contact de différentes phases gazeuses. Dans une phase β donnée, l’intensité d’une bande Raman associée à une espèce chimique X , est proportionnelle à la concentration de cette dernière et à sa section efficace de diffusion Raman, σ_X^β , i.e. la variation de polarisabilité due au mode d’élongation de la molécule

$$I_X^\beta = [X] \sigma_X^\beta \quad (3.11)$$

En considérant que les sections efficaces ne sont pas altérées par l’encapsulation des molécules, la sélectivité moléculaire peut être obtenue en calculant le rapport des intensités Raman pour chaque espèce, dans la phase clathrate et dans la phase gazeuse. Pour deux espèces X et Y , on a alors

$$\alpha_{X/Y}^{\text{exp}} = \frac{I_X^{\text{hyd}}/I_X^{\text{gaz}}}{I_Y^{\text{hyd}}/I_Y^{\text{gaz}}} = \frac{[X]^{\text{hyd}}[Y]^{\text{gaz}}}{[X]^{\text{gaz}}[Y]^{\text{hyd}}} \quad (3.12)$$

Aux mesures expérimentales réalisées par l’équipe de Bordeaux, nous souhaitons donc ajouter des résultats de simulations moléculaires basées sur le même principe que celles de la section précédente. Les hydrates de CO-N₂, sous forme sI et sII, sont donc

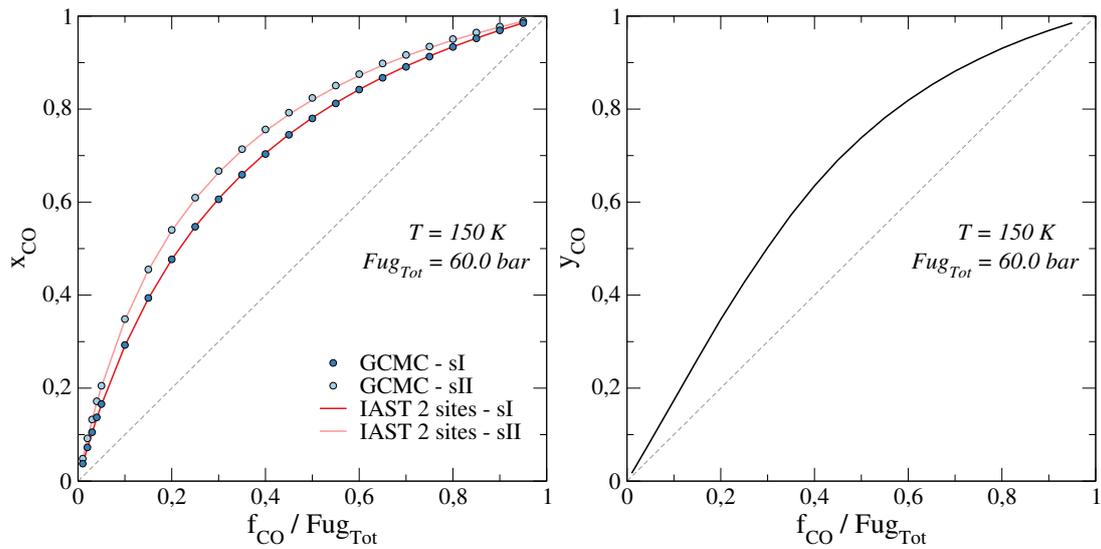


Figure 3.15 – Fractions molaires de CO calculées par simulations GCMC dans la phase clathrate, x_{CO} , à gauche, et dans la phase gazeuse, y_{CO} , à droite, en fonction du rapport fugacité partielle imposée sur fugacité totale, correspondant à la fraction molaire si le mélange gazeux est considéré comme idéal. Pour la phase clathrate, l’IAST a aussi été utilisée pour calculer x_{CO} .

cette fois simulés à 150 K et pour une fugacité totale de 60 bar. Les différents mélanges sont tout d’abord définis, encore une fois, en supposant que la phase gazeuse se comporte comme une solution idéale. Les fugacités partielles sont donc imposées en fonction de la fraction molaire souhaitée dans le gaz, que l’on multiplie à la fugacité totale. Une fois les systèmes équilibrés et qu’une statistique suffisante a été produite, les fractions molaires, x_{CO} pour chaque composition de la phase gazeuse, peuvent être calculées. L’IAST est aussi utilisée pour déterminer les valeurs de x_{CO} . Cependant, contrairement à ce qui a été fait précédemment, l’IAST a été appliquée séparément sur chaque type de cage, en considérant qu’un hydrate est une superposition de deux adsorbants indépendants, l’un constitué de petites cages, et l’autre de grandes cages. Ceci permet de prendre un peu mieux en compte les spécificités de chacun de ces sites de piégeage. Tous ces résultats sont compilés dans la graphie de gauche de la Figure 3.15. On remarque alors tout d’abord, un excellent accord entre simulations GCMC et prédictions IAST, malgré une fugacité élevée. Cela indique que les molécules encapsulées forme bien une phase correspondant à une solution idéale. Ensuite, la part de molécules de CO piégée est plus importante pour la structure II que la structure I, pour une fugacité partielle donnée. En considérant la phase gazeuse comme idéale au sens des mélanges, on peut alors dire que la sélectivité des deux structures d’hydrate est bien en faveur de CO et de façon plus prononcée pour sII. Cependant, il s’avère qu’au contraire de la phase adsorbée, la phase gazeuse

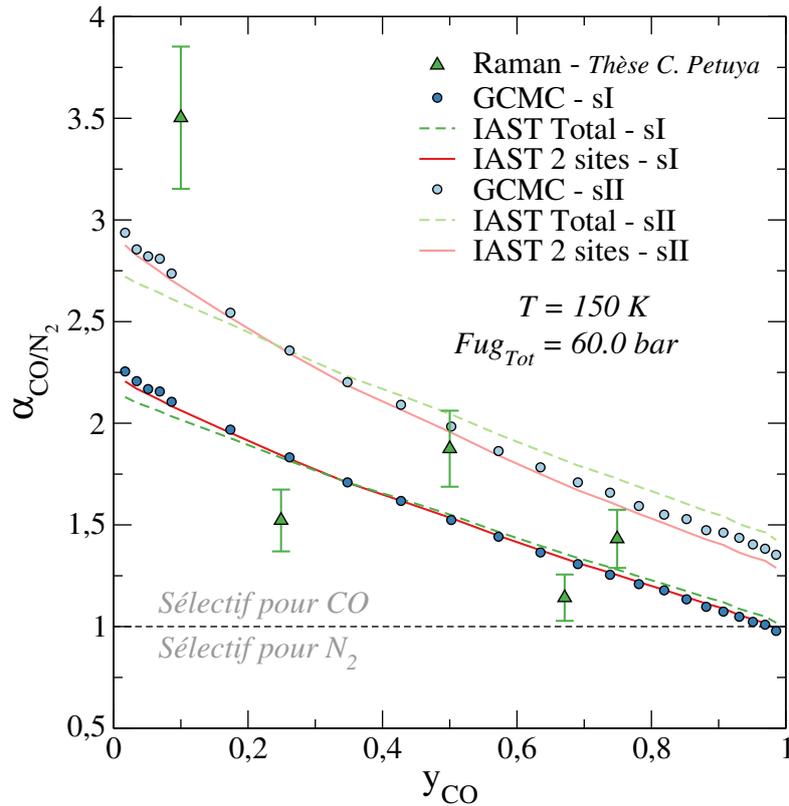


Figure 3.16 – Variation de la sélectivité moléculaire, $\alpha_{\text{CO}/\text{N}_2}$, en fonction de la fraction molaire de CO dans la phase gazeuse, à 150 K et 60 bar de pression ou de fugacité. Trois méthodes sont comparées : la spectroscopie Raman (triangles verts), dont les données sont issues des travaux de Claire Petuya;^[52] les simulations GCMC (cercles bleus); et les calculs IAST (lignes pointillées et pleines). Les structures I et II ont été considérées séparément pour les simulations GCMC et les calculs IAST.

ne peut plus être considérée comme une solution idéale pour une fugacité de 60 bar, à 150 K. Imposer par exemple une même fugacité partielle pour CO et pour N₂ ne permet pas d'obtenir les mêmes quantités de molécules en phase gaz. Il est alors nécessaire de simuler la phase gazeuse pour chaque mélange afin de déterminer les véritables fractions molaires, y_{CO} , au sein de cette phase, pour ensuite pouvoir évaluer correctement les sélectivités moléculaires. Les fractions molaires mesurées numériquement dans la phase gazeuse sont représentées dans le graphe de droite de la Figure 3.15. On remarque alors effectivement que les fractions molaires calculées s'écartent significativement du cas de la solution idéale symbolisé par la diagonale pointillée.

Les sélectivités moléculaires des hydrates mixtes de CO-N₂ obtenues à la fois par diffusion Raman, par simulations GCMC et par modélisation IAST peuvent maintenant être comparées pour différentes compositions de la phase gazeuse, à 150 K et 60 bar au

sein de la Figure 3.16. Tout d'abord, pour les 3 méthodes, nous pouvons remarquer une variation significative de $\alpha_{\text{CO}/\text{N}_2}$ en fonction de y_{CO} . Ainsi, la sélectivité augmente à mesure que la phase gazeuse s'appauvrit en CO. Toutes les sélectivités relevées sont supérieures à 1, excepté pour $y_{\text{CO}} = 0,99$ où $\alpha_{\text{CO}/\text{N}_2} = 0,98$, ce qui indique, comme attendu, une encapsulation préférentielle nette pour CO. Un très bon accord est obtenu pour les sélectivités calculées directement via les simulations GCMC et celles déterminées par prédictions IAST, notamment lorsque l'on considère les deux types de cages séparément. L'application de l'IAST sur la totalité de l'hydrate est représentée et montre un léger écart avec les simulations binaires GCMC.

La comparaison entre résultats expérimentaux et simulés montrent un bon accord quand on considère à la fois sI et sII. Des gammes similaires de valeurs de sélectivités sont couvertes par les différentes approches, avec : $0,98 \leq \alpha_{\text{CO}/\text{N}_2} \leq 3,5$. La principale différence relevée concerne la façon dont la sélectivité augmente avec l'appauvrissement de la phase gaz en CO. Un saut soudain peut être observé pour les données de diffusion Raman lorsque la phase gaz est composé de $y_{\text{CO}} = 0,1$. Les sélectivités obtenues par simulations évoluent quant à elles de façon monotone pour les deux structures. Pour rappel, une phase très riche en N₂ favorise la formation de la structure II. Or, on relève que les sélectivités pour la structure II sont supérieures à celles de la structure I. Le saut observé dans les données expérimentales peut alors être interprété comme un changement structural de l'hydrate mixte induit par le changement de composition de la phase gazeuse. On remarque en effet que les valeurs expérimentales de sélectivités oscillent autour de celles simulées associées à sI pour les phases gazeuses $y_{\text{CO}} > 0,2$ alors que la valeur maximale expérimentale est plus proche de la sélectivité simulée pour sII lorsque $y_{\text{CO}} < 0,2$. Si un bon accord qualitatif est donc observé, les différences quantitatives sont tout de même significatives. Ces écart peuvent être reliés tout d'abord à l'utilisation de potentiels empiriques dans les simulations GCMC, ces derniers n'ayant pas été ajustés spécifiquement aux interactions hôte-invité considérées. De plus, la méthode Monte-Carlo ne prend pas du tout en compte les aspects cinétiques liés à l'encapsulation des volatils, qui sont inhérents à la réalité expérimentale de la formation des hydrates. Enfin, l'approximation concernant les sections efficaces de diffusion Raman, permettant d'écrire l'équation 3.12 peut modifier les résultats. Il existe peu de travaux sur les mesures quantitatives de différence de polarisabilité entre des molécules libres et des molécules confinées mais une variation autour de 30% peut être estimée dans le cas des clathrates.^[52] L'influence de la structure des cages sur les modes vibrationnels et l'activité Raman du méthane a été traitée au moins une fois, de façon théorique, dans le cas des clathrasiles.* La polarisabilité moyenne du mode totalement symétrique du méthane confiné dans une

*. Les clathrasiles correspondent à des clathrates formés à partir de SiO₂ au lieu de H₂O.

structure I est 26% plus élevée que celle du méthane à l'état gazeux.^[363] Une telle variation de polarisabilité pour CO et/ou N₂ pourrait donc modifier les résultats expérimentaux, dans un sens pour l'instant inconnu. Des calculs quantiques pourraient ainsi être menées pour tenter de calculer l'influence de l'encapsulation sur la polarisabilité de ces molécules.

Chapitre 4

Étude de l'adsorption de molécules de CO et N₂ à la surface de l'eau solide

EN tant que composés d'inclusion, les clathrates hydrates peuvent influencer significativement la composition chimique des objets célestes sur lesquels ils sont susceptibles de se trouver. La séquestration de volatils dans les cages les constituant n'est cependant pas le seul processus en jeu lorsque l'on considère les clathrates dans des environnements astrophysiques. Les phénomènes aux interfaces des hydrates sont en effet aussi à prendre en compte. De par l'appartenance des clathrates à la famille des formes solides de l'eau, leur surface revêt une importance particulière en astrophysique, autant que leur partie interne, au travers du possible rôle qu'elle joue dans la chimie interstellaire. En phase gazeuse, et plus particulièrement dans des conditions de basses pressions et basses températures, les réactions exothermiques et sans barrière d'activation sont, la plupart du temps, les seules pouvant s'opérer. La production efficace de certaines espèces abondantes et molécules organiques ne peut alors s'expliquer sans invoquer les réactions de surface.^[364] Les composés volatils peuvent en effet interagir bien plus activement une fois adsorbés sur une surface, que lorsqu'ils sont libres au sein d'une atmosphère relativement diluée.

Les surfaces d'eau solide sont donc d'un intérêt certain pour la compréhension de la synthèse moléculaire en milieu spatial. Et ce, surtout dans la mesure où l'ubiquité de l'eau est indéniable, sur Terre, comme ailleurs dans le cosmos.^[365] L'eau constitue une part importante de la population chimique céleste, principalement sous formes gazeuse et solide,^[366,367] comme indiqué notamment dans le Tableau 3.1 du chapitre précédent.

Cette abondance d'eau dans les manteaux glacés de bon nombre d'objets, donnent aux processus chimiques associés aux surfaces de glace un statut majeur dans les processus de production de certaines espèces moléculaires.^[368] On peut citer notamment la question importante de l'origine des composés prébiotiques qui ont pu être observés dans différents contextes astrophysiques.^[369] En effet, l'eau pourrait être en mesure de faciliter l'organisation de molécules organiques plus ou moins complexes via ses structures solides, une fois ces dernières mises au contact de phases gazeuses ou d'autres solides. À titre d'exemple, mais dans des conditions proches de celles de la Terre, il a été observé que l'interaction entre des hydrates de méthane avec un mélange de phosphate et de nitrate, peut mener à la formation d'acides ribonucléiques.^[370]

Parmi les briques élémentaires permettant l'émergence de molécules prébiotiques, on retrouve les atomes d'oxygène, de carbone et d'azote qui, dans les milieux astrophysiques, sont principalement stockés sous forme de molécules de H₂O, CO et de N₂. Cependant, les deux dernières profitent d'une très grande stabilité, due à leur triple liaison, rendant alors peu probables les réactions chimiques conduisant à la création de molécules plus complexes. L'intervention de photons d'énergie suffisante, typiquement à partir du domaine UV, permet de surmonter cette difficulté, par photodissociation des molécules de CO et de N₂.^[371,372] Si le piégeage de ces espèces au sein des clathrates hydrates permet de les préserver sous leur forme moléculaire, il peut en être de même, pour un temps a priori plus restreint, lorsque CO et N₂ sont adsorbées à la surface de la glace. Cette protection du rayonnement ultraviolet permet d'entraver le processus de photodissociation et donc de synthèse organique. Par ailleurs, l'hydrogénation directe du monoxyde de carbone par effet tunnel a pu être mise en évidence et décrite comme la principale source de formation de molécules de formaldéhyde et de méthanol, à très basses températures, au niveau des manteaux glacés couvrant par exemple les grains de poussières typiques des nuages moléculaires du milieu interstellaire.^[373] Ajoutons que l'adsorption de molécules à la surface des glaces peut aussi avoir une influence sur la croissance des clathrates hydrates soit en la favorisant, soit en l'inhibant. Le piégeage d'un nombre suffisant de molécules de CO à la surface de la glace a notamment été corrélée à l'inhibition de la formation d'hydrates de CO₂ ou de CO₂-CO, malgré des conditions thermodynamiques favorables.^[52]

Il paraît donc essentiel d'étudier les interactions entre espèces gazeuses et surfaces d'eau solide pour dresser un tableau plus complet de la chimie interstellaire et notamment des propriétés des clathrates hydrates en milieu astrophysique. De nombreux travaux expérimentaux ont été menés dans ce sens au cours des dernières décennies,^[374,375] et la simulation moléculaire permet de les compléter en donnant accès aux détails des processus d'adsorption impliquant des glaces astrophysiques.^[376] Pour une surface, il

est ainsi possible de déterminer les différents sites de piégeage associés à une espèce chimique donnée, de connaître le comportement de cette dernière une fois adsorbée, de caractériser la façon dont elle se lie aux molécules d'eau ou encore de calculer l'énergie d'adsorption correspondante. Pour ce type d'étude, comme indiqué précédemment dans ce manuscrit, l'application de la méthode Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique est particulièrement appropriée. L'adsorption, dans des conditions typiques des milieux astrophysiques, de toute une série de petites molécules sur plusieurs formes de glace a ainsi déjà été examinée numériquement avec succès.^[376]

La deuxième partie des travaux de thèse présentés dans ce manuscrit porte donc sur le piégeage de molécules de CO et de N₂ par des clathrates hydrates de structures I et II, en contact explicite avec des phases gazeuses. Ceci permet à la fois d'étudier l'adsorption de ces espèces au niveau de la surface externe des clathrates mais aussi d'examiner une éventuelle influence de l'interface sur les capacités de piégeage des cages constituant ces structures. La question est typiquement de savoir dans quelle mesure la sélectivité moléculaire des clathrates dépend de ce changement d'environnement. Par ailleurs, dans la mesure où ce qui a été établi dans les paragraphes précédents concerne tout type de surface de glace, l'adsorption de CO et N₂ a aussi été étudiée pour deux autres formes d'eau solide également présentes dans des contextes astrophysiques : la glace cristalline de type I hexagonale, notée Ih, et la glace amorphe, de basse densité, notée LDA. * Une comparaison a donc été réalisée entre les quatre structures de glace qui diffèrent par leur arrangement moléculaire et donc par leur rugosité en surface, ce qui peut se traduire par des modifications des sites d'adsorption d'une structure à l'autre. Concernant la phase interne de ces glaces, la structure amorphe peut présenter une porosité suffisamment grande pour qu'un nombre, certes limité, mais significatif, de molécules s'y loge. En revanche, l'organisation cristalline de la glace hexagonale ne laisse aucune place à de potentielles molécules piégées en son sein. Les résultats de cette étude par simulations GCMC sont présentés dans ce qui suit, après la description des systèmes et des simulations mises en œuvre.

4.1 Conduite et détails des simulations

Dans le même esprit qu'au chapitre précédent, l'adsorption de molécules de CO et de N₂ à la surface des structures clathrate I et II, de la glace cristalline hexagonale et de la glace amorphe, est donc étudiée par simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique. Tout d'abord, les deux espèces, CO et N₂, sont considérées séparément pour

*. L'abréviation LDA pour la glace correspond à "*Low Density Amorphous*".

caractériser distinctement leur piégeage sur et dans les différentes glaces. Ensuite, une phase gazeuse composée d'un mélange de CO et de N₂ est mise au contact des glaces, permettant d'aborder la question de la compétition entre ces molécules dans le processus d'adsorption. Les conditions thermodynamiques du chapitre 3, compatibles avec le contexte astrophysique, sont de nouveau employées ici. Ainsi, un jeu d'isothermes d'adsorption et d'encapsulation est obtenu pour chacune des trois températures d'analyse : 50, 100 et 150 K. Les gammes de fugacités imposées sont toutefois étendues par rapport aux simulations précédentes, de façon à pouvoir observer les points de condensation pour chaque espèce et à toutes les températures. Ceci permet par conséquent d'obtenir la totalité des isothermes d'adsorption pour les surfaces.

Concernant la modélisation des glaces, les structures moléculaires utilisées pour les clathrates de types I et II sont les mêmes que dans le chapitre précédent, détaillées dans la section 3.2.3. Pour rappel, elles sont constituées chacune de 8 mailles élémentaires, mesurant donc 24,03 Å et 34,62 Å de côté pour sI et sII respectivement. Les deux autres structures d'eau solide proviennent des travaux du groupe de Pál Jedlovszky qui a étudié l'adsorption de molécules organiques, telles que la méthylamine, sur la glace cristalline hexagonale et la glace amorphe.^[377,378] La glace Ih utilisée, représentée à gauche dans la Figure 4.1, est composée de 2880 molécules d'eau, formant un empilement de 18 feuillets dans la direction de l'axe cristallin (001). Ainsi, cette structure mesure 35,93 Å × 38,89 Å × 62,98 Å. La symétrie hexagonale quasi-parfaite se visualise très bien lorsque l'on regarde la structure dans la direction (001). Malgré l'espace apparent au centre des hexagones, et au sein de cette structure en général, l'insertion de molécules n'appartenant pas au réseau cristallin n'est pas possible sans déformer ce dernier de façon drastique.

La glace amorphe, représentée à droite dans la Figure 4.1, a été générée à partir de la glace cristalline précédente. Pour cela, la structure Ih a été chauffée à 350 K par simulation Monte-Carlo dans l'ensemble canonique (N, V, T), pendant 3×10^8 itérations, suivies de 10^8 itérations supplémentaires à 300 K. Le système, une fois fondu, a ensuite été refroidi brusquement en lui imposant une température de 200 K pendant 10^8 nouvelles itérations Monte-Carlo. Puisque la glace Ih est une forme peu dense d'eau solide et que le changement structural s'est effectué à volume constant, la glace amorphe résultante est donc de basse densité, comparativement à ce qu'il est théoriquement possible d'obtenir. La structure LDA possède donc les mêmes dimensions et nombre de molécules que la structure Ih. Sur les clichés de la Figure 4.1, on peut remarquer que la désorganisation du réseau de molécules d'eau de la glace LDA contraste totalement avec la glace cristalline. Cependant, bien que cela ne soit pas visible sous les angles présentés, cette structure possède quelques cavités suffisamment volumineuses pour y accueillir des molécules, possiblement insérées par mouvements Monte-Carlo.

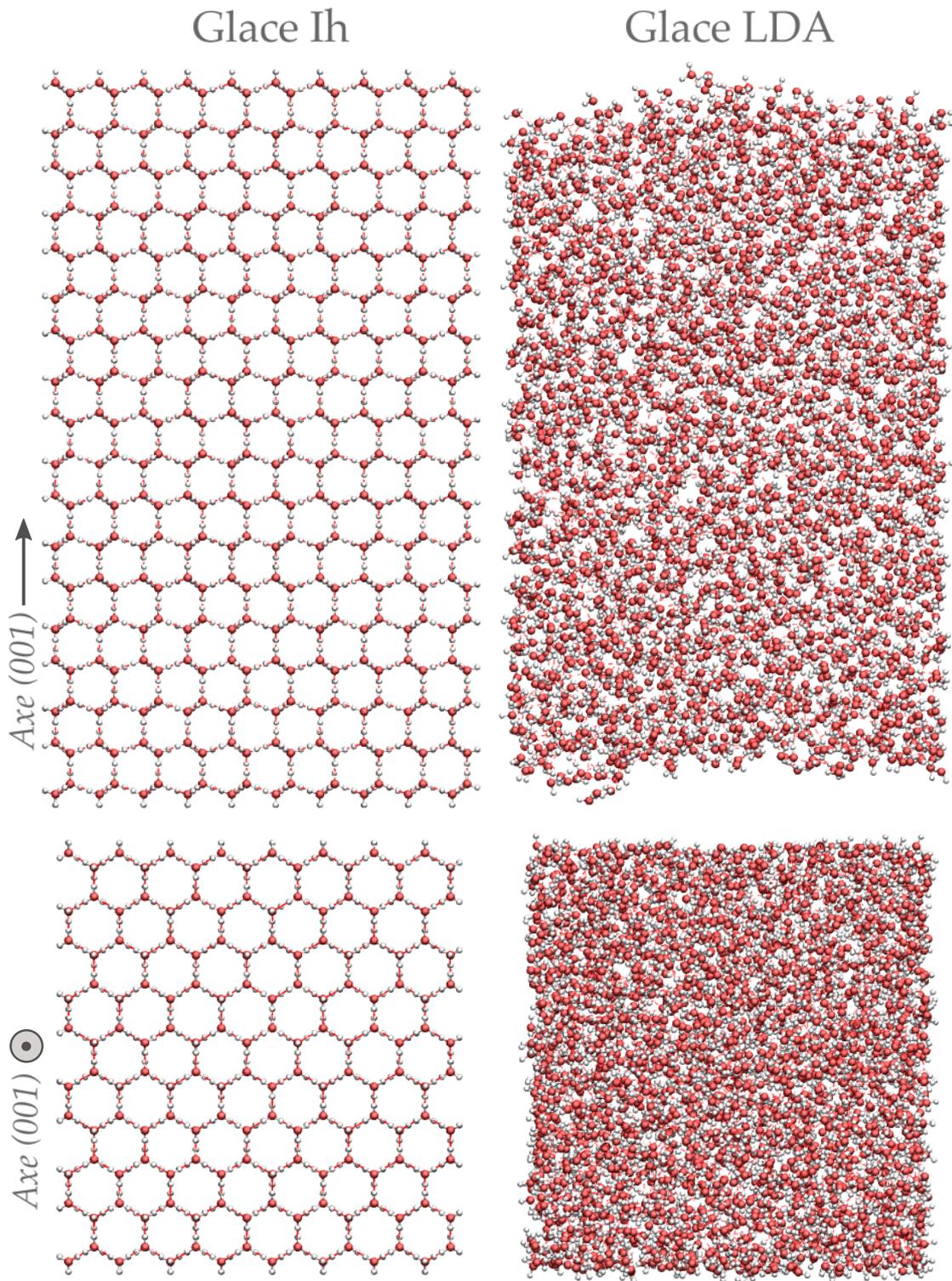


Figure 4.1 – Structures moléculaires utilisées pour la glace cristalline hexagonale, Ih, à gauche, et la glace amorphe basse densité, LDA, à droite. Les clichés sont pris sous deux vues, perpendiculairement à l’axe cristallin (001), en haut, et suivant cet axe, en bas.

Pour modéliser l'interface glace-gaz et permettre à des molécules de pouvoir s'adsorber sur la surface externe des glaces considérées, chacune des quatre structures décrites auparavant est placée au centre d'une boîte de simulation dont les dimensions coïncident avec celle de la structure excepté dans une direction, correspondant alors à la normale à l'interface. Nous choisissons de définir l'interface selon le plan (x,y) , de normale (\mathbf{Oz}) . Dans le cas des glaces Ih et LDA, l'axe cristallin (001) est par conséquent orienté suivant l'axe (\mathbf{Oz}) . Par application des conditions aux bords périodiques, nous simulons alors une couche de glace infinie dans le plan (x,y) , possédant deux interfaces : une supérieure, de normale (\mathbf{Oz}) , et une inférieure, de normale $(-\mathbf{Oz})$. Il est nécessaire qu'un espace suffisant sépare deux images périodiques de la couche de glace selon l'axe (\mathbf{Oz}) , afin d'éviter que les molécules, d'eau ou celles adsorbées, de l'interface supérieure n'interagissent avec celles de l'interface inférieure. Les dimensions finalement utilisées pour les boîtes de simulation sont donc

$$\begin{aligned}
 \text{Clathrate de structure I} & : L_x = 24,06 \text{ \AA} \quad L_y = 24,06 \text{ \AA} \quad L_z = 60,15 \text{ \AA} \\
 \text{Clathrate de structure II} & : L_x = 34,62 \text{ \AA} \quad L_y = 34,62 \text{ \AA} \quad L_z = 86,55 \text{ \AA} \\
 \text{Glace Ih et glace LDA} & : L_x = 35,93 \text{ \AA} \quad L_y = 38,89 \text{ \AA} \quad L_z = 100,0 \text{ \AA}
 \end{aligned}$$

Pour les structures clathrates, cette configuration implique que certaines cages ne sont plus complétées par l'application de la périodicité suivant l'axe (\mathbf{Oz}) . Les 8 mailles de sI qui sont normalement constituées de 64 cages, n'en comptent ainsi plus que 48 entières. Pour sII, on passe, de même, de 192 à 136 cages complètes. Si le ratio du nombre de grandes cages sur le nombre de petites cages reste inchangé pour la structure I, il est diminué d'environ 16,5% pour la structure II. Cette variation implique nécessairement une modification des capacités d'encapsulation de sII puisque les affinités entre molécules invitées et cages, décrites et quantifiées au chapitre précédent sous la forme de constantes de Langmuir, sont différentes en fonction du type de cavité. Théoriquement, un ratio grandes cages sur petites cages plus faible a pour conséquence de renforcer légèrement la sélectivité moléculaire pour CO, car les petites cages favorisent CO dans une plus grande mesure que les grandes cages. Ce point sera abordé en calculant la sélectivité moléculaire pour différentes épaisseurs de couches de clathrates. En effet, plus le nombre de mailles dans la direction (\mathbf{Oz}) est grand, plus la variation du ratio grandes cages/petites cages, due à la prise en compte de l'interface, est faible. Notons enfin que comme dans le chapitre précédent, le choix de considérer les clathrates vides comme des matériaux poreux stables et déjà formés au début des simulations est un parti pris et n'a pas pour but de reproduire la réalité expérimentale de la formation des clathrates.

Au sujet des paramètres des simulations GCMC effectuées, un certain nombre d'entre

eux sont identiques à ceux du chapitre précédent, exposés dans la section 3.2.4. Tout d'abord, les modèles moléculaires utilisés sont les mêmes : TIP4/Ewald pour l'eau, Piper pour CO et TraPPE pour N₂. Les mêmes mouvements Monte-Carlo de translation, rotation, insertion/suppression et échange d'identité dans le cas des mélanges, sont appliqués et ce, avec les mêmes fréquences. Sauf indication contraire, les différentes structures simulées ici sont donc flexibles. Les boîtes de simulation ne sont plus cubiques, le rayon de coupure pour les interactions de type van der Waals est donc maintenant fixé à la moitié de la plus petite dimension de la boîte de simulation. Compte tenu de la présence d'interfaces, le temps d'équilibration des différents systèmes est bien plus long que précédemment. En effet, pour l'hydrate de structure I, 5×10^7 itérations Monte-Carlo sont dorénavant nécessaires pour atteindre l'équilibre. Pour l'hydrate de structure II, il faut attendre 7×10^7 itérations. Les glaces Ih et LDA requièrent toutes deux, en raison de leur grand nombre de molécules d'eau, au moins 1×10^8 itérations Monte-Carlo pour ne plus observer d'évolution significative des grandeurs du système.

4.2 Caractérisation de l'interface glace-gaz

Les quatre structures de glace que nous avons choisies exhibent chacune une surface dont la topographie leur est propre. Or cette topographie est d'une grande importance dans le cadre des processus d'adsorption car les interactions entre adsorbant et adsorbé dépendent directement de l'environnement local de ce dernier. C'est ainsi par exemple que malgré une même composition chimique, certaines zéolites qui ne diffèrent que par leur structure arborent des capacités de piégeage différentes.

La simulation moléculaire peut offrir une telle précision dans la description d'une interface. Toutefois la détermination exacte de la limite interfaciale n'est pas une tâche tout à fait triviale, surtout si la flexibilité de l'adsorbant est prise en compte. * Ainsi, malgré des interfaces planes et peu mobiles comme dans notre cas, fixer préalablement et de façon relativement arbitraire des limites dans la direction de l'interface, n'est pas une solution satisfaisante pour délimiter la couche de glace. En plus de ne représenter aucunement la rugosité de la surface, cette méthode n'assure pas de distinguer correctement les molécules réellement adsorbées tout au long de la simulation. En effet, les interfaces de glace peuvent se mouvoir de façon certes très modeste, mais suffisamment pour rendre caduque la définition fixe d'une limite entre les phases gazeuse et solide. Il est alors indispensable de redéfinir régulièrement les limites interfaciales lors de l'analyse d'un ensemble de configurations extraites d'une simulation. De plus, cette définition se doit d'être basée

*. La détermination de l'interface entre deux liquides constitue évidemment un problème encore plus complexe.

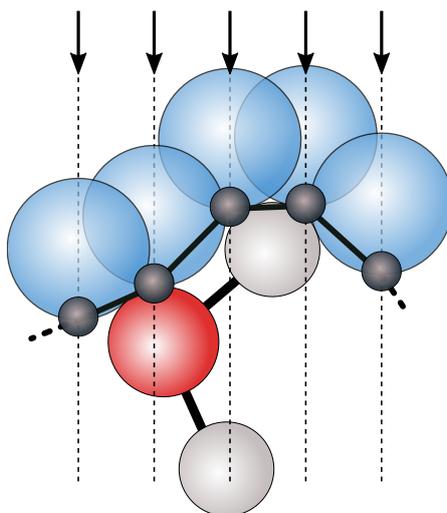


Figure 4.2 – Illustration de la méthode utilisée pour sonder la surface, reproduite à partir de l'article de Pártay *et al.*^[380] Les lignes pointillées verticales représentent les lignes directrices portant les sphères sondes qui sont indiquées en bleu. Enfin, les cercles noirs montrent les points permettant d'obtenir une approximation de la topographie de la surface.

plus rigoureusement sur les positions des molécules de la phase glace. Une des façons les plus simples à mettre en exécution pour cela consiste à calculer le profil de densité des molécules d'eau le long de l'axe normal à la surface. En pratique, il est usuel de considérer que l'interface se trouve aux abords de l'endroit où la densité passe de 90% à 10% de sa valeur dans la phase solide.^[379] Toutefois, une telle méthode permet seulement d'estimer la région contenant l'interface et ne donne pas accès à la topographie de cette dernière. Par ailleurs, du fait du relief de l'interface propre à ces structures, qui sera décrit par la suite, des molécules piégées dans la couche de glace peuvent se trouver à des hauteurs (i.e., positions selon l'axe (**Oz**)) comparables à celles des molécules adsorbées. Ce type de situation rend alors impossible une distinction totalement rigoureuse des phases adsorbée et encapsulée, au moyen d'une limite homogène fixée sur toute la surface. Les aspérités de l'interface doivent donc être caractérisées avec précision.

Dans ce but, j'ai implémenté et mis en œuvre une méthode proposée par Pártay *et al.*^[380] permettant de détecter de façon univoque les molécules d'eau interfaciales et donc de dresser de façon très précise la topographie des différentes surfaces de glace étudiées ici. Cette méthode, nommée ITIM,^{*} repose sur l'utilisation de sphères virtuelles servant de sondes, qui se déplacent en direction de l'interface, en suivant des trajectoires normales à cette dernière. Ces sphères ne s'arrêtent que lorsqu'elles rentrent en contact avec une molécule d'eau qui est alors identifiée comme faisant partie de l'interface. Le

*. ITIM signifie : "Identifying the Truly Interfacial Molecules".

principe de la méthode ITIM est schématisé dans la Figure 4.2. Les lignes directrices des sondes forment un maillage régulier qui, s'il est suffisamment fin, permet d'identifier la totalité des molécules interfaciales. À noter que cette procédure peut être généralisée pour caractériser la surface d'un agrégat. Pour cela, les sphères sondes doivent être générées non pas selon un maillage plan mais en réalisant un pavage de symétrie sphérique centré sur l'agrégat.^[381]

Pour mener à bien cette analyse, deux paramètres sont à ajuster en fonction de l'interface étudiée et de la précision souhaitée : le rayon des sondes, R_{sondes} , et la résolution du maillage, définie par la distance entre deux lignes directrices voisines, Δr_{sondes} . Les sphères sondes doivent être assez volumineuses pour ne pas passer à travers les interstices de la structure, notamment dans le cas de la glace hexagonale et du clathrate de structure I qui présentent toutes deux, des canaux hexagonaux dans la direction (**Oz**). Il ne faut toutefois pas que les sondes soient trop grosses, au risque de perdre en résolution dans la cartographie de la surface. Concernant la densité de lignes directrices, et donc de sondes, elle doit être suffisante pour représenter au mieux l'interface. Néanmoins, plus le nombre de sondes, N_{sondes} , est important, plus l'analyse devient coûteuse en ressources de calcul. Il faut donc trouver le bon compromis en taille et nombre de sphères sondes. Après plusieurs tests, pour toutes les structures, le maillage est jugé suffisamment résolu et les temps de calculs raisonnables, lorsque $\Delta r_{\text{sondes}} = 0,5 \text{ \AA}$. Le nombre de sondes est donc différent pour les quatre structures, en fonction de leur dimension dans le plan (x, y). La taille des sondes est quant à elle directement adaptée pour chacune des structures. Pour caractériser une interface, sachant que chaque couche de glace en compte deux, on utilise alors

pour le clathrate sI	: $N_{\text{sondes}} = 2315$	$R_{\text{sondes}} = 2,0 \text{ \AA}$
pour le clathrate sII	: $N_{\text{sondes}} = 4794$	$R_{\text{sondes}} = 1,0 \text{ \AA}$
pour la glace LDA	: $N_{\text{sondes}} = 5589$	$R_{\text{sondes}} = 1,5 \text{ \AA}$
pour le glace Ih	: $N_{\text{sondes}} = 5589$	$R_{\text{sondes}} = 2,0 \text{ \AA}$

Enfin, précisons que pour des raisons d'optimisation numérique de l'analyse, la méthode ITIM n'a pas été implémentée strictement comme décrit précédemment. Mon code d'analyse se base en effet sur la version revisitée de cette méthode, proposée très récemment par le groupe l'ayant introduite initialement.^[382] Dans cette nouvelle mise en œuvre, les sphères sondes sont directement projetées sur les molécules les plus éloignées, selon l'axe (**Oz**), du centre de masse de la phase glace considérée.

Grâce à la méthode ITIM, les interfaces des différentes structures de glace peuvent être totalement caractérisées. Il a été remarqué qu'il est nécessaire d'appliquer l'analyse de surface à toutes les configurations extraites d'une simulation donnée. Malgré le fait de

travailler avec des structures solides, les interfaces ne restent pas totalement immobiles sur des dizaines de milliers d'itérations Monte-Carlo. Les aspérités parfois subtiles des interfaces étudiées nous ont obligé à déterminer ces dernières en permanence, malgré un coût de calcul bien plus conséquent.

Les interfaces des structures vides des clathrates sI et sII et des glaces Ih et LDA telles que déterminées par ITIM et donc modélisées par la couverture des sphères sondes, sont illustrées dans la Figure 4.3, sous deux angles de vue : à gauche, les couches de glace sont observées par la tranche et à droite, les interfaces sont regardées dans la direction de l'axe (**Oz**) et donc représentées dans le plan (x,y) . Comme dans la Figure 4.2, les sondes sont indiquées par les sphères bleues. On peut tout d'abord remarquer que les sondes suivent correctement les contours de la surface, mettant en avant les anfractuosités, offrant ainsi des paysages plus ou moins vallonnés. L'orientation des molécules interfaciales participe ostensiblement ce relief. En effet, pour toutes les surfaces considérées, les molécules d'eau présentent deux configurations principales. Une première correspond à une orientation amenant la molécule à pointer un de ses atomes d'hydrogène en dehors de la couche de glace, résultant en un hydrogène dit *pendant*. Il est important de souligner ces conformations dans la mesure où ces hydrogènes pendant participent à la rugosité de la surface et peuvent constituer des sites d'adsorption privilégiés pour des composés volatils hydrophiles. La seconde configuration prise par les molécules d'eau interfaciales, correspond à une orientation où les deux protons sont dirigés vers l'intérieur de la glace. Ces molécules offrent donc moins de prise aux composés susceptibles de s'adsorber.

Ces configurations particulières rentrent directement dans le cadre des "*ice rules*", déjà mentionnées auparavant. Dans la mesure où il existe une variété d'arrangements moléculaires pouvant satisfaire ces règles, la répartition de ces hydrogènes pendant n'est ni unique ni périodique pour une surface donnée. Ajoutons enfin que, en écho à la section 3.2.3 sur la génération des structures moléculaires des clathrates, toutes les formes cristallines de glace utilisées ici sont représentées par des structures parfaites au sens des "*ice rules*". Elles sont donc dénuées de défauts de Bjerrum. D'après le Tableau 1.2, les temps moyens de réorientation des molécules d'eau sont bien trop longs, même pour la glace Ih, pour que l'on puisse observer significativement la création et la propagation de ces défauts structuraux dans nos simulations.

La Figure 4.3 met clairement en évidence les différences topographiques entre les quatre structures de glace étudiées. On remarque notamment de nouveau très bien la différence d'organisation, cette fois en surface, entre les formes cristallines et amorphe de l'eau solide. Cette dernière apparaît comme étant la plus rugueuse, présentant en effet d'importantes dénivellations. On remarque en effet des sondes se trouvant à des altitudes bien plus basses que les plus hautes molécules d'eau. Reste à voir si cela se traduit dans

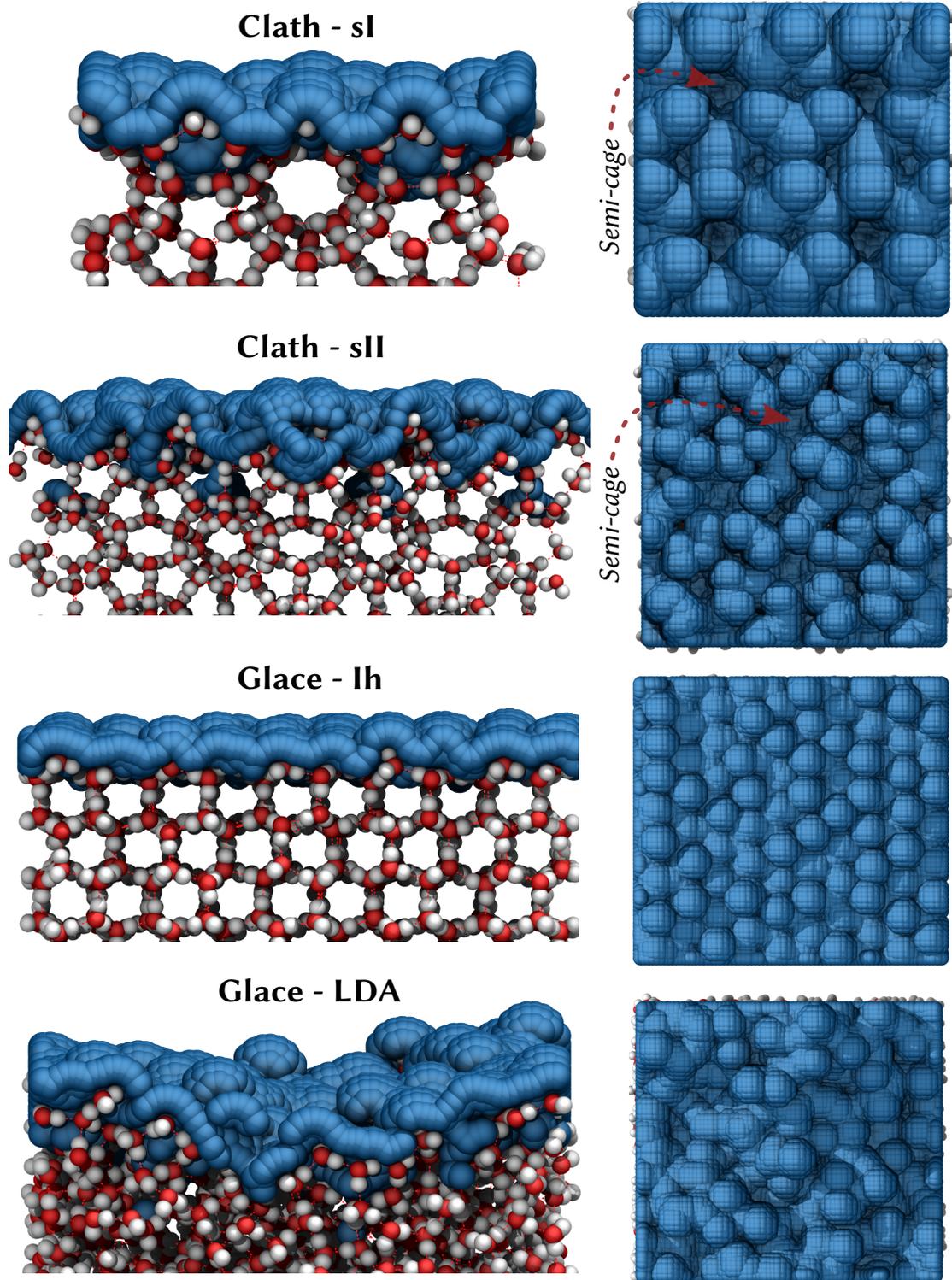


Figure 4.3 – Visualisations de interface caractérisée par la méthode ITIM pour les différentes structures vides d'eau solide considérées. Deux vues sont représentées : une de la tranche de la couche de glace et une à l'aplomb de l'interface, montrant le plan (x, y) .

les isothermes par une augmentation de la surface réellement accessible aux molécules et donc de la capacité d'adsorption de la glace LDA par rapport aux autres. Par contraste, la surface de la glace Ih est la plus plane et lisse de celles considérées ici. Autrement dit, la dispersion des positions des sondes selon l'axe (**Oz**) est en effet la plus faible pour la structure hexagonale.

Ensuite, comme la glace Ih, les structures d'hydrates présentent donc une organisation ordonnée de leur surface. Cependant, comme évoqué plus haut, du fait de la non périodicité suivant l'axe (**Oz**), l'interface clathrate-gaz est sensiblement marquée par des concavités qui correspondent à des semi-cages, plus ou moins complètes, à l'intérieur desquelles des molécules peuvent s'adsorber. On peut d'ailleurs observer sur les vues de côté de la Figure 4.3 comment les sphères sondes viennent tapisser l'intérieur de ces semi-cages. Ces dernières sont aussi nettement visibles sous la forme des renforcements ombrés dans les vues du dessus des interfaces de sI et sII. Les semi-cages présentes à la surface des clathrates peuvent constituer des sites particuliers d'adsorption offrant, suivant l'affinité chimique entre l'eau et le composé volatil, un environnement favorable à son piégeage. En vertu de la variété de types de cages formant les hydrates, on retrouve à la surface différentes semi-cages correspondant soit aux petites cages, soit aux grandes cages, qui sont bien reconnaissables sur le cliché de l'interface de sI vue du dessus. Quatre grandes cages forment en effet un carré centré dans le plan (x,y) . La comparaison des structures I et II indique que leur topographie possèdent des allures bien différentes. Ceci est dû à l'agencement des cages formant les structures et au plan de coupe choisi. Ainsi, la surface de sI selon l'axe (**Oz**) est constituée d'une alternance régulière de cages complètes et de semi-cages. Suivant cette direction, les grandes cages sont empilées sur leur face hexagonale. Ceci implique que les semi-grandes cages exposent directement une face hexagonale dans la plan de l'interface. Dans le cas de sII, la surface n'est composée que de semi-cages, d'où son aspect moins régulier par rapport à la surface de sI. Cependant, cela peut laisser supposer un plus grand nombre de sites d'adsorption favorables que pour la surface de la structure I. Il convient de préciser que nous n'avons qu'une seule orientation cristalline pour chaque structure considérée. Or, des coupes différentes dans les cristaux de glace peuvent influencer de manière significative l'interaction des éléments volatils avec leur surface.

4.3 Adsorption et encapsulation pures de CO et de N₂ par les différentes glaces

Une fois la surface caractérisée, distinguer efficacement les molécules adsorbées des molécules encapsulées est direct. Il suffit en effet de comparer les coordonnées des molécules suivant l'axe (**Oz**) avec celles des interfaces définies localement grâce aux sondes de la méthode ITIM. Pour rappel, nous avons choisi une densité de maillage permettant de résoudre spatialement la surface à 0,5 Å près. Pour les clathrates, on évite alors, par exemple, d'attribuer par erreur la mauvaise phase à une molécule piégée dans une cage et se trouvant à la même altitude qu'une molécule adsorbée sur la surface externe.

Nous pouvons alors passer à l'analyse des différents systèmes. Pour cela, une fois l'équilibre atteint dans les simulations, une phase de production de 10⁷ pas Monte-Carlo permet d'extraire 10⁴ configurations moléculaires pour chaque point des isothermes. Les interfaces sont déterminées pour chacune de ces configurations et les nombres de molécules dans et à l'extérieur de la couche de glace sont déduits. En outre, pour caractériser au mieux les processus d'adsorption en jeu, nous souhaitons pouvoir isoler, au sein de la phase gazeuse, les molécules adsorbées à la surface. Une distance de contact est alors définie permettant d'identifier toute molécule en interaction directe avec les interfaces. Après des tests de convergence et des analyses préliminaires basées sur des fonctions de distributions radiales, cette distance est fixée à 5 Å.

Au final, un jeu de quatre isothermes par structure de glace est obtenu pour CO comme pour N₂. Parmi ces isothermes, regroupées au sein des mêmes figures (pour exemple, voir Figure 4.4), la première représente l'évolution du nombre total de molécules de CO ou de N₂ dans le système. La seconde correspond à l'isotherme des molécules encapsulées dans les clathrates ou dans la glace LDA. Ensuite, la troisième isotherme indique la population de la phase gazeuse comprise entre deux couches périodiques de glace. Et enfin, la dernière isotherme donne le nombre de molécules adsorbées directement en contact avec la surface en fonction de la fugacité imposée. Compte tenu des différences de tailles entre les surfaces simulées, il est nécessaire de normaliser le nombre de molécules si l'on souhaite comparer facilement les résultats d'adsorption pour les quatre types de glace. Nous choisissons alors une normalisation selon les dimensions de chaque structure α dans le plan (x, y). On obtient alors la densité surfacique de l'espèce i , pour la glace de type α

$$\Gamma_i^\alpha = \frac{\langle N_i \rangle}{2L_x^\alpha L_y^\alpha} \quad (4.1)$$

où $\langle N_i \rangle$ correspond au nombre moyen de molécule i de la phase considérée. Le facteur

2 au dénominateur est relié à la prise en compte des deux interfaces de chaque système. Ce choix permet donc de comparer directement les capacités d'adsorption des surfaces associées aux différentes formes d'eau solide, dans le même esprit qu'au chapitre précédent où les capacités de piégeage entre les structures I et II d'hydrate ont été comparées via les fractions d'occupation. Cependant, la normalisation ne portant pas sur le volume, les valeurs de Γ_i^α pour les molécules piégées à l'intérieur des couches de glace dépendent de l'épaisseur de ces dernières. Il en est de même pour les molécules constituant la phase fluide comprise entre deux couches de glace périodiques.

4.3.1 Piégeage des molécules de CO

Les résultats des simulations GCMC portant sur le piégeage des molécules de CO sont représentés tout d'abord dans la Figure 4.4 sous la forme d'isothermes, pour les quatre structures de glaces (symboles gris pour le clathrate sI, rouges pour le clathrate sII, bleus pour la glace LDA et verts pour la glace Ih) et les trois températures. La Figure 4.4 regroupe les quatre cas évoqués précédemment, à savoir, de haut en bas : la représentation, sous forme de la densité surfacique $\Gamma_{\text{CO}}^\alpha$, de la quantité totale de CO dans le système, puis celle contenue dans les couches de glaces (molécules encapsulées), puis la quantité de molécules à l'extérieur de ces dernières et enfin celle adsorbée au contact de l'interface glace-gaz.

Tout d'abord, considérons les isothermes totales (première ligne de la Figure 4.4) qui exhibent deux régions distinctes, séparées par une marche abrupte. Aux fugacités inférieures à celle de la marche, on note que le nombre de molécules piégées part d'une valeur nulle et augmente progressivement avec la fugacité. Cette région correspond donc à celle où les molécules de CO s'adsorbent petit à petit à la surface des glaces, sont encapsulées à l'intérieur de ces dernières et occupent, sous la forme d'un gaz, l'espace entre deux couches de glace. Une fois que la fugacité dépasse celle de la marche, la phase entre les couches de glace condense. On note bien que le nombre de molécules dans le système une fois ce point franchi est très différent d'un système à un autre. La boîte de simulation utilisée pour l'étude du clathrate de structure II contient un espace libre plus volumineux que les autres, ce qui se traduit donc par une valeur de $\Gamma_{\text{CO}}^\alpha$ plus importante une fois la condensation atteinte.

Pour étudier le piégeage des molécules sur et dans les structures de glace, seule la première partie de ces isothermes nous intéresse. L'augmentation de la température implique un décalage important des isothermes vers les plus hautes fugacités. Ceci signifie que les molécules de CO se piègent très facilement sur et dans des structures de glace à très basse température. On note ensuite que les quatre systèmes considérés possèdent des

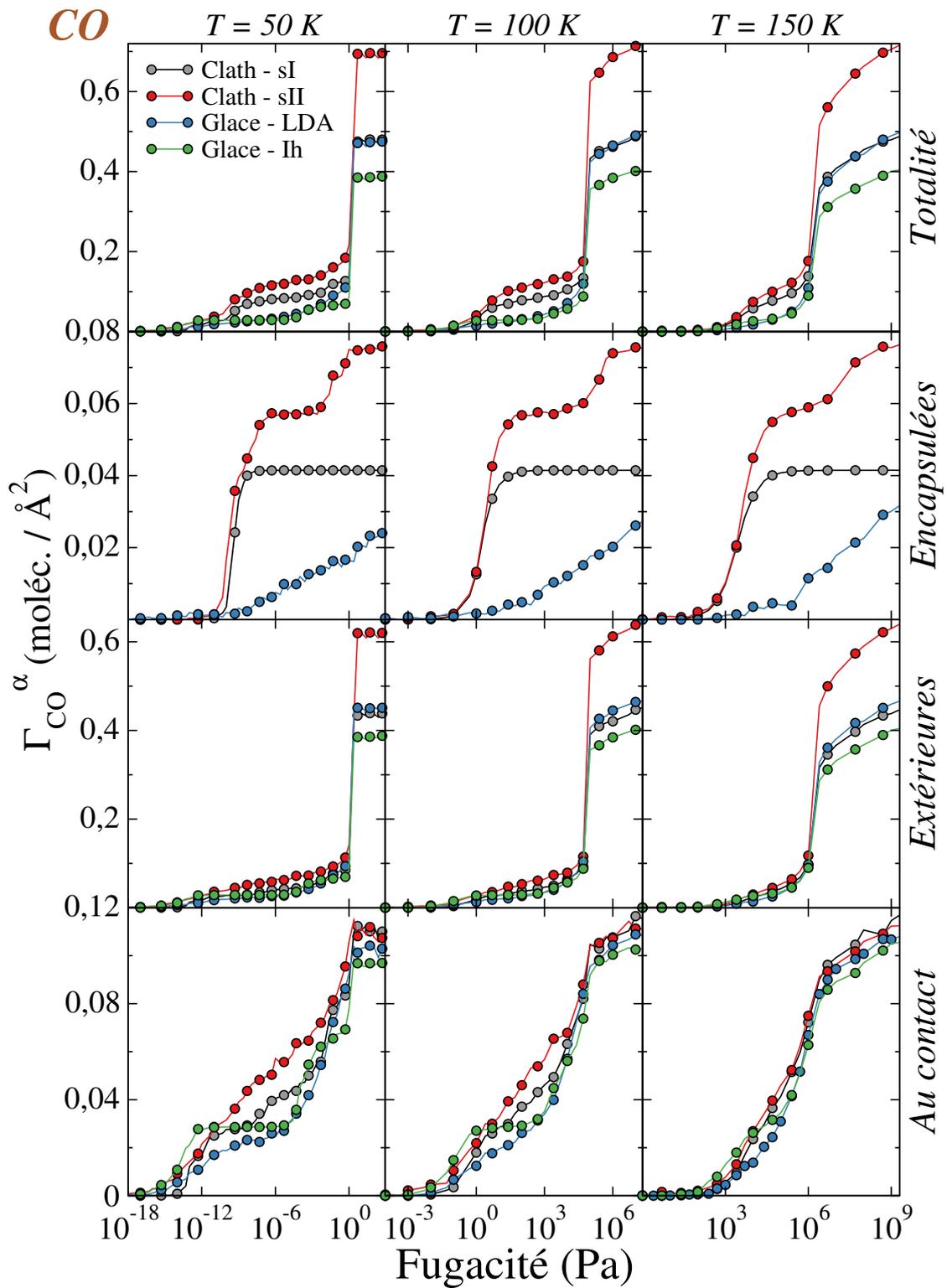


Figure 4.4 – Isothermes de piégeage de CO sur et dans des clathrates sI (en gris) et sII (en rouge), ainsi que des glaces LDA (en bleu) et Ih (en vert). La quantité de molécules piégées est exprimée en termes de la densité surfacique Γ_{CO}^{α} . Quatre type d'isothermes sont représentés en fonction l'emplacement des molécules considérées.

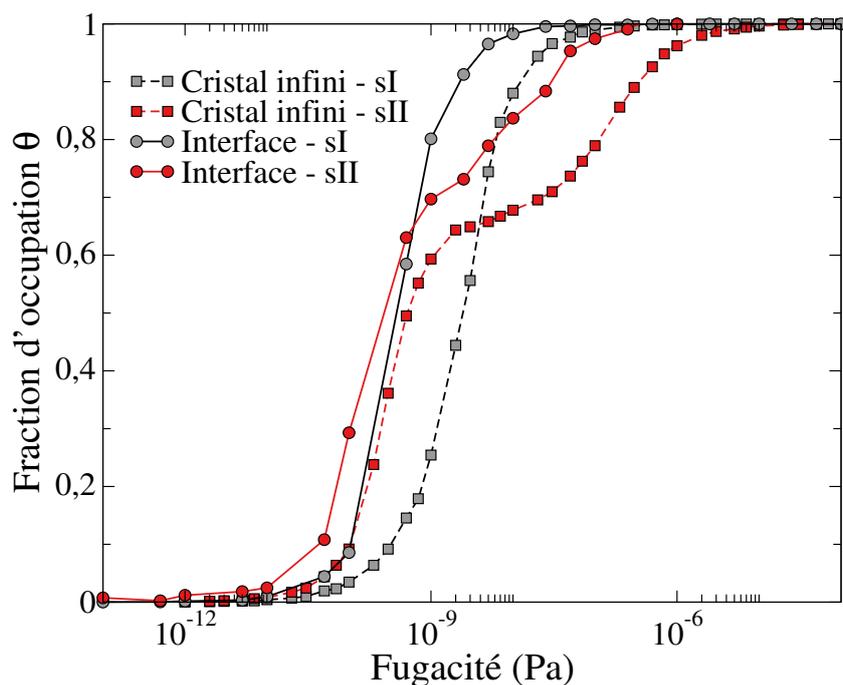


Figure 4.5 – Comparaison à 50 K des isothermes d'occupation des clathrates de structures I et II entre le cas du cristal infini et celui où les interfaces sont prises en compte.

valeurs de $\Gamma_{\text{CO}}^{\alpha}$ totales relativement proches. Un écart significatif peut toutefois être relevé entre les structures clathrates et les glaces Ih et LDA. Celui-ci correspond tout simplement au remplissage des hydrates, que l'on peut voir sur les isothermes d'encapsulation se trouvant directement en-dessous. Bien que la glace LDA contienne aussi des molécules de CO, son isotherme totale avoisine celle de la glace Ih, suggérant alors un piégeage moins efficace en surface pour la glace LDA.

Pour préciser les observations qui viennent d'être faites, penchons-nous ensuite sur les isothermes spécifiques à chaque environnement moléculaire. S'agissant du piégeage des molécules de CO dans les structures de glace, les isothermes d'encapsulation (deuxième ligne de la Figure 4.4, montrent que malgré une épaisseur 2 à 3 fois supérieure à celles des clathrates, la glace amorphe contient 2 à 3 fois moins de molécules. Ceci met en avant l'importante capacité des clathrates à concentrer une espèce invitée à l'intérieur de leur structure, comparativement aux autres formes d'eau solide. Le piégeage des molécules de CO dans la glace amorphe est caractérisé par un comportement linéaire à 50 K à partir de 10^{-9} Pa. On remarque de plus que la quantité de CO dissoute dans la glace amorphe augmente légèrement avec la température.

Quant aux clathrates, les profils de remplissage correspondent, au moins qualitativement, à ceux calculés dans le chapitre précédent, lorsque les clathrates étaient simulés

tels des systèmes cristallins infinis. Toutefois, pour une comparaison plus précise, les isothermes d'occupation de CO à 50 K pour les hydrates sI et sII dans les deux situations sont reportées dans la Figure 4.5. Les systèmes avec interfaces sont représentées par les cercles et les lignes continues alors que les systèmes de cristaux infinis le sont par les carrés et les lignes pointillées. On note en premier lieu que les isothermes des clathrates avec interfaces sont décalées vers les plus basses fugacités par rapport au cas sans interfaces, ce qui pointe vers une encapsulation favorisée des molécules lorsque les interfaces sont prises en compte. Or, ceci peut être corrélé à une dilatation des structures d'hydrate dans la direction normale à l'interface. On relève en effet une augmentation de la taille des clathrate selon l'axe (**Oz**) de 16,8% pour la structure I et de 10,9% pour la structure II. Cette différence de taille plus importante pour sI se retrouve dans le fait que l'écart entre les deux cas d'étude est plus grand pour sI que pour sII. On peut alors considérer que les cages sont donc plus étendues dans la direction normale à l'interface, et ceci semble augmenter leur affinité avec les molécules de CO. En deuxième lieu, la marche de l'isotherme de la structure II précédemment associée au remplissage différencié des grandes cages, se retrouve dans le cas où les interfaces sont prises en compte. Toutefois, l'épaule a lieu à une valeur de θ plus importante, de l'ordre de 0,7, et de façon moins prononcée. Le premier point peut être relié à la modification du ratio du nombre de grandes cages sur celui des petites cages évoquée à la section 4.1. Alors que la structure II possède ~66% de petites cages lorsque le clathrate est complet, la coupe effectuée pour la prise en compte des interfaces fait passer la part de petites cages à ~70,5%. Pour le deuxième point, il est raisonnable d'émettre l'hypothèse que l'atténuation de la marche de l'isotherme, dans le cas du clathrate avec interfaces, est reliée à la dilatation de l'hydrate qui réduirait donc la différence énergétique entre petites et grandes cages vis-à-vis de CO

Si l'on revient aux isothermes d'encapsulation de la Figure 4.4, étant donné l'extension des gammes de fugacités utilisées dans ce chapitre, il est possible d'observer la double occupation presque complète des grandes cages de la structure II. Les fugacités nécessaires pour cela sont, comme attendu, très élevées, coïncidant même avec le domaine de la phase condensée de CO. Il peut être noté que le plateau de saturation simple couvre une gamme de fugacités plus restreinte à mesure que la température augmente. En revanche, concernant la structure I, aucune double occupation n'est relevée, en accord avec les résultats du chapitre précédent.

Intéressons-nous maintenant aux isothermes représentant les densités surfaciques du CO se trouvant à l'extérieur des couches de glaces (troisième ligne de la Figure 4.4). Ne prenant plus en compte les molécules encapsulées, les quatre structures exhibent alors des valeurs de $\Gamma_{\text{CO}}^{\alpha}$ encore plus proches que dans le cas des isothermes totales décrites précédemment. La structure clathrate de type II reste néanmoins celle piégeant le plus de

molécules de CO à 50 et 100 K. Bien qu'à basse pression et basse température, la phase gazeuse entre deux couches de glace périodiques soit relativement pauvre en molécules, ces dernières sont incluses dans les isothermes des molécules dites *extérieures*, qui viennent d'être évoquées. En revanche, les isothermes associées aux molécules dites *au contact* au bas de la Figure 4.4 ne concernent que les molécules extérieures aux couches glaces se trouvant à moins de 5 Å des interfaces. Nous obtenons ainsi des isothermes permettant de s'intéresser uniquement à l'adsorption des molécules de CO sur les quatre surfaces de glace étudiées. Dans l'objectif de caractériser au mieux ces processus, l'exploitation de ces isothermes est accompagnée d'analyses complémentaires concernant : les profils de densité des molécules adsorbées le long de l'axe (**Oz**) normal à la surface (Fig. 4.7), leur orientation par rapport à ce même axe (Fig. 4.9) et enfin les distributions des énergies d'interaction des molécules adsorbées à la surface avec les molécules d'eau de la phase glace (Fig. 4.10).

Pour bien mettre en avant les différences existant entre les quatre formes d'eau solide, seuls les résultats à 50 K de ces analyses sont reportés dans ce qui suit. En effet, comme nous l'avons déjà décrit, l'augmentation de la température tend à uniformiser les capacités de piégeage des différentes glaces. Dans un contexte astrophysique où ces glaces peuvent être présentes simultanément et soumises à des températures extrêmement basses, connaître le détail de leurs interactions avec des volatils tels que CO ou N₂ peut mener à une meilleure définition et compréhension de ce contexte. Nous nous sommes alors principalement penchés sur deux points des isothermes d'adsorption à 50 K : 10^{-9} Pa et 5×10^{-2} Pa, correspondant à deux quantités de molécules adsorbées bien différentes. Pour rappel, la région des isothermes au-delà de 1 Pa, qui correspond à la condensation de CO dans la phase fluide, ne nous intéresse pas ici.

Précisons les différentes analyses effectuées en utilisant la librairie de codes d'analyse spécialement créée pour mes travaux de thèse et écrite en Fortran 95 et Python. Premièrement, les profils de densité ρ_{CO} sont calculés en divisant l'histogramme des coordonnées selon l'axe (**Oz**) du centre de masse des molécules adsorbées, par le volume correspondant à un intervalle de l'histogramme. On obtient ainsi le nombre de molécules de CO adsorbées par unité de volume (Å³) le long de l'axe normal à l'interface. Dans la Figure 4.7, en guise de référence, la surface de glace est systématiquement représentée, en pointillées bleus. De plus, la vue de la figure est focalisée sur une seule interface par soucis de clarté. Bien que les deux interfaces ne soient pas exactement symétriques, elles possèdent les mêmes caractéristiques et donc les mêmes sites d'adsorption. Deuxièmement, les distributions des orientations moléculaires de la phase adsorbée de CO sont déterminées en calculant l'angle ϕ_{CO} formé par l'axe de la molécule avec la normale de l'interface près de laquelle elle se trouve. Si la molécule est "au-dessus" de l'interface, l'axe de référence est (**Oz**),

et si elle se trouve “en-dessous” de l’interface, l’axe de référence est donc (-Oz). L’atome d’oxygène est choisi comme origine à l’axe moléculaire de CO. Ainsi, lorsque $\phi_{CO} = 0$, la molécule est perpendiculaire à l’interface, l’oxygène pointant vers cette dernière. Inversement, si $\phi_{CO} = 180$, c’est l’atome de carbone qui se trouve alors près de l’interface. Enfin, les distributions des énergies d’interaction E_{CO-H_2O} entre les molécules de CO adsorbées et les molécules d’eau sont calculées en sommant la contribution des interactions de type van der Waals et celle des interactions électrostatiques. Les énergies d’interaction entre molécules encapsulées et leur environnement confiné sont aussi déterminées pour les clathrates sI et sII, ainsi que pour la glace LDA, dans le but de comparer encapsulation et adsorption.

Adsorption à la surface de la glace Ih

Dans les isothermes représentant les molécules au contact de la surface (dernière ligne de la Figure 4.4), on remarque qu’aux plus basses fugacités, la glace Ih (symboles verts) est celle adsorbant le plus grand nombre de molécules. La valeur de Γ_{CO}^{Ih} augmente en effet fortement avec la fugacité mais atteint un plateau presque aussitôt. Ce palier, aussi visible à 100 K, peut indiquer la saturation d’un unique type de sites d’adsorption, particulièrement favorable énergétiquement mais en nombre limité à la surface de cette glace. Le cliché de gauche de Figure 4.6 montre les molécules de CO adsorbées à la surface de la glace cristalline à 50 K pour la fugacité de 10^{-9} Pa. On remarque alors que les molécules forment une mono-couche et que les atomes de carbone, représentés en gris, sont systématiquement localisés vers la surface. Ceci est bien vérifié par la distribution des orientations moléculaires (Fig. 4.9) pour cette fugacité qui montre un pic autour de $\phi_{CO} = 150^\circ$.

En y regardant de plus près, il s’avère que chaque molécule de CO est positionnée à l’aplomb d’un hydrogène pendent. Sachant que la surface de la glace Ih est caractérisée par une géométrie presque parfaitement plane, le profil de densité des molécules de CO y étant adsorbées (Fig. 4.7) indique que ces dernières sont très proches de la surface. Ceci implique que les hydrogènes pendants de l’interface et les atomes de carbone de CO sont séparés de moins de 2 Å, distance signe d’une grande affinité électrostatique. Cette interaction privilégiée est parfaitement mise en évidence dans par la distribution des énergies d’interaction (Fig. 4.10) exhibant un seul pic autour de -25 kJ/mol pour une fugacité de 10^{-9} Pa. La contribution électrostatique de cette interaction montre un pic encore plus liant avec une énergie de -30 kJ/mol en moyenne. Compte tenu du modèle de Piper, il est logique de relever une affinité électrostatique particulière entre la molécule de CO et les atomes d’hydrogène pointant en dehors de la glace. En effet, une charge

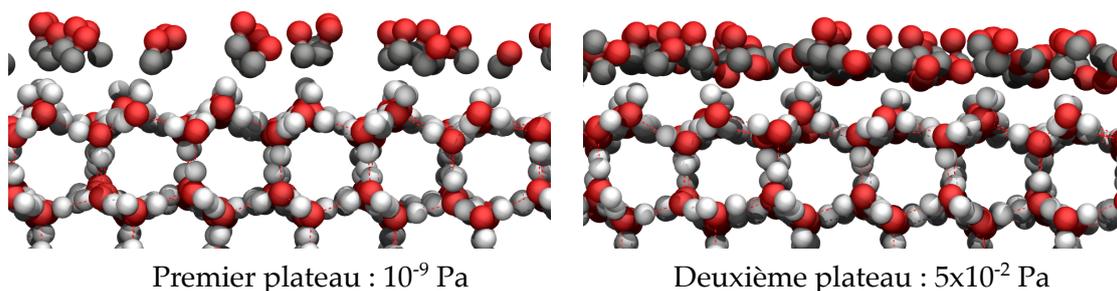
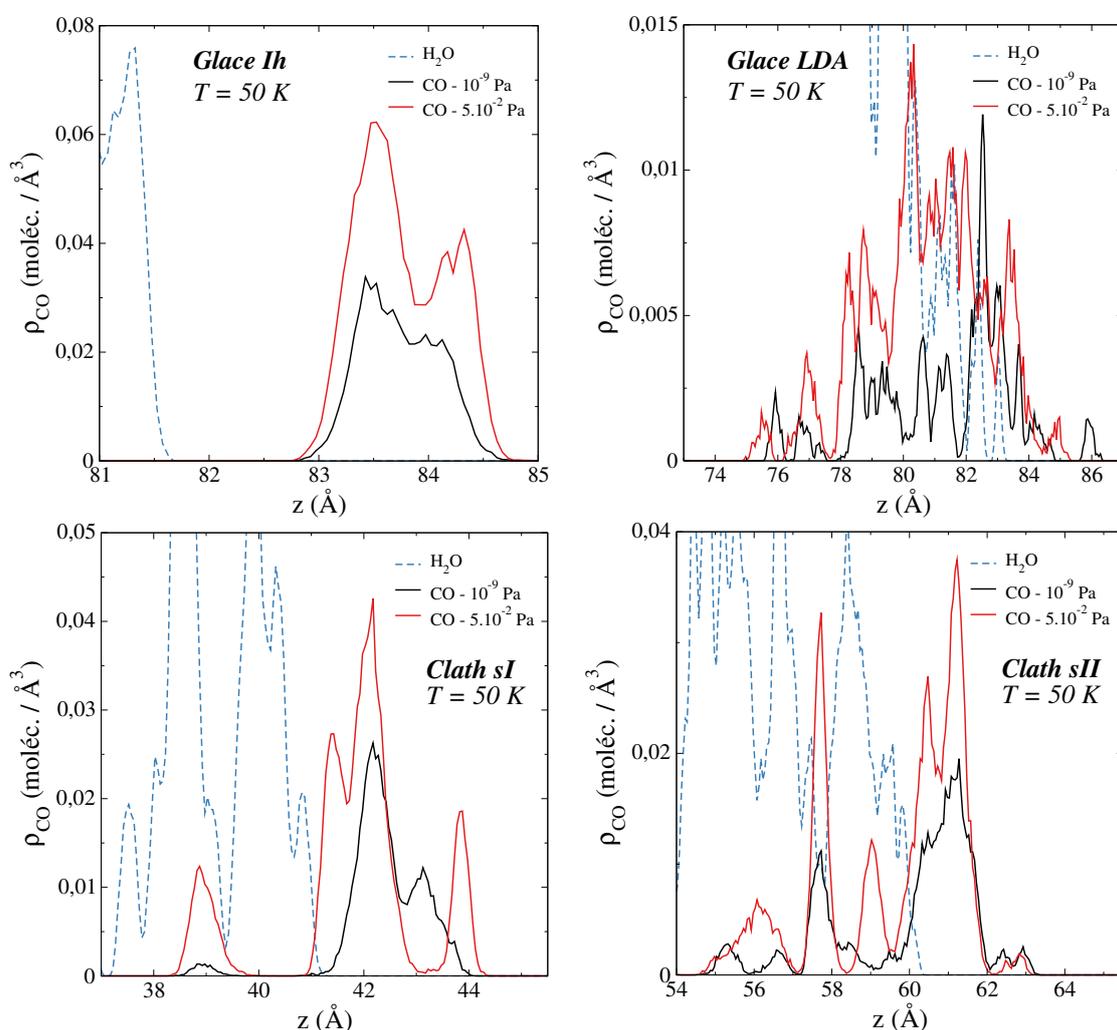


Figure 4.6 – Clichés représentant les molécules de CO (atomes gris et rouges) adsorbées en mono-couche à la surface de la glace cristalline Ih à 50 K, pour deux points de l'isotherme correspondant aux deux marches observées à 10^{-9} Pa, à gauche, et à 5×10^{-2} Pa, à droite.



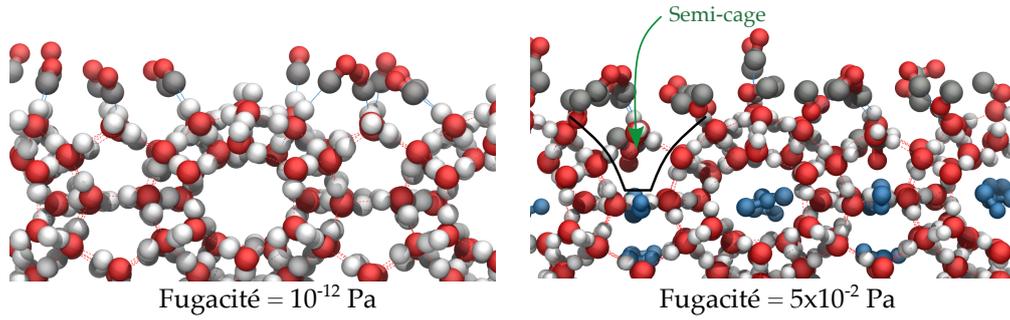


Figure 4.8 – Clichés représentant les molécules de CO adsorbées à la surface d’un clathrate de structure I à 50 K, pour deux points de l’isotherme. Les molécules encapsulées dans l’hydrate sont représentées en bleu.

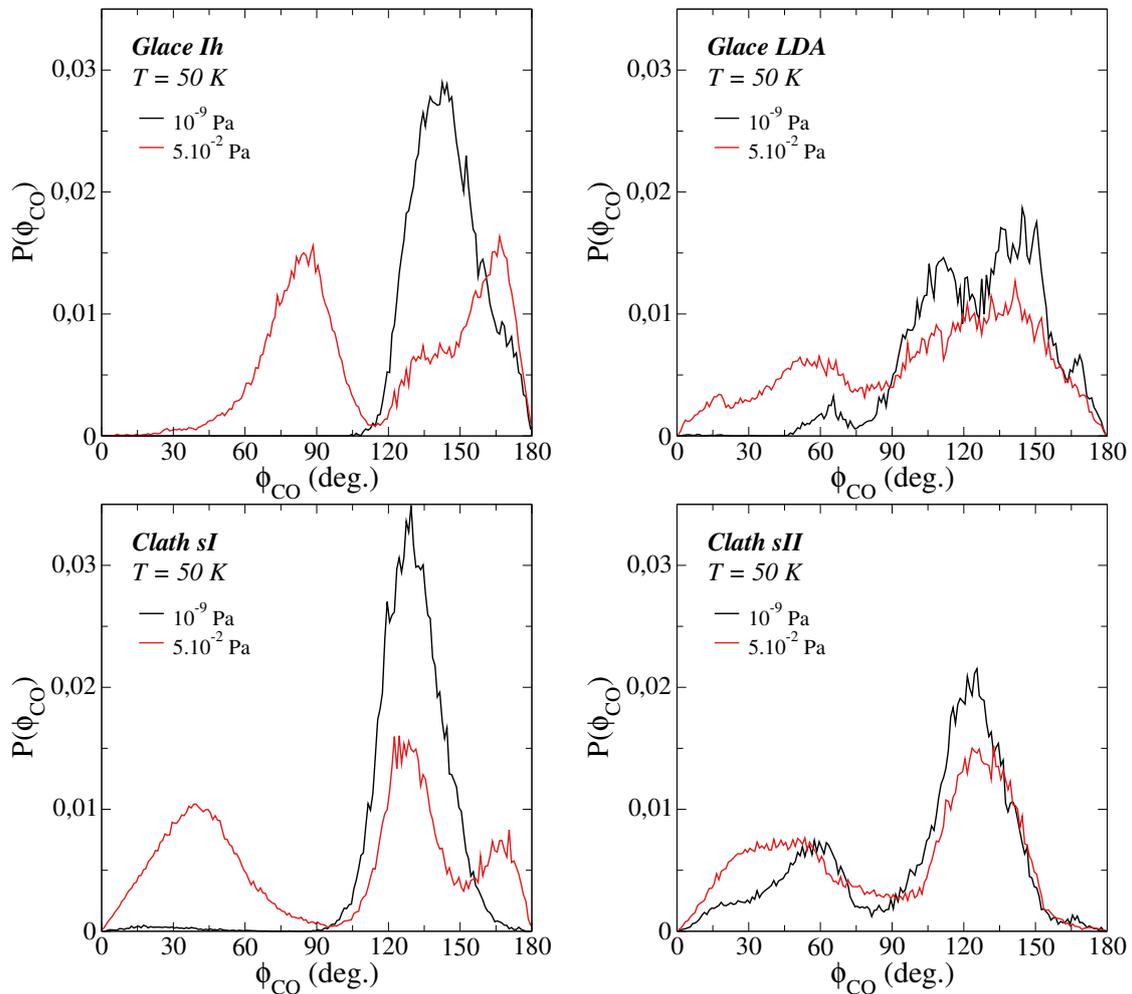


Figure 4.9 – Distributions des orientations des molécules de CO adsorbées sur les surfaces de glaces à 50 K, pour deux fugacités : 10^{-9} Pa et 5×10^{-2} Pa. L’angle ϕ correspond à l’angle entre l’axe O-C de la molécule et la normale à la surface.

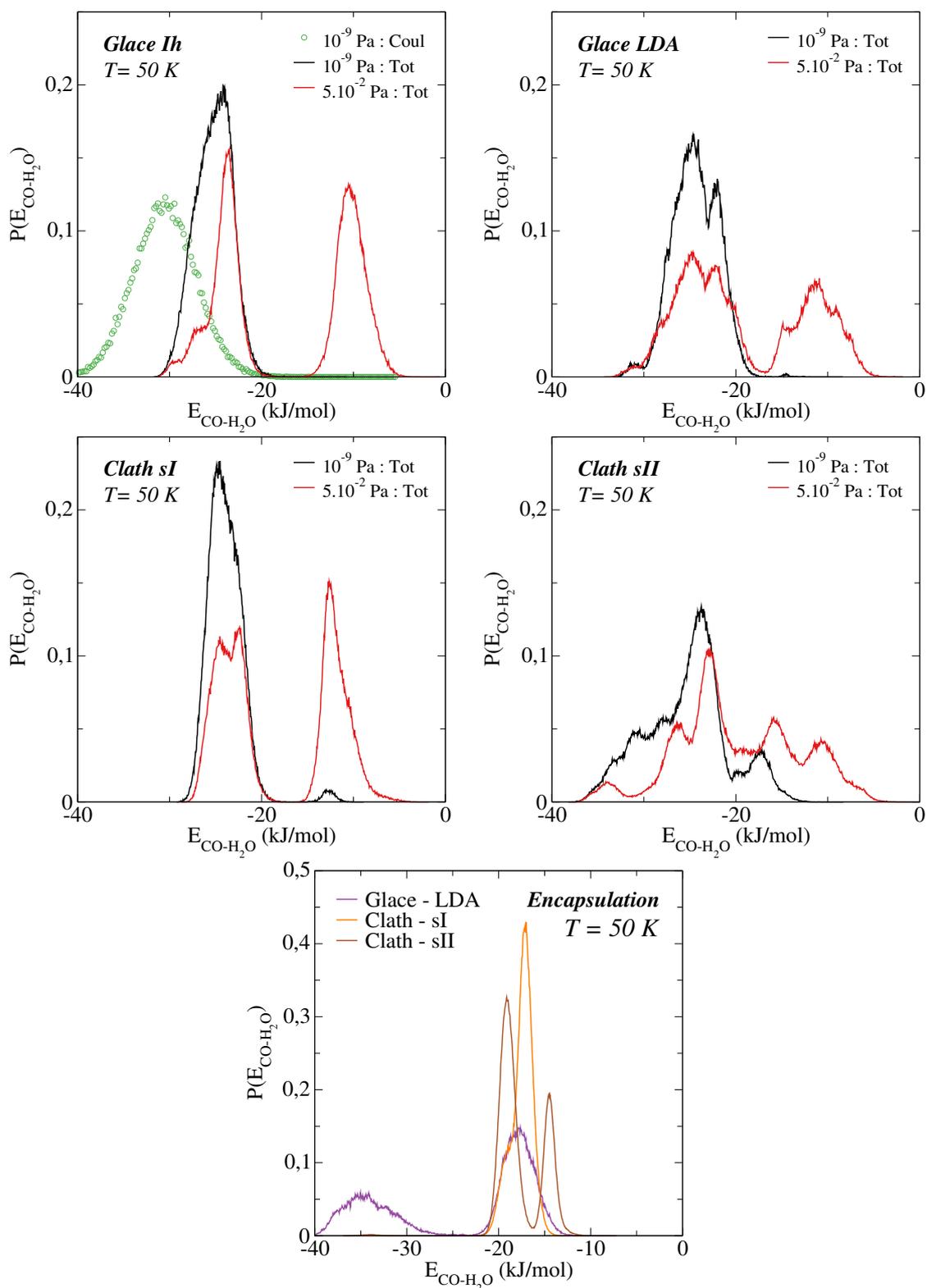


Figure 4.10 – Distributions des énergies d'interaction entre les molécules de CO, adsorbées et les molécules d'eau, à 50 K, pour deux fugacités : 10^{-9} Pa et $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$. Les énergies des molécules encapsulées ne sont représentés qu'à la fugacité de $5 \times 10^{-2} \text{ Pa}$.

négative importante est positionnée à proximité de l'atome de carbone, voir la Figure 3.1 et le Tableau 3.2, pouvant interagir fortement avec la charge positive des atomes d'hydrogène. Le premier palier observé dans l'isotherme correspond donc à la situation où tous les hydrogènes pendants de la surface sont appariés à une molécule de CO et constituent les seuls sites d'adsorption accessibles à ces fugacités. Comme précisé dans la précédente description des interfaces, toutes les structures considérées dans notre étude exhibent des hydrogènes pendants à leur surface. On retrouve alors logiquement dans les trois autres structures, des orientations moléculaires et des énergies d'interactions typiques de ces liaisons entre carbones et hydrogènes.

Suite à ce premier plateau, à partir de 10^{-5} Pa, on peut observer pour la glace Ih, une importante augmentation de $\Gamma_{\text{CO}}^{\text{Ih}}$ jusqu'à une valeur de fugacité correspondante à la condensation. À ces fugacités plus importantes, des molécules de CO additionnelles s'adsorbent à la surface de la glace hexagonale, comme on peut le voir sur le cliché de droite de la Figure 4.6. Ces nouvelles molécules adoptent une orientation parallèle à la surface, comme attesté par le nouveau pic orientationnel centré autour de $\phi_{\text{CO}} \sim 90^\circ$ (Fig. 4.9), apparaissant dans la distribution à 5×10^{-2} Pa. Ce nouveau positionnement est accompagné par un nouveau pic d'énergies d'interaction dont la moyenne est positionnée à ~ -10 kJ/mol (Fig. 4.10). On peut remarquer aussi qu'à cette énergie moins liante que la précédente semble correspondre une position plus éloignée, d'environ 1 Å, des molécules adsorbées par rapport à l'interface. Enfin, notons que la présence de ces nouvelles molécules a une influence sur les premières, visible au travers d'une légère diminution de leur pic énergétique caractéristique qui se rapproche de -20 kJ/mol. Leur orientation subit aussi une modification, avec des configurations presque perpendiculaires ($\phi_{\text{CO}} \sim 180^\circ$), alors que leur position par rapport à l'interface ne semble pas être affectée. Ces variations témoignent de l'importance de plus en plus grande prise par les interactions CO-CO par rapport aux interactions CO-H₂O à mesure que les molécules de CO s'adsorbent à la surface de la glace Ih.

Adsorption à la surface de la glace LDA

Concernant la glace amorphe (symboles bleus), on remarque qu'il s'agit de la structure pour laquelle l'adsorption de CO est la moins efficace, sauf aux valeurs de fugacités les plus élevées. Une inflexion est en effet relevée dans l'isotherme pour des fugacités supérieures à 10^{-5} Pa, marquant alors un piégeage bien plus important de molécules de CO à la surface de la glace LDA. Les profils de densité (Fig. 4.7) montrent que les molécules de CO peuvent être piégées bien en deçà des molécules les plus hautes de l'interface (jusqu'à 8 Å en-dessous), signe de la grande rugosité de la surface amorphe. Les distributions des

orientations moléculaires (Fig. 4.9) montrent aussi une grande diversité de valeurs. À 10^{-9} Pa, une préférence pour les angles $\phi_{\text{CO}} > 90^\circ$ peut tout de même être notée, ce qui témoigne d'une orientation globale des molécules dans laquelle leur atome de carbone pointe vers la phase glace. Toutefois, l'augmentation de la fugacité vient gommer cet aspect et toutes les orientations possibles sont alors observées de façon significative. D'un point de vue énergétique, la surface de la glace LDA présente des interactions avec CO similaires à celles évoquées précédemment pour la glace Ih (Fig. 4.10). On note ainsi un pic doublé autour de -25 kJ/mol et de -22 kJ/mol, bien visible à 10^{-5} Pa. De même, le pic multiple centré autour de ~ -12 kJ/mol apparaissant à 5×10^{-2} Pa semble pouvoir être rapproché de celui à -10 kJ/mol dans le cas de la glace Ih. En définitive, ces deux types de glace proposent aux molécules de CO des environnements énergétiques en surface relativement similaires. Les écarts observés dans leurs capacités d'adsorption respectives semblent donc provenir de leurs topographies très différentes.

L'ensemble de ces résultats traduit donc une moins bonne affinité entre CO et la glace LDA du fait de sa désorganisation structurale. Ce résultat contraste cependant avec la comparaison des études d'adsorption de la méthylamine sur les glaces Ih et LDA à basses températures menées par le groupe de Pál Jedlovsky.^[377,378] Il a ainsi été mis en évidence que les molécules de méthylamine s'adsorbent plus facilement sur la glace amorphe que la glace cristalline. Ceci a été relié à une plus grande densité de liaisons hydrogène entre molécules de méthylamine et molécules d'eau de la surface de glace dans le cas amorphe. La courbure locale de cette dernière peut en effet permettre l'établissement de trois liaisons hydrogène pour une même molécule de méthylamine. En revanche, la molécule de CO est bien plus petite que celle de méthylamine et ne peut donc en former plus d'une liaison avec la surface, quelle que soit la structure. Il est intéressant de noter pour finir sur la glace amorphe, que les énergies d'interaction des molécules dissoutes dans la structure avec les molécules d'eau sont bien plus liantes que celles déterminées en surface, avec notamment un pic à -35 kJ/mol. Il n'existe cependant qu'un nombre très limité de cavités susceptibles d'accueillir des molécules, même de taille aussi réduite que CO.

Adsorption à la surface du clathrate sI

L'isotherme d'adsorption à 50 K pour le clathrate de structure I semble suivre un comportement intermédiaire entre le clathrate de structure II et la glace Ih. Toujours en-dessous de l'isotherme de l'hydrate sII, elle exhibe des valeurs de $\Gamma_{\text{CO}}^\alpha$ de celles de la glace Ih. Un comportement intéressant peut être remarqué lorsque l'on compare l'isotherme d'adsorption et celle d'encapsulation. Il s'avère que l'adsorption en surface des molécules de CO a lieu dès les fugacités inférieures à 10^{-12} Pa, bien plus basses que les fugacités

nécessaires à leur piégeage au sein des cages du clathrate. La Figure 4.8 illustre très bien cette observation avec notamment la comparaison des deux clichés de l'interface de l'hydrate sI correspondant à une fugacité de 10^{-12} Pa à gauche et de 5×10^{-2} Pa à droite. On remarque que les molécules de CO forment, comme à la surface des glaces Ih et LDA, d'importantes liaisons en surface avec les hydrogènes pendants de certaines molécules d'eau interfaciales. En effet, la distribution des orientations à basse fugacité montre bien un pic impliquant que l'atome de carbone est fortement dirigé vers la surface. De plus, on retrouve, cette fois-ci dans la distribution des énergies d'interaction, le pic caractéristiques à ~ -25 kJ/mol (Fig. 4.10). En comparaison, la moyenne des énergies d'interaction entre les molécules de CO encapsulées et la matrice d'eau, se situe autour de -16 kJ/mol et est donc moins favorable, expliquant l'adsorption préalable des molécules en surface. Notons toutefois que ce phénomène disparaît à plus haute température.

On remarque sur les profils de densité pour la structure I, l'avancée de près de 4 \AA des molécules de CO dans le profil de l'eau, mais d'une façon beaucoup plus organisée que pour la glace LDA (Fig. 4.7). Surtout visible à 5×10^{-2} Pa, le pic de CO dans le domaine de H₂O coïncide avec un creux dans ce dernier. Ce point correspond à la présence de molécules de CO dans les semi-cages parsemant la surface des structures clathrates. L'emplacement d'une telle semi-cage est indiqué sur le cliché de droite de la Figure 4.8. On note d'ailleurs qu'à 5×10^{-2} Pa, la distribution des orientations moléculaires exhibent un nouveau pic centré autour de 40° (Fig. 4.9). La molécule de CO est alors orientée de telle sorte à diriger son oxygène vers la phase solide. En revanche, les distributions d'énergie d'interaction pour sI sont relativement similaires à celles calculées pour les glaces Ih et LDA. Ceci suggère donc que ce nouveau site topographique à la surface de sI, sous la forme d'une semi-cage n'offre pas de nouvel environnement énergétique potentiellement plus favorable. Les différences de capacités d'adsorption entre l'hydrate sI et les deux glaces sont à chercher dans les différences de rugosité de surface et donc de nombres de sites d'adsorption favorables. Si l'on revient une dernière fois aux distributions d'orientations moléculaires, on peut émettre l'hypothèse que les pics à 40° et 130° sont dûs à des couples de molécules de CO proches, positionnées de façon anti-parallèle. Cette conformation pourrait permettre de minimiser les contributions dipolaires des interactions électrostatiques entre les molécules et de les stabiliser ainsi sur la surface. Cela a déjà été évoqué précédemment dans ce manuscrit comme mécanisme de stabilisation de l'occupation multiple des grandes cages d'hydrates par des molécules de CO.

Adsorption à la surface du clathrate de sII

Venons-en maintenant à la structure clathrate de type II qui exhibe la plus grande densité surfacique en molécules de CO et ce, sur une grande gamme de fugacités à partir de 10^{-11} Pa à 50 K. L'isotherme de CO pour sII évolue de façon monotone et aucun palier n'est observé. Les profils de densité (Fig. 4.7) indiquent que même à basse fugacité, un nombre significatif de molécules CO s'adsorbe dans les anfractuosités de la surface, plus profondes que pour sI, et que constituent les semi-cages. Notons que les distributions orientationnelles des molécules de CO adsorbées (Fig. 4.9) exhibent le même type de symétrie que pour le clathrate de structure I avec un pic autour de 50° et un autre vers 130° . Les distributions d'énergies d'interaction (Fig. 4.10) pour l'hydrate de structure II couvrent un domaine énergétique plus étendu que pour les autres glaces, et exhibant une multiplicité de pics. S'il ne nous est pas possible pour l'instant d'attribuer chacun de ses pics à un emplacement précis en surface, nous pouvons tout de même constater que la surface du clathrate sII présente une plus grande variété d'environnements énergétiques, plus favorables pour certaines, que dans le cas des autres glaces. La présence d'un grand nombre de semi-cages, comme évoqué précédemment, interagissant fortement avec les molécules de CO peut permettre d'expliquer les capacités d'adsorption plus importantes pour la surface de l'hydrate de structure II. Ajoutons que, de la même façon que pour sI, l'adsorption de molécules en surface de l'hydrate sII a lieu à des fugacités bien inférieures à celles pour lesquelles commence piégeage de CO dans les cages. Encore une fois, la comparaison des énergies d'interaction avec les molécules d'eau pour les molécules de CO adsorbées et celles encapsulées, nous éclaire sur la question en fournissant un argument énergétique en faveur de l'adsorption.

4.3.2 Représentation moléculaire de CO et de son interaction avec H₂O

L'adsorption de molécules de CO sur des glaces cristallines et amorphes, notamment dans des conditions de basses températures, a déjà fait l'objet de quelques études au début des années 2000.^[364] Tout d'abord, des travaux expérimentaux réalisés par le groupe Allouche à Marseille, ont montré que les molécules de CO s'adsorbent en formant une mono-couche à la surface de la glace.^[383] De leurs analyses portant sur plusieurs échantillons différents de glace cristallines, ils sont parvenus à déterminer les énergies associées à ce processus. Un seul site d'adsorption, correspondant à une enthalpie de 10 kJ/mol, a été mis en évidence. Ce résultat a été conforté par des calculs quantiques sur de la glace cristalline idéale, menés conjointement aux expériences. Plus tard, le même groupe s'est concentré sur l'adsorption de CO sur la glace amorphe.^[384] Des résultats expérimentaux et théoriques similaires au cas cristallin ont été obtenus, avec notamment

la mise en évidence d'un unique site d'adsorption d'énergie égale à 11,3 kJ/mol. Cette confrontation à de telles études vient donc questionner une partie des résultats exposés précédemment concernant l'adsorption de CO sur la glace, qu'elle soit cristalline ou amorphe.

Alors que nos simulations reproduisent très bien pour les quatre formes de glace, le site d'adsorption à ~ 10 kJ/mol, elles font état d'un deuxième site bien plus attractif qui n'est observé ni dans les expériences ni dans les résultats des calculs quantiques. Ce site est une conséquence de la capacité du modèle de Piper à former, grâce à sa distribution de charges particulière, des liaisons fortes entre CO avec les protons pendants des molécules d'eau des interfaces. Dans nos simulations, cette situation n'est jamais rencontrée lorsque la molécule se trouve à l'intérieur des cages des hydrates. Les hydrogènes des molécules d'eau sont en effet alors déjà tous appariés à des atomes d'oxygène et la molécule de CO n'est pas suffisamment polaire pour parvenir à briser ces liaisons. Nous avons vu que les quelques comparaisons avec les données expérimentales dans le cadre des clathrates étaient assez probantes pour nous permettre d'avoir une certaine confiance dans le modèle de Piper dans ce contexte. Même dans le cas des interfaces de glace, il est mentionné ci-dessus que ce modèle reproduit très bien le site d'adsorption déterminé expérimentalement et théoriquement. Le problème du modèle de Piper dans notre cas semble donc provenir de son comportement aux courtes distances lui-même dû à sa distribution de charges. Il convient donc d'examiner cette question et de tester d'autres modèles moléculaires ayant été, de préférence, ajustés sur les interactions entre CO et H₂O.

Autres modèles moléculaires pour CO

Deux nouvelles représentations moléculaires de CO sont ainsi sélectionnées dans la littérature. La première correspond à un modèle développé par Al-Halabi *et al.*, pour étudier l'adhésion de molécules de CO à la surface de la glace.^[385,386] Ce modèle est donc principalement basé sur l'interaction entre les molécules de CO et celles de H₂O. Ainsi, pour représenter cette interaction au mieux, Al-Halabi *et al.*, ont commencé en la caractérisant par des méthodes quantiques. Les résultats de ces calculs ont ensuite permis d'ajuster les paramètres d'un potentiel d'interaction classique. Une distribution de charges a ainsi pu être déterminée pour la partie coulombienne, et la partie de répulsion-dispersion a été modélisée par un potentiel de Buckingham. L'énergie potentielle d'interaction entre

CO et H₂O est alors donnée par

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{CO-H}_2\text{O}} &= \mathcal{U}_{\text{coul}} + \mathcal{U}_{\text{rep}} + \mathcal{U}_{\text{disp}} \\ &= \sum_{kl} \frac{q_k q_l}{r_{kl}} + \sum_{ij} \alpha_{ij} \exp(-\beta_{ij} r_{ij}) - D(r_{ij}) \sum_{ij} \frac{(c_6)_{ij}}{r_{ij}^6} \end{aligned} \quad (4.2)$$

où la partie dispersive en r^{-6} , est atténuée par une fonction $D(r_{ij})$ s'exprimant comme

$$D(r_{ij}) = \begin{cases} 1,0 & r_{ij} \geq 1,28R_m \\ \exp\left(\frac{1,28R_m}{r_{ij}} - 1\right)^2 & r_{ij} < 1,28R_m \end{cases} \quad (4.3)$$

avec R_m , la somme des rayons de van der Waals de deux atomes i et j . La géométrie de la molécule de CO selon ce modèle est donnée à gauche dans la Figure 4.11 et les paramètres du potentiel d'interaction le sont dans le Tableau 4.1.

Le deuxième modèle moléculaire que nous souhaitons tester est celui de Straub et Karplus, développé quant à lui dans un cadre biophysique.^[387] Ce type de contexte implique systématiquement la présence d'eau, sous forme liquide cette fois. Straub et Karplus se sont donc assurés de disposer d'un modèle adapté pour CO en ajustant eux-aussi, leur représentation classique de la molécule, à des résultats de calculs quantiques. Par méthodes *ab initio*, Straub et Karplus ont donc calculé les interactions entre une molécule de CO et un panel de molécules organiques. L'interaction de CO avec H₂O a aussi été caractérisée. L'ajustement final représente alors le meilleur compromis dans la description de toutes ces interactions. Le potentiel de Lennard-Jones a été choisi pour modéliser les contributions de dispersion-répulsion associées à CO. Les paramètres de ce potentiel et de celui de Coulomb tels que déterminés par Straub et Karplus, sont donnés dans le Tableau 4.2. L'illustration à droite de la Figure 4.11 permet de visualiser la géométrie de ce troisième modèle pour CO utilisé dans ce manuscrit.

Dans un premier temps, nous souhaitons comparer ces deux nouveaux modèles de CO dans le cas des clathrates pour vérifier s'ils permettent de prédire les mêmes tendances qu'au chapitre précédent. Pour cela, nous appliquons ces modèles à des simulations d'hydrates mixtes de CO-N₂, en structure I, et en conservant le modèle de Potoff pour le diazote. On se place aux deux températures extrémales étudiées, 50 et 150 K, et dans le cas d'une composition de la phase gazeuse correspondant à 50% de CO et 50% de N₂. Les fractions d'occupation partielles θ_i pour les deux espèces sont ensuite calculées et reportées sous la forme d'isothermes dans la Figure 4.12. Les sélectivités moléculaires par rapport à CO, $\alpha_{\text{CO}/\text{N}_2}$, sont déduites des valeurs des isothermes à saturation. En guise de référence, les résultats déjà présentés pour le modèle de Piper sont aussi indiqués sur les

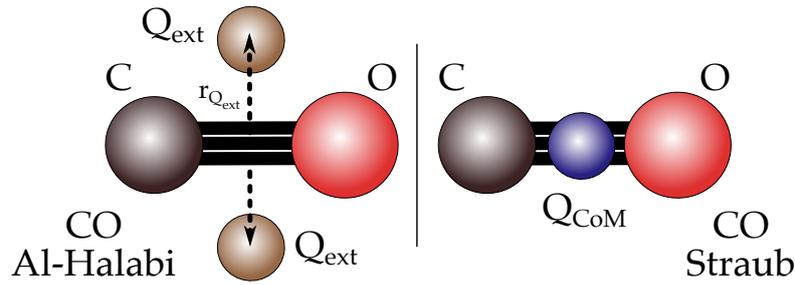


Figure 4.11 – Représentation de la géométrie des deux modèles moléculaires utilisés pour CO, développés respectivement par Al-Halabi *et al.*,^[385] et par Straub et Karplus.^[387] Les sites Q_{ext} et Q_{CoM} correspondent à des sites virtuels électrostatiques.

CO_{Al-Halabi}	$r_{Q_{ext}}$	$q_{Q_{ext}}$	q_C	q_O
		1,5	+0,25	-0,3
paire	α_{ij}	β_{ij}	$(c_6)_{ij}$	R_m
C - Hw	23374,1	4,09	596,0	2,90
C - Ow	38979,0	2,77	1823,8	3,22
O - Hw	10406,0	3,61	434,9	2,72
O - Ow	149769,1	3,65	1350,8	3,04

Tableau 4.1 – Paramètres des potentiels d’interaction de Buckingham et de Coulomb (équation 4.2) utilisés pour la molécule de CO dans le cadre du modèle de Al-Halabi *et al.*^[385] Ow et Hw, représentent les atomes d’oxygène et d’hydrogène de la molécule d’eau.

CO_{Straub}	r_{CO}	$r_{CQ_{CoM}}$	
		1,1282	0,5641
site	σ	ϵ/k_B	q
C	3,83	13,18	-0,75
O	3,12	80,07	-0,85
Q_{CoM}	-	-	+1,6

Tableau 4.2 – Paramètres des potentiels d’interaction de Lennard-Jones et de Coulomb utilisés pour la molécule de CO dans le cadre du modèle de Straub et Karplus.^[387]

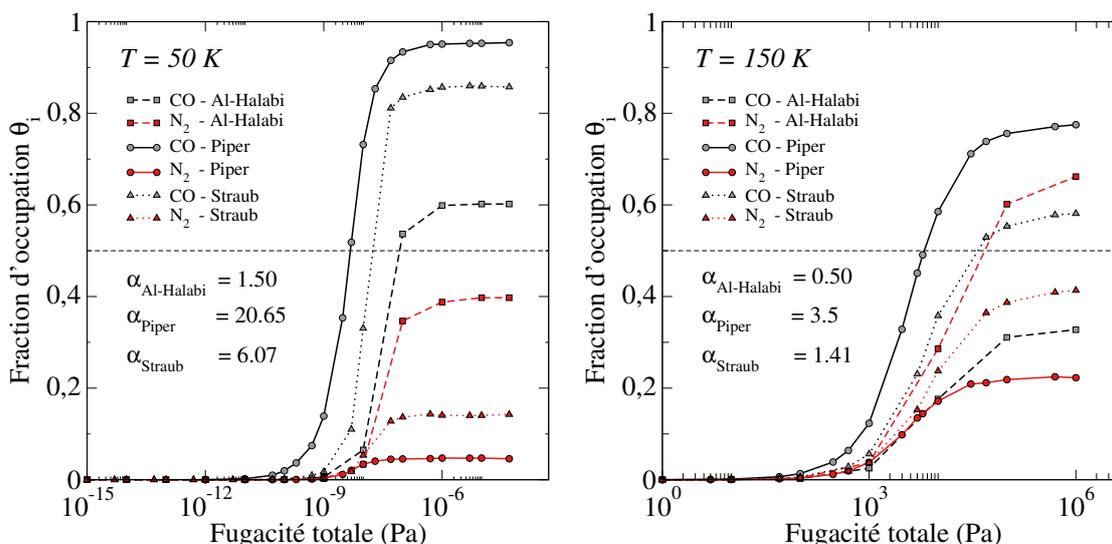


Figure 4.12 – Comparaison des isothermes d’occupation partielles d’un clathrate mixte de structure I, à 50 et 150 K, obtenues pour trois modèles moléculaires de CO : Piper (cercles), Al-Halabi (carrés) et Straub (triangles). La sélectivité α relevée à la saturation simple de l’hydrate est indiquée pour chaque modèle. La phase gazeuse implicite correspond à un mélange équimolaire de CO et de N₂.

graphes. On constate tout d’abord à 50 K d’importants écarts entre les isothermes issues de simulations avec des modèles de CO différents. Le modèle de Piper, représenté par les cercles, garantit la meilleure affinité entre les molécules de CO et la structure d’hydrate. Les deux autres modèles présentent des isothermes de CO et de N₂ plus rapprochées et donc des sélectivités plus faibles. Ainsi, l’utilisation du modèle de Straub, indiqué par les triangles, entraîne une chute conséquente de la sélectivité à $\alpha_{\text{Straub}} = 6,07$ en comparaison de la valeur obtenue avec le modèle de Piper de $\alpha_{\text{Piper}} = 20,65$. La diminution du caractère préférentiel de l’encapsulation de CO est encore plus marquée lorsque le modèle de Al-Halabi, indiqué par les carrés, est utilisé. La structure clathrate est alors à la limite de la sélectivité en faveur de CO avec une valeur de $\alpha_{\text{Al-Halabi}} = 1,50$. Comme nous l’avons déjà vu, l’effet de la température entraîne une diminution des sélectivités. À 150 K, la sélectivité moléculaire passe à 3,5 pour le modèle de Piper et à 1,41 pour le modèle de Straub, qui garantit encore l’encapsulation préférentielle des molécules de CO par rapport à celles de N₂. En revanche, dans le cas des simulation avec le modèle de Al-Halabi, on observe une inversion des isothermes de CO et de N₂ ce qui signifie, pour une fugacité équimolaire, une inversion de la sélectivité. On observe alors bien, pour une fugacité de 10⁶ Pa, une sélectivité moléculaire par rapport à CO de $\alpha_{\text{Al-Halabi}} = 0,50 < 1$. Malgré un ajustement selon les interactions du dimère CO-H₂O, le modèle de Al-Halabi n’est pas cohérent avec les observations expérimentales concernant l’encapsulation préférentiel des

molécules de CO, contrairement au modèle de Straub. Le modèle de Al-Halabi est donc mis de côté et nous nous concentrons ci-dessous sur celui de Straub.

Adsorption de CO sur les différentes glaces avec le modèle de Straub

Nous réalisons alors les mêmes simulations qu'à la section précédente mais cette fois avec un modèle de CO présentant visiblement moins d'affinité avec l'eau, en tout cas dans le contexte de clathrates. Les isothermes de piégeage des molécules de CO représentées par le modèle de Straub sont alors obtenues pour les quatre structures d'eau solide et pour les trois températures : 50, 100 et 150 K. La caractérisation des interfaces par la méthode ITIM permet une nouvelle fois de bien séparer les molécules selon leur position dans la phase glace, la phase gaz ou la phase adsorbée. Ces résultats sont regroupés au sein de la Figure 4.13.

On remarque tout d'abord sur les isothermes totales (première ligne de la Figure 4.13) que les fugacités de condensation sont supérieures à celles relevés pour le modèle de Piper. Ensuite, il y a dans tous les cas, moins de molécules de CO piégées dans le système que précédemment. On note aussi que les isothermes couvrent des gammes de fugacités pour lesquelles il y a piégeage de CO sont plus restreintes. Tout ceci pointe donc effectivement vers une diminution de l'affinité entre CO et H₂O due au passage du modèle de Piper à celui de Straub. Cela se traduit également par la disparition des premiers paliers observables pour la glace Ih à des fugacités inférieures à 10⁻¹² Pa, signe que les sites d'adsorption correspondant aux hydrogènes pendants des molécules interfaciales ne sont plus accessibles aux molécules de CO. La principale différence observée entre les quatre structures de glace au niveau des isothermes totales est principalement due au remplissage des clathrates.

Concernant les isothermes des molécules encapsulées (deuxième ligne de la Figure 4.13), on remarque tout d'abord que le remplissage de la structure II est décalé vers des fugacités plus importantes, surtout à 50 K, indiquant une occupation préférentielle au sein de la structure I. Ce comportement diffère du cas Piper pour lequel les isothermes d'occupation des deux structures hydrates sont presque superposées, si ce n'est à 50 K où la structure II semble privilégiée. L'autre point notable par rapport au clathrate de structure II est que l'occupation multiple de ses grandes cages n'est quasiment plus observée si ce n'est pour les toutes dernières valeurs de fugacités à 150 K. Enfin, les molécules de CO s'insèrent en plus faible quantité dans la glace amorphe avec le modèle de Straub qu'avec celui de Piper.

Intéressons-nous maintenant plus précisément à l'adsorption des molécules de CO

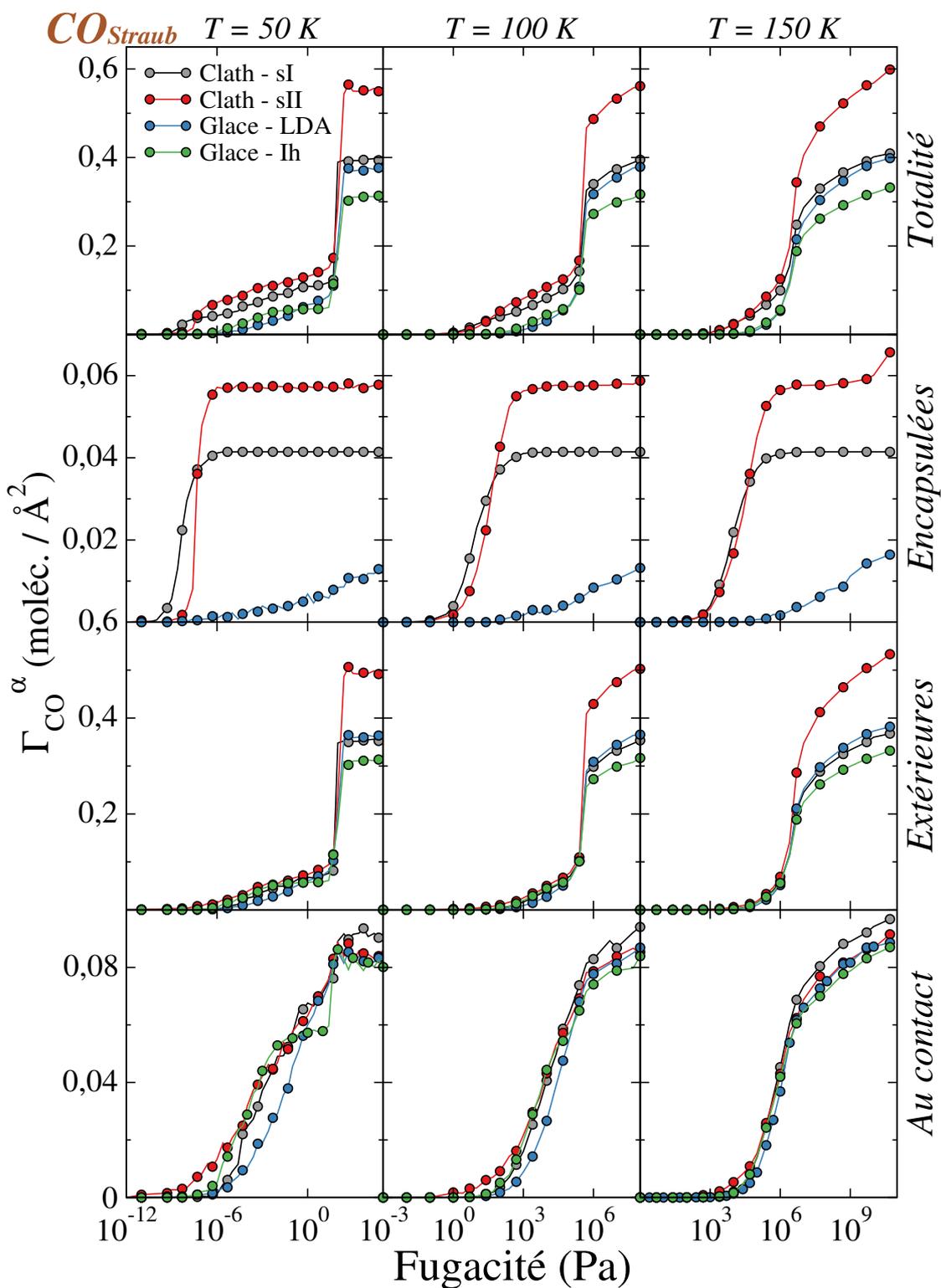


Figure 4.13 – Isothermes de piégeage de CO_{Straub} sur et dans des clathrates sI (en gris) et sII (en rouge), ainsi que des glaces LDA (en bleu) et Ih (en vert). La quantité de molécules piégées est exprimée en termes de la densité surfacique Γ_{CO}^{α} . Quatre type d'isothermes sont représentés en fonction l'emplacement des molécules considérées.

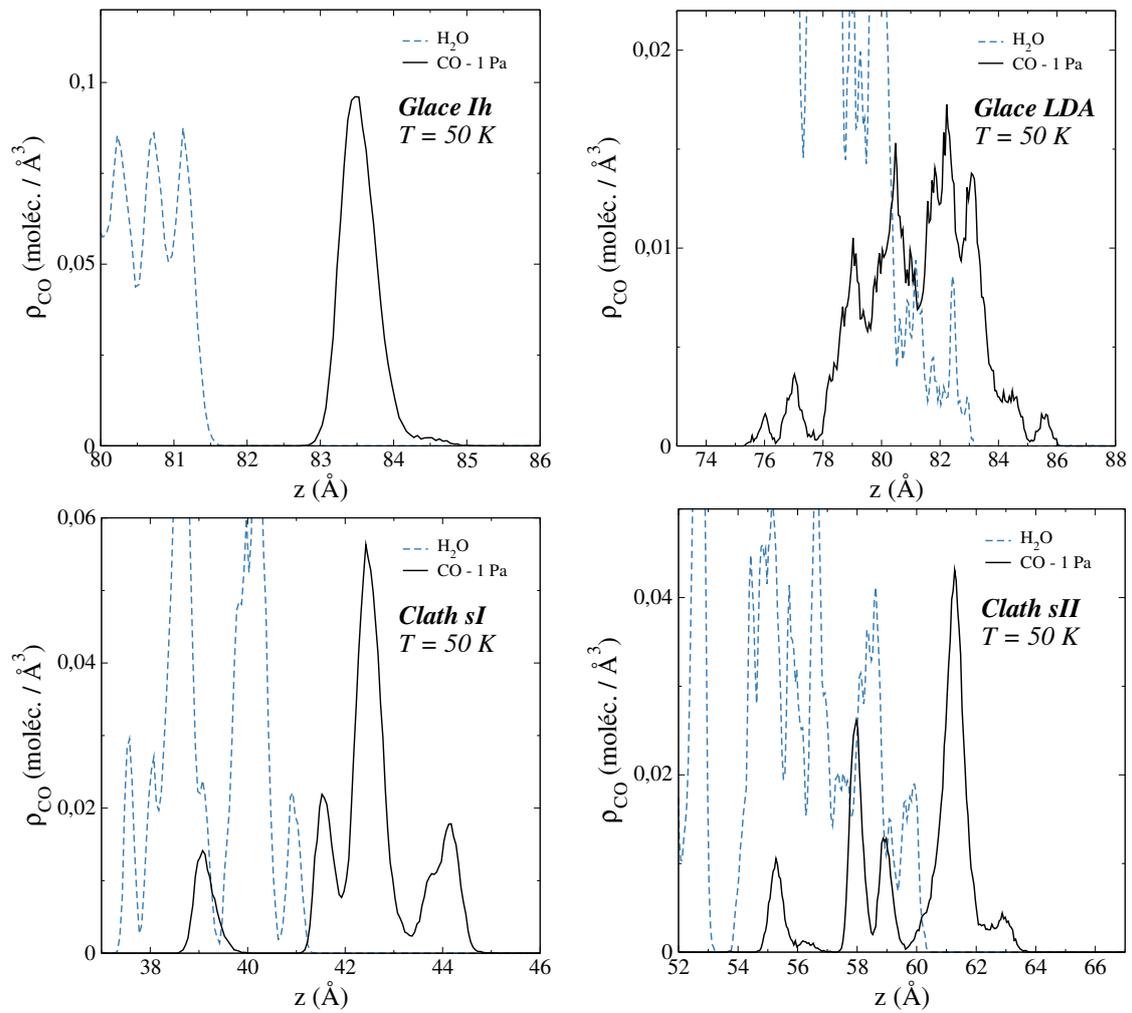


Figure 4.14 – Profils de densité, exprimés en nombre de molécules de CO_{Straub} par Å³, pour les différentes glaces, à 50 K, pour une fugacité 1 Pa. En guise de référence, les profils de densité de H₂O sont aussi représentés.

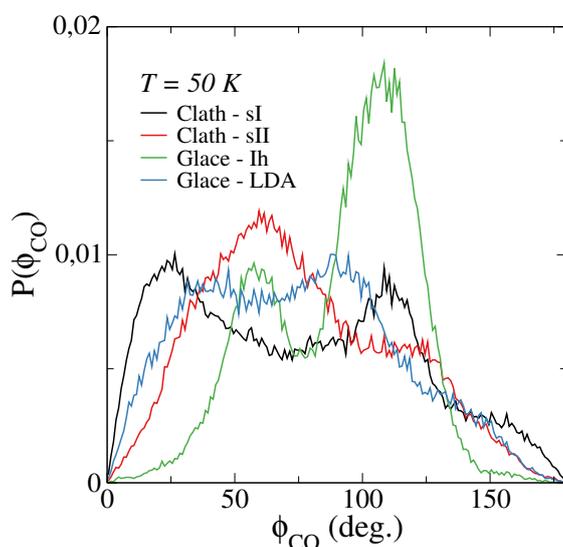


Figure 4.15 – Distributions des orientations des molécules de CO_{Straub} adsorbées sur les surfaces de glaces à 50 K, pour une fugacité de 1 Pa. L'angle ϕ correspond à l'angle entre l'axe O-C de la molécule et la normale à la surface.

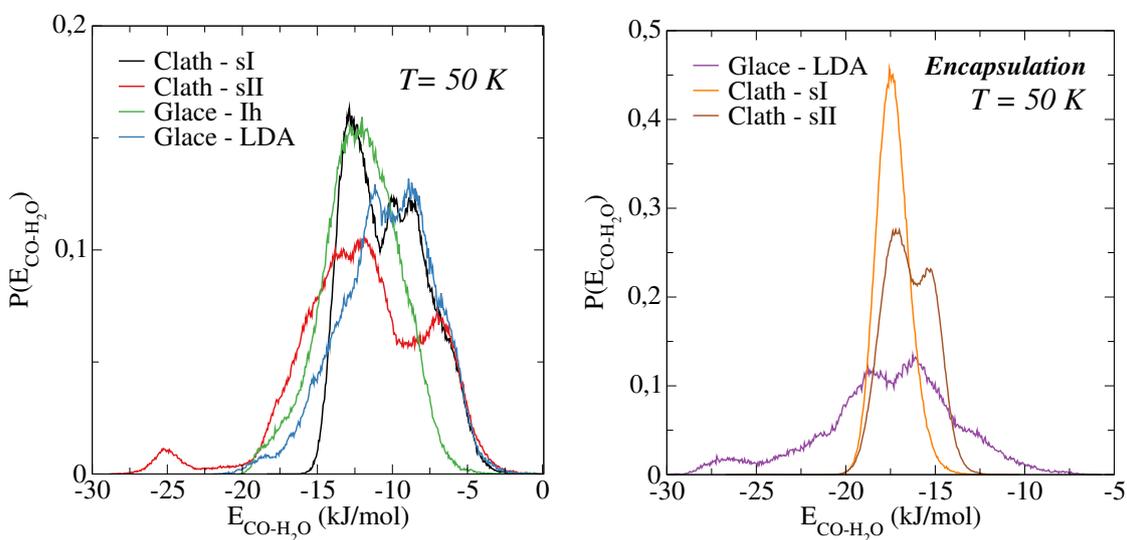


Figure 4.16 – Distributions des énergies d'interaction entre les molécules de CO_{Straub}, adsorbées ou encapsulées, et les molécules d'eau, à 50 K, pour une fugacité de 1 Pa.

avec ce nouveau modèle, sur les différentes surfaces de glace avec l'aide, comme précédemment, d'analyses complémentaires menées à 50 K. Compte tenu du profil des isothermes, seuls les points à 1 Pa sont retenus pour l'analyse. Les profils de densité sont ainsi donnés dans la Figure 4.14, les distributions des orientations moléculaires sont regroupées au sein d'un même graphe dans la Figure 4.15 et il en est de même pour les distributions d'énergies d'interaction dans la Figure 4.16. Les énergies d'interaction entre molécules encapsulées et matrice d'eau sont aussi représentées dans le graphe adjacent.

La glace Ih est la structure adsorbant le plus de molécules de CO jusqu'à la saturation de sa mono-couche. Cette mono-couche est d'ailleurs bien visible sur le profil de densité correspondant, marqué par un seul pic, situé à $\sim 2 \text{ \AA}$ de la surface. Les molécules adsorbées sont caractérisées par deux orientations principales. Une première, majoritaire, correspond à un angle de 120° , avec l'atome de carbone dirigé vers la surface et une autre correspond un angle de 60° où cette fois c'est l'atome d'oxygène qui pointe vers la surface mais de façon moins prononcée. Même avec ces deux orientations différentes, toutes les molécules s'adsorbent à la surface de la glace Ih avec une énergie moyenne de $\sim -12,5 \text{ kJ/mol}$, relativement proche des valeurs déterminées expérimentalement. On ne retrouve pas avec ce nouveau modèle moléculaire de liaisons fortes entre les molécules de CO et les molécules d'eau interfaciales, et ceci est vrai pour toutes les structures. Ajoutons que les calculs quantiques réalisés sur l'adsorption de CO à la surface de la glace cristalline indiquent que l'orientation privilégiée de la molécule correspond à la situation où celle-ci oriente son atome de carbone vers la surface.^[383] Ces calculs ont aussi mis en évidence une autre configuration stable où c'est l'atome d'oxygène qui est dirigé vers la surface cette fois. Le modèle de Straub semble donc cohérent avec les observations expérimentales ainsi qu'avec les résultats de calculs quantiques portant sur la glace Ih.

En ce qui concerne la glace amorphe, la plupart des observations réalisées précédemment sont encore valables. Il s'agit de la structure dont la surface adsorbe le moins de molécules. Le profil de densité des molécules de CO représentées par le modèle de Straub est sensiblement similaire à celui calculé pour le modèle de Piper. La distribution des orientations, tout en étant toujours très étendue, est plus restreinte que pour celle caractérisant les molécules de CO de Piper. En effet, c'était la présence des liaisons relativement fortes entre CO et H₂O sur la surface désorganisée de la glace LDA qui homogénéisait fortement la distribution des orientations. La distribution des énergies d'interaction n'exhibe qu'un pic désormais centré autour de $\sim -8 \text{ kJ/mol}$, soit plus faibles que les valeurs expérimentales et théoriques autour de $\sim -11 \text{ kJ/mol}$. Une nouvelle fois, les énergies d'interactions des molécules de CO piégées dans la glace amorphe sont plus faibles que celles des molécules adsorbées.

Passons maintenant aux structures clathrates. Tout d'abord l'adsorption de molécules

à la surface préalablement à leur encapsulation n'est plus observé pour l'hydrate de structure I. En effet les énergies d'interaction entre CO adsorbées et H₂O sont cette fois plus faibles que celles entre les molécules encapsulées et H₂O (Fig. 4.16). Le phénomène persiste toutefois pour la structure II mais dans une bien moindre mesure que dans le cas du modèle de Piper. On retrouve en effet un léger pic énergétique autour de ~ -25 kJ/mol pour les molécules adsorbées à la surface de sII, alors que les énergies d'encapsulation ne dépassent pas ~ -20 kJ/mol. Pour les deux structures, les semi-cages sont toujours significativement occupées. Deux orientations, à 25° et 115° (Fig. 4.15) se démarquent pour la structure I comme dans le cas du modèle de Piper. La distribution des énergies d'interaction des molécules de CO adsorbées à la surface de la structure I montre elle aussi deux pics, un situé, comme pour la glace Ih autour de $\sim -12,5$ kJ/mol, et un autre un peu plus faible, comme pour la glace LDA, autour de ~ -8 kJ/mol. Les orientations de CO à la surface de sII sont plus diffuses que dans le cas précédent malgré la présence d'un pic plus important à 60°. La distribution des énergies d'interaction entre les molécules de CO adsorbées et la structure II est aussi relativement différente de celle obtenue dans le cas du modèle de Piper. En plus du pic à -25 kJ/mol, signe d'un site particulièrement favorable, un pic principal se situe, comme pour la glace Ih et l'hydrate sI, autour de $\sim -12,5$ kJ/mol. Un deuxième pic à des énergies plus faibles, autour de ~ -6 kJ/mol est aussi à noter.

En définitive, le modèle de Straub paraît globalement adapté à l'étude de l'adsorption de molécules de CO sur des surfaces de glace, qu'elles soient cristallines ou amorphes. Cependant, de légères différences avec les données expérimentales et les résultats de calculs quantiques ont été relevées. De plus, une investigation poussée quant à son applicabilité dans les clathrates doit encore être menée en comparant par exemple les sélectivités issues de l'utilisation de ce modèle aux données expérimentales avec lesquelles nous avons travaillé au chapitre précédent dans le cadre du modèle de Piper. Notons cependant que les sélectivités obtenues avec le modèle Piper sous-estimaient les sélectivités expérimentales, donc l'utilisation d'un modèle exhibant une affinité moindre avec les structures hydrates risquent d'éloigner les résultats de simulation des données expérimentales. Dans tous les cas, aucun modèle de CO ne semble totalement efficace à la fois dans la phase clathrate et dans la phase adsorbée à la surface de glaces.

4.3.3 Piégeage des molécules de N₂

Abordons maintenant l'adsorption des molécules de N₂ à la surface de quatre structures d'eau solide différentes. Compte tenu des résultats dans le cadre des clathrates, nous pouvons nous attendre à une adsorption plus faible de N₂ par rapport à CO. Pour vérifier cela, nous réalisons les mêmes simulations et analyses que précédemment, mais cette

fois en insérant des molécules de N₂. Nous obtenons alors un dernier jeu complet d'isothermes, représenté dans la Figure 4.17. On remarque alors effectivement des domaines et des capacités d'adsorption réduits par rapport aux cas précédents. Les molécules de N₂ commencent à s'adsorber à des fugacités relativement élevées par rapport à CO. Cette adsorption survient qui plus est à des fugacités significativement plus élevées que celles coïncidant avec l'occupation des cages des structures clathrates. On peut d'ailleurs observer l'occupation multiple des grandes cages de la structure II à des fugacités suffisamment élevées. Nous pouvons voir que les molécules de N₂ s'insèrent aussi dans la glace LDA et ce, en plus grande quantité que CO, dans le cas du modèle de Straub.

Comme précédemment, des analyses plus détaillées sont réalisées pour caractériser l'adsorption du composé sur ces surfaces de glace. Elles sont ici menées pour un point de fugacité de 10 Pa pour les quatre isothermes à 50 K. On obtient alors les profils de densité de N₂ pour chaque structure et qui sont représentés dans la Figure 4.18. Les distributions des orientations moléculaires sont rassemblées au sein du même graphe que constitue la Figure 4.19. Il en est de même pour les distributions d'énergies d'interaction entre molécules de N₂ adsorbées et molécules d'eau dans le graphe de la Figure 4.20 auquel on adjoint un graphe représentant les énergies d'interaction des molécules encapsulées avec leur environnement.

Pour la glace Ih, nous observons qu'à 10 Pa les molécules de N₂ forment une monocouche caractérisée par un seul pic dans le profil de densité (Fig. 4.18) et matérialisée par une marche dans l'isotherme des molécules adsorbées (dernière ligne de la Figure 4.17). Ces molécules sont alors caractérisées par des orientations de 60° ou 120° (Fig. 4.19) qui sont toutes deux équivalentes étant donné la symétrie de la molécule. La distribution des énergies d'interaction montre un pic unique centré autour de -8 kJ/mol. Cette énergie plus faible que celle associée à CO laisse donc penser que le piégeage compétitif d'un mélange de ces deux espèces serait en faveur de CO. Ce point est en adéquation avec les travaux expérimentaux de Nair et Adamson, basés sur la détermination de constantes BET, mettant en avant le fait que les molécules de CO s'adsorbent plus facilement que les molécules de N₂.^[388] De plus, ces derniers suggèrent que le moment dipolaire de CO est suffisant pour rendre favorable l'insertion de la molécule à la surface du réseau de liaisons hydrogène de la glace.

Concernant la glace amorphe, il s'agit une fois de plus de la structure adsorbant le moins de molécules, sauf aux toutes dernières valeurs de fugacité précédant la condensation. Le profil de densité nous montre un comportement similaire à celui de CO, avec une occupation significative des rugosités de la surface. La distribution des orientations est globalement centrée sur 90° indiquant que les molécules de N₂ sont en moyenne parallèle au plan (x, y) . Quant à la distribution d'énergie d'interaction entre les molécules adsorbées

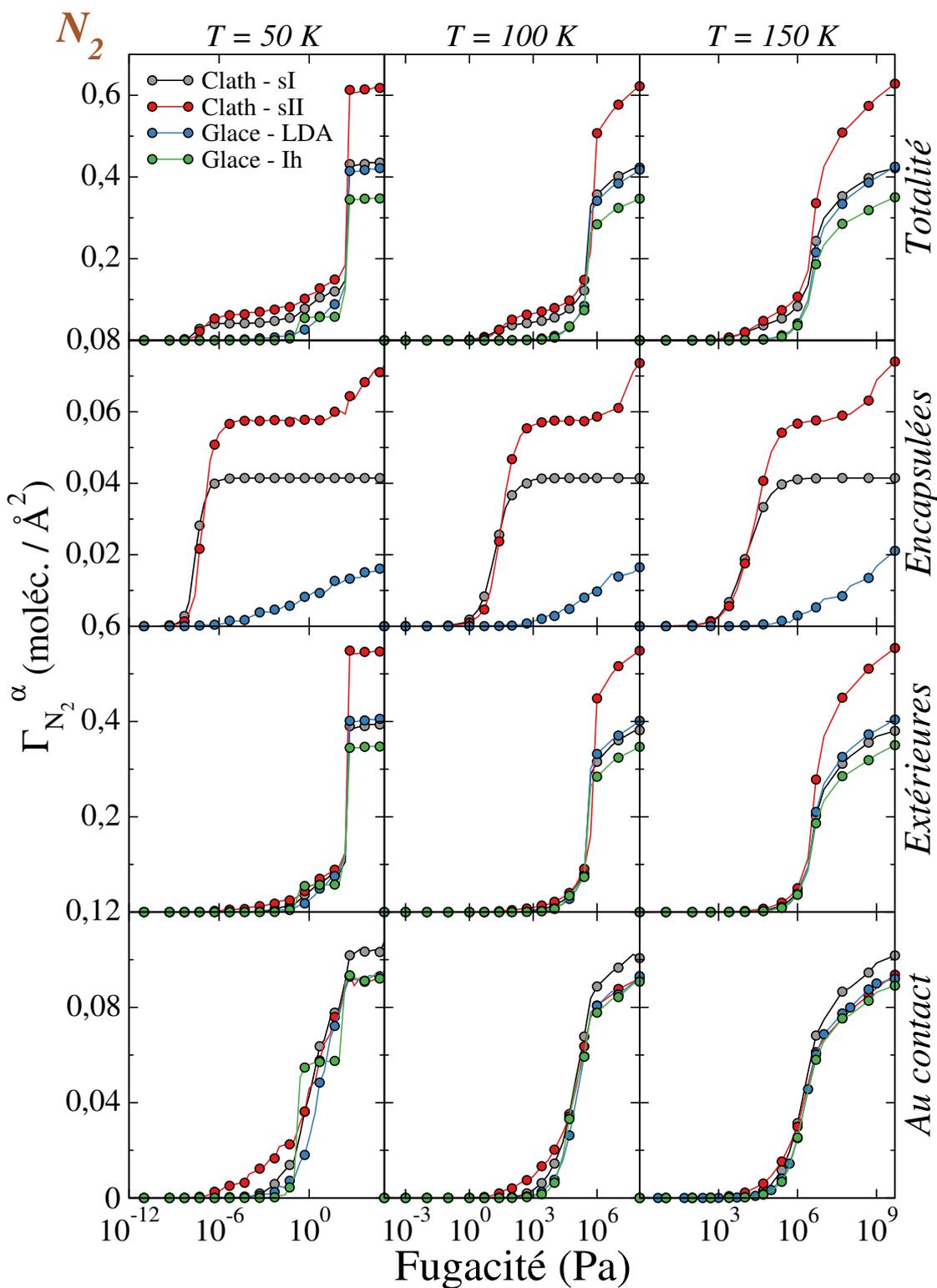


Figure 4.17 – Isothermes de piégeage de N₂ sur et dans des clathrates sI (en gris) et sII (en rouge), ainsi que des glaces LDA (en bleu) et Ih (en vert). La quantité de molécules piégées est exprimée en termes de la densité surfacique $\Gamma_{N_2}^\alpha$. Quatre type d'isothermes sont représentés en fonction l'emplacement des molécules considérées.

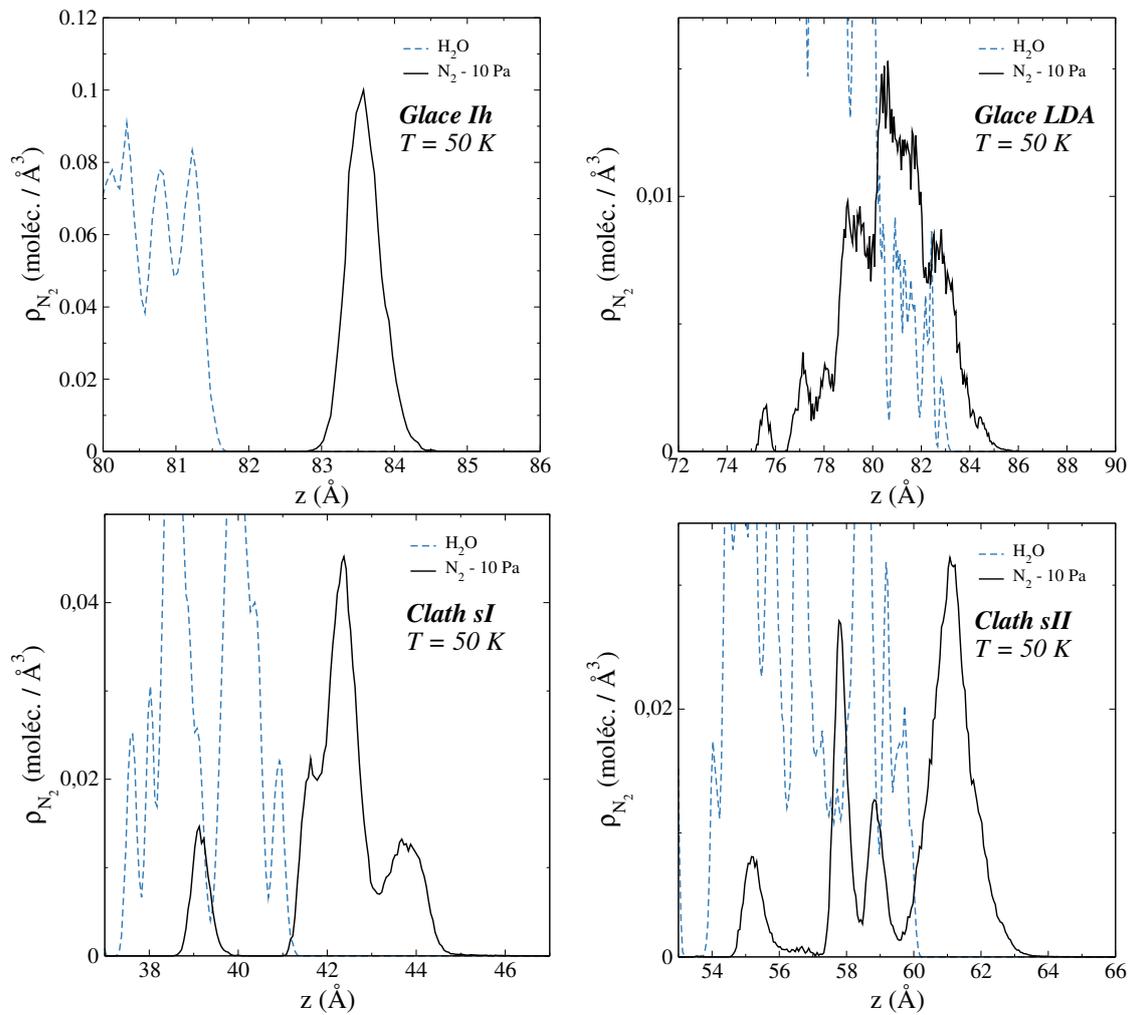


Figure 4.18 – Profils de densité, exprimés en nombre de molécules de N₂ par Å³, pour les différentes glaces, à 50 K, pour une fugacité 10 Pa. En guise de référence, les profils de densité de H₂O sont aussi représentés.

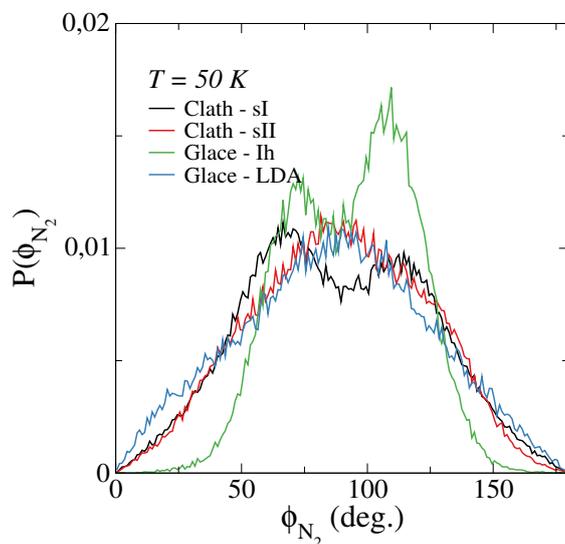


Figure 4.19 – Distributions des orientations des molécules de N₂ adsorbées sur les surfaces de glaces à 50 K, pour une fugacité de 10 Pa. L'angle ϕ correspond à l'angle entre l'axe de la molécule et la normale à la surface.

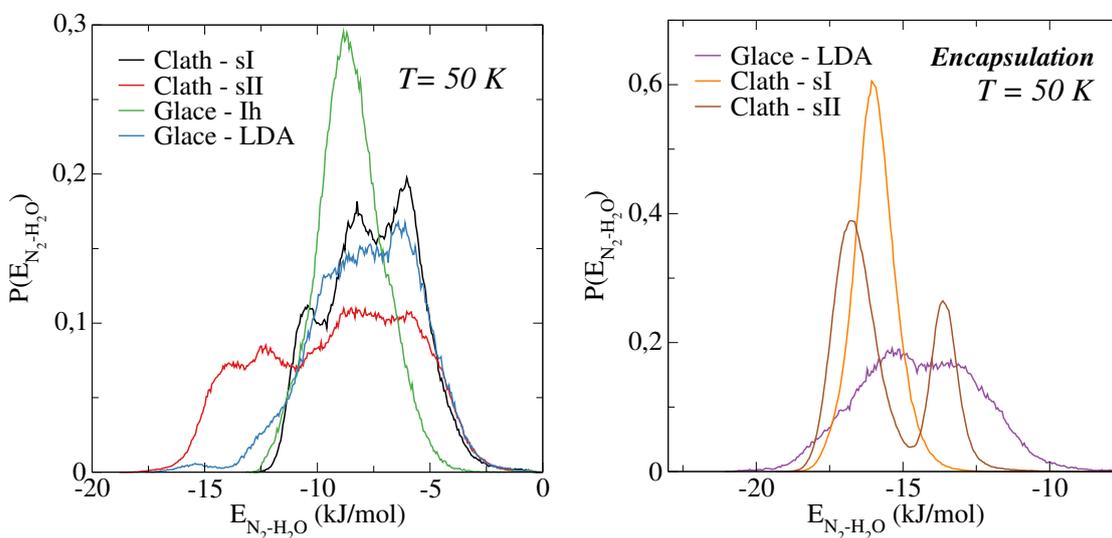


Figure 4.20 – Distributions des énergies d'interaction entre les molécules de N₂, adsorbées ou encapsulées, et les molécules d'eau, à 50 K, pour une fugacité de 10 Pa.

et les molécules, elle montre un ensemble d'énergies centré autour de -7,5 kJ/mol. Remarquons que les énergies des molécules de N₂ piégées à l'intérieur de la glace amorphe sont plus faibles que celles obtenues pour CO.

Pour les structures d'hydrates, on remarque grâce aux profils de densité (Fig. 4.18) que de façon similaire à CO, les molécules de N₂ occupent les semi-cages présentes en surface. Encore une fois, les molécules adsorbées à la surface de l'hydrate de structure I présentent des caractéristiques similaires à celles adsorbées à la surface de la glace Ih, notamment en termes d'orientation avec les deux pics équivalents à 60° et 120° (Fig. 4.19). Les molécules adsorbées à la surface de l'hydrate de structure II sont elles majoritairement parallèles au plan (x,y) comme dans le cas de la glace LDA. D'un point de vue énergétique, l'hydrate de structure I présentent plusieurs pics compris entre -11 kJ/mol et -5 kJ/mol (Fig. 4.17). Ces énergies sont effectivement bien inférieures à celles associés à l'encapsulation des molécules de N₂ au sein des cages de la structure I (de l'ordre de -16 kJ/mol). Les molécules adsorbées à la surface de l'hydrate de structure II exhibent une large distribution d'énergies d'interaction reflétant la diversité des environnements énergétiques présents à la surface de cette structure due aux semi-cages.

4.4 Piégeage du mélange gazeux CO-N₂ au contact des glaces

Suite à l'étude de l'adsorption d'une part de CO et de N₂ en phase pure, passons à l'analyse du piégeage compétitif par les glaces d'une phase gazeuse réunissant ces deux espèces. Ces résultats sont les derniers à être présentés dans ce manuscrit. Comme dans le cas du chapitre précédent, les simulations des systèmes de corps purs suggèrent une adsorption préférentielle en surface des molécules de CO par rapport à celles de N₂ et ce, pour les deux modèles représentant le monoxyde de carbone. Pour vérifier cela, des simulations GCMC binaires sont donc menées en appliquant la même procédure que celle de la section 3.4 et sur les mêmes systèmes que ceux de la section précédente. Nous ne retenons toutefois qu'une seule composition de la phase gazeuse, celle correspondant à un mélange CO-N₂ équimolaire. Pour se concentrer sur les processus d'adsorption, les gammes de fugacité étudiées ici ne couvrent pas le domaine de condensation du mélange. Elles sont néanmoins suffisantes pour couvrir les domaines d'adsorption des corps purs. Nous avons de plus vérifié que pour toutes les fugacités totales utilisées, le mélange CO-N₂ se comporte comme une solution idéale, permettant de fixer sa composition en imposant les fugacités partielles adéquates. Une fois les simulations équilibrées, la méthode ITIM est de nouveau employée pour permettre de déterminer pour chaque espèce, le nombre de molécules adsorbées en surface et celui contenu dans la phase solide de l'eau.

4.4.1 Adsorption de CO-N₂

Les isothermes d'adsorption du mélange CO-N₂ à la surface des quatre structures de glace sont donc obtenues et normalisées en termes de densités surfaciques Γ_i^α , pour faciliter leur comparaison. Les résultats sont regroupés dans les Figures 4.21 et 4.22, pour les modèles de Piper et de Straub respectivement. Une première observation générale peut être faite : dans tous les cas présentés, les molécules de CO sont grandement majoritaires à la surface des glaces. Cet effet est exacerbé aux plus basses températures comme attendu. Ainsi à 50 K aucune molécule de N₂ ne s'adsorbe sur les surfaces considérées lorsque le modèle de Piper est utilisé. Pour celui de Straub, seul le clathrate de structure II montre une adsorption non nulle de N₂. D'après les distributions des énergies d'interaction données dans les Figures 4.16 et 4.20, on remarque en effet que les molécules de N₂ peuvent interagir avec la surface du clathrate sII avec des énergies comparables aux énergies associées à CO_{Straub}. Les isothermes partielles d'adsorption pour CO_{Piper} à 50 K sont donc globalement identiques aux isothermes de la Figure 4.4. L'augmentation de la température permet de relever la présence en surface d'une faible quantité de molécules de N₂. Pour les deux modèles, peu de différences sont visibles entre les différentes formes de glace. On note tout de même que la glace Ih semble adsorber un peu moins de N₂ que les autres alors que le clathrate de structure II en adsorbe un peu plus. Nous remarquons aussi que les quantités de molécules de N₂ adsorbées dans le cas Piper sont très similaires à celles obtenues avec le modèle de Straub. En revanche, lorsque le modèle de Piper est utilisé, plus de molécules de CO sont adsorbées à la surface des glaces. De ces résultats, nous pouvons donc conclure que les surfaces de glace sont, quelle que soit leur topographie, très sélectives pour les molécules de CO et ce même pour les températures élevées. Ceci se vérifie aussi pour le modèle de Straub qui présente pourtant une affinité bien plus faible avec les molécules d'eau que le modèle de Piper. L'ensemble de résultats est donc bien compatible avec les observations de Nair et Adamson mentionnées plus haut.^[388]

4.4.2 Encapsulation de CO-N₂

Cas de la glace LDA

Nous pouvons ensuite examiner le piégeage des molécules de CO et de N₂ à l'intérieur de la glace amorphe. Dans le cas du modèle de Piper (non représenté graphiquement), la moyenne du nombre de molécules de N₂ est inférieure à 10⁻³ et ce, aux trois températures étudiées. Ceci est bien en accord avec les distributions d'énergie d'interaction au sein de la glace LDA déterminées précédemment, qui montrent notamment pour le modèle de

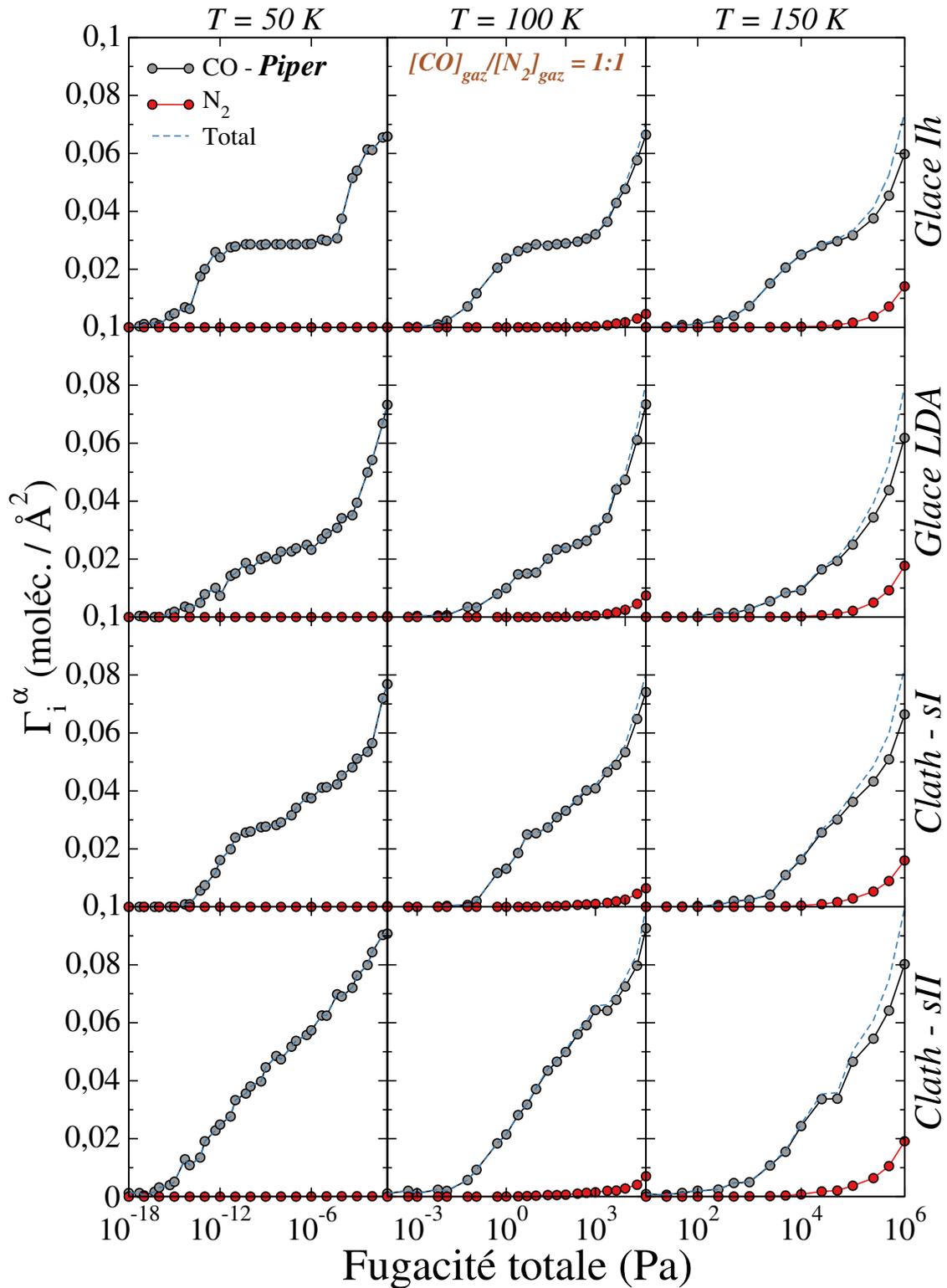


Figure 4.21 – Isothermes d’adsorption partielles pour CO_{Piper} et N₂ données en termes de densité surfacique Γ_i^α et en fonction de la fugacité totale imposée au mélange de composition équimolaire.

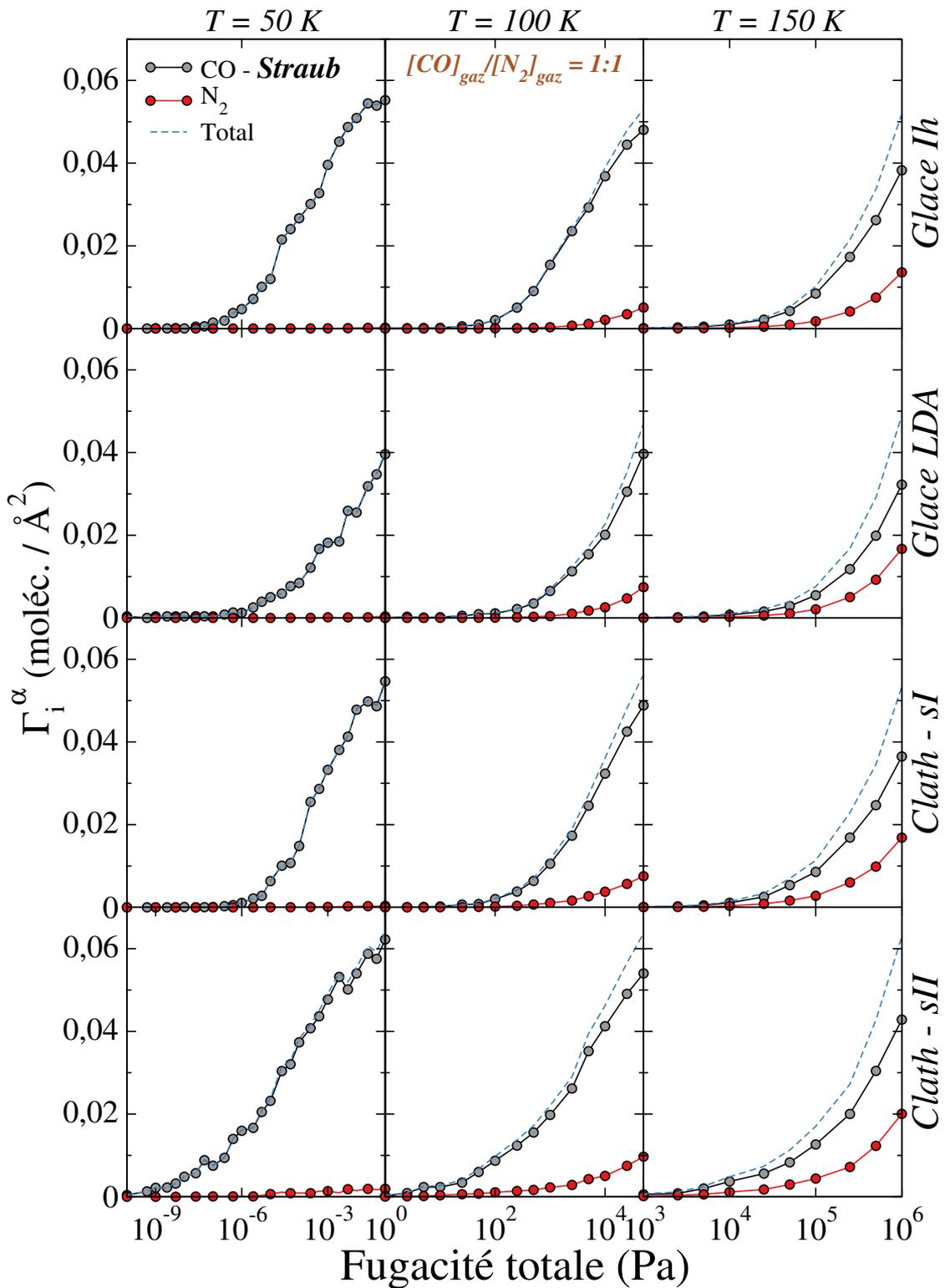


Figure 4.22 – Isothermes d’adsorption partielles pour CO_{Straub} et N₂ données en termes de densité surfacique Γ_i^α et en fonction de la fugacité totale imposée au mélange de composition équimolaire.

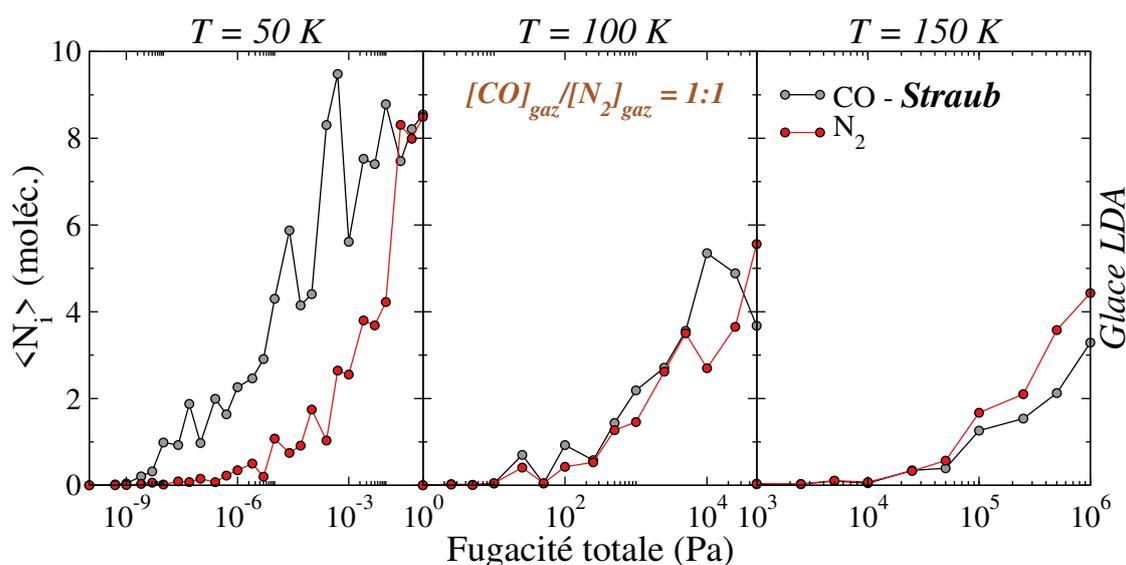


Figure 4.23 – Isothermes représentant les nombres de molécules de CO_{Straub} et de N₂ piégées à l’intérieur de la couche de glace LDA, pour une phase gazeuse CO-N₂ équimolaire.

Piper, un pic à -35 kJ/mol (Fig. 4.10) pour CO alors que les énergies associées à N₂ ne dépassent pas les -20 kJ/mol.

La situation est toute autre pour le modèle de Straub, qui présente des interactions de CO avec H₂O plus proches de celles observées pour N₂. Comme indiqué dans la Figure 4.23, la glace amorphe parvient à piéger significativement à la fois des molécules de CO et des molécules de N₂. Ce piégeage est observé même à 50 K alors qu’aucune molécule de N₂ n’est alors présente en surface. On note qu’à cette température, les molécules de CO restent cependant majoritaires, mais seulement jusqu’à une certaine valeur de fugacité. De plus, à plus haute température, on observe l’équivalence à 100 K, puis l’inversion à 150 K, des capacités de piégeage préférentiel de la glace LDA. On se trouve alors avec le modèle de Straub, dans la situation où la glace amorphe est plus sélective pour CO en surface et plus sélective pour N₂ dans sa phase interne légèrement poreuse.

Encapsulation au sein des clathrates

Passons enfin à l’étude de l’encapsulation de CO et de N₂ dans les structures clathrates avec interfaces lorsqu’une phase gazeuse mixte est considérée. Nous calculons pour cela les isothermes d’occupation partielle pour chaque espèce de la même manière que celles de la Figure 3.9. Nous divisons ainsi le nombre moyen de molécules encapsulées lors des simulations, $\langle N_i^{\text{enc}} \rangle$, par le nombre de cages accessibles : ici 48 pour sI et 136 pour sII. Les isothermes sont représentées, pour des structures flexibles et donc soumises à une

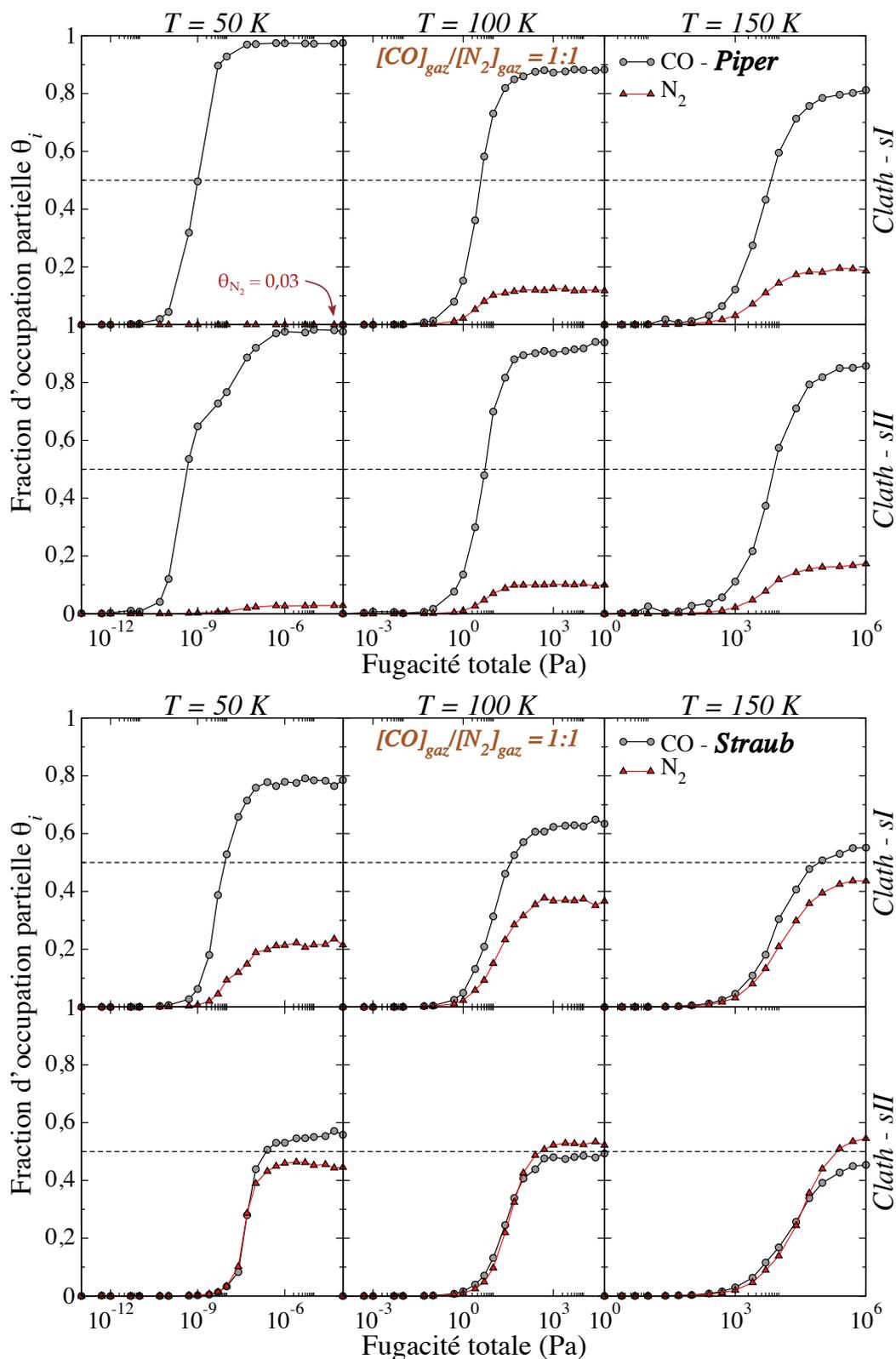


Figure 4.24 – Isothermes d’occupation partielles de CO et N₂ dans les clathrates de structures I et II, en considérant deux modèles de CO : Piper, en haut, et Straub, en bas.

$\langle \alpha_{\text{CO/N}_2} \rangle_{\text{clath}}$		50 K		100 K		150 K	
		sI	sII	sI	sII	sI	sII
PIPER	<i>Flexible</i>	35,87	40,71	7,51	9,44	4,37	4,96
	<i>Rigide</i>	19,80	21,59	4,47	5,93	2,95	3,65
	<i>Infini</i>	20,57	23,21	5,52	6,67	3,48	4,09
STRAUB	<i>Flexible</i>	3,94	1,26	1,73	0,95	1,26	0,83
	<i>Rigide</i>	5,35	1,31	1,97	0,89	1,37	0,81

Tableau 4.3 – Moyennes des sélectivités moléculaires $\alpha_{\text{CO/N}_2}$ calculées à saturation simple de l'hydrate pour les modèles de CO de Piper et de Straub. Les sélectivités sont données pour les trois températures étudiées et les deux structures I et II, considérées flexibles et rigides. Les valeurs de sélectivités obtenues au chapitre précédent pour les hydrates considérés comme infinis sont indiquées en bleu pour comparaison. Les valeurs en rouge correspondent à des sélectivités en faveur de N₂.

dilatation selon l'axe (**Oz**), dans la Figure 4.24, en haut pour le modèle de Piper et en bas pour celui de Straub. Les sélectivités moléculaires $\alpha_{\text{CO/N}_2}$ associées à chaque structure, modèle et température, sont reportées dans le Tableau 4.3.

Tout d'abord, les isothermes basées sur le modèle de Piper présentent des profils similaires à ceux obtenus lors du chapitre précédent, lorsque les clathrates étaient simulés tels des systèmes cristallins infinis. On remarque cependant que les fractions d'occupation partielles pour CO présentés ici sont supérieures à celles des clathrates infinis (Fig. 3.9), et inversement pour les fractions d'occupation de N₂. Notons qu'à 50 K pour la structure I, θ_{N_2} n'est pas nulle mais simplement très faible. Cet écart au cas cristallin infini se vérifie pour les deux types de structure ainsi qu'aux trois températures. Par conséquent, les sélectivités moléculaires calculées à saturation simple des clathrates, diffèrent sensiblement si l'on considère des interfaces ou non, pour cette taille de système. Les valeurs de $\alpha_{\text{CO/N}_2}$ sont nettement supérieures pour le cas avec interfaces et particulièrement à très basse température. En effet, l'écart observé avec le cas infini est de ~75% à 50 K en moyenne pour les deux structures, et de ~23% à 150 K.

Pour étudier l'influence de la dilatation des structures selon l'axe (**Oz**) évoqué en début de chapitre, nous avons réalisé les mêmes simulations mais cette fois en rigidifiant les matrices d'eau des clathrates. Nous en tirons les sélectivités moléculaires qui sont aussi reportées dans le Tableau 4.3. On remarque alors que ces nouvelles valeurs de $\alpha_{\text{CO/N}_2}$ sont bien plus proches de celles du cas infini. L'écart est cette fois moins

important à basse température avec ~5% à 50 K, et de ~12% à 150 K. Notons que dans le cas rigide, les clathrates avec interfaces sont systématiquement moins sélectif que les hydrates considérés comme infinis. L'étude des interactions entre molécules adsorbées en surface et molécules piégées dans les cages pourrait être intéressante afin de mesurer la modification de l'environnement énergétique de ces dernières du fait de la présence d'une interface.

L'écart entre les simulations où les structures sont maintenues rigides et celles où elles sont laissées libres, met bien en évidence la modification des capacités de piégeage des clathrates due à la modification de leur structure. Pour compléter cette analyse, nous avons donc mis en place trois nouveaux jeux de simulations avec des couches d'hydrates plus épaisses, composées de $2 \times 2 \times 3$, $2 \times 2 \times 4$ et $2 \times 2 \times 5$ mailles élémentaires. Le but est de savoir si le comportement de ces nouveaux systèmes tend vers le cas du cristal infini, même en les considérant flexibles. Cependant, les résultats de ces simulations restent très similaires à ceux des systèmes de $2 \times 2 \times 2$ mailles, ce qui indique que des systèmes encore plus volumineux devraient être considérés pour pouvoir obtenir une correspondance entre clathrates finis et clathrates infinis. Il convient toutefois de considérer que la dilatation des structures provient de l'imperfection du modèle moléculaire utilisé pour l'eau. Des simulations avec d'autres modèles devraient donc être menées pour vérifier ce point.

Enfin, en ce qui concerne le modèle de Straub, les isothermes montrent des fractions d'occupation en CO bien inférieures à celles obtenues pour le modèle de Piper. La sélectivité en faveur de CO pour la structure I passe ainsi de 3,94 à 50 K, à 1,26 à 150 K. Le cas de la structure II présente un changement de comportement important, faisant écho aux résultats du piégeage mixte au sein de la glace LDA. On observe en effet une inversion de la sélection $\alpha_{\text{CO/N}_2}$ pour la structure II lorsqu'on utilise le modèle de Straub. Ainsi à partir de 100 K, cette structure devient sélective en N₂. Les simulations considérant les hydrates comme rigides ne font qu'accentuer cette situation. Ces résultats sont évidemment en contradiction avec ceux obtenus avec le modèle de Piper et ne correspondent pas aux observations expérimentales. Cela signifie donc que l'utilisation du modèle de Straub pour représenter CO n'est pas convenable dans des applications liées aux capacités de piégeage sélectif des clathrates.

Évidemment, la question autour de la pertinence de l'utilisation du modèle de Potoff pour décrire N₂ se pose alors. Vincent Ballenegger s'est attelé à l'ajustement d'un nouveau jeu de paramètres pour N₂ dans le cadre du projet MI²C. Ses résultats, publiés récemment, indiquent que ce nouveau modèle offre de meilleures comparaisons avec les taux d'occupation des hydrates de N₂ expérimentaux, notamment en termes de double occupation des grandes cages.^[264] De nouvelles simulations incluant ce modèle seront prochainement effectuées pour tenter de déterminer le couple de modèles le plus pertinent pour décrire

les hydrates mixte de CO-N₂.

Conclusions et perspectives

Au fil des pages de ce mémoire de thèse, j'ai présenté les résultats issus de mes travaux portant sur la modélisation, à l'échelle moléculaire, de clathrates hydrates purs et mixtes dans des conditions thermodynamiques typiques des milieux astrophysiques. Je me suis plus particulièrement intéressé aux capacités de piégeage des hydrates formés à partir de deux espèces chimiques dites invitées au sein des clathrates : le monoxyde de carbone et le diazote. L'étude de l'hydrate mixte correspondant m'a permis de déterminer et d'analyser le comportement de la sélectivité moléculaire des structures clathrate vis-à-vis du mélange CO-N₂. Il convient de préciser qu'en accord avec la théorie de van der Waals & Platteeuw, l'encapsulation à l'intérieur des hydrates a été traitée de la même manière que l'adsorption au sein d'un solide poreux. En réalité, le processus de piégeage d'éléments volatils s'effectue de façon concomitante à la formation de la structure. Cette procédure a été appliquée dans deux cas de figure : un premier où les hydrates ont été simulés tels des systèmes cristallins infinis et homogènes, et un second où les clathrates cette fois ont été mis en contact avec des phases gazeuses explicites. Dans cette dernière situation, le phénomène d'adsorption à la surface des hydrates s'est donc ajouté à celui d'encapsulation au sein de leurs cages.

Je reviens donc, dans les pages suivantes, sur les résultats obtenus au cours de ce travail de thèse ainsi que sur les discussions qui les ont accompagnés. Je conclus ensuite ce mémoire avec les perspectives envisagées, à court et moyen termes, suite à cette thèse.

Cas des systèmes cristallins infinis

Tout d'abord, des simulations Monte-Carlo dans l'ensemble grand canonique ont été menées sur les systèmes d'hydrates purs de CO et de N₂, de structures I et II, à trois températures cryogéniques : 50, 100 et 150 K, afin d'en tirer des isothermes d'occupation associées. L'analyse de ces ensembles d'isothermes a montré que les molécules de CO remplissent les hydrates à des fugacités, ou pressions, inférieures à celles relevées pour

N_2 et ce, indépendamment de la température et de la structure. Ce résultat est le premier signe d'une affinité plus importante entre les molécules de CO et les cages des clathrates. Les isothermes à 50 K dans le cas de la structure II ont permis d'émettre l'hypothèse, via la présence d'une marche, d'un processus d'encapsulation à deux sites au sein des hydrates de CO et de N_2 . Cette conjecture, cohérente avec l'existence de deux types de cages et avec leur répartition au sein de la structure II, a ensuite été vérifiée par visualisation des positions des molécules invitées le long des isothermes. La distribution spatiale de ces molécules a montré que l'ensemble des petites cages était saturé avant que les grandes cages ne soient occupées de façon significative. Des fugacités plus importantes doivent donc être appliquées pour que les molécules de CO et de N_2 parviennent à se "stabiliser" dans les grandes cages. Il est alors possible de supposer que ce phénomène est dû à la petite taille de ces molécules. En effet, si ces dernières sont trop éloignées des parois des cages, les interactions cage-invité ne sont plus suffisamment attractives pour permettre un piégeage efficace.

La détermination d'isothermes différenciées par type de cavité a alors permis d'observer des décalages significatifs dans le remplissage des petites et grandes cages et pas uniquement pour la structure II ou à 50 K. Pour quantifier les affinités entre chaque espèce invitée et chaque type de cage, les constantes de Langmuir associées à ces isothermes ont été calculées. Les tendances déduites de ces calculs sont les mêmes que celles déterminées par une autre étude de la littérature. Tous ces résultats indiquent que l'affinité des molécules de CO avec les deux structures d'hydrate est plus importante que celle des molécules de N_2 . Cette différence s'atténue cependant avec l'augmentation de la température. De plus, ces deux espèces présentent des affinités plus importantes avec les petites cages qu'avec les grandes cages, mais seulement à très basse température. La connaissance de la dépendance en température de ces comportements est importante dans la mesure où certains objets célestes sur lesquels se trouvent les hydrates peuvent connaître d'importantes fluctuations thermiques, et donc de capacités de piégeage, sur des périodes de temps plus ou moins longues. On peut citer par exemple le cas des comètes dont la température augmente significativement à l'approche du Soleil.

Les aspects énergétiques du remplissage des hydrates purs ont ensuite été analysés à l'aide des chaleurs isostériques d'encapsulation, calculées par la méthode des fluctuations. Ces chaleurs d'encapsulation ont montré que le piégeage des molécules de CO est dans tous les cas énergétiquement plus favorable que celui de N_2 . De plus une chute significative des chaleurs d'encapsulation a été observée à 50 K dans le cas de la structure II et ce, pour les deux espèces invitées. Cette brusque variation a lieu à des valeurs de remplissage de l'hydrate correspondant au nombre de petites cages de la structure et a donc été reliée à la marche observée dans les isothermes totales d'occupation. Dans ce cas, le remplissage des

grandes cages est donc moins favorable énergétiquement que celui des petites cages. Cette diminution des chaleurs d'encapsulation n'a toutefois pas été relevée pour la structure I alors que cette dernière est aussi composée de grandes cages. Cependant, les grandes cages de la structure I sont moins volumineuses que celle de la structure II. La portée des interactions cage-invité est alors suffisante pour que le piégeage des molécules s'effectue de façon efficace dans les grandes cages de la structure I. Enfin, l'analyse des chaleurs d'encapsulation des clathrates de structure II lorsque ses grandes cages sont doublement occupées a permis de montrer que cette occupation multiple est énergétiquement plus favorable pour CO que pour N₂. Le moment dipolaire, que seul CO possède, a alors été invoqué comme possible explication de cette observation, les interactions dipolaires permettant à deux molécules de CO se trouvant dans une même cage, d'adopter des conformations d'énergie favorable.

Les hydrates mixtes de CO-N₂ ont ensuite été simulés en considérant différentes compositions pour la phase gazeuse implicite associée aux simulations GCMC. Comme attendu après l'étude des hydrates purs, les hydrates mixtes montrent pour les deux structures, une encapsulation préférentielle des molécules de CO. Ce piégeage privilégié est quantifié grâce au calcul des sélectivités moléculaires pour CO qui exhibent donc des valeurs supérieures à 1. Il a été observé que l'augmentation de la température entraînait une diminution de la sélectivité moléculaire, toujours en accord avec les résultats concernant les hydrates purs. Compte tenu du lien apparent entre les résultats des hydrates purs et ceux des hydrates mixtes, il a été décidé d'appliquer l'IAST aux clathrates de CO-N₂. Cet outil thermodynamique est très utilisé dans le domaine des solides poreux mais très peu dans celui des clathrates et ne l'a jamais été dans des conditions typiques des milieux astrophysiques. Les comparaisons entre les capacités de piégeage prédites en utilisant l'IAST et celles déterminées directement par les simulations GCMC des mélanges ont montré que les deux méthodes étaient en très bon accord. La phase composée des molécules de CO et de N₂ piégées au sein des structures d'hydrates peut donc être considérée comme une solution idéale. Ceci provient du fait que les interactions CO-CO, N₂-N₂ et CO-N₂ au sein de la phase piégée sont relativement similaires, ce qui est attendu compte tenu de la proximité chimique de ces deux espèces et des faibles interactions entre molécules invitées dans un clathrate.

Enfin, dans le cadre d'une collaboration avec le groupe bordelais du projet MI²C, l'influence de la composition de la phase gazeuse sur la sélectivité moléculaire de l'hydrate de CO-N₂ a été étudiée. Les observations expérimentales ont en effet révélé une augmentation significative de la sélectivité lorsque l'hydrate était mis en contact avec une phase gazeuse pauvre en CO. De nouvelles simulations ont donc été menées aux température et pression de l'expérience. Une nette augmentation de la sélectivité a alors été observée, pour les

deux structures, lorsque la part de CO dans le gaz diminue. Mais surtout, la sélectivité de la structure II est en tout point supérieure à celle de la structure I. Or, expérimentalement, une phase gazeuse riche en CO privilégie la formation de l'hydrate CO-N₂ en structure I alors qu'une phase pauvre en CO donne plutôt la structure II. La brusque augmentation de la sélectivité expérimentale a donc été attribuée à un changement structural de l'hydrate dû au changement de composition de la phase gazeuse. Avec cette considération, les valeurs de sélectivité obtenues expérimentalement et celles déterminées numériquement sont proches. Les prédictions de l'IAST dans ces conditions thermodynamiques sont encore une fois en accord avec les résultats des simulations.

En résumé, cette première partie a permis de mettre en avant que :

- les structures I et II d'hydrates encapsulent préférentiellement CO par rapport à N₂, surtout à basse température;
- les molécules CO et N₂ ont plus d'affinité avec les petites cages qu'avec les grandes, seulement à basse température;
- la double occupation des grandes cages de la structure II est observée pour les deux espèces mais favorisée pour CO;
- l'IAST peut être utilisée pour obtenir la composition de l'hydrate mixte de CO-N₂ à une température et composition de phase gazeuse donnée;
- la composition de la phase gazeuse influence la sélectivité moléculaire des hydrates.

Prise en compte d'une interface gazeuse explicite

Dans une deuxième partie, les clathrates de structures I et II ont été simulés comme des systèmes hétérogènes présentant des interfaces avec une phase gazeuse explicite. Leurs capacités de piégeage en surface et à l'intérieur de leur structure ont été déterminées et comparées à celles de deux autres formes d'eau solide également présentes dans les milieux astrophysiques : la glace cristalline de type I et la glace amorphe de basse densité. Pour ce faire, les isothermes d'adsorption et d'encapsulation ont été déterminées suite à la caractérisation géométrique au préalable des interfaces glace-gaz.

Tout d'abord, les processus d'adsorption des molécules de CO et de N₂ ont été étudiés à la surface de ces quatre formes d'eau solide. Lors de l'étude de l'adsorption des corps purs, il a été remarqué que la glace amorphe est celle qui adsorbe le moins de molécules à sa surface, pour CO comme pour N₂. La désorganisation de cette glace semble en effet nuire à ses capacités de piégeage vis-à-vis de ces petites molécules en réduisant l'accès aux sites d'adsorption. Au contraire, la structure clathrate de type II est celle qui adsorbe, de

manière générale, le plus de molécules. En surface, structure I et structure II présentent des semi-cages qui ne sont plus complètes du fait de la non-périodicité des clathrates dans la direction normale à l'interface. Or ces semi-cages font office de sites privilégiés d'adsorption et la structure II en possède un plus grand nombre que la structure I. Enfin, l'adsorption de CO et celle de N₂ à la surface de la glace hexagonale sont caractérisées par la stabilisation d'une mono-couche favorisée par la présence de sites de piégeage facilement accessibles aux molécules.

Concernant l'adsorption des molécules CO plus spécifiquement, deux types de sites énergétiques ont été mis en évidence à la surface des différentes glaces. Ces deux sites d'adsorption sont caractérisés par des énergies de -25 kJ/mol et -10 kJ/mol. Cependant, cette conclusion ne correspond pas aux observations issues d'expériences anciennes ni aux résultats de calculs quantiques sur les glaces cristalline et amorphe qui n'ont montré la présence que d'un unique type de site d'adsorption sur ces surfaces, associé à une énergie d'environ -10 kJ/mol. Le modèle moléculaire utilisé pour CO, celui de Piper, a donc été remis en question dans le contexte de son application aux surfaces de glace. Ce modèle favorise en effet de fortes liaisons électrostatiques entre l'atome de carbone et les hydrogènes pendants des molécules d'eau interfaciales. Deux autres modèles, proposés par Al-Halabi et Straub, spécialement ajustés sur des calculs quantiques d'interaction CO-H₂O, ont donc été sélectionnés afin de quantifier l'influence du modèle d'interaction CO-H₂O sur les résultats de nos simulations. Toutefois, suite à des tests préliminaires concernant l'encapsulation au sein du clathrate de structure I, le modèle de Al-Halabi a été rapidement écarté. D'après ce modèle, la structure I devient sélective en faveur de N₂ à 150 K, ce qui est contraire aux observations expérimentales. Le modèle de Straub prédit quant à lui bien une sélectivité en faveur de CO au sein de la structure I mais inférieure à celle obtenue par le modèle de Piper. L'étude de l'adsorption des molécules CO du modèle de Straub sur les glaces présente des résultats en accord avec ceux des expériences et calculs quantiques, présentant notamment un seul pic énergétique autour -12 kJ/mol. La diminution de la contribution électrostatique dans les interactions liées à ce modèle permet en effet d'atténuer l'intensité des liaisons entre les molécules de CO et les hydrogènes pendants de la surface.

Dans tous les cas considérés l'adsorption de N₂ est moins favorisée que celle de CO et ce, en considérant à la fois le modèle de Piper et celui de Straub. L'adsorption en surface des molécules de N₂ est en effet caractérisée par un seul type de site d'énergie -8 kJ/mol. Cet écart entre N₂ et CO est confirmé par l'étude de l'adsorption du mélange équimolaire de ces deux espèces qui met alors en évidence une absence de N₂ à la surface des glaces à très basse température. Même à plus haute température, la part de N₂ adsorbée est faible par rapport à CO impliquant une sélectivité des surfaces largement en faveur de

CO. Cette observation est en accord avec des résultats expérimentaux ayant montré que CO s'adsorbe plus facilement à la surface de la glace que N₂. Dans cette étude, le moment dipolaire de CO a été une nouvelle fois invoqué pour expliquer cette différence de piégeage entre les deux espèces. Cette adsorption différenciée en surface soulève la question de la formation et de la croissance des hydrates de CO et N₂ dans ce type de contexte astrophysique. L'adsorption préalable de CO sur la glace, quelle qu'elle soit, favorise-t-elle la formation ou la croissance de structures clathrate composées principalement de cette espèce? Les molécules de N₂ n'ayant pas accès à la surface pourraient-elles alors participer significativement à la formation d'hydrate. Compte tenu d'une sélectivité déjà en faveur de CO dans les clathrates, ceci pourrait contribuer en partie à expliquer le manque apparent de N₂ dans certaines comètes par exemple.

Enfin, les capacités d'encapsulation des clathrates présentant des interfaces ont été étudiées. Tout d'abord, une dilatation de ces structures a été observée dans la direction normale à l'interface. Cette modification structurale favorise le piégeage des molécules par rapport au cas cristallin infini. Cet effet est plus accentué pour CO que pour N₂ puisque la dilatation entraîne une augmentation de la sélectivité pour CO lors des simulations des mélanges gazeux. De façon intéressante, il a été remarqué que l'imposition de la rigidité des structures ramène les sélectivités vers des valeurs proches de celles du cas cristallin infini. Cependant, les sélectivités dans le cas présentant des interfaces sont systématiquement inférieures à celles de l'hydrate infini. Les molécules invitées des cages proches de la surface ne sont pas soumises au même environnement que celles contenues dans le cœur de la couche de clathrate. En effet, elles interagissent de façon directe avec un nombre inférieur de molécules d'eau et sont par ailleurs également soumises aux interactions avec les molécules adsorbées en surface. L'affinité particulière des molécules de CO avec les cages périphériques semble donc s'en trouver réduite. Enfin, il est à noter que les simulations réalisées pour différentes épaisseurs de couches de clathrate n'ont pas permis de mettre en évidence une influence spécifique de ce paramètre sur les capacités de piégeage.

Le calcul des sélectivités des deux structures clathrate a mis en évidence une inversion de comportement pour le modèle de Straub. En effet, la structure II devient sélective pour N₂ à partir de 100 K, ce qui est en contradiction encore une fois avec les données expérimentales obtenues dans le cadre du projet MI²C. Alors que le modèle de Al-Halabi a été ajusté de manière à générer l'unique pic d'adsorption à -10 kJ/mol caractéristique de la glace et qu'il a été observé que le modèle Straub parvenait à reproduire ce comportement, ces deux modèles, visiblement adaptés pour l'étude des interfaces, ne le sont donc pas dans le cas de l'étude des propriétés d'encapsulation dans les clathrates. Inversement, les comparaisons avec les données expérimentales concernant les clathrates sont très satisfai-

santes dans le cas du modèle de Piper mais moins lorsque l'on s'intéresse à l'adsorption en surface en raison de l'interaction électrostatique forte avec les hydrogènes pendants.

Une explication raisonnable de ces conclusions peut être apportée en remarquant que ces deux situations ne sondent pas la même partie du potentiel d'interaction de van der Waals. Au sein des cages d'hydrates, les petites molécules CO sont localisées à une distance des molécules H₂O telles que c'est alors la partie dispersive du potentiel qui entre en jeu. Des études quantiques menées au sein du projet MI²C ont d'ailleurs montré l'importance de la prise en compte correcte de ces effets dispersifs, notamment pour la prédiction des structures stables d'hydrate.^[84] Pour ce qui est de la surface, l'affinité électrostatique entre CO et les molécules d'eau tend à rapprocher considérablement ces molécules. C'est alors la description correcte de la partie répulsive de l'interaction de van der Waals qui va être fondamentale pour compenser la contribution électrostatique très attractive. Il semble de ce fait que le modèle de Piper ne soit pas assez répulsif permettant ainsi la formation de liaisons conséquentes entre l'atome de carbone et un hydrogène pendant. D'autres part, il semble que la partie dispersive des modèles de Al-Halabi et de Straub ne soit pas assez attractive, ce qui se manifeste donc par une plus faible affinité de CO avec les cages d'hydrates et donc par une moindre sélectivité moléculaire par rapport à N₂. Un modèle, décrivant convenablement tout le domaine d'interaction de CO avec H₂O, est donc aujourd'hui nécessaire pour étudier de façon satisfaisante des systèmes présentant à la fois des environnements d'encapsulation et d'adsorption.

En résumé, cette deuxième partie a permis de mettre en avant que :

- la structure clathrate de type II possède plus de sites d'adsorption en surface que les autres formes de glace;
- l'adsorption sur la glace hexagonale s'effectue selon une mono-couche et permet de piéger plus de molécules que la surface de la glace amorphe;
- l'adsorption des molécules de CO à la surface des glaces est largement privilégiée par rapport à celle des molécules de N₂;
- la sélectivité en faveur de CO à l'intérieur des clathrates est favorisée par la dilatation des structures flexibles;
- nous ne disposons pas de modèle moléculaire pour CO capable de représenter de manière complètement satisfaisante à la fois l'adsorption en surface et l'encapsulation à l'intérieur des hydrates.

Perspectives

Les perspectives des travaux présentés dans ce manuscrit de thèse s'organisent autour de trois axes correspondant (i) aux capacités de piégeage des hydrates de manière générale, (ii) à la continuation des études impliquant des interfaces glace-gaz et enfin (iii) à l'extension des simulations vers la prise en compte d'un substrat minéral pour en étudier l'influence sur la sélectivité moléculaire notamment.

Tout d'abord, concernant spécifiquement les hydrates de CO-N₂, une étude focalisée sur la contribution du moment dipolaire de CO dans les interactions de cette molécule avec les cages d'hydrate permettrait de confirmer ou d'infirmer l'hypothèse suivant laquelle cette propriété est la principale cause de la sélectivité moléculaire observée. Cette analyse ferait appel à des méthodes et modèles quantiques pour parvenir à identifier correctement cette contribution. Ensuite, les travaux menés durant ces trois années ont naturellement pavé la voie à des études numériques du même type appliquées à d'autres espèces moléculaires d'intérêt astrophysiques, comme en premier lieu CO₂, qui a été le troisième élément principal auquel les partenaires du projet MI²C se sont intéressés.^[52,360] Sont aussi envisagés très prochainement : CH₄, C₂H₆, O₂, ainsi que les différents mélanges associés. L'intérêt de caractériser les capacités de piégeage de structures d'hydrates pour toutes ces espèces est de pouvoir mettre, à terme, une base données à disposition de la communauté des astrophysiciens cherchant à inclure les hydrates de gaz à leurs modèles de formation et d'évolution des objets du système solaire. Cette communauté ne s'appuie en effet pour l'instant principalement que sur les prédictions tirées de la théorie de van der Waals & Platteeuw qui, comme nous l'avons vu, souffre d'un certain nombre d'approximations contraignantes et dont les données d'ajustement ne sont que très rarement compatibles avec les conditions astrophysiques. De plus, le test systématique de la validité de l'IAST pour ces différents hydrates pourrait amener à faciliter grandement l'accès à cet ensemble de données en permettant de générer les compositions des hydrates mixtes seulement à partir des isothermes simulées des hydrates purs.

L'étude des clathrates en présence d'une interface gazeuse a mis en évidence le besoin d'un nouveau modèle moléculaire pour CO adapté à la fois à l'adsorption sur la glace et à l'encapsulation dans les clathrates. L'obtention d'un tel modèle constitue donc une priorité si l'on souhaite continuer à étudier ce type de système. Notamment, ce modèle sera déterminant dans l'analyse de la croissance éventuelle d'hydrate à partir des différentes couches de glace adsorbant préalablement des molécules de CO. Il serait ainsi intéressant de vérifier numériquement l'observation expérimentale issue de la thèse de Claire Pétuya, selon laquelle la présence de CO à la surface de la glace peut inhiber la formation de l'hydrate de CO₂-CO.^[52] En outre, comme pour les hydrates infinis, le spectre

des molécules étudiées dans le cas des glaces avec interfaces sera étendu, notamment à la famille des composés volatils. Ce choix fait suite à la publication d'une étude portant sur le piégeage de ces éléments par des glaces au sein d'Encelade, qui est un satellite de Saturne.^[389] L'objectif de cette étude était de mesurer l'influence de l'adsorption de la glace sur la composition chimique des geysers observés par la sonde *Cassini*. Les auteurs de ce travail se sont basés sur un modèle thermodynamique lui-même ajusté sur les énergies d'adsorption et de désorption obtenues dans la littérature pour chacun des composés considérés. L'apport de la simulation moléculaire dans ce type de contexte est indéniable et les travaux présentés dans ce manuscrit pourront servir de base à une telle étude.

Enfin, suite à la prise en compte d'une interface clathrate-gaz, le prochain pas vers une modélisation plus réaliste de l'environnement des clathrates naturels, est d'incorporer aux simulations un substrat de type minéral. Les résultats de ces simulations permettront d'étudier l'influence du substrat minéral sur les capacités de piégeage des clathrates de CO et de N₂ ainsi que la sélectivité de l'hydrate mixte CO-N₂. Dans le même esprit que les études numériques déjà menées sur les hydrates en contact avec ou confinées entre des surfaces minérales, la question de la stabilité pourra aussi être abordée. Ces nouveaux jeux de simulations viendront compléter les travaux expérimentaux du projet MI²C menés pour cette thématique au cours des thèses de Morgane Lemaire et Cyrielle Métais. Cette dernière étudie notamment l'influence de la présence de billes de silice sur la formation et la sélectivité d'hydrates de CO₂-N₂. Du point de vue de la simulation, il sera intéressant d'étudier les capacités de piégeage des clathrates en fonction de l'affinité du substrat avec l'eau mais aussi en fonction de son affinité avec l'espèce invitée. Dans un premier temps, le substrat minéral sera modélisé de façon implicite, avec un potentiel de champ moyen dont les paramètres pourront facilement être ajustés pour correspondre à un cas hydrophile ou hydrophobe ainsi que "gazophile" ou "gazophobe". Dans un deuxième temps, les substrats pourront être modélisés de façon explicite pour étudier avec plus de détails l'influence de la chimie de surface. Nous pourrons alors nous appuyer sur des comparaisons avec les travaux de Morgane Lemaire portant sur la synthèse de verres silicatés et leurs interactions avec des systèmes d'hydrates.

L'ensemble de ces travaux permettront de mieux décrire les propriétés thermodynamiques des hydrates de gaz dans différents environnements, notamment astrophysique, thématique sur laquelle je me suis concentré dans cette thèse. Au-delà de la thermodynamique, il est également important mentionner à la fin de cette thèse, l'enjeu que représente l'étude des aspects dynamiques des hydrates. Parmi les problématiques liées à ces aspects, et qui constituent des défis pour l'avenir, citons : la formation et la stabilité (mécanique/chimique) des hydrates, la transition structurale sI↔sII, la diffusion des molécules de gaz à la surface des hydrates et en leur sein. C'est la connaissance de

l'ensemble de ces propriétés qui permettra de mieux évaluer les interactions des hydrates avec leurs environnements, qu'ils soient terrestres ou extraterrestres.

Bibliographie

- [1] H. Davy, *Phil. Trans. R. Soc. Lond.* **1811**, 101, 1-35.
- [2] E. G. Hammerschmidt, *Ind. Eng. Chem.* **1934**, 26, 851.
- [3] E. D. Sloan, C. Koh, *Clathrate Hydrates of Natural Gases*, 3^e ed., CRC Press, **2007**.
- [4] M. von Stackelberg, *Naturwissenschaften* **1949**, 36, 327-333.
- [5] M. von Stackelberg, *Naturwissenschaften* **1949**, 36, 359-362.
- [6] W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* **1951**, 19, 259-260.
- [7] L. Pauling, R. E. Marsh, *PNAS* **1952**, 38, 112-118.
- [8] Y. F. Makogon, *Hydrates of Natural Gas*, PennWell Book, Tulsa, Oklahoma, **1981**.
- [9] Z. M. Aman, C. A. Koh, *Chem. Soc. Rev.* **2016**, 45, 1678-1690.
- [10] R. King, *Prevention and Safe Handling of Hydrates*, Canadian Association of Petroleum Producers, Calgary, Alberta, Canada, **1994**.
- [11] E. G. Hammerschmidt, *Gas* **1939**, 15, 30.
- [12] H. J. Ng, D. B. Robinson, *Fluid Phase Equilib.* **1985**, 21, 145-155.
- [13] J. P. Lederhos, J. P. Long, A. Sum, R. L. Christiansen, E. D. Sloan, *Chem. Eng. Sci.* **1996**, 51, 1221-1229.
- [14] A. Das, T. A. Farnham, S. Bengaluru Subramanyam, K. K. Varanasi, *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2017**, 9, 21496-21502.
- [15] V. R. Avula, R. L. Gardas, J. S. Sangwai, *J. Nat. Gas Sci. Eng.* **2016**, 33, 509-517.
- [16] H. P. Veluswamy, A. J. H. Wong, P. Babu, R. Kumar, S. Kulprathipanja, P. Rangsunvigit, P. Linga, *Chem. Eng. J.* **2016**, 290, 161-173.
- [17] S. P. Kang, H. Lee, *Environ. Sci. Technol.* **2000**, 34, 4397-4400.
- [18] D.-Y. Kim, J.-W. Lee, H. Lee, D.-G. Lee, J. and Huh, Y. Park, K.-P. Park, *PNAS* **2006**, 103, 12690-12694.
- [19] P. Babu, P. Linga, R. Kumar, P. Englezos, *Energy* **2015**, 85, 261-279.
- [20] K. N. Park, S. Y. Hong, J. W. Lee, K. C. Kang, Y. C. Lee, M. G. Ha, J. D. Lee, *Desalination* **2011**, 274, 91-96.
- [21] P. Babu, A. Nambiar, T. He, I. A. Karimi, J. D. Lee, P. Englezos, P. Linga, *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2018**, 6, 8093-8107.

- [22] K. Stokely, M. G. Mazzaa, H. E. Stanley, G. Franzese, *PNAS* **2010**, *107*, 1301-1306.
- [23] A. A. Trofimuk, N. V. Cherskiy, V. S. Lebedev, V. I. Semin, *Geol. Geofiz.* **1973**, *2*.
- [24] D. Adams, *Nature* **2002**, *415*, 913-914.
- [25] G. J. Moridis, T. S. Collett, R. Boswell, M. Kurihara, M. T. Reagan, C. Koh, E. D. Sloan, *SPE Reserv. Eval. Eng.* **2009**, *12*, 745-771.
- [26] A. Oyama, S. M. Masutani, *Energies* **2017**, *10*, 1447.
- [27] Y. Konno, T. Fujii, A. Sato, K. Akamine, M. Naiki, Y. Masuda, K. Yamamoto, J. Nagao, *Energy Fuels* **2017**, *31*, 2607-2616.
- [28] M. Maslin, M. Owen, R. Betts, S. Day, T. D. Jones, A. Ridgwell, *Phil. Trans. R. Soc. A* **2010**, *368*, 2369-2393.
- [29] P. G. Brewer, F. M. Orr, G. Friederich, K. A. Kvenvolden, D. L. Orange, *Energy Fuels* **1998**, *12*, 183-188.
- [30] R. A. Alvarez, E. Paranhos, *Air Waste Manag. em Magazine* **2012**, 22-25.
- [31] D. Bai, X. Zhang, G. Chen, W. Wang, *Energy Environ. Sci.* **2012**, *5*, 7033-7041.
- [32] K. S. Glavatskiy, T. J. H. Vlugt, S. Kjelstrup, *J. Chem. Phys. B* **2012**, *116*, 3745-3753.
- [33] Y. Lee, Y. Kim, J. Lee, H. Lee, Y. Seo, *Appl. Energy* **2015**, *150*, 120-127.
- [34] J. Liu, Y. Yan, S. Li, J. Xu, G. Chen, J. Zhang, *Comput. Theor. Chem.* **2016**, *1086*, 1-6.
- [35] D. Y. Koh, H. Kang, J. W. Lee, Y. Park, S. J. Kim, J. Lee, J. Y. Lee, H. Lee, *Appl. Energy* **2016**, *162*, 114-130.
- [36] S. L. Miller, *PNAS* **1961**, *47*, 1798-1808.
- [37] M. D. Max, S. M. Clifford, *J. Geophys. Res.* **2000**, *105*, 4165-4171.
- [38] H. B. Niemann, S. K. Atreya, S. J. Bauer, G. R. Carignan, J. E. Demick, R. L. Frost, D. Gautier, J. A. Haberman, D. N. Harpold, D. M. Hunten, G. Israel, J. I. Lunine, W. T. Kasprzak, T. C. Owen, M. Paulkovich, F. Raulin, E. Raaen, S. H. Way, *Nature* **2005**, *438*, 779-784.
- [39] O. Prieto-Ballesteros, J. S. Kargel, A. G. Fairén, D. C. Fernández-Remolar, J. M. Dohm, R. Amils, *Geology* **2006**, *34*, 149-152.
- [40] S. W. Kieffer, X. Lu, C. M. Bethke, J. R. Spencer, S. Marshak, A. Navrotsky, *Science* **2006**, *314*, 1764-1766.
- [41] A. H. Delsemme, P. Swings, *Annales d'Astrophysique* **1952**, *15*, 1-6.
- [42] A. H. Delsemme, A. Wenger, *Planet. Space Sci.* **1970**, *18*, 709-715.
- [43] A. H. Delsemme, D. C. Miller, *Planet. Space Sci.* **1970**, *18*, 717-730.
- [44] J. I. Lunine, D. J. Stevenson, *ApJS* **1985**, *58*, 493-531.
- [45] O. Mousis, J. I. Lunine, S. Picaud, D. Cordier, *Faraday Discuss.* **2010**, *147*, 509-525.
- [46] O. Mousis, F. Pauzat, Y. Ellinger, C. Ceccarelli, *ApJ* **2008**, *673*, 637-646.
- [47] O. Mousis, U. Marboeuf, J. I. Lunine, Y. Alibert, L. N. Fletcher, G. S. Orton, F. Pauzat, Y. Ellinger, *ApJ* **2009**, *696*, 1348-1354.

- [48] O. Mousis, J. I. Lunine, C. Thomas, M. Pasek, U. Marbœuf, Y. Alibert, V. Ballenegger, D. Cordier, Y. Ellinger, F. Pauzat, S. Picaud, *ApJ* **2009**, 691, 1780-1786.
- [49] K. Lodders, *ApJ* **2003**, 591, 1220.
- [50] J. S. Lewis, R. G. Prinn, *Astrophys. J.* **1980**, 338, 357-364.
- [51] D. W. Davidson, M. A. Desando, S. R. Gough, Y. P. Handa, C. L. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, *Nature* **1987**, 328, 418-419.
- [52] C. Petuya, Thèse de Doctorat, Université de Bordeaux, **2017**.
- [53] Aristote, *La Métaphysique d'Aristote, Livre Premier*, trad. par A. Pierron, C. Zevort, Ebrard-Joubert, Paris, **1840**.
- [54] J. L. Aparicio, M. P. Elizalde, *J. Chem. Educ.* **2018**, 95, 1763-1779.
- [55] H. Cavendish, *Phil. Trans.* **1766**, 56, 141-184.
- [56] A. Avogadro, *Journal de Physique de Chimie et d'Histoire Naturelle* **1811**, 73, 58-76.
- [57] B. Jaffe, *The Story of Chemistry from Alchemy to Nuclear Fission*, 4^e ed., Dover Publications, New York, **1976**.
- [58] P. Ball, *Nature* **2008**, 452, 291-292.
- [59] I. Brovchenko, A. Oleinikova, *ChemPhysChem* **2008**, 9, 2660-2675.
- [60] C. G. Salzmann, *J. Chem. Phys.* **2019**, 150, 060901.
- [61] L. Cailletet, R. Bordet, *J. Phys. Theor. Appl.* **1882**, 1, 456-459.
- [62] R. de Forcrand, *Compt. Rend.* **1882**, 95, 129.
- [63] R. de Forcrand, *Compt. Rend.* **1902**, 135, 959.
- [64] P. Villard, *Compt. Rend.* **1888**, 106, 1602.
- [65] P. Villard, *Compt. Rend.* **1895**, 120, 1262.
- [66] P. Villard, *Compt. Rend.* **1896**, 123, 337.
- [67] H. W. B. Roozeboom, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas* **1884**, 3, 29-58.
- [68] H. W. B. Roozeboom, *Rec. Trav. Chem. Pays-Bas* **1885**, 4, 65-73.
- [69] C. Thomas, Thèse de Doctorat, Université de Franche-Comté, **2009**.
- [70] D. W. Davidson, D. G. Leaist, R. Hesse, *Geochem. Cosmochem.* **1983**, 47, 2293-2295.
- [71] J. A. Ripmeester, C. I. Ratcliffe, *J. Phys. Chem.* **1988**, 92, 337-339.
- [72] A. K. Sum, R. Burruss, E. D. Sloan, *J. Phys. Chem. B* **1997**, 101, 7371-7377.
- [73] T. Uchida, T. Hirano, T. Ebinuma, H. Narita, K. Gohara, S. Mae, R. Matsumoto, *AIChE Journal* **1999**, 45, 2641-2645.
- [74] Z. Huo, M. D. Jager, K. T. Miller, E. D. Sloan, *Chem. Eng. Sci.* **2002**, 57, 705-713.
- [75] Z. Huo, K. Hester, E. D. Sloan, K. T. Miller, *AIChE J.* **2003**, 49, 1300-1306.
- [76] R. K. McMullan, J. G. A., *J. Chem. Phys.* **1965**, 42, 2725-2732.
- [77] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, G. D. Enright, J. A. Ripmeester, *Supramol. Chem.* **1997**, 8, 173-176.

- [78] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester dans Proc. of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japon, **2002**, p. 604.
- [79] C. J. Rawn, A. J. Rondinone, B. C. Chakoumakos, S. Circone, L. A. Stern, S. H. Kirby, Y. Ishii, *Can. J. Phys.* **2003**, *81*, 431.
- [80] C. Petuya, F. Damay, D. Talaga, A. Desmedt, *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 13798-13802.
- [81] C. Petuya, F. Damay, B. Chazallon, J. L. Bruneel, A. Desmedt, *J. Phys. Chem. C* **2018**, *122*, 566-573.
- [82] C. Petuya, F. Damay, S. Desplanche, C. Aupetit, A. Desmedt, *Crystals* **2018**, *8*, 145.
- [83] C. Petuya, A. Desmedt, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 4871-4878.
- [84] C. Petuya, L. Martin-Gondre, P. Aurel, F. Damay, A. Desmedt, *J. Chem. Phys* **2019**, *150*, 184705.
- [85] H. M. Powell, *J. Chem. Soc.* **1948**, 61-73.
- [86] Y. A. Dyadin, I. S. Terekhova, T. V. Rodionova, D. V. Soldatov, *J. Struct. Chem* **1999**, *40*, 645-653.
- [87] W. M. Deaton, E. M. J. Frost, Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines, Rapport Technique, U.S. Bureau of Mines. Helium Research Center, Amarillo, Texas, États-Unis, **1946**.
- [88] D. C. Bond, N. B. Russell, *Trans. AIME* **1949**, *179*, 192.
- [89] D. B. Robinson, *J. Can. Pet. Technol.* **1986**, *25*.
- [90] M. A. Kelland, *Energy Fuels* **2006**, *20*, 825-847.
- [91] J. Long, J. Lederhos, A. Sum, R. L. Christiansen, E. D. Sloan dans Proc. of the 73rd Annual GPA Convention, Nouvelle-Orléans, Louisiane, États-Unis, **1994**.
- [92] E. D. Sloan, The State-of-the-Art of Hydrates as Related to the Natural Gas Industry, Rapport détaillé GRI-91/0302, Gas Research Institute, **1992**.
- [93] E. Magnusson, Carlos and Abrahamsen, M. A. Kelland, A. Cely, K. Kinnari, X. Li, K. M. Askvik, *Energy Fuels* **2018**, *32*, 5772-5778.
- [94] F. H. Fadnes, *Fluid Phase Equilib.* **1996**, *117*, 186-192.
- [95] T. Austvik, Thèse de Doctorat, Norwegian University of Science et Technology, **1992**.
- [96] W. L. Mao, H.-K. Mao, A. F. Goncharov, V. V. Struzhkin, Q. Guo, J. Hu, J. Shu, R. J. Hemley, M. Somayazulu, Y. Zhao, *Science* **2002**, *297*, 2247-2249.
- [97] V. V. Struzhkin, B. Militzer, W. L. Mao, H. K. Mao, R. J. Hemley, *Chem. Rev.* **2007**, *107*, 4133-4151.
- [98] H. P. Veluswamy, R. Kumar, P. Linga, *Appl. Energy* **2014**, *122*, 112-132.
- [99] L. Fournaison, A. Delahaye, I. Chatti, J.-P. Petitot, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2004**, *43*, 6521-6526.
- [100] K. A. Kvenvolden, *Org. Geochem.* **1995**, *23*, 997-1008.
- [101] Y. F. Makogon, *Hydrates of Hydrocarbons*, PennWell Book, Tulsa, Oklahoma, **1997**.

- [102] R. Boswell, T. S. Collett, *Energy Environ. Sci.* **2011**, *4*, 1206-1215.
- [103] K. A. Kvenvolden, T. D. Lorenson dans C. K. Paull, W. P. Dillon, *Natural Gas Hydrates : Occurrence, Distribution, and Detection*, Geophysical Monograph Series, The American Geophysical Union, **2001**.
- [104] A. A. Trofimuk, N. V. Cherskiy, V. Tsarev, *Dokl. Akad. Nauk SSSR* **1975**, *225*, 936-939.
- [105] N. V. Cherskiy, V. Tsarev, *Geol. Geofiz.* **1977**, *5*, 21-31.
- [106] A. A. Trofimuk, N. V. Cherskiy, V. Tsarev, *Priroda* **1979**, *1*, 18-27.
- [107] R. McIver dans *Long-Term Energy Resources*, (éd. : R. Meyer, J. Olson), Pitman, **1981**, p. 713-726.
- [108] K. Kvenvolden, *Chem. Geol.* **1988**, *71*, 41-51.
- [109] K. Kvenvolden, G. Claypool, USGS Open-File Rpt 88-216, **1988**, p. 50.
- [110] G. MacDonald, *Annu. Rev. Energy* **1990**, *15*, 53-83.
- [111] V. Gornitz, I. Fung, *Global Biogeochem. Cycles* **1990**, *8*, 225-247.
- [112] I. Harvey, Z. Huang, *J. Geophys. Res. [Atmos.]* **1995**, *100*, 2905-2926.
- [113] G. Ginsberg, V. A. Soloviev dans Proc. Offshore Technology Conference, **1995**.
- [114] W. Holbrook, H. Hoskins, W. Wood, R. Stephen, D. Lizzaralde, *Science* **1996**, *273*, 1840-1843.
- [115] V. A. Soloviev, *Russ. Geol. Geophys.* **2002**, *43*, 648-662.
- [116] A. Milkov, R. Sassen, *Mar. Pet. Geol.* **2003**, *20*, 111-168.
- [117] A. Milkov, *Earth-Sci. Rev.* **2004**, *66*, 183-197.
- [118] B. Buffett, D. Archer, *Earth Planet. Sci. Lett.* **2004**, *227*, 185-199.
- [119] J. B. Klauda, S. I. Sandler, *Energy Fuels* **2005**, *19*, 459-470.
- [120] W. Wood, W. Jung dans Proc. of the Sixth International Conference on Gas Hydrates, (éd. : P. Englezos, J. Ripmeester), **2008**, p. 8.
- [121] D. Archer, B. Buffett, V. Brodtkin, *PNAS* **2009**, *106*, 20596-20601.
- [122] G. J. Moridis, M. T. Reagan dans Proc. of the Offshore Technology Conference, Houston, Texas, États-Unis, **2007**.
- [123] G. J. Moridis, M. T. Reagan dans Proc. of the Offshore Technology Conference, Houston, Texas, États-Unis, **2007**.
- [124] D. W. Davidson, M. K. El-Defrawy, M. O. Fuglem, A. S. Judge dans Proc. of the 3rd International Conference on Permafrost, *t. 1*, National Research Council of Canada, **1978**, p. 938-943.
- [125] T. Collett, J. J. Bahk, R. Baker, R. Boswell, D. Divins, M. Frye, D. Goldberg, J. Husebø, C. Koh, M. Malone, M. Morell, G. Myers, C. Shipp, M. Torres, *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 319-329.
- [126] F. M. O'Connor, O. Boucher, C. D. Gedney, N. and Jones, G. A. Folberth, R. Coppel, P. Friedlingstein, W. J. Collins, J. Chappellaz, J. Ridley, C. E. Johnson, *Rev. Geophys.* **2010**, *48*, 1-33.

- [127] G. R. Dickens, J. R. O'Neil, D. K. Rea, R. M. Owen, *Paleoceanography* **1995**, *10*, 965-971.
- [128] IPCC, *Summary for Policyakers, Climate Change 2013 : The Physical Science Basis, Contribution of Working Group I to the Fifth Assessment Report of the Intergovernmental Panel on Climate Change*, (éd. : T. F. Stocker, D. Qin, M. T. Plattner, S. K. Allen, J. Boschung, A. Nauels, Y. Xia, V. Bex, P. M. Midgley), **2013**.
- [129] H. L. F. Houpis, W.-H. Ip, D. A. Mendis, *ApJ* **1985**, *295*, 654-667.
- [130] K. R. Flammer, D. A. Mendis, H. L. F. Houpis, *ApJ* **1998**, *494*, 822-827.
- [131] U. Marboeuf, O. Mousis, J.-M. Petit, B. Schmitt, *ApJ* **2010**, *708*, 812-816.
- [132] U. Marboeuf, O. Mousis, J.-M. Petit, B. Schmitt, A. L. Cochran, H. A. Weaver, *A&A* **2011**, *525*, 2-5.
- [133] U. Marboeuf, B. Schmitt, J.-M. Petit, O. Mousis, N. Fray, *A&A* **2012**, *542*, 1-24.
- [134] O. Mousis, T. Ronnet, J. I. Lunine, A. Luspay-Kuti, K. E. Mandt, G. Danger, F. Pauzat, Y. Ellinger, P. Wurz, P. Vernazza, L. Le Sergeant d'Hendecourt, *ApJ Lett.* **2018**, *865*, L11.
- [135] S. Lectez, J.-M. Simon, O. Mousis, S. Picaud, K. Altwegg, M. Rubin, J. M. Salazar, *ApJ Lett.* **2015**, *805*, L1.
- [136] J. H. van der Waals, J. C. Platteeuw, *Adv. Chem. Phys.* **1959**, *2*, 1-57.
- [137] M. D. Max, S. M. Clifford, *Geophys. Res. Lett.* **2001**, *28*, 1787-1790.
- [138] V. Formisano, S. Atreya, T. Encrenaz, N. Ignatiev, M. Giuranna, *Science* **2004**, *306*, 1758-1761.
- [139] V. A. Krasnopolsky, J. P. Maillard, T. C. Owen, *Icarus* **2004**, *172*, 537-547.
- [140] V. A. Krasnopolsky, *Icarus* **2006**, *180*, 359-367.
- [141] C. Thomas, O. Mousis, S. Picaud, V. Ballenegger, *Planet. Space Sci.* **2009**, *57*, 42-47.
- [142] O. Mousis, E. Chassefière, J. Lasue, V. Chevrier, M. E. Elwood Madden, A. Lakhlifi, J. I. Lunine, F. Montmessin, S. Picaud, F. Schmidt, T. D. Swindle, *Space Sci. Rev.* **2013**, *174*, 213-250.
- [143] O. Mousis, J.-M. Simon, J.-P. Bellat, F. Schmidt, S. Bouley, E. Chassefière, V. Sautter, Y. Quesnel, S. Picaud, S. Lectez, *Icarus* **2016**, *278*, 1-6.
- [144] G. Tobie, J. I. Lunine, C. Sotin, *Nature* **2006**, *440*, 61-64.
- [145] O. Mousis, B. Schmitt, *ApJ* **2008**, *677*, L67-L70.
- [146] M. Choukroun, C. Sotin, *Geophys. Res. Lett.* **2012**, *39*, L04201.
- [147] O. Prieto-Ballesteros, J. S. Kargel, M. Fernández-Sampedro, F. Selsis, E. S. Martínez, D. L. Hogenboom, *Icarus* **2005**, *177*, 491-505.
- [148] K. P. Hand, C. F. Chyba, R. W. Carlson, J. F. Cooper, *Astrobiology* **2006**, *6*, 463-482.
- [149] A. D. Fortes, *Icarus* **2007**, *191*, 743-748.
- [150] G. A. Jeffrey, *J. Inclusion Phenom.* **1984**, *1*, 211-222.
- [151] W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 662-662.

- [152] W. F. Claussen, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1425-1426.
- [153] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *J. Chem. Phys.* **1951**, *19*, 1319-1320.
- [154] W. F. Claussen, M. F. Polglase, *J. Am. Chem. Soc.* **1952**, *74*, 4817-4819.
- [155] J. A. Ripmeester, J. S. Tse, C. I. Ratcliffe, B. M. Powell, *Nature* **1987**, *325*, 135.
- [156] A. T. Trueba, Thèse de Doctorat, Eindhoven University of Technology, **2017**.
- [157] M. von Stackelberg, H. R. Müller, *Z. Electrochem.* **1954**, *58*, 25.
- [158] D. W. Davidson dans *Water : A Comprehensive Treatise*, t. 2, (éd. : F. Franks), Plenum, New York, **1973**, chap. 3.
- [159] D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. S. Tse, B. M. Powell, *Nature* **1984**, *311*, 142.
- [160] D. W. Davidson, Y. P. Handa, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, J. S. Tse, J. R. Dahn, F. Lee, L. D. Calvert, *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **1986**, *141*, 141-149.
- [161] D. R. Hafeman, S. L. Miller, *J. Phys. Chem.* **1969**, *73*, 1392.
- [162] Y. A. Dyadin, É. G. Larionov, E. Y. Aladko, A. Y. Manakov, F. V. Zhurko, T. V. Mikina, V. Y. Komarov, E. V. Grachev, *J. Struct. Chem* **1999**, *40*, 790-795.
- [163] W. F. Kuhs, B. Chazallon, P. G. Radaelli, F. Pauer, *J. Incl. Phenom. Mol. Recognit. Chem.* **1997**, *29*, 65-77.
- [164] A. Yu, A. Y. Manakov, V. I. Voronin, A. E. Teplykh, A. V. Kurnosov, S. V. Goryainov, A. I. Ancharov, A. Y. Likhacheva dans Proc. of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama Japon, **2002**, p. 630.
- [165] B. Chazallon, W. F. Kuhs, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 308-320.
- [166] J. S. Loveday, R. J. Nelmes, D. D. Klug, J. S. Tse, S. Desgreniers, *Can. J. Phys.* **2003**, *81*, 539-544.
- [167] D. K. Staykova, W. F. Kuhs, A. N. Salamatina, T. Hansen, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 10299-10311.
- [168] J. Zhu, S. Du, X. Yu, J. Zhang, H. Xu, S. C. Vogel, T. C. Germann, J. S. Francisco, F. Izumi, K. Momma, Y. Kawamura, C. Jin, Y. Zhao, *Nat. Comm.* **2014**, *5*, 4128.
- [169] A. Falenty, T. C. Hansen, W. F. Kuhs, *Nature* **2014**, *516*, 231-233.
- [170] A. Falenty, A. N. Salamatina, W. F. Kuhs, *J. Phys. Chem. C* **2013**, *117*, 8443-8457.
- [171] L. C. Jacobson, W. Hujo, V. Molinero, *J. Phys. Chem. B* **2009**, *113*, 10298-10307.
- [172] M. M. Conde, C. Vega, G. A. Tribello, B. Slater, *J. Chem. Phys.* **2009**, *131*, 034510.
- [173] S. I. Kosyakov, *J. Struct. Chem.* **2009**, *50*, 60-65.
- [174] F. J. A. L. Cruz, S. Alavi, J. P. B. Mota, *ACS Earth Space Chem.* **2019**, *3*, 789-799.
- [175] F. Ning, Y. Yu, S. Kjelstrup, T. J. H. Vlugt, K. Glavatskiy, *Energ. Environ. Sci.* **2012**, *5*, 6779-6795.
- [176] M. B. Helegrud, S. Circone, L. Stern, S. Kirby, T. D. Lorenson dans Proc. of the Fourth International Conference on Gas Hydrates, Yokohama, Japon, **2002**, p. 716.
- [177] J. E. Bertie, F. E. Bates, K. H. David, *Can. J. Phys.* **1975**, *53*, 71.

- [178] J. E. Bertie, S. M. Jacobs, *J. Chem. Phys.* **1978**, *69*, 4105-4113.
- [179] P. S. R. Prasard, K. S. Prasard, N. K. Thakur, *Spectrochimica Acta Part A* **2007**, *68*, 1096-1100.
- [180] A. Giannasi, M. Celli, L. Ulivi, M. Zoppi, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 084705.
- [181] B. Klobes, A. Desmedt, I. Sergueev, K. Schmalzl, H. R. P., *EuroPhys. Lett.* **2013**, *103*, 36001.
- [182] A. Desmedt, L. Martin-Gonde, T. T. Nguyen, C. Petuya, L. Barandiaran, O. Babot, T. Toupance, R. G. Grim, A. K. Sum, *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 8904-8911.
- [183] D. W. Davidson, J. A. Ripmeester dans J. L. Atwood, J. E. D. Davies, D. D. MacNichol, *Inclusion Compounds, t. 3*, Academic Press, **1984**, chap. 3, p. 69.
- [184] M. B. Helgerud, Thèse de Doctorat, Stanford University, **2001**.
- [185] R. D. Stoll, G. M. Bryan, *J. Geophys. Res.* **1979**, *84*, 1629-1634.
- [186] B. Pandit, M. King, *Proc. 4th Can. Permafrost Conf.* **1982**.
- [187] B. Whiffen, H. Kiefte, M. J. Clouter, *Geophys. Res. Lett.* **1982**, *9*, 645-648.
- [188] H. Kiefte, M. J. Clouter, R. E. Gagnon, *J. Phys. Chem* **1985**, *89*, 3103-3108.
- [189] V. P. Shpakov, J. S. Tse, C. A. Tulk, B. Kvamme, V. R. Belosludov, *Chem. Phys. Lett.* **1998**, *282*, 107-114.
- [190] H. Shimizu, T. Kumazaki, T. Kume, S. Sasaki, *Phys. Rev. B* **2002**, *65*, 212102.
- [191] A. Klappproth, E. Goreshnik, D. Staykova, H. Klein, W. F. Kuhs, *Can. J. Phys.* **2003**, *81*, 503-518.
- [192] H. Hirai, Y. Uchihara, H. Fujihisa, M. Sakashita, E. Katoh, K. Aoki, K. Nagashima, Y. Yamamoto, T. Yagi, *J. Chem. Phys.* **2001**, *115*, 7066.
- [193] L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, *Science* **1996**, *273*, 1843-1848.
- [194] W. B. Durham, L. A. Stern, S. H. Kirby, *Can. J. Phys.* **2003**, *81*, 373-380.
- [195] W. Durham, L. Stern, S. Kirby, S. Circone dans Proc. of the 5th Internat. Conf. on Gas Hydrates, Trondheim, Norvège, **2005**.
- [196] D. Huang, S. Fan, *J. Chem. Eng. Data.* **2004**, *49*, 1479-1482.
- [197] R. B. Roberts, C. Andrikidis, R. J. Tainish, G. K. White dans Proc. of the Tenth International Cryogenic Engineering Conference, ICEC 10, Helsinki, Finlande, **1984**, p. 499.
- [198] W. R. Tse, John S. and McKinnon, M. Marchi, *J. Phys. Chem.* **1987**, *91*, 4188-4193.
- [199] T. Ikeda, O. Yamamuro, T. Matsuo, K. Mori, S. Torii, T. Kamiyama, F. Izumi, S. Ikeda, S. Mae, *J. Phys. Chem. Solids* **1999**, *60*, 1527-1529.
- [200] T. Ikeda, S. Mae, O. Yamamuro, T. Matsuo, S. Ikeda, R. M. Ibberson, *J. Phys. Chem. A* **2000**, *104*, 10623-10630.
- [201] K. A. Udachin, C. I. Ratcliffe, J. A. Ripmeester, *J. Phys. Chem. B* **2001**, *105*, 4200-4204.
- [202] S. Circone, L. A. Stern, S. H. Kirby, W. B. Durham, B. C. Chakoumakos, C. J. Rawn, A. J. Rondinone, Y. Ishii, *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107*, 5529-5539.

- [203] K. C. Hester, Z. Huo, A. L. Ballard, C. A. Koh, K. T. Miller, E. D. Sloan, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 8830-8835.
- [204] H. Tanaka, Y. Tamai, K. Koga, *J. Phys. Chem. B* **1997**, *101*, 6560-6565.
- [205] N. J. English, J. M. MacElroy, *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *121*, 133-156.
- [206] B. C. Barnes, A. K. Sum, *Curr. Opin. Chem. Eng.* **2013**, *2*, 184-190.
- [207] P. Warriar, M. N. Khan, V. Srivastava, C. M. Maupin, C. A. Koh, *J. Chem. Phys.* **2016**, *21*, 211705.
- [208] J. A. Ripmeester, S. Alavi, *Curr. Opin. Solid St. M.* **2016**, *20*, 344-351.
- [209] I. N. Tsimpanogiannis, I. G. Economou, *J. Supercrit. Fluid.* **2018**, *134*, 51-60.
- [210] J. S. Tse, M. L. Klein, I. R. McDonald, *J. Phys. Chem.* **1983**, *87*, 4198-4203.
- [211] A. A. Chialvo, M. Houssa, P. T. Cummings, *J. Phys. Chem. B* **2002**, *106*, 442-451.
- [212] N. J. English, J. M. D. MacElroy, *J. Comput. Phys.* **2003**, *24*, 1569-1581.
- [213] J. S. Tse, M. L. Klein, I. R. McDonald, *J. Chem. Phys.* **1984**, *87*, 4198-4203.
- [214] A. Wallqvist, *J. Chem. Phys.* **1992**, *96*, 5377-5382.
- [215] N. J. English, J. S. Tse, *Phys. Rev. Lett.* **2009**, *103*, 015901.
- [216] N. J. English, J. S. Tse, D. J. Carey, *Phys. Rev. B* **2009**, *80*, 134306.
- [217] P. M. Rodger, *J. Phys. Chem.* **1989**, *93*, 6850-6855.
- [218] P. M. Rodger, *J. Phys. Chem.* **1990**, *94*, 6080-6089.
- [219] P. M. Rodger, *AIChE* **1991**, *37*, 1511-1516.
- [220] S. Alavi, J. A. Ripmeester, D. D. Klug, *J. Chem. Phys.* **2007**, *126*, 124708.
- [221] R. Susilo, S. Alavi, J. A. Ripmeester, P. Englezos, *J. Chem. Phys.* **2008**, *128*, 194505.
- [222] D. Jin, Thèse de Doctorat, Université Grenoble Alpes, **2018**.
- [223] B. Fábíán, S. Picaud, P. Jedlovszky, A. Guilbert-Lepoutre, O. Mousis, *ACS Earth Space Chem.* **2018**, *2*, 521-531.
- [224] N. J. English, J. S. Tse, *Phys. Rev. B* **2012**, *86*, 104109.
- [225] J. S. Tse, C. I. Racliffe, B. M. Powell, V. F. Sears, Y. P. Handa, *J. Phys. Chem. A* **1997**, *101*, 4491-4495.
- [226] J. S. Tse, V. P. Shpakov, V. V. Murashov, V. R. Belosludov, *J. Chem. Phys.* **1997**, *107*, 9271.
- [227] J. S. Tse, V. P. Shpakov, V. R. Belosludov, F. Trouw, Y. P. Handa, W. Press, *Europhys. Lett.* **2001**, *54*, 354.
- [228] N. J. English, J. S. Tse, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 6226-6232.
- [229] M. Hiratsuka, R. Ohmura, A. K. Sum, K. Yasuoka, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 044508.
- [230] M. Hiratsuka, R. Ohmura, A. K. Sum, K. Yasuoka, *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 144306.
- [231] H. Jiang, K. D. Jordan, C. E. Taylor, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 6486-6492.
- [232] R. Susilo, S. Alavi, I. L. Moudrakovski, P. Englezos, J. A. Ripmeester, *Chem. Phys. Chem.* **2009**, *10*, 824-829.

- [233] S. Alavi, K. Udachin, J. A. Ripmeester, *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 1017-1025.
- [234] P. D. Gorman, N. J. English, J. M. D. MacElroy, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19780-19787.
- [235] J. Wang, H. Lu, J. A. Ripmeester, U. Becker, *J. Phys. Chem. C* **2010**, *114*, 21042-21050.
- [236] P. K. Chattaraj, S. Bandaru, S. Mondal, *J. Phys. Chem. A* **2011**, *115*, 187-193.
- [237] K. R. Ramya, A. Venkatnathan, *J. Phys. Chem. A* **2012**, *116*, 7742-7745.
- [238] K. R. Ramya, A. Venkatnathan, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 124305.
- [239] B. Peters, N. E. R. Zimmermann, G. T. Beckham, J. W. Tester, B. L. Trout, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 17342-17350.
- [240] A. Demurov, R. Radhakrishnan, B. L. Trout, *J. Chem. Phys.* **2002**, *116*, 702.
- [241] S. Alavi, J. A. Ripmeester, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 6102-6105.
- [242] S. Alavi, J. A. Ripmeester, *Chem. Phys. Lett.* **2009**, *479*, 234-237.
- [243] T. J. Frankcombe, G. J. Kroes, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 130.
- [244] P. D. Gorman, N. J. English, J. M. D. MacElroy, *J. Chem. Phys.* **2012**, *136*, 044506.
- [245] H. Cao, N. J. English, J. M. D. MacElroy, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 094507.
- [246] S. W. Rick, D. L. Freeman, *J. Chem. Phys.* **2010**, *132*, 054509.
- [247] H. Tanaka, T. Nakatsuka, K. Koga, *J. Chem. Phys.* **2004**, *121*, 5488.
- [248] H. Tanaka, K. Kiyohara, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 4098.
- [249] H. Tanaka, K. Kiyohara, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 8110.
- [250] H. Tanaka, *J. Chem. Phys.* **1994**, *101*, 10833.
- [251] H. Tanaka, M. Matsumoto, *J. Phys. Chem. B* **2011**, *115*, 14256-14262.
- [252] K. A. Sparks, J. W. Tester, *J. Phys. Chem.* **1992**, *96*, 11022-11029.
- [253] K. A. Sparks, J. W. Tester, Z. Cao, B. L. Trout, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 6300-6308.
- [254] T. Miyoshi, R. Ohmura, K. Yasuoka, *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 3799-3802.
- [255] L. Jensen, K. Thomsen, N. von Solms, S. Wierzchowski, M. R. Walsh, C. A. Koh, E. D. Sloan, D. T. Wu, A. K. Sum, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 5775-5782.
- [256] M. M. Conde, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **2010**, *133*, 064507.
- [257] M. Lasich, A. H. Mohammadi, K. Bolton, J. Vrabec, D. Ramjugernath, *Fluid Phase Equilib.* **2014**, *369*, 47-54.
- [258] D. Jin, B. Coasne, *Langmuir* **2017**, *33*, 11217-11230.
- [259] B. J. Anderson, J. W. Tester, B. L. Trout, *J. Phys. Chem. B* **2004**, *108*, 18705-18715.
- [260] B. J. Anderson, M. Z. Bazant, J. W. Tester, B. L. Trout, *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109*, 8153-8163.
- [261] B. J. Anderson, *Fluid Phase Equilib.* **2007**, *254*, 144-149.
- [262] S. Velaga, V. Vedam, B. J. Anderson dans Proc. of the Seventh International Conference on Gas Hydrates, Édimbourg, Écosse, **2011**.

- [263] N. I. Papadimitriou, I. N. Tsimpanogiannis, I. G. Economou, A. K. Stubos, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2018**, *44*, 28026-28038.
- [264] V. Ballenegger, *J. Phys. Chem. C* **2019**, *123*, 16757-16765.
- [265] S. J. Wierzchowski, P. A. Monson, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 7274-7282.
- [266] E. M. Yezdimer, P. T. Cummings, A. A. Chialvo, *J. Phys. Chem. A* **2002**, *106*, 7982-7987.
- [267] Y. Okano, K. Yasuoka, *J. Chem. Phys.* **2006**, *124*, 024510.
- [268] M. Nohra, T. K. Woo, S. Alavi, J. A. Ripmeester, *J. Chem. Thermodynamics* **2012**, *44*, 5-12.
- [269] C.-J. Liu, Z.-C. Zhang, Z.-G. Zhang, Y.-G. Zhang, G.-J. Guo, *Chem. Phys. Lett.* **2013**, *575*, 54-58.
- [270] S. Hirai, K. Okazaki, S. Kuroaka, K. Kawamura, *Microscale Thermophys. Eng.* **1997**, *1*, 293-301.
- [271] M. Ota, Y. X. Qi, *JSME Int. J. B* **2000**, *43*, 719.
- [272] L. A. Báez, P. Clancy, *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1994**, *715*, 177.
- [273] L. A. Báez, Thèse de Doctorat, Cornell University, **1996**.
- [274] M. R. Walsh, C. A. Koh, E. D. Sloan, A. K. Sum, D. T. Wu, *Science* **2009**, *326*, 1095.
- [275] M. R. Walsh, J. D. Rainey, P. G. Lafond, D.-H. Park, G. T. Beckham, M. D. Jones, K.-H. Lee, C. A. Koh, E. D. Sloan, D. T. Wu, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19951.
- [276] M. R. Walsh, G. T. Beckham, C. A. Koh, E. D. Sloan, D. T. Wu, A. K. Sum, *J. Phys. Chem. C* **2011**, *115*, 21241.
- [277] J. Vatamanu, P. G. Kusalik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2010**, *12*, 15065.
- [278] L. C. Jacobson, W. Hujo, V. Molinero, *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 11806.
- [279] L. C. Jacobson, W. Hujo, V. Molinero, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 13796.
- [280] L. C. Jacobson, V. Molinero, *J. Phys. Chem. B* **2010**, *114*, 7302.
- [281] S. Liang, P. G. Kusalik, *Chem. Sci.* **2011**, *2*, 1286.
- [282] S. Sarupria, P. G. Debenedetti, *J. Phys. Chem. Lett.* **2012**, *3*, 2942.
- [283] E. D. Sloan, F. Fleyfel, *AIChE J.* **1991**, *37*, 1281.
- [284] R. Radhakrishnan, B. L. Trout, *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1786.
- [285] M. Lauricella, S. Meloni, N. J. English, B. Peters, G. Ciccotti, *J. Phys. Chem. C* **2014**, *118*, 22847.
- [286] Y. Bi, A. Porras, T. Li, *J. Chem. Phys.* **2016**, *145*, 211909.
- [287] C. Moon, P. C. Taylor, P. M. Rodger, *J.A.C.S.* **2003**, *125*, 4706.
- [288] R. W. Hawtin, D. Quigley, P. M. Rodger, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2008**, *10*, 4853.
- [289] L. C. Jacobson, V. Molinero, *J.A.C.S.* **2011**, *133*, 6458.
- [290] S. Liang, P. G. Kusalik, *J. Chem. Phys.* **2015**, *143*, 011102.

- [291] B. C. Barnes, B. C. Knott, G. T. Beckham, D. T. Wu, A. K. Sum, *J. Phys. Chem. B* **2014**, *118*, 13236.
- [292] B. C. Knott, V. Molinero, M. F. Doherty, B. Peters, *J.A.C.S.* **2012**, *134*, 19544.
- [293] D. Bai, G. Chen, X. Zhang, W. Wang, *Langmuir* **2011**, *27*, 5961.
- [294] D. Bai, G. Chen, X. Zhang, A. K. Sum, W. Wang, *Sci. Rep.* **2015**, *5*, 12747.
- [295] K. S. Smirnov, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2017**, *19*, 23095.
- [296] S. Liang, D. Rozmanov, P. G. Kusalik, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2011**, *13*, 19856.
- [297] S. N. Chakraborty, L. D. Gelb, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 2183.
- [298] A. H. Nguyen, V. Molinero, *J. Phys. Chem. B* **2013**, *117*, 6330.
- [299] S. A. Bagherzadeh, P. Englezos, S. Alavi, J. A. Ripmeester, *J. Phys. Chem. B* **2012**, *116*, 3188.
- [300] S. A. Bagherzadeh, P. Englezos, S. Alavi, J. A. Ripmeester, *J. Chem. Thermodyn.* **2012**, *44*, 13.
- [301] A. L. Ballard, Thèse de Doctorat, Colorado School of Mines, **2002**.
- [302] B. Diu, C. Guthmann, D. Lederer, B. Roulet, *Physique Statistique*, Hermann, **1996**.
- [303] M. Thommes, K. Kaneko, A. V. Neimark, J. P. Olivier, F. Rodriguez-Reinoso, J. Rouquerol, K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **2015**, *87*, 1051-1069.
- [304] N. Metropolis, S. Ulam, *J. Am. Stat. Assoc.* **1949**, *44*, 335-341.
- [305] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, E. Teller, S. Ulam, *J. Chem. Phys.* **1953**, *21*, 1087-1092.
- [306] I. R. McDonald, *Mol. Phys.* **1972**, *23*, 41-58.
- [307] R. Eppinga, D. Frenkel, *Mol. Phys.* **1984**, *52*, 1303-1334.
- [308] G. E. Norman, V. S. Filinov, *High Temp. (USSR)* **1969**, *7*, 216-222.
- [309] M. Mezei, *Mol. Phys.* **1980**, *40*, 901-906.
- [310] J. Harris, R. S. A., *J. Chem. Phys.* **1988**, *88*, 1298-1306.
- [311] P. P. Ewald, *Ann. Phys.* **1921**, *64*, 253-287.
- [312] S. W. de Leeuw, J. W. Perram, E. R. Smith, *Proc. R. Soc. London A* **1980**, *373*, 27-56.
- [313] D. Frenkel, B. Smit, *Understanding Molecular Simulation : From Algorithms to Applications*, Academic Press, **2001**.
- [314] T. Roex, L. R. Nassimbeni, E. Weber, *Chem. Commun.* **2007**, *11*, 1124-1126.
- [315] A. L. Myers, J. M. Prausnitz, *AIChE J.* **1965**, *11*, 121-127.
- [316] M. Giraudet, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté, **2019**.
- [317] T. A., M. Mazzotti, *Chem. Eng. Technol.* **2012**, *35*, 102-108.
- [318] G. Santori, M. Luberti, H. Ahn, *Comput. Chem. Eng.* **2015**, *71*, 235-240.
- [319] C. M. Simon, B. Smit, M. Haranczyk, *Comput. Phys. Comm.* **2016**, *200*, 364-380.
- [320] C. F. von Weizsäcker, *Phys. Z.* **1937**, *38*, 176-191.

- [321] H. A. Bethe, *Phys. Rev.* **1939**, *55*, 103.
- [322] A. Luspay-Kuti, O. Mousis, M. Hässig, S. A. Fuselier, J. I. Lunine, B. Marty, K. E. Mandt, P. Wurz, M. Rubin, *Science Advances* **2016**, *2*, e1501781.
- [323] A. van Cleef, G. A. M. Diepend, *Recl. Trav. Chim. Pays-Bas* **1960**, *79*, 582-586.
- [324] E. D. Sloan, *Nature* **2003**, *426*, 353-359.
- [325] S. L. Miller dans *Ices in the Solar System*, (éd. : J. Klinger, D. Benest, A. Dollfus, R. Smoluchowski), Springer, **1985**, p. 59-79.
- [326] M. A. Desando, Y. P. Handa, R. E. Hawkins, C. I. Ratcliffe, R. J. A., *J. Inclus. Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1990**, *8*, 3-16.
- [327] A. H. Mohammadi, R. Anderson, B. Tohidi, *AIChE J.* **2005**, *51*, 2825-2833.
- [328] H. Mohammadi-Manesh, S. Alavi, T. K. Woo, M. Ashrafizaadeh, B. Najafi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2009**, *11*, 8821-8828.
- [329] A. H. Mohammadi, D. Richon, *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**, *49*, 3976-3979.
- [330] E. C. O. Dartois, *Icarus* **2011**, *212*, 950-956.
- [331] E. P. Van Klaveren, P. J. Michels, J. A. Schouten, D. D. Klug, J. S. Tse, *J. Chem. Phys.* **2001**, *114*, 5745-5754.
- [332] J. B. Klauda, S. I. Sandler, *Chem. Eng. Sci.* **2003**, *58*, 27-41.
- [333] J. Qin, W. F. Kuhs, *J. Chem. Eng. Data* **2015**, *60*, 369-375.
- [334] D. Lim, H. Ro, Y. Seo, Y. J. Seo, J. Y. Lee, S. J. Kim, J. Lee, H. Lee, *J. Chem. Thermodynamics* **2017**, *106*, 16-21.
- [335] J. F. Ouyang, R. P. A. Bettens, *Chemia* **2015**, *69*, 104-111.
- [336] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. Impey, M. L. Klein, *J. Chem. Phys.* **1983**, *79*, 926.
- [337] M. W. Mahoney, W. L. Jorgensen, *J. Chem. Phys.* **2000**, *112*, 8910-8922.
- [338] J. L. F. Abascal, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **2005**, *123*, 234505.
- [339] J. L. F. Abascal, E. Sanz, R. G. Fernández, C. Vega, *J. Chem. Phys.* **2005**, *122*, 234511.
- [340] H. W. Horn, W. C. Swope, J. W. Pitera, J. D. Madura, T. J. Dick, G. L. Hura, T. Head-Gordon, *J. Chem. Phys.* **2004**, *120*, 9665-9678.
- [341] V. Molinero, E. B. Moore, *J. Phys. B* **2009**, *113*, 4008-4016.
- [342] J. Piper, J. A. Morrison, C. Peters, *Mol. Phys.* **1984**, *53*, 1463-1480.
- [343] J. J. Potoff, J. I. Siepmann, *AIChE J.* **2001**, *47*, 1676-1682.
- [344] O. Mousis, Y. Alibert, D. Hestroffer, U. Marboeuf, C. Dumas, B. Carry, J. Horner, F. Selsis, *Mon. Not. R. Astron. Soc.* **2008**, *383*, 1269-1280.
- [345] O. Mousis, A. Guilbert-Lepoutre, J. I. Lunine, A. L. Cochran, J. H. Waite, J.-M. Petit, P. Rousselot, *ApJ* **2012**, *757*, 146.
- [346] J. Rumble, T. J. Bruno, *CRC Handbook of Chemistry and Physics*, 100^e ed., CRC Press LLC, **2019**.

- [347] J. D. Bernal, R. H. Fowler, *J. Chem. Phys.* **1933**, *8*, 515.
- [348] M. T. Kirchner, R. Boese, W. E. Billups, L. R. Norman, *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, *126*, 9407-9412.
- [349] V. Buch, P. Sandler, J. Sadlej, *J. Phys. Chem.* **1998**, *102*, 8641-8653.
- [350] F. Takeuchi, M. Hiratsuka, R. Ohmura, S. Alavi, A. K. Sum, K. Yasuoka, *J. Chem. Phys.* **2013**, *138*, 124504.
- [351] P. Ungerer, B. Tavitian, A. Boutin, *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry : Monte Carlo Methods*, IFP Publications, Paris, France, **2005**.
- [352] M. P. Allen, D. J. Tildesley, *Computer Simulation of Liquids*, 2^e ed., Oxford University Press, **2017**.
- [353] K. S. W. Sing, *Pure Appl. Chem.* **1985**, *57*, 603-619.
- [354] J. Roquerol, D. Avnir, C. W. Fairbridge, D. H. Everett, J. M. Haynes, N. Pernicone, J. D. F. Ramsay, K. S. W. Sing, K. K. Unger, *Pure Appl. Chem.* **1994**, *66*, 1739-1758.
- [355] A. Lakhlifi, P. R. Dahoo, S. Picaud, O. Mousis, *Chem. Phys.* **2015**, *448*, 53-60.
- [356] S. Builes, S. I. Sandler, R. Xiong, *Langmuir* **2013**, *29*, 10416-10422.
- [357] D. H. Everett, *Pure Appl. Chem.* **1972**, *31*, 577-638.
- [358] D. Nicholson, N. Parsonage, *Computer Simulations and the Statistical Mechanics of Adsorption*, 2^e ed., Academic Press, **1982**.
- [359] M. J. Moran, H. N. Shapiro, *Fundamentals of Engineering Thermodynamics*, 5^e ed., John Wiley & Sons, Inc., **2006**.
- [360] C. Petuya, F. Damay, S. Desplanche, D. Talaga, A. Desmedt, *Chem. Comm.* **2018**, *54*, 4290-4293.
- [361] J. Sadlej, R. Rowland, J. P. Devlin, V. Buch, *J. Chem. Phys.* **1995**, *102*, 4804-4818.
- [362] C. M. Simon, B. Smit, M. Haranczyk, *Comput. Phys. Commun.* **2016**, *200*, 364-380.
- [363] J. Kortus, G. Irmer, J. Monecker, M. R. Pederson, *Modelling Simul. Sci. Eng.* **2000**, *8*, 403-411.
- [364] T. Hama, N. Watanabe, *Chem. Rev.* **2013**, *113*, 8783-8839.
- [365] V. Kotwicki, *Hydrolog. Sci. J.* **1991**, *36*, 49-66.
- [366] T. Encrenaz, *Searching for Water in the Universe*, Springer-Verlag, New-York, USA, **2007**.
- [367] T. Encrenaz, *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* **2008**, *46*, 57-87.
- [368] H. Cuppen, C. Walsh, T. Lamberts, D. Semenov, R. T. Garrod, E. Penteado, S. Ioppolo, *Space Sci. Rev.* **2017**, *212*, 1-58.
- [369] U. Meierhenrich, *Amino Acids and the Asymmetry of Life*, Springer-Verlag, Berlin/-Heidelberg, **2008**.
- [370] E. Kadyshevich, V. Ostrovskii, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2009**, *95*, 571-578.
- [371] X. Li, A. Heays, R. Visser, W. Ubachs, B. Lewis, S. Gibson, E. van Dishoeck, *A&A* **2013**, *555*, A14.

- [372] X. Li, T. Millar, C. Walsh, A. Heays, E. van Dishoeck, *A&A* **2014**, 568, A111.
- [373] G. W. Fuchs, H. M. Cuppen, S. Ioppolo, C. Romanzin, S. E. Bisschop, S. Andersson, E. van Dishoeck, H. Linnartz, *A&A* **2009**, 505, 629.
- [374] W. Schutte dans *Molecules in Astrophysics : Probes and Processes*, IAU Symposia, **1997**, p. 331-340.
- [375] E. Dartois dans *Cosmic Dust - Near and Far*, Astronomical Society of the Pacific Conference Series, **1999**, p. 411-427.
- [376] S. Picaud, P. Jedlovszky, *Mol. Sim.* **2018**, 45, 403-416.
- [377] V. Szentirmai, M. Szőri, S. Picaud, P. Jedlovszky, *J. Phys. Chem. C* **2016**, 120, 23480-23489.
- [378] R. A. Horváth, G. Hantal, S. Picaud, M. Szőri, P. Jedlovszky, *J. Phys. Chem. A* **2018**, 122, 3398-3412.
- [379] M. Matsumoto, Y. Takaoka, Y. Kataoka, *J. Chem. Phys.* **1993**, 93, 1464.
- [380] L. B. Pártay, G. Hantal, P. Jedlovszky, Á. Vincze, G. Horvai, *J. Comput. Chem.* **2007**, 29, 945-956.
- [381] B. Radola, Thèse de Doctorat, Université de Bourgogne Franche-Comté, **2017**.
- [382] M. Sega, G. Hantal, B. Fábrián, P. Jedlovszky, *J. Comput. Chem.* **2018**, 39, 2118-2125.
- [383] A. Allouche, P. Verlaque, J. Pourcin, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 89-98.
- [384] C. Manca, C. Martin, A. Allouche, P. Roubin, *J. Phys. Chem. B* **2001**, 105, 12861-12869.
- [385] A. Al-Halabi, A. W. Kley, E. F. Van Dishoeck, M. C. Van Hemert, G. J. Kroes, *J. Phys. Chem. A* **2003**, 107, 10615-10624.
- [386] A. Al-Halabi, E. F. Van Dishoeck, G. J. Kroes, *J. Chem. Phys.* **2004**, 120, 3358-3367.
- [387] J. E. Straub, M. Karplus, *Chem. Phys.* **1991**, 158, 221-248.
- [388] N. K. Nair, A. W. Adamson, *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 2229-2230.
- [389] A. Bouquet, C. R. Glein, J. H. Waite, *ApJ* **2019**, 873, 28.

Titre : Simulation moléculaire d'hydrates de gaz mixtes en conditions astrophysiques

Mots-clés : clathrates hydrates, simulation moléculaire, sélectivité, Monte-Carlo

Résumé : Dans ce travail de thèse, des méthodes de simulations numériques ont été utilisées pour modéliser à l'échelle moléculaire des clathrates hydrates, dans des conditions thermodynamiques typiques des milieux astrophysiques. L'objectif était de caractériser, à l'aide des outils habituels du milieu de l'adsorption, les capacités de piégeage de ces structures particulières de l'eau. Les résultats présentés dans ce mémoire se concentrent sur un couple d'espèces chimiques, abondantes dans notre environnement astrophysique et relativement similaires : le monoxyde de carbone, CO, et le diazote, N₂. Ainsi, les clathrates purs de CO et de N₂, et l'hydrate mixte CO-N₂ ont été étudiés, principalement à l'aide de simulations Monte-Carlo, dans l'ensemble

grand canonique. En premier lieu, ces clathrates ont été examinés en les considérant au sein de cristaux infinis. Une encapsulation préférentielle des molécules de CO par rapport à celles de N₂ a pu être mise en évidence dans les simulations, en accord avec des données expérimentales récentes et des calculs thermodynamiques. En second lieu, les systèmes d'hydrates ont été mis en contact avec une interface gazeuse pour étudier l'adsorption de CO et N₂ en surface. Des simulations avec d'autres formes d'eau solide, aussi présentes dans les milieux astrophysiques, ont été menées. Toutes les surfaces considérées se sont avérées être encore plus sélectives dans le piégeage des molécules de CO que les cages constituant les clathrates.

Title: Molecular simulation of mixed gas hydrates in astrophysical conditions

Keywords: clathrate hydrates, molecular simulation, selectivity, Monte Carlo

Abstract: In this PhD work, numerical simulation methods have been used in order to model clathrate hydrates at the molecular scale, in thermodynamic conditions typical of astrophysical contexts. The aim was to characterize the trapping abilities of those peculiar structures of water, by means of the tools used in adsorption studies. The results presented in the present thesis are focused on a couple of chemical species which are found to be abundant in our astrophysical vicinity and are quite similar: carbon monoxide, CO, and nitrogen, N₂. Thus, the single-component clathrates of CO and N₂, and the mixed hydrate CO-N₂ have been studied, mainly using grand canonical Monte Carlo simulations. First,

these clathrates have been examined as part of a bulk phase. A preferential encapsulation of CO molecules, with respect to N₂ molecules, has been highlighted in the simulations, in agreement with recent experimental data and thermodynamic calculations. Secondly, the hydrate systems have been brought in contact with a gaseous interface in order to study the surface adsorption of CO and N₂ molecules. Simulations with other forms of solid water, also found in astrophysical contexts, have been performed. All the considered surfaces have shown a greater molecular selectivity towards the trapping of CO molecules, compared to the one of hydrates' cages.