



HAL
open science

Étude par dynamique moléculaire du comportement d'aluminosilicates tubulaires hydratés : structure et dynamique du système eau-imogolite

Benoît Creton

► **To cite this version:**

Benoît Creton. Étude par dynamique moléculaire du comportement d'aluminosilicates tubulaires hydratés : structure et dynamique du système eau-imogolite. Matériaux. Université des Sciences et Technologie de Lille - Lille I, 2006. Français. NNT: . tel-00270255

HAL Id: tel-00270255

<https://theses.hal.science/tel-00270255>

Submitted on 27 May 2008

HAL is a multi-disciplinary open access archive for the deposit and dissemination of scientific research documents, whether they are published or not. The documents may come from teaching and research institutions in France or abroad, or from public or private research centers.

L'archive ouverte pluridisciplinaire **HAL**, est destinée au dépôt et à la diffusion de documents scientifiques de niveau recherche, publiés ou non, émanant des établissements d'enseignement et de recherche français ou étrangers, des laboratoires publics ou privés.

N° d'ordre : 3820

UNIVERSITE DES SCIENCES ET TECHNOLOGIES DE LILLE

Ecole doctorale : Sciences de la matière, du rayonnement et de l'environnement

U.F.R. de CHIMIE

Thèse de doctorat

Mention : Structure et Dynamique des Systèmes Réactifs

Etude par dynamique moléculaire du comportement d'aluminosilicates tubulaires hydratés : structure et dynamique du système eau-imogolite.

Benoît CRETON

Soutenue le lundi 03 juillet 2006

Membres du jury :

| | | |
|----|----------------------|-------------------|
| M. | J.-P. CORNARD | Président |
| M. | P. LEVITZ | Rapporteur |
| M. | B. ROUSSEAU | Rapporteur |
| M. | D. BOUGEARD | Examineur |
| M. | J. GUILMENT | Examineur |
| M. | O. PONCELET | Examineur |
| M. | K. SMIRNOV | Examineur |

REMERCIEMENTS

Le travail présenté dans ce manuscrit a été réalisé au Laboratoire de Spectrochimie Infrarouge et Raman (LASIR, CNRS, UMR 8516) de l'Université des Sciences et Technologies de Lille (USTL).

Que la "Eastman Kodak Company" trouve dans ces quelques lignes l'expression de mes plus sincères remerciements pour avoir financé ces travaux. Je les remercie également pour cette magnifique semaine aux Etats-Unis dans la ville de Rochester (NY), au travers de leur programme "Eastman Kodak Fellows Visit".

Je tiens à exprimer toute ma reconnaissance à Messieurs Konstantin SMIRNOV et Daniel BOUGEARD pour m'avoir accordé leur confiance et accueilli au sein du LASIR. Je les remercie pour leur encadrement, leur disponibilité et pour m'avoir fait bénéficier de leurs connaissances scientifiques.

J'aimerais remercier Monsieur Jean-Paul CORNARD qui m'a fait l'honneur d'exercer les fonctions de président de jury et d'examineur de thèse. Je le remercie également pour ces fructueux échanges via internet.

Je tiens à remercier Messieurs Pierre LEVITZ et Bernard ROUSSEAU pour avoir accepté la fonction de rapporteur pour mes travaux de thèse.

Un grand merci à Messieurs Olivier PONCELET et Jean GUILMENT qui m'ont accordé leur confiance et m'ont permis de rentrer dans la famille des "Eastman Kodak Fellows". Je tiens également à les remercier pour leur disponibilité et pour toutes ces réunions de travail.

Je tiens à mentionner le plaisir que j'ai eu à travailler au sein du LASIR et je remercie tout le personnel, chercheurs, ingénieurs, techniciens et tous mes collègues thésards pour ces trois années passées en leur compagnie.

Enfin, je dédie ces trois années de travail à tous mes proches, famille et amis, et à tous ceux qui nous ayant malheureusement quitté trop tôt n'auront pu assister à l'achèvement de ces travaux.

Pour mes parents et Virginie,

Table des matières

| | |
|--|-----------|
| I Introduction. | 9 |
| II Systèmes étudiés et leurs modèles. | 16 |
| II.1 Introduction | 17 |
| II.2 Les systèmes étudiés | 17 |
| II.2.a Aluminosilicates nanoporeux | 17 |
| II.2.b Etudes antérieures d'aluminosilicates nanoporeux hydratés | 22 |
| II.3 Les modèles | 27 |
| II.3.a Modèle structural d'imogolite synthétique | 27 |
| II.3.b Choix du modèle d'eau | 28 |
| III Méthodes computationnelles. | 35 |
| III.1 Introduction | 36 |
| III.2 La dynamique moléculaire | 37 |
| III.2.a Equations du mouvement | 37 |
| III.2.b Algorithmes | 40 |
| III.2.c Conditions périodiques | 43 |
| III.2.d Potentiels | 45 |
| III.2.e Ensembles statistiques | 55 |
| III.2.f Déroulement des simulations | 56 |
| III.3 Les grandeurs caractéristiques calculables | 57 |
| III.3.a Caractérisation de la structure du système étudié | 57 |
| III.3.b Le calcul de caractéristiques dynamiques | 62 |

| | |
|--|------------|
| IV Etude de la dynamique du modèle d'imogolite. | 70 |
| IV.1 Introduction | 71 |
| IV.2 Systèmes étudiés | 73 |
| IV.2.a Modèles d'imogolite anhydre et hydratée. | 73 |
| IV.2.b Caractéristiques étudiées | 74 |
| IV.2.c Déroulement des simulations | 76 |
| IV.3 Résultats | 77 |
| IV.3.a Dynamique du modèle d'imogolite hydratée | 77 |
| IV.3.b Dynamique des modèles d'imogolite anhydre | 79 |
| IV.4 Conclusion | 88 |
| V Structure et dynamique de l'eau aux surfaces de l'imogolite. | 91 |
| V.1 Introduction | 92 |
| V.2 Modèle d'imogolite flexible | 92 |
| V.2.a Structure atomique du modèle | 92 |
| V.2.b Modèle de liaison hydrogène | 93 |
| V.3 Systèmes étudiés | 98 |
| V.3.a Dimensions de la boîte de simulation | 98 |
| V.3.b Modèle d'imogolite hydratée | 99 |
| V.3.c Déroulement des simulations | 100 |
| V.4 Résultats | 101 |
| V.4.a Caractéristiques structurales des molécules d'eau | 101 |
| V.4.b Caractéristiques dynamiques des molécules d'eau | 123 |
| V.5 Conclusion | 129 |
| VI Etude succincte du comportement de l'eau dans un modèle d'allophane. | 133 |
| VI.1 Introduction | 134 |
| VI.2 Elaboration d'un modèle d'allophane | 135 |
| VI.2.a Construction d'un modèle structural d'allophane | 135 |
| VI.2.b Hydratation du modèle d'allophane | 138 |
| VI.2.c Choix des paramètres atomiques | 139 |

| | |
|--|------------|
| VI.2.d Déroulement de la simulation | 141 |
| VI.3 Observations générales du système | 142 |
| VI.4 Conclusion | 143 |
| VII Conclusions et perspectives. | 146 |

Chapitre I

Introduction.

De part le développement de la photographie numérique et de la personnalisation des images, les techniques d'impression jet d'encre ont pris de plus en plus d'importance ces dernières années. L'industrie Kodak, dans le cadre de ses activités de recherches relatives au développement du procédé d'impression jet d'encre et plus particulièrement, de la qualité du papier photographique utilisé, a sollicité les compétences du laboratoire de spectrochimie infrarouge et Raman (LASIR) concernant la modélisation du comportement des molécules d'eau sur des surfaces d'aluminosilicates [1–4].

De façon à améliorer la qualité des impressions jet d'encre, notamment leur longévité, Kodak souhaitait obtenir des informations à l'échelle microscopique sur les interactions entre des composés intervenant lors du processus d'impression. En effet, la qualité de l'image obtenue par ce processus dépend de plusieurs facteurs dont la technique d'impression, l'encre, le papier et les interactions entre ces facteurs.

L'impression par le procédé jet d'encre consiste à projeter des gouttes d'encre sur diverses surfaces imprimables. Deux grandes familles de techniques peuvent être distinguées (Figure I.1) : le jet d'encre continu (CIJ pour "Continuous Ink Jet") et la goutte à la demande (DOD pour "Drop On Demand").

Dans la technologie CIJ, on forme un jet de gouttelettes d'encre en jouant sur la vitesse de l'encre (pression dans le bac à encre), la taille et la géométrie des orifices de la tête d'impression et sur les vibrations nécessaires à la formation de gouttes homogènes. Les gouttes sont ensuite chargées électriquement puis déviées de façon à être positionnées sur le support imprimable, celles qui n'atteignent pas la surface imprimable sont renvoyées dans le réservoir d'encre. Trois sous-familles du jet continu existent et se différencient les unes des autres par le mode d'adressage et de positionnement des gouttes d'encre, il s'agit du Jet simple, du Jet multiple et de la technologie Hertz (voir la Figure I.1).

Dans la technologie DOD, la pression dans le bac à encre n'est appliquée qu'au moment de l'impression. La formation des gouttes d'encre et leur expansion sont contrôlées électroniquement, ainsi on ne produit que le nombre de gouttes nécessaires à l'impression. Il existe plusieurs sous-familles qui diffèrent les unes des autres par le mode d'éjection de la goutte d'encre, il s'agit du Piézo-électrique, du Thermique et du Valve jet (voir la Figure I.1). La DOD offre des coûts de fabrication et de maintenance plus faibles et une meilleure qualité que la CIJ. Par conséquent,

cette technologie est la plus utilisée actuellement et celle sur laquelle sont focalisés les efforts de recherche et développement [5, 6].

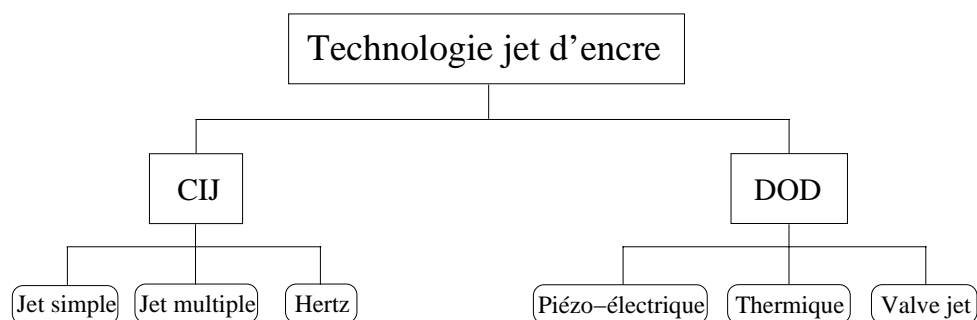


Figure I.1 – Filiation des différentes techniques d'impression jet d'encre [6, 7].

La qualité de l'image imprimée dépend aussi des encres utilisées. Ces dernières sont en grande partie, constituées d'eau à laquelle sont ajoutés différents éléments nécessaires pour obtenir les performances désirées. Ceux-ci sont : des solvants et humectants, des agents tensioactifs, des biocides, divers autres additifs, et enfin, des colorants ou des pigments [7].

Les humectants sont solubles dans l'eau et permettent de contrôler la viscosité et l'évaporation de l'encre. Ils interviennent pendant le transfert de l'encre vers la tête d'impression, lors de la formation des gouttes, ainsi qu'au moment de l'éjection de ces dernières. Les imprimantes à tête piézo-électrique nécessitent des encres plus riches en humectants que les imprimantes à tête thermique. Les agents tensioactifs sont utilisés de façon à favoriser l'absorption de l'encre par le support. Les biocides sont présents pour prévenir la prolifération bactérienne dans le bac à encre. Le pH de l'encre est contrôlé à l'aide d'un tampon, et les colorants ou les pigments permettent l'obtention des couleurs.

Les colorants sont solubles dans l'eau et les fines molécules (de l'ordre de quelques nanomètres) qui les composent, présentent une résistance modérée à la lumière. Absorbés par le papier, les colorants se regroupent en agrégats qui offrent alors une très grande stabilité. Quant aux pigments, insolubles dans l'eau, ils sont constitués de particules plus grossières (de l'ordre du micromètre) que celles des colorants et sont dotés d'une grande résistance à la lumière et à l'humidité.

La qualité des impressions obtenues va pour beaucoup dépendre des caractéristiques du

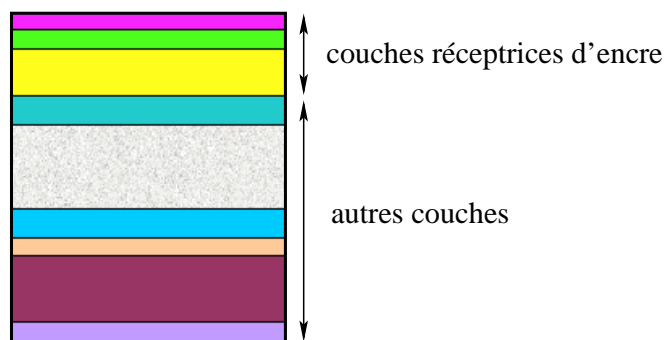


Figure I.2 – Schématisation des couches qui composent le papier “Kodak Ultima Picture” [8, 9].

papier utilisé. En effet, sur un papier ordinaire, l’encre pénètre à l’intérieur du papier et diffuse le long des fibres de cellulose. Dans ce cas, le séchage est lent ce qui favorise : les déformations du papier, un contraste faible et une image floue. C’est pourquoi les papiers sont généralement traités en surface par le dépôt d’une ou plusieurs couches de différentes substances (voir la Figure I.2). Ce traitement permet de contrôler la pénétration de l’encre ou encore de préserver la coloration de l’encre de différents facteurs environnementaux qui pourraient la dégrader (phénomène appelé “fading”) : lumière, chaleur, humidité, substances chimiques (ozone) [8].

Le papier photographique jet d’encre présenté sur la Figure I.2 est constitué de neuf couches plus ou moins complexes. Les trois premières couches forment un ensemble destiné à la réception des encres et les autres couches ont divers rôles comme éviter que le papier se gondole, un rôle de support ou encore des propriétés antistatiques.

La première des couches destinées à la réception des encres (en rose sur la Figure I.2) est une fine couche de protection fortement perméable aux encres. On trouve ensuite, en vert, une couche qui est en quelque sorte une éponge à humectants et qui fixe faiblement les colorants. Enfin, la couche en jaune absorbe rapidement l’eau contenue dans les encres et possède la capacité de fixer fortement les colorants. Ces trois couches sont donc cruciales pour la qualité des impressions mais aussi pour la tenue des couleurs face aux agressions des quatre facteurs environnementaux. L’incorporation de certains aluminosilicates dans ces couches réceptrices d’encres atténuent le phénomène de “fading”, en particulier les attaques de l’ozone et de la lumière, ce qui augmente la longévité des images imprimées [10–12].

Le travail présenté dans ce manuscrit s’inscrit dans un projet qui vise à comprendre à l’échelle

microscopique, les interactions entre les constituants des encres et ceux des couches du papier réceptrices des encres. Parmi les nombreux types d'aluminosilicates utilisés ou susceptibles de l'être dans ces couches nanoporeuses [9–12] nous nous sommes intéressés à ceux de formes tubulaires (l'imogolite) et sphériques (les allophanes). L'objectif de la première étape de ce projet consiste à étudier le comportement des molécules d'eau (constituant majoritaire des encres) sur les surfaces de l'imogolite et des allophanes, par des techniques de simulations numériques.

Plusieurs approches sont susceptibles d'être utilisées pour la réalisation de notre étude :

- Les méthodes utilisant une approche quantique sont très coûteuses en calculs. Dans notre cas, ce type de méthodes ne pourra être employé compte tenu de la taille importante des systèmes que nous souhaitons étudier.
- Les méthodes utilisant une approche stochastique présentent l'inconvénient d'exclure toute possibilité d'obtention d'informations relatives à la dynamique des systèmes étudiés.
- Les méthodes basées sur une approche déterministe dans le cadre de la mécanique classique présentent l'avantage d'être adaptées à des systèmes de taille importante pour lesquels elles permettent le calcul de caractéristiques relatives à la structure et à la dynamique.

Par conséquent, pour la capacité qu'elle possède à nous renseigner sur l'évolution temporelle de systèmes de grande taille, nous avons choisi d'étudier nos systèmes en utilisant la méthode de la dynamique moléculaire (méthode basée sur l'approche déterministe). Comme nous le verrons dans le chapitre III, les caractéristiques obtenues à partir de ces simulations pourront être comparées à des résultats expérimentaux.

L'étude du système eau-imogolite a été scindée en trois étapes. Dans un premier temps, nous avons étudié des systèmes d'imogolite anhydre. Dans un second temps, nous nous sommes intéressés à la structure et à la dynamique des molécules d'eau confinées dans un modèle d'imogolite rigide. Enfin, les résultats semblant être biaisés par la rigidité du modèle d'imogolite, l'étape précédente a été renouvelée mais en prenant en compte la flexibilité de la structure du solide.

Les modèles et méthodes de calcul utilisés au cours des travaux réalisés, ainsi que les résultats obtenus sont présentés dans ce mémoire et ordonnés comme suit :

- Dans le chapitre II, nous présentons la structure de divers aluminosilicates nanoporeux, en particulier celle de l'imogolite et des allophanes. Ce chapitre a été l'occasion de faire un bref

état des connaissances relatives à ces structures et au comportement des molécules d'eau sur les surfaces de ces aluminosilicates. A la fin de ce chapitre, on présente les modèles d'imogolite et d'eau employés lors des simulations de dynamique moléculaire.

- Le chapitre suivant détaille les méthodes de calculs nécessaires à la mise en oeuvre des simulations de dynamique moléculaire que nous avons effectuées. A la fin de ce chapitre, une partie est consacrée aux caractéristiques structurales et dynamiques employées pour obtenir des informations sur nos systèmes.
- Dans le chapitre IV, nous avons rapporté les résultats relatifs à la dynamique de modèles d'imogolite anhydre et hydratée. Ces résultats nous montreront que le potentiel appliqué au modèle structural d'imogolite permet de reproduire de façon raisonnable la structure et de la dynamique de d'imogolite.
- Le chapitre suivant est consacré aux résultats relatifs à la structure et à la dynamique des molécules d'eau dans des systèmes eau-imogolite. Les résultats ont été obtenus pour différents taux d'hydratation de ces structures et pour des structures d'imogolite rigide et flexible.
- Le chapitre VI, dans sa première partie, propose un modèle d'aluminosilicate sphérique, l'allophane et décrit l'algorithme de construction du modèle. Puis, on a rapporté dans ce chapitre les premières observations sur le comportement des molécules d'eau sur les surfaces de ce modèle d'aluminosilicate sphérique.
- Enfin, le dernier chapitre sera consacré aux conclusions et aux perspectives envisagées pour la suite du projet sur l'étude à l'échelle microscopique de l'absorption des encres par le papier photographique.

Bibliographie

- [1] K.S. Smirnov, D. Bougeard; *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999), 5266.
- [2] K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Chem. Phys.*, 292 (2003),53.
- [3] M. Arab, D. Bougeard, K.S. Smirnov; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003), 4699.
- [4] M. Arab, D. Bougeard, K.S. Smirnov; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 9 (2004), 2446.
- [5] A. Rapetto;
http://cerig.efpg.inpg.fr/icg/Dossiers/Papier_mince/sommaire.htm
- [6] G. Barros, S. Autellet, E. Rousset ;
http://cerig.efpg.inpg.fr/memoire/2001/jet-d-encre-3.htm#intro_aje
- [7] P.L. Hue; *J. Imag. Sci. Tech.*, 42 (1998), 49.
- [8] D.E. Bugner, C. Romano, G.A. Campbell, M.M. Oakland, R. Kapusniak, L. Aquino, K. Maskasky ; <http://www.kodak.com/eknec/documents/63/0900688a801caf63/ULTIMAWhitePaper012804.pdf>
- [9] C.E. Romano, R.J. Kapusniak, L.J. Shaw-Klein, T.C. Schultz, P.J. Ghysel; United States patent No 2005099477 (2005).
- [10] O.J.C. Poncelet ; French patent No 2842540 (2004).
- [11] O.J.C. Poncelet ; French patent No 2842541 (2004).
- [12] A. Shah, C.D. BeBoer ; United States patent No 6341560 (2002).

Chapitre II

Systemes étudiés et leurs modèles.

II.1 Introduction

Une des étapes clés de la réalisation de simulations de modélisation moléculaire est l'élaboration des modèles structuraux des systèmes que l'on souhaite modéliser. Dans ce chapitre, nous allons présenter les systèmes modèles que nous avons employés lors des simulations numériques pour étudier le comportement d'aluminosilicates tubulaires hydratés.

Avant de se consacrer à la structure des systèmes qui feront l'objet de simulations, nous nous sommes brièvement intéressés aux structures de divers aluminosilicates nanoporeux. L'objectif étant d'étudier des systèmes d'aluminosilicates hydratés, nous avons passé en revue des données obtenues soit par des méthodes expérimentales, soit par des simulations numériques relatives à la structure et à la dynamique de molécules d'eau confinées dans des systèmes chimiquement et/ou géométriquement proches des systèmes que l'on souhaite étudier. Enfin, la dernière partie de ce chapitre est dédiée aux modèles utilisés lors de la réalisation des travaux présentés dans ce manuscrit. Nous y détaillerons tout d'abord, la structure d'un modèle d'aluminosilicate tubulaire. Ensuite, nous présenterons le modèle d'eau que nous avons choisi pour reproduire le comportement des molécules d'eau confinées dans cet aluminosilicate.

II.2 Les systèmes étudiés

II.2.a Aluminosilicates nanoporeux

Les aluminosilicates existent sous une grande variété de structures dont les compositions chimiques sont différentes les unes des autres. Parmi tous ces solides, nous nous intéressons aux aluminosilicates de forme tubulaire. Ceux-ci entrent dans la famille des matériaux nanoporeux qui sont des solides ayant des cavités de taille nanométrique dans leur structure. Les autres membres de cette famille de matériaux poreux sont les zéolithes, les argiles et la silice microporeuse. Avant de présenter les informations relatives aux aluminosilicates tubulaires, nous allons parler brièvement des autres membres de cette famille de solides poreux.

Zéolithes. Les zéolithes sont des aluminosilicates cristallins ayant dans leur structure un réseau bi- ou tri-dimensionnel de canaux et/ou de cages de l'ordre de quelques angströms. Leur structure est formée par l'assemblage de tétraèdres TO_4 où T désigne un atome dans l'envi-

ronnement tétraédrique ($T = \text{Si}, \text{Al}$). Dans le cas de la présence d'atomes d'aluminium dans le réseau cristallin, la charge négative de la structure est équilibrée par la présence de cations dits "compensateurs" ($\text{H}^+, \text{Li}^+, \text{Na}^+, \text{K}^+, \dots, \text{Mg}^{2+}, \text{Ca}^{2+}, \dots$). Il existe des zéolithes tant naturelles que synthétiques. Le site de l'Association Internationale des Zéolithes référence plus de 160 réseaux cristallins de topologies différentes [2]. Deux de ces topologies sont illustrées sur la Figure II.1. Les zéolithes regroupent des structures dont le rapport Si/Al varie de 1 à ∞ , dont les canaux et les cages sont de tailles et de formes différentes et dont la présence de cations compensateurs de nature différente donnent lieu à de nombreuses applications pour ces matériaux en tant que séparateurs de gaz, échangeurs d'ions, catalyseurs, etc.

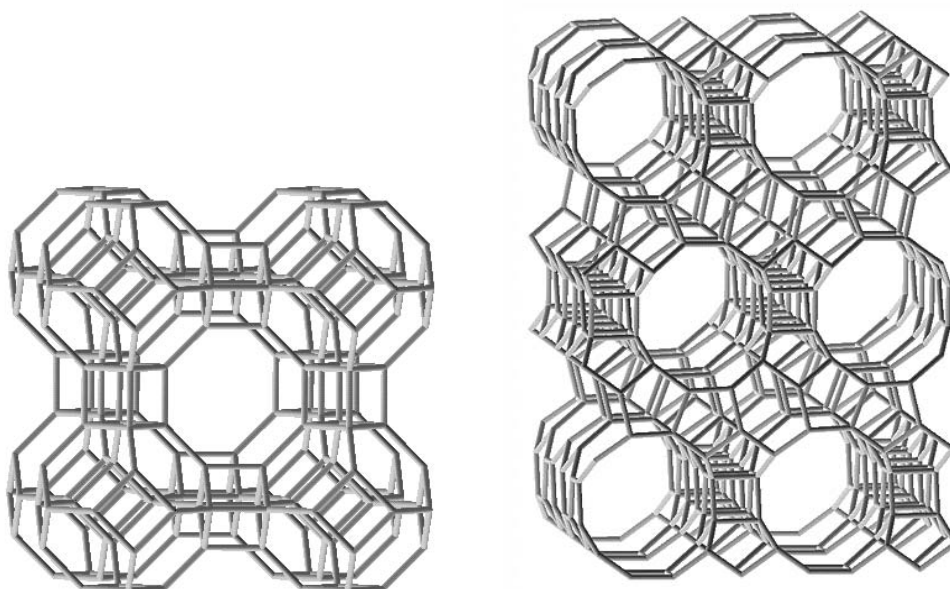


Figure II.1 – Structures de zéolithes avec des cages (topologie LTA, à gauche) et des canaux (topologie BEA, à droite).

Argiles. Les argiles qui sont aussi appelées phyllosilicates, sont des aluminosilicates en feuillets. Le plan d'un feuillet est confondu avec le plan cristallographique ab et les feuillets sont empilés dans la direction de l'axe cristallographique c . L'espace vide entre les feuillets est appelé espace interfolaire. La cohésion des feuillets est due aux interactions électrostatiques et de van der Waals. Le fait que ces interactions soient relativement faibles donne lieu à la propriété de

gonflement des argiles dans un milieu humide. Un feuillet est composé de couches de tétraèdres SiO_4 que l'on notera \mathbf{T} et de couches d'octaèdres $\text{X}(\text{OH})_6$ ($\text{X} = \text{Al}, \text{Mg}, \dots$) que l'on notera $\mathbf{\Theta}$. Les tétraèdres se lient les uns aux autres en partageant un atome d'oxygène tandis que les octaèdres de la couche $\mathbf{\Theta}$ s'assemblent les uns aux autres par la mise en commun d'arêtes. Une des surfaces du feuillet est formée par des mailles hexagonales d'atomes Si et O. Les atomes d'oxygène des tétraèdres non partagés avec les autres tétraèdres pointent tous dans la même direction perpendiculaire à la surface du plan ab . La cohésion des couches \mathbf{T} et $\mathbf{\Theta}$ est assurée par ces atomes d'oxygène. Dans ces couches, des substitutions des atomes Si et Al par des atomes de taille voisine mais de charge différente font que les feuillets peuvent être chargés. Cette charge est alors équilibrée par la présence d'ions compensateurs dans l'espace interfolaire.

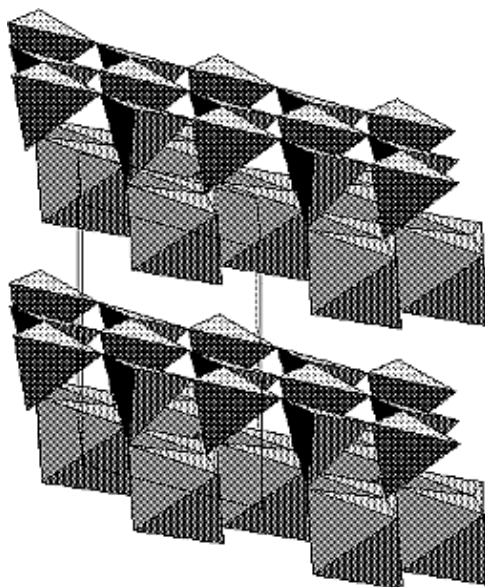


Figure II.2 – Schématisation de l'agencement des polyèdres de la structure de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$).

Les argiles peuvent être différenciées suivant plusieurs critères. Tout d'abord, en fonction du nombre de couches \mathbf{T} et $\mathbf{\Theta}$ qui composent le feuillet. Par exemple, si le feuillet est composé d'une couche \mathbf{T} et d'une couche $\mathbf{\Theta}$ ($\mathbf{T} : \mathbf{\Theta}$) alors on parle d'argile de type 1 : 1 (cas de la kaolinite, Figure II.2), si on a $\mathbf{T} : \mathbf{\Theta} : \mathbf{T}$ on parle d'argile de type 2 : 1 (cas de la vermiculite), si on a $\mathbf{T} : \mathbf{\Theta} : \mathbf{T} : \mathbf{\Theta}$ on parle d'argile de type 2 : 2 (ou 2 : 1 : 1) (cas de la chlorite). Certains minéraux tels que la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_6$ et la gibbsite $\text{Al}_2(\text{OH})_6$, sont constitués de feuillets formés d'une seule couche $\mathbf{\Theta}$. Les argiles de même type sont ensuite différenciées suivant l'occupation des

octaèdres (minéraux trioctaédrique et dioctaédrique), puis suivant la charge du feuillet et enfin, suivant les molécules ou ions compensateurs présents dans l'espace interfoliaire.

Silice microporeuse. Contrairement aux familles d'aluminosilicates discutées ci-dessus, la silice microporeuse est un matériel amorphe. Dans cette structure d'oxyde de silicium, il existe des cavités ou canaux de quelques dizaines d'angströms de diamètre, ceux-ci peuvent être ordonnés ou non. Par exemple, la MCM-41 (Figure II.3) qui fait partie des silices microporeuses (ce matériau est souvent appelé silice mésoporeuse) a dans sa structure un arrangement de canaux hexagonaux séparés par une paroi de silice amorphe. Selon la méthode de préparation de la MCM-41, le diamètre de ces canaux peut varier entre 20 Å et 100 Å.

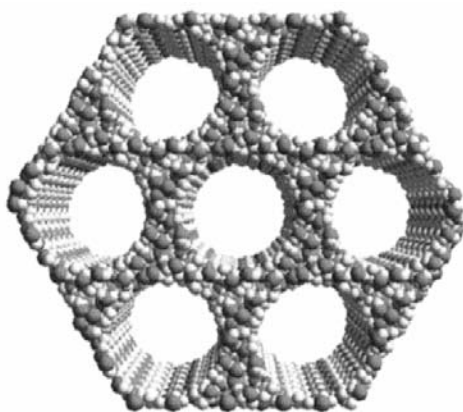


Figure II.3 – Représentation de la MCM-41.

De part la structure amorphe de la paroi, on peut trouver sur la surface des groupes OH dont l'atome d'oxygène n'est lié qu'à un seul atome de silicium [3].

Après avoir évoqué des structures de zéolithes, d'argiles et de silices, nous allons présenter dans la partie suivante, les systèmes à partir desquels les résultats présentés dans ce manuscrit ont été obtenus.

Imogolite et allophanes. L'imogolite est un aluminosilicate hydraté naturel qui a été découvert en 1962 au Japon [4]. L'origine du nom imogolite vient de "IMOGO" qui signifie "cendres volcaniques" ce qui fait référence au type de sol dans lequel on a trouvé ce minéral. La structure de ce minéral est tubulaire avec un diamètre extérieur de ~ 20 Å et un diamètre

intérieur de ~ 10 Å. La longueur des nanotubes peut atteindre jusqu'à quelques micromètres. La structure de l'imogolite naturelle a été résolue par Cradwick et ses collaborateurs en 1972 sur la base de résultats de diffraction des électrons [5]. Le modèle de Cradwick décrit l'imogolite comme des nanotubes dont la paroi est composée de deux couches : (i) une couche d'atomes de silicium dans un environnement tétraédrique SiO_4 sur la partie interne du tube et (ii) une autre d'atomes d'aluminium dans un environnement octaédrique AlO_6 sur la partie externe du tube. De part sa structure, ce minéral peut donc être considéré comme une argile de type 1 : 1 (Figure II.4). La formule chimique de la structure est $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$, celle-ci représente les atomes rencontrés en passant de la face extérieure à la face intérieure du nanotube [5]. Les surfaces interne et externe du tube sont donc couvertes par des groupes hydroxyles. Les coordonnées des atomes lourds, pour une unité élémentaire de la structure ont été déterminées dans la référence [5] et sont présentées dans le Tableau II.1.

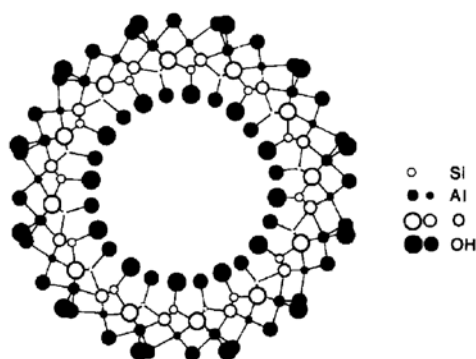


Figure II.4 – Modèle d'imogolite selon Cradwick *et al.* [5].

Depuis 1977, l'imogolite peut être obtenue par voie de synthèse à partir d'une solution diluée de AlCl_3 et $\text{Si}(\text{OH})_4$, à pH acide [6]. Les tubes d'imogolite ainsi obtenus possèdent un diamètre supérieur à celui de l'imogolite naturelle [7–16]. Récemment, Kogure et ses collaborateurs ont montré, que le modèle de Cradwick ne permet pas d'expliquer tous les résultats obtenus par diffraction des électrons sur un échantillon d'imogolite synthétique [17]. Les auteurs ont conclu qu'un nouveau modèle structural est nécessaire pour décrire l'imogolite synthétique, mais, jusqu'à présent, aucun nouveau modèle n'a été proposé.

Comme l'imogolite, les allophanes sont des aluminosilicates qui se trouvent à l'état naturel

Tableau II.1 – Coordonnées cylindriques (ρ, Ψ, z) des atomes présents dans les unités élémentaires de tubes d'imogolite de symétries C_{2nh} ($n= 10$ et 12) [5].

| Atomes | ρ (Å) | | Ψ (degrés) | | z (Å) | Opérations de symétrie* |
|-----------------|------------|-----------|-----------------|-----------|---------|-------------------------|
| | C_{20h} | C_{24h} | C_{20h} | C_{24h} | | |
| O _i | 4.78 | 5.74 | -1.94 | -1.62 | 0 | <i>a</i> |
| Si | 6.40 | 7.36 | -1.94 | -1.62 | 0 | <i>a</i> |
| O _{c1} | 6.97 | 7.93 | 11.98 | 9.99 | 0 | <i>a</i> |
| O _{c2} | 6.97 | 7.93 | -6.01 | -5.00 | 1.40 | <i>a, b</i> |
| Al | 8.05 | 9.01 | 0.00 | 0.00 | 2.70 | <i>a, b</i> |
| O _{o1} | 9.13 | 10.09 | -13.73 | -11.44 | 0 | <i>a</i> |
| O _{o2} | 9.13 | 10.09 | 7.08 | 5.92 | 1.67 | <i>a, b</i> |

*Opérations de symétrie qui complètent l'unité élémentaire. *a* : $\rho'=\rho$; $\Psi'=\Psi+180/n$; $z'=4.2-z$. *b* : $\rho''=\rho$; $\Psi''=\Psi$; $z''=-z$. La structure complète est obtenue en appliquant les opérations de symétrie : $\rho'''=\rho$, $\Psi'''=\Psi+360/n$, $z'''=z$ aux coordonnées des atomes dans l'unité élémentaire.

dans des sols d'origine volcanique. Les allophanes peuvent aussi être synthétisées et apparaissent en tant que coproduits de la synthèse d'imogolite. Le nom allophane désigne à lui tout seul une famille d'aluminosilicates qui se présentent sous la forme de sphères creuses dont le diamètre varie entre 25 et 50 Å. La composition chimique de la paroi change selon le type d'allophane [18], et est souvent exprimée par le rapport Si/Al. La paroi présente des défauts ou trous dans sa structure, ces derniers ont un diamètre de 3 à 5 Å et permettent aux molécules de passer de la surface interne vers la surface externe (vice versa). La structure d'un modèle d'allophane sera discutée en détail dans le chapitre VI.

II.2.b Etudes antérieures d'aluminosilicates nanoporeux hydratés

Les aluminosilicates nanoporeux hydratés ont été l'objet de nombreuses études tant expérimentales que théoriques. Dans ces études, l'attention a été portée, en particulier, sur la structure intermoléculaire des molécules d'eau confinées, leur dynamique et sur l'influence de différents paramètres (taux d'hydratation, température, pression, ...) sur ces caractéristiques. Cette partie présente une brève revue de résultats obtenus antérieurement avec un accent mis sur les systèmes ressemblant à ceux qui nous intéressent. Par conséquent, cet état des lieux ne discute pas des travaux portant sur les aluminosilicates ayant des cations compensateurs dans les espaces de confinement parce que les données expérimentales et les résultats de modélisations montrent une forte influence de ces cations sur les caractéristiques des molécules adsorbées.

Des surfaces constituées d'oxyde de silicium peuvent être rencontrées dans différents matériaux : silices microporeuses, argiles, zéolithes. Ainsi, les pores de la MCM-41 possèdent une surface silicique amorphe. L'étude des systèmes eau/MCM-41 par la technique de la diffraction des neutrons montrent que lorsque l'on évapore une partie de l'eau contenue dans les pores de la MCM-41, les molécules d'eau restantes se distribuent sur la surface pour former une couche [19, 20]. Le profil de densité des molécules d'eau présente un maximum près de la surface et un minimum au centre du pore [19]. On retrouve ce résultat pour des simulations de dynamique moléculaire réalisées sur des molécules d'eau confinées dans des silices microporeuses [21–26]. L'accumulation des molécules au niveau de la surface est alors expliquée par la formation de liaisons hydrogène avec cette dernière et pour de faibles taux d'hydratation l'ensemble des molécules d'eau se trouve à proximité de la surface. Ces simulations montrent que les interactions avec la surface perturbent la structure et la dynamique des molécules d'eau, c'est par exemple près de la surface que les molécules résident le plus longtemps. L'augmentation du nombre de molécules d'eau dans les pores de la silice fait que les molécules qui se situent au centre du pore n'interagissent pas ou peu avec la surface et par conséquent, elles possèdent des caractéristiques structurales et dynamiques semblables à celles des molécules d'eau dans l'eau liquide.

Le comportement des molécules d'eau à proximité des surfaces siliciques d'argiles a été étudié avec des techniques expérimentales comme la diffraction des neutrons et par des méthodes de simulations comme la modélisation moléculaire [27–32]. Par exemple, des travaux expérimentaux ont mis en évidence une forte probabilité de présence des molécules d'eau près des surfaces de vermiculites hydratées [27, 28]. Les sites et les modes d'adsorption de ces molécules d'eau ont été détaillés dans des études réalisées avec des simulations numériques [29]. Ainsi, sur la surface de la couche **T** de la kaolinite, les molécules d'eau s'adsorbent sur deux sites : au centre des anneaux hexagonaux formés par les tétraèdres SiO_4 et sur les sites formés par trois atomes d'oxygène, au dessus des atomes Si [30]. Ces sites d'adsorption sont communs pour des structures argileuses non-chargées de types 1 : 1 et 2 : 1 mais l'orientation des molécules adsorbées est sensible au type de l'argile, à l'espace interfoliaire et au taux d'hydratation. Le confinement des molécules d'eau entre les feuillets entraîne une réduction de la mobilité de ces molécules par rapport aux molécules d'eau dans l'eau liquide. De plus, les mouvements de rotation des molécules d'eau

deviennent plus lents quand ces molécules sont situées dans l'espace interfoliaire d'argiles que lorsque celles-ci sont dans l'eau liquide.

Les zéolithes purement siliciques sont un autre type d'aluminosilicates nanoporeux. Par exemple, la silicalite-1 (topologie MFI) possède dans sa structure deux types de canaux : des canaux droits et des canaux sinusoïdaux (en zigzag). Ces deux types de canaux sont perpendiculaires entre eux et possèdent des diamètres d'environ 5.4 Å. Le comportement des molécules d'eau confinées dans cette structure a été étudié au moyen de la méthode de la dynamique moléculaire [33–35]. Ces études montrent que la structure intermoléculaire des molécules d'eau dans la silicalite-1 est fortement perturbée par comparaison à celle des molécules d'eau dans l'eau liquide [33]. A cause de l'exigüité des canaux, les molécules d'eau forment des agrégats qui se présentent sous forme de chaînes. La formation d'agrégats de molécules de tailles différentes à l'intérieur des nanopores a été attribuée au fait que l'énergie d'interaction avec la surface est comparable (voire inférieure) avec celle des interactions intermoléculaires. Demontis *et al.* ont montré la rotation quasi-libre des molécules d'eau dans les canaux de la silicalite-1 contrairement aux mouvements oscillatoires de rotations (libration) des molécules d'eau dans l'eau liquide. Cette différence a été interprétée comme la signature des faibles interactions des molécules avec la zéolithe [34]. La diffusion des molécules d'eau dans la silicalite-1 a aussi été étudiée. Les valeurs des coefficients de diffusion calculés sont supérieures à celles obtenues expérimentalement ($1.5 \times 10^{-9} \text{ m}^2\text{s}^{-1}$ à 393K) [34]. Il a été montré que la réduction du nombre de liaisons H formées entre les molécules d'eau facilite la diffusion [35] et que la mobilité des molécules d'eau augmente avec la température et diminue quand le nombre de ces molécules s'accroît [33]. Enfin, on notera que Demontis et ses collaborateurs ont montré que la prise en compte de la flexibilité de la structure dans les calculs entraîne une diffusion plus facile des molécules d'eau dans les canaux [34].

Les atomes de silicium qui composent la surface interne de l'imogolite sont liés à des groupes OH. Le comportement des molécules d'eau à proximité d'une telle surface hydrophyle [36,37] est différent de celui des molécules d'eau proches de surfaces siliciques, discuté précédemment. Les études de modélisation montrent que l'hydrophilicité de cette surface provoque entre autres, une forte probabilité de présence des molécules d'eau au niveau de la surface. Les molécules d'eau interagissent avec les groupes silanols de la surface par formation de liaisons hydrogène qui

peuvent être au nombre de trois pour une molécule. Ces interactions entraînent des différences entre la structure et la dynamique de ces molécules d'eau et celles des molécules d'eau dans l'eau liquide. En effet, les mouvements de rotation et de translation des molécules d'eau proches des groupes SiOH sont moins importants que ceux observés dans l'eau liquide.

Certains minéraux argileux possèdent des surfaces OH semblables à la surface externe de l'imogolite. C'est le cas de la kaolinite, de la gibbsite $\text{Al}_2(\text{OH})_6$ et de la brucite $\text{Mg}(\text{OH})_6$. Les caractéristiques calculées pour les molécules d'eau confinées dans la kaolinite montrent que la structure et la dynamique de ces molécules sont modifiées par rapport à celles des molécules d'eau dans l'eau liquide [30]. Cependant, il est difficile d'attribuer les caractéristiques des molécules d'eau proches de la surface AlOH uniquement aux interactions avec cette dernière du fait des dimensions de l'espace interfoliaire. Wang *et al.* ont étudié la structure des molécules d'eau sur les surfaces de la brucite [38] et ont montré que les molécules d'eau interagissent avec la surface via la formation de liaisons hydrogène et que l'orientation de ces molécules d'eau est la même que celle obtenue pour les molécules d'eau proches de la surface AlOH de la kaolinite [30]. Récemment, les mêmes auteurs ont étudié la structure des molécules d'eau confinées entre les feuillets de différents aluminosilicates [39] et ont conclu que les molécules d'eau s'orientent de la même façon au niveau des surfaces de la brucite et de la gibbsite.

Les informations que nous venons de présenter ont été obtenues pour des molécules d'eau présentes à proximité de surfaces planes dont la composition chimique est proche de celle des surfaces de l'imogolite. Cependant, l'imogolite se présente sous la forme de nanotubes. Nous nous sommes alors intéressés au comportement de molécules d'eau confinées dans des cavités dont la symétrie est globalement proche de celles des pores du modèle d'imogolite synthétique mais dont la composition chimique est parfois très différente. Depuis quelques années, un matériau de symétrie cylindrique suscite l'intérêt d'un grand nombre de chercheurs, il s'agit des nanotubes de carbones. Gordillo *et al.* ont étudié le réseau de liaisons hydrogène formées entre des molécules d'eau confinées dans des nanotubes de diamètres différents, ils ont montré que le nombre de liaisons hydrogène formées par chaque molécule d'eau diminue quand le diamètre du tube diminue [40]. D'autres simulations de dynamique moléculaire portant sur des molécules d'eau confinées dans les nanotubes de carbone montrent que les molécules se figent au niveau de la surface et qu'elles forment des réseaux polygonaux dont la taille varie avec le diamètre

du nanotube [41–43]. En plus de ces molécules à la surface, Kolesnikov et ses collaborateurs ont montré qu'il peut se former une chaîne de molécules d'eau au centre du tube [43]. Liu *et al.* ont mis en évidence des propriétés de transport des molécules d'eau dans les nanotubes de carbone. Ils ont montré que la structure en couches des molécules d'eau qui apparaît aussi dans les travaux précédents, change en fonction du diamètre et de l'hélicité du nanotube de carbone. On notera que la diffusion des molécules d'eau est nettement plus faible dans les nanotubes que dans l'eau liquide et qu'elle diminue quand le diamètre du tube devient plus petit [44–47].

Les résultats des travaux discutés ci-dessus montrent que le comportement des molécules d'eau confinées dans des aluminosilicates nanoporeux dépend de plusieurs facteurs : nature de la surface, volume disponible pour les molécules, taux d'hydratation, la présence d'espèces "étrangères" dans les pores, etc. La surface interne de l'imogolite est composée de groupes silanols, on peut alors s'attendre à ce que l'effet du confinement et les interactions avec ces groupements vont influencer la structure et la dynamique des molécules d'eau. De plus, les résultats de ces travaux antérieurs nous indiquent que les molécules d'eau proches de la surface interne auront vraisemblablement des caractéristiques différentes de celles des molécules situées au centre de la cavité. La surface externe du modèle d'imogolite peut être vue comme une surface de gibbsite et, par conséquent, les caractéristiques des molécules adsorbées sur cette surface risquent d'être similaires à celles des systèmes eau/gibbsite, eau/brucite et en partie du système eau/kaolinite. Néanmoins, la plupart des informations en notre possession ont été obtenues pour des surfaces planes tandis que les surfaces de l'imogolite sont courbées ce qui peut influencer les propriétés des molécules adsorbées. Enfin, on notera que des expérimentations en RMN du proton sur un échantillon d'imogolite synthétique ont mis en évidence deux taux de relaxation dont le plus fort est attribué aux molécules immobilisées sur la surface interne et le plus faible aux molécules sur la surface externe de l'imogolite [48].

De façon à étudier les caractéristiques de systèmes d'imogolite synthétique hydratée par des méthodes de simulations, nous avons besoin de modèles représentatifs des entités de ces systèmes. Ainsi, dans la partie suivante de ce chapitre, nous présentons le modèle structural d'imogolite synthétique et le modèle d'eau que nous avons utilisé dans nos simulations.

II.3 Les modèles

II.3.a Modèle structural d'imogolite synthétique

Pour élaborer un modèle d'imogolite synthétique, nous nous sommes basés sur des données expérimentales obtenues à partir d'un échantillon d'imogolite synthétique [49]. Celles-ci nous indiquent que les considérations suivantes se doivent d'être respectées dans le modèle structural :

1. La paroi du nanotube est composée de tétraèdres SiO_4 sur la face interne et d'octaèdres AlO_6 sur la face externe avec un diamètre externe moyen pour le nanotube d'environ 24 Å.
2. La structure du modèle d'imogolite synthétique doit satisfaire à un rapport Si/Al d'environ 0.5.
3. Enfin, les surfaces interne et externe du modèle doivent être couvertes de groupes hydroxyles.

On remarquera que le modèle de Cradwick [5] établi sur la base de données expérimentales obtenues pour des échantillons d'imogolite naturelle, satisfait à l'ensemble de ces caractéristiques bien que des travaux plus récents indiquent que l'imogolite synthétique pourrait avoir une structure légèrement différente [17]. Néanmoins, en l'absence de structure prenant en compte ces différences, le modèle structural de l'imogolite synthétique utilisé pour les travaux décrits dans ce mémoire a été élaboré en utilisant les résultats de Cradwick et de ses collaborateurs.

Dans ce modèle, un tube d'imogolite est caractérisé par le nombre d'unités élémentaires utilisées pour former la circonférence du nanotube et par le nombre d'unités cylindriques de périodicité 8.4 Å prises en compte le long de l'axe du tube. La structure de l'imogolite a été construite sur les bases d'un tube de symétrie C_{24h} [13] dont les coordonnées des atomes sont données dans le Tableau II.1. Les diamètres interne et externe calculés à partir des positions des atomes O_i et O_o font respectivement 11.4 Å et 20.2 Å. Seules les positions des atomes lourds ayant été déterminées par Cradwick, les atomes d'hydrogène ont donc été ajoutés de façon à respecter la formule brute de l'imogolite, $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$. Les atomes d'hydrogène des groupes hydroxyles de la surface externe (notés H_o) ont été placés de façon à ce que les liaisons OH soient perpendiculaires à la surface et aient une longueur de 1.00 Å. Les atomes d'hydrogène des groupes OH de la surface interne (notés H_i) ont été positionnés en respectant

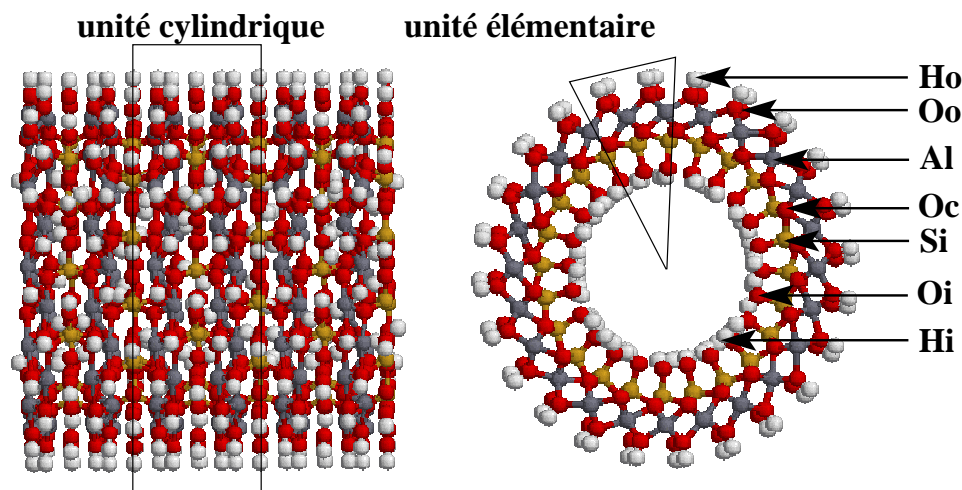


Figure II.5 – Représentation des unités élémentaire et cylindrique dans le modèle d'imogolite synthétique.

une longueur de liaison OH de 1.00 Å et un angle $\widehat{\text{SiOH}}$ de 117.0° [50, 51], l'orientation de la liaison OH autour de la liaison Si-O a été choisie de façon aléatoire. Une maille élémentaire de cette structure tubulaire est présentée sur la Figure II.5

II.3.b Choix du modèle d'eau

Maintenant que nous avons défini le modèle structural de l'aluminosilicate tubulaire, nous devons choisir un modèle d'eau qui nous permettra de rendre compte du comportement des molécules d'eau confinées dans les aluminosilicates hydratés.

Contrairement à l'imogolite, il existe de nombreux modèles pour cette molécule. On peut trouver dans la littérature diverses études comparatives ; Guillot a comparé les caractéristiques obtenues pour une quarantaine de modèles d'eau développés depuis 1933 [52]. L'existence d'autant de modèles d'eau témoigne du fait que chacun d'entre eux est incapable de reproduire simultanément l'ensemble des caractéristiques des molécules d'eau dans ses différents états (gazeux, liquide, solide). Ces modèles diffèrent les uns des autres par les valeurs de paramètres tels que la longueur des liaisons OH, la valeur de l'angle HOH ou le nombre, la localisation et les valeurs des charges électrostatiques prises en compte. Par ailleurs, certains modèles plus élaborés prennent en compte la flexibilité et/ou la polarisabilité de la molécule d'eau.

Pour réaliser l'étude du comportement des molécules d'eau dans les systèmes d'aluminosili-

cates hydratés, le modèle a été choisi suivant deux critères :

1. Le modèle d'eau doit utiliser un petit nombre de sites d'interaction de façon à réduire le temps de calculs.
2. Ce modèle doit être fiable et réputé pour sa bonne capacité à reproduire des caractéristiques proches de celles du système réel.

Selon ces critères et parmi l'ensemble des modèles d'eau existant, nous avons sélectionné deux modèles : le modèle SPC [53] et le modèle TIP4P [54].

Les modèles d'eau SPC et TIP4P. Le sigle SPC vient de l'anglais "Simple Point Charge". Dans ce modèle, une molécule d'eau est considérée rigide avec une longueur des liaisons OH de 1.00 Å et l'angle HOH égal à 109.47 degrés. Les interactions intermoléculaires sont décrites par l'utilisation d'un potentiel électrostatique et d'un potentiel de type Lennard-Jones (Chapitre III). La Figure II.6 présente une schématisation du modèle SPC, indiquant que les sites d'interactions coïncident avec les positions des atomes de la molécule. Chacun de ces atomes porte une charge électrostatique tandis que seul l'atome d'oxygène est le point d'application des interactions de type van der Waals, les valeurs de ces paramètres sont données dans le Tableau II.2.

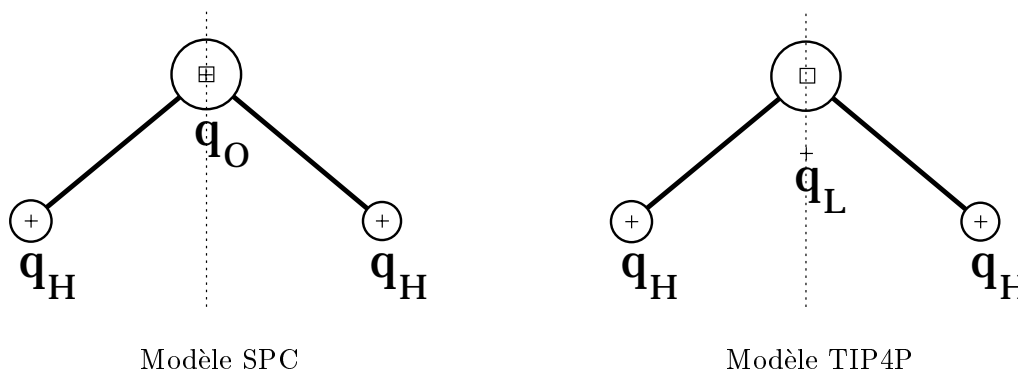


Figure II.6 – Schématisation des modèles d'eau SPC et TIP4P. Les symboles + et □ désignent respectivement les points d'application des charges électrostatiques et des paramètres de van der Waals.

Le modèle TIP4P ("Transferable Intermolecular Potential - 4 Points") considère également une molécule d'eau comme rigide mais avec une longueur des liaisons OH de 0.9572 Å et un angle HOH de 104.52 degrés. Comme dans le modèle SPC, l'atome d'oxygène est l'unique point d'application des interactions de type van der Waals, en revanche les charges électrostatiques

Tableau II.2 – Paramètres des modèles d’eau SPC [53] et TIP4P [54]. q_i est la charge portée par l’atome i , ϵ_{OO} et σ_{OO} sont les paramètres nécessaires au calcul des interactions de type van der Waals, enfin d est la distance entre le point de charge L et l’atome d’oxygène.

| Paramètres | Unités | SPC | TIP4P |
|-----------------|----------------------|-------|-------|
| q_O | e | -0.82 | 0.00 |
| q_H | e | 0.41 | 0.52 |
| q_L | e | - | -1.04 |
| ϵ_{OO} | kJ mol^{-1} | 0.650 | 0.649 |
| σ_{OO} | Å | 3.166 | 3.154 |
| d | Å | - | 0.15 |

sont distribuées différemment. Chacun des deux atomes d’hydrogène porte une charge positive, tandis que la position de la charge négative est déplacée à 0.15 Å de la position de l’atome d’oxygène le long de la direction du moment dipolaire de la molécule. Ce site d’interaction est appelé L . La Figure II.6 présente les positions des sites d’interactions dans ce modèle et les valeurs des charges et des paramètres de van der Waals du modèle TIP4P sont données dans le Tableau II.2.

Certaines caractéristiques des molécules d’eau provenant de simulations d’un système d’eau liquide avec ces deux modèles sont comparées dans le Tableau II.3. L’analyse de ce tableau montre que selon la caractéristique, c’est soit le modèle SPC, soit le modèle TIP4P qui se rapproche le plus des valeurs expérimentales. Néanmoins, le modèle TIP4P nécessite un temps de calcul un peu plus important que le modèle SPC du fait de l’utilisation du site L . En comparant le modèle SPC à des modèles plus élaborés, Jorgensen et ses collaborateurs ont montré que malgré sa relative simplicité le modèle SPC reproduit convenablement l’ensemble des caractéristiques des molécules d’eau dans l’eau liquide [54]. Ainsi, nous avons choisi d’employer le modèle d’eau SPC pour réaliser l’étude du comportement des molécules d’eau dans les systèmes d’aluminosilicates hydratés.

Tableau II.3 – Comparaison de caractéristiques structurales et dynamiques expérimentales et calculées pour un système d'eau liquide décrit avec les modèles TIP4P et SPC. ΔH_{vap} est l'énergie de vaporisation de l'eau, C_p la capacité calorifique, μ le moment dipolaire, ϵ_0 la constante diélectrique, $T\rho_{max}$ est la température à laquelle la densité est maximale, $g(r_1)$ est la valeur prise par la fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène à son premier maximum r_1 , D est le coefficient de diffusion et τ_2^χ est le temps de relaxation du vecteur χ calculé en utilisant le deuxième polynôme de Legendre. Les lettres (a), (b), (c), (d), (e) et (f) renvoient respectivement aux références [54], [55], [56], [57], [58] et [59].

| Grandeur | Unités | SPC | TIP4P | Exp. |
|------------------|-----------------------------------|----------|----------|----------|
| ΔH_{vap} | kJ mol^{-1} | 43.7 (c) | 44.6 (b) | 44.0 (c) |
| C_p | $\text{J mol}^{-1}\text{K}^{-1}$ | 97.9 (b) | 80.8 (b) | 75.3 (c) |
| μ | Debye | 2.27 (b) | 2.18 (b) | 2.6 (e) |
| ϵ_0 | | 65 (b) | 53 (b) | 78.5 (c) |
| $T\rho_{max}$ | $^{\circ}\text{C}$ | -45 (e) | -15 (e) | 4 (e) |
| r_1 | \AA | 2.77 | 2.75 (a) | 2.73 (c) |
| $g(r_1)$ | | 2.82 | 2.97 (a) | 2.75 (c) |
| D | $10^{-9}\text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | 4.2 | 3.3 (d) | 2.3 (d) |
| τ_2^{HH} | ps | 1.4 | 1.3 (a) | 2.0 (a) |
| τ_2^μ | ps | 1.1 | 1.0 (a) | 1.9 (c) |

Bibliographie

- [1] A. Shah, C.D. BeBoer ; United States patent No 6341560 (2002).
- [2] IZA (International Zeolite Association), <http://www.iza-online.org/>
- [3] Y. Hirama, T. Takahashi, M. Hino, T. Sato ; J. Colloid Interface Sci., 184 (1995) 349.
- [4] N. Yoshinaga, A. Aomine ; Soil Sci. Pl. Nutr., 8 (1962), 22.
- [5] P.D.G. Cradwick, V.C. Farmer, J.D. Russell, C.R. Masson, K. Wada, N. Yoshinaga ; Nature Phys. Sci., 240 (1972), 187.
- [6] V.C. Farmer, A.R. Fraser, J.M. Tait ; J. Chem. Soc. Comm., 13 (1977), 462.
- [7] V.C. Farmer, A.R. Fraser ; International Clay Conference (Oxford) (1978), Elsevier, Amsterdam, 547.
- [8] S.I. Wada, A. Eto, K. Wada ; J. Soil Sci., 30 (1979), 347.
- [9] V.C. Farmer, M.J. Adams, A.R. Fraser, F. Palmieri ; Clay Minerals, 18 (1983), 459.
- [10] C.J. Clark ; M.B. McBride ; Clays and Clay Minerals, 32 (1984), 291.
- [11] S.I. Wada ; Clays and Clay Minerals, 35(5) (1987), 379.
- [12] S.M. Barrett, P.M. Budd, C. Price ; Eur. Polym. J., 27 (1991), 609.
- [13] L.A. Bursill, J.L. Peng, L.N. Bourgeois ; Philosophical Magazine A, 80 (2000), 105.
- [14] W.C. Ackerman, D.M. Smith, J.C. Huling, Y.W. Kim, J.K. Bailey, C.J. Brinker ; Langmuir, 9 (1993), 1051.
- [15] P.I. Pohl, J.-L. Faulon, D.M. Smith ; Langmuir, 12 (1996), 4463.
- [16] J.P. Gustafsson ; Clays and Clay Minerals, 49 (2001), 73.
- [17] T. Kogure, M. Suzuki, M. Mitome, Y. Bando ; Goldschmidt Conference Abstract, (2003).

- [18] G.-G. Linder, H. Nakazawa, S. Hayashi ; *Microporous And Mesoporous Materials*, 21 (1998), 381.
- [19] Z. Tun, P.C. Mason, F.K. Mansour, H. Peemoeller ; *Langmuir*, 18 (2002), 975.
- [20] N. Floquet, J.P. Coulomb, N. Dufau, G. André, R. Kahn ; *Adsorption*, 11 (2005), 139.
- [21] E. Spohr, C. Hartnig, P. Gallo, M. Rovere ; *J. Mol. Liq.*, 80 (1999), 165.
- [22] P. Gallo, M.A. RICCI, M. Rovere ; *J. Chem. Phys.*, 116 (2002), 342.
- [23] C. Hartnig, W. Witschel, E. Spohr, P. Gallo, M.A. Ricci, M. Rovere ; *J. Mol. Liq.*, 85 (2000), 127.
- [24] P. Gallo, M. Rovere ; *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 (2003), 7625.
- [25] P. Gallo, M. Rapinesi, M. Rovere ; *J. Chem. Phys.*, 117 (2002), 369.
- [26] P. Gallo ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000), 1607.
- [27] N.T. Skipper, A.K. Soper, J.D.C. McConnell ; *J. Chem. Phys.*, 94 (1991), 5751.
- [28] J. Swenson, R. Bergman, D.T. Bowron, S. Longeville ; *Philosophical Magazine B*, 82 (2002), 497.
- [29] M. Arab, D. Bougeard, K.S. Smirnov ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003), 4699.
- [30] K.S. Smirnov, D. Bougeard ; *J. Phys. Chem. B*, 103 (1999), 5266.
- [31] M.R. Warne, N.L. Allan, T. Cosgrove ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000), 3663.
- [32] D. Tunega, L. Benco, G. Haberhauer, M.H. Gerzabek, H. Lischka ; *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 11515.
- [33] C. Bussai, S. Fritzsche, R. Haberlandt, S. Hannongbua ; *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 12444.
- [34] P. Demontis, G. Stara, G.B. Suffritti ; *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 4426.
- [35] M. Fleys, R.W. Thompson, J.C. MacDonald ; *J. Phys. Chem. B*, 108 (2004), 12197.
- [36] H.S. Kim, S.I. Lee, H. Pak ; *Proc. Coll. Natur. Sci.*, 13 (1988), 43.
- [37] S.I. Lee, P.J. Rossky ; *J. Chem. Phys.*, 100 (1994), 3334.
- [38] J. Wang, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick ; *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 68 (2004), 3351.

- [39] J. Wang, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick; *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 70 (2006), 562.
- [40] M.C. Gordillo, J. Martí; *Chem. Phys. Lett.*, 329 (2000), 341.
- [41] Y. Maniwa, H. Kataura, M. Abe, A. Udaka, S. Suzuki, Y. Achiba, H. Kira, K. Matsuda, H. Kadowaki, Y. Okabe; *Chem. Phys. Lett.*, 401 (2005), 534.
- [42] K. Koga, G.T. Gao, H. Tanaka, X.C. Zeng; *Nature*, 412 (2001), 802.
- [43] A.I. Kolesnikov, J.-M. Zanotti, C.-K. Loong, P. Thiyagarajan; *Phys. Rev. Lett.*, 93 (2004), 035503.
- [44] E.M. Kotsalis, J.H. Walter, P. Koumoutsakos; *Int. J. Multiphase Flow*, 30 (2004), 995.
- [45] Y. Liu, Q. Wang, T. Wu, L. Zhang; *J. Chem. Phys.*, 123 (2005), 234701.
- [46] Y. Liu, Q. Wang; *Phys. Rev. B*, 72 (2005), 085420.
- [47] Y. Liu, Q. Wang, L. Zhang, T. Wu; *Langmuir*, 21 (2005), 12025.
- [48] S. Ozeki, Y. Masuda, Y. Nishimoto, T. Henmi; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 87 (1994) 179.
- [49] J. Guilment, O. Poncelet (KODAK, Chalon-sur-Saône, France); communications privées.
- [50] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Surf. Sci.*, 368 (1996), 147.
- [51] J. Limtrakul, P. Treesukol, C. Ebner, R. Sansone, M. Probst; *Chem. Phys.*, 215 (1997), 77.
- [52] B. Guillot; *J. Mol. Liq.*, 101 (2002), 219.
- [53] H.J.C. Berendsen, J.P.M. Postma, W.F. van Gunsteren, J. Hermans; in : B. Pullman (Ed.), *Intermolecular Forces*, Reidel, Dordrecht, (1981), 331.
- [54] W.L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J.D. Madura, R.W. Impey, M.L. Klein; *J. Chem. Phys.*, 79 (1983), 926.
- [55] D. van der Spoel, P.J. van Maaren, H.J.C. Berendsen; *J. Chem. Phys.*, 108 (1998), 10220.
- [56] A. Glättli, X. Daura, W.F. Van Gunsteren; *J. Chem. Phys.*, 116 (2002), 9811.
- [57] W.L. Jorgensen, J. Tirado-Rives; *PNAS*, 102 (2005), 6665.
- [58] M.J. Wójcik, S.A. Rice; *J. Chem. Phys.*, 84 (1986), 3042.
- [59] W.L. Jorgensen, C. Jenson; *J. Comp. Chem.*, 19 (1998), 1179.

Chapitre III

Méthodes computationnelles.

III.1 Introduction

Les simulations numériques font partie des outils permettant d'étudier un système à un niveau microscopique. Suivant la méthode utilisée on peut obtenir des informations structurales et/ou dynamiques sur le système étudié. Parmi ces méthodes, on peut distinguer celles utilisant les approches quantiques de celles utilisant les lois de la mécanique classique. Les premières sont très coûteuses en temps de calcul et malgré le développement constant des algorithmes numériques et de la puissance des ordinateurs, ces méthodes restent réservées à la description de systèmes contenant un nombre restreint d'atomes et sur un intervalle de temps relativement court (quelques picosecondes). Etant donné que le problème posé implique l'utilisation de modèles pouvant contenir plusieurs milliers d'atomes et que leur dynamique doit être suivie pendant plusieurs centaines de picosecondes (voir plusieurs nanosecondes), notre choix s'est porté sur une approche utilisant la mécanique classique.

Les méthodes classiques sont basées sur deux hypothèses :

- le comportement du système est gouverné par les lois de la mécanique classique,
- les interactions entre les particules du système sont décrites avec un modèle de potentiels effectifs.

En mécanique classique un système de N particules considérées comme des points matériels est caractérisé par $6N$ variables : $3N$ relatives aux positions des particules q_i ($i = 1, \dots, 3N$) et $3N$ relatives aux moments associés p_i . Ces $6N$ coordonnées constituent l'espace des phases et chaque position du système dans cet espace s'appelle "micro-état". Une grandeur quelconque peut alors être calculée en réalisant une moyenne de ses valeurs sur l'ensemble des micro-états. Il nous faut donc explorer l'espace des phases (en utilisant un modèle d'interaction entre particules) pour pouvoir calculer ces grandeurs. L'exploration de l'espace des phases peut être réalisée suivant deux approches : l'approche stochastique et l'approche déterministe.

Les méthodes stochastiques permettent d'explorer la partie configurationnelle de l'espace des phases. C'est typiquement le cas des simulations réalisées avec les méthodes Monte-Carlo. Dans sa version la plus simple, un des atomes du système est choisi au hasard et déplacé de façon aléatoire. L'énergie du système dans cette nouvelle configuration E_f est comparée avec l'énergie du système au point de départ E_i . Si $E_f < E_i$, la nouvelle configuration est acceptée puis on répète le processus. Si $E_f > E_i$, on calcule p tel que $p = \exp(-(E_f - E_i)/k_B T)$ où k_B

est la constante de Boltzmann et T la température. La quantité p est comparée à un nombre aléatoire ζ choisi dans l'intervalle $[0, 1]$. Si p est inférieur à ζ la configuration est rejetée sinon la configuration est acceptée et le processus réitéré. La procédure décrite ci-dessus constitue le pas élémentaire de l'algorithme de Métropolis. En utilisant les méthodes stochastiques, il est possible de calculer des grandeurs thermodynamiques et d'obtenir des informations sur la structure du système. Néanmoins, les configurations obtenues ne sont pas ordonnées dans le temps, ce qui exclut toute étude dynamique des systèmes.

Parmi les méthodes utilisant la deuxième approche, les méthodes déterministes, la propagation du système dans l'espace des phases se fait selon les équations classiques du mouvement des particules. Ces techniques sont souvent rassemblées sous le nom de Dynamique Moléculaire (DM) et elles permettent d'obtenir tant des caractéristiques structurales que des caractéristiques dynamiques relatives au système étudié. C'est cette méthode qui a été utilisée dans les travaux présentés dans ce mémoire. La première partie de ce chapitre présente la méthode de la dynamique moléculaire et discute des modèles utilisés pour décrire les systèmes étudiés. La deuxième partie de ce chapitre sera consacrée à la description des grandeurs que nous avons utilisées pour caractériser les systèmes.

III.2 La dynamique moléculaire

La dynamique moléculaire peut être définie comme une méthode de simulation numérique dans laquelle l'évolution temporelle d'un ensemble de particules en interaction est obtenue par la résolution numérique des équations classiques du mouvement.

III.2.a Equations du mouvement

Il est évident que les équations du mouvement à résoudre doivent refléter les différents degrés de liberté pris en compte dans le système étudié. Si tous les degrés de liberté sont pris en considération, on doit résoudre les équations du mouvement des atomes, ces derniers étant considérés comme des masses ponctuelles. Pour un système de N atomes ayant une énergie cinétique K et une énergie potentielle V , les équations du mouvement d'un atome i peuvent être

obtenues à partir des équations suivantes :

$$\begin{aligned}\dot{q}_i &= \frac{\partial \mathcal{H}}{\partial p_i} \\ \dot{p}_i &= -\frac{\partial \mathcal{H}}{\partial q_i}\end{aligned}\quad (\text{III.1})$$

dans lesquelles l'Hamiltonien $\mathcal{H}(\mathbf{q}, \dot{\mathbf{q}}) = K + V$ est une fonction des coordonnées généralisées $\mathbf{q} = (q_1, q_2, \dots, q_{3N})$ et de leurs moments conjugués $\mathbf{p} = (p_1, p_2, \dots, p_{3N})$.

Si les positions des atomes sont exprimées dans le repère cartésien les équations (III.1) deviennent les équations du mouvement de Newton :

$$\begin{aligned}\ddot{\mathbf{r}}_i &= \frac{1}{m_i} \mathbf{F}_i \\ \mathbf{p}_i &= m_i \dot{\mathbf{r}}_i\end{aligned}\quad (\text{III.2})$$

où $\mathbf{r}_i = \{r_{xi}, r_{yi}, r_{zi}\}$, $\mathbf{p}_i = \{p_{xi}, p_{yi}, p_{zi}\}$ et m_i sont respectivement la position, le moment et la masse de l'atome i . $\mathbf{F}_i = \{F_{xi}, F_{yi}, F_{zi}\}$ est la force totale exercée sur ce même atome et calculée comme :

$$\mathbf{F}_i = -\nabla_i V \quad \text{où} \quad \nabla_i \equiv \frac{\partial}{\partial x_i} \mathbf{i} + \frac{\partial}{\partial y_i} \mathbf{j} + \frac{\partial}{\partial z_i} \mathbf{k}.\quad (\text{III.3})$$

Ainsi, pour la description d'un système de N atomes en interaction, l'équation (III.2) nous conduit à résoudre $3N$ équations différentielles du second ordre.

Dans l'étude prévue, la dynamique intramoléculaire des molécules d'eau ne faisait pas partie des grandeurs dont l'évolution était souhaitée. Il était donc possible de réduire la complexité du système à traiter en supposant que les molécules d'eau sont rigides, ce qui signifie que les degrés de liberté vibrationnels de l'eau sont supprimés. Par conséquent, la dynamique des atomes de la molécule d'eau peut être décrite comme la superposition de la translation du centre de masse (CDM) de la molécule et de la rotation autour du CDM. La dynamique du centre de masse est alors décrite par l'équation (III.2) où la force \mathbf{F}_i représente la force totale exercée sur le CDM de la molécule i . Par ailleurs, les équations du mouvement relatives à la rotation des molécules d'eau sont exprimées différemment.

Dans le système de coordonnées fixes lié au CDM de la molécule, un vecteur quelconque \mathbf{s} (e.g. position d'un atome \mathbf{r}) peut être calculé à partir du même vecteur \mathbf{b} défini dans le système d'axes principaux du tenseur d'inertie de la molécule (système moléculaire) et vice-versa, comme

suit :

$$\mathbf{s} = \mathbf{A}^{-1}\mathbf{b} \quad \text{et} \quad \mathbf{b} = \mathbf{A}\mathbf{s} \quad (\text{III.4})$$

où \mathbf{A} est une matrice de rotation. Par conséquent, la connaissance de la matrice \mathbf{A} nous permet de calculer les positions des atomes. D'autre part, les vitesses \mathbf{v} des atomes dans le système du CDM peuvent être obtenues à partir de la vitesse angulaire $\boldsymbol{\omega}$ de rotation de la molécule $\mathbf{v} = \boldsymbol{\omega} \times \mathbf{r}$.

Pour obtenir les équations du mouvement, la matrice de rotation \mathbf{A} est exprimée via quatre variables (q_w, q_x, q_y, q_z) que l'on appelle "quaternions" :

$$\mathbf{A} = \begin{pmatrix} q_w^2 + q_x^2 - q_y^2 - q_z^2 & 2(q_x q_y + q_w q_z) & 2(q_x q_z - q_w q_y) \\ 2(q_x q_y - q_w q_z) & q_w^2 - q_x^2 + q_y^2 - q_z^2 & 2(q_y q_z + q_w q_x) \\ 2(q_x q_z + q_w q_y) & 2(q_y q_z - q_w q_x) & q_w^2 - q_x^2 - q_y^2 + q_z^2 \end{pmatrix} \quad (\text{III.5})$$

et les équations du mouvement de ces quaternions sont :

$$\begin{pmatrix} \dot{q}_w \\ \dot{q}_x \\ \dot{q}_y \\ \dot{q}_z \end{pmatrix} = \frac{1}{2} \begin{pmatrix} q_w & -q_x & -q_y & -q_z \\ q_x & q_w & -q_z & q_y \\ q_y & q_z & q_w & -q_x \\ q_z & -q_y & q_x & q_w \end{pmatrix} \begin{pmatrix} 0 \\ \omega_x^b \\ \omega_y^b \\ \omega_z^b \end{pmatrix}, \quad (\text{III.6})$$

où ω_x^b , ω_y^b et ω_z^b sont les composantes du vecteur vitesse angulaire dans le système moléculaire. Ces éléments sont à leur tour décrits par les équations du mouvement suivantes (équations d'Euler) :

$$\dot{\omega}_x^b = \frac{\tau_x^b}{I_{xx}} + \left(\frac{I_{yy} - I_{zz}}{I_{xx}} \right) \omega_y^b \omega_z^b \quad (\text{III.7})$$

$$\dot{\omega}_y^b = \frac{\tau_y^b}{I_{yy}} + \left(\frac{I_{zz} - I_{xx}}{I_{yy}} \right) \omega_x^b \omega_z^b \quad (\text{III.8})$$

$$\dot{\omega}_z^b = \frac{\tau_z^b}{I_{zz}} + \left(\frac{I_{xx} - I_{yy}}{I_{zz}} \right) \omega_x^b \omega_y^b. \quad (\text{III.9})$$

où I_{xx} , I_{yy} et I_{zz} sont les composantes du tenseur d'inertie et $\boldsymbol{\tau}^b$ est le moment de force dans le système moléculaire. Les équations (III.6) - (III.9) forment un système d'équations différentielles du premier ordre qui doivent être résolues pour décrire les mouvements de rotation de la molécule rigide.

Pour les travaux présentés dans ce mémoire, la dynamique des atomes d'aluminosilicates et la dynamique du CDM des molécules d'eau ont été décrites par les équations (III.2) tandis que la rotation des molécules est décrite à partir des équations (III.6) - (III.9).

III.2.b Algorithmes

Dans la méthode de la DM, la résolution des équations du mouvement se fait de manière discrète en utilisant la méthode des différences finies. Si à un instant donné t les positions, vitesses et accélérations d'une particule sont connues, on peut alors calculer les positions, vitesses et accélérations de cette particule à l'instant $t+\delta t$, où δt est le pas d'intégration. Pour réaliser les simulations de dynamique moléculaire, on a donc besoin d'algorithmes qui permettent une telle discrétisation temporelle des équations du mouvement et qui ont les caractéristiques suivantes :

- Ils doivent être rapides et demander un coût informatique le plus faible possible.
- Ils doivent permettre l'utilisation de grands pas d'intégration δt .
- Ils doivent satisfaire aux lois de conservation de l'énergie et du moment.
- Enfin, ils doivent être sous une forme simple et être facile à programmer.

Bien sûr, le choix de l'algorithme va aussi dépendre du type des équations du mouvement que l'on doit résoudre.

Un des algorithmes le plus souvent utilisé pour résoudre les équations du mouvement du type de l'équation (III.2) est l'algorithme de Verlet sous la forme de vitesse [2]. Cet algorithme est décrit par les deux équations suivantes :

$$\mathbf{r}_i(t + \delta t) = \mathbf{r}_i(t) + \mathbf{v}_i(t)\delta t + \frac{1}{2}\mathbf{a}_i(t)\delta t^2 \quad (\text{III.10})$$

$$\mathbf{v}_i(t + \delta t) = \mathbf{v}_i(t) + \frac{1}{2}\delta t[\mathbf{a}_i(t) + \mathbf{a}_i(t + \delta t)], \quad (\text{III.11})$$

où les vecteurs \mathbf{r} , \mathbf{v} et \mathbf{a} désignent respectivement les positions, vitesses et accélérations des particules. En utilisant l'algorithme de Verlet, l'évolution d'un système de particules d'un instant t vers un instant $t + \delta t$, peut être décomposée selon les étapes schématisées sur la Figure III.1, où :

- **(a)** A partir des positions, vitesses et accélérations des particules à l'instant t et de l'équation (III.10), on peut obtenir les positions des particules à l'instant $t + \delta t$.

- (b) A partir des positions à l'instant $t + \delta t$ et du potentiel V , on peut obtenir via les équations (III.2) et (III.3) les accélérations des particules à l'instant $t + \delta t$.
- (c) A partir des vitesses à l'instant t et des accélérations aux instants t et $t + \delta t$, l'équation (III.11) nous permet d'aboutir aux vitesses à l'instant $t + \delta t$.
- (d) Nous avons maintenant en notre possession les positions, vitesses et accélérations à l'instant $t + \delta t$ ainsi nous pouvons retourner à l'étape (a) pour décrire le système au temps $t + 2\delta t$.

Cet algorithme est stable, rapide et permet l'utilisation d'un grand pas d'intégration.

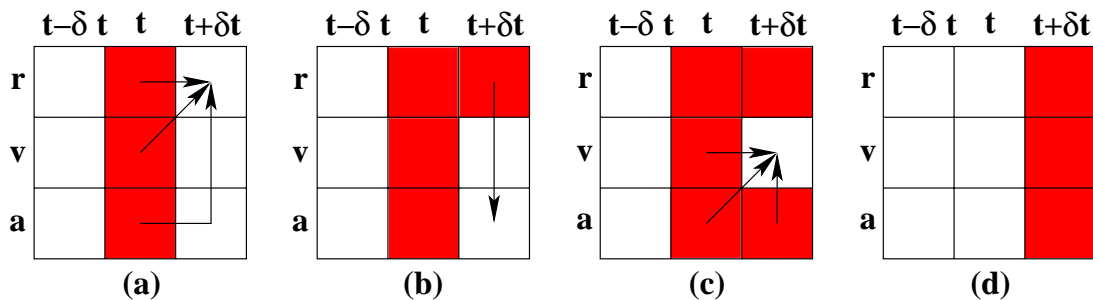


Figure III.1 – Les différentes étapes de calcul définissant l'évolution d'un système d'un instant t à un instant $t + \delta t$, avec l'algorithme de Verlet sous la forme vitesse [1].

Il existe une autre famille d'algorithmes qui peuvent être utilisés pour l'intégration numérique des équations du mouvement et notamment, celles définissant les mouvements de rotation décrits par les équations (III.6) - (III.9). Ce sont les algorithmes "Predictor-Corrector" [1]. Comme le nom le suggère, ce type d'algorithme se déroule en deux étapes :

- Lors de la première étape, le "Predictor", la coordonnée \mathbf{w}_0 (définissant les positions ou les orientations) ainsi que ses dérivées sont prédites. Par un développement en série de Taylor de la coordonnée \mathbf{w}_0 , on établit les équations définissant l'étape du "Predictor",

présentées ici sous forme matricielle :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{w}_0^p(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_1^p(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_2^p(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_3^p(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_4^p(t + \delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} 1 & 1 & 1 & 1 & 1 \\ 0 & 1 & 2 & 3 & 4 \\ 0 & 0 & 1 & 3 & 6 \\ 0 & 0 & 0 & 1 & 4 \\ 0 & 0 & 0 & 0 & 1 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \mathbf{w}_0(t) \\ \mathbf{w}_1(t) \\ \mathbf{w}_2(t) \\ \mathbf{w}_3(t) \\ \mathbf{w}_4(t) \end{pmatrix}, \quad (\text{III.12})$$

où l'exposant "p" désigne les valeurs prédites et $\mathbf{w}_n = \frac{1}{n!}(\frac{d^n \mathbf{w}_0}{dt^n})\delta t.^n$ On notera que la forme triangulaire supérieure de cette matrice simplifie la mise en oeuvre de cette étape.

- La deuxième étape constitue l'étape du "Corrector", où les valeurs finales sont obtenues en apportant une correction aux valeurs prédites. Les valeurs corrigées signalées par l'exposant "c" sont obtenues de la façon suivante :

$$\begin{pmatrix} \mathbf{w}_0^c(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_1^c(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_2^c(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_3^c(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_4^c(t + \delta t) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} \mathbf{w}_0^p(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_1^p(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_2^p(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_3^p(t + \delta t) \\ \mathbf{w}_4^p(t + \delta t) \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} c_0 \\ c_1 \\ c_2 \\ c_3 \\ c_4 \end{pmatrix} \Delta \mathbf{w}. \quad (\text{III.13})$$

où $\Delta \mathbf{w} = \mathbf{w}_n^c - \mathbf{w}_n^p$ pour l'équation différentielle d'ordre n . Les valeurs des coefficients (c_0, \dots, c_4) qui dépendent de l'ordre de l'équation différentielle sont données dans le Tableau III.1 dans les cas d'équations du premier ordre et du second ordre.

Pour l'étude du comportement des molécules d'eau dans l'imogolite, l'algorithme de Verlet (équations (III.10) et (III.11)) a été employé pour l'intégration numérique des équations du mouvement des atomes de l'aluminosilicate et des CDM des molécules d'eau. L'intégration des

Tableau III.1 – Valeurs des coefficients utilisés dans l'équation (III.13) dans le cas de la résolution d'équations différentielles du premier et du second ordre.

| | c_0 | c_1 | c_2 | c_3 | c_4 |
|-----------------------|---------|-------|-------|-------|-------|
| 1 ^{er} ordre | 251/720 | 1 | 11/12 | 1/3 | 1/24 |
| 2 nd ordre | 19/120 | 3/4 | 1 | 1/2 | 1/12 |

équations du mouvement de rotation des molécules d'eau a été effectuée en utilisant l'algorithme du "Predictor-Corrector" (équations (III.12) et (III.13)) pour des équations différentielles du premier ordre.

III.2.c Conditions périodiques

Les simulations de dynamique moléculaire sont utilisées pour des systèmes contenant jusqu'à plusieurs dizaines de milliers de particules. Vis-à-vis des systèmes simulés, les systèmes réels contenant 6.02×10^{23} particules par mole apparaissent comme infini. Comme il n'est pas possible de considérer un tel nombre de particules lors de nos simulations, nous ne reproduisons qu'une portion du système réel que l'on place dans un espace fini appelé boîte de simulation.

Imaginons que l'on souhaite simuler un système de 1000 particules en interaction placées uniformément dans une boîte de simulation cubique. On a alors 488 de ces particules qui sont situées sur les surfaces de la boîte de simulation et qui possèdent un environnement différent de celui des particules situées au centre de la boîte de simulation. Les caractéristiques de ces particules seront donc différentes de celles situées au centre de la boîte. Pour éviter que les résultats soient biaisés par la taille finie du système, on utilise des conditions périodiques aux frontières.

La boîte de simulation (ainsi que les particules qu'elle contient) est dupliquée suivant toutes les directions de l'espace, comme le présente la Figure (III.2) pour un espace à deux dimensions. Lorsqu'une particule sort de la boîte de simulation par une des faces (déplacement signalé par les flèches sur la Figure (III.2)), l'image de cette particule entre dans la boîte par la face opposée, ce qui permet de garder un nombre constant de particules dans la boîte de simulation. Maintenant, on doit calculer les interactions entre les particules dans la boîte principale ainsi qu'entre les images des atomes dans les images de la boîte. Heureusement, la plupart des interactions interatomiques sont des interactions à courte portée (cf. III.2.d). Cette caractéristique permet d'utiliser la convention de l'image la plus proche (CIP) : parmi toutes les distances entre l'atome i et l'atome j et ses images j' , on ne prend en compte que la distance la plus courte. De plus, pour diminuer le nombre d'interactions à calculer, on utilise un rayon de coupure R_c au delà duquel les interactions ne sont pas prises en compte. On notera que la CIP ne peut pas être utilisée dans le cas des interactions à longue portée. Une méthode pour calculer l'énergie et les

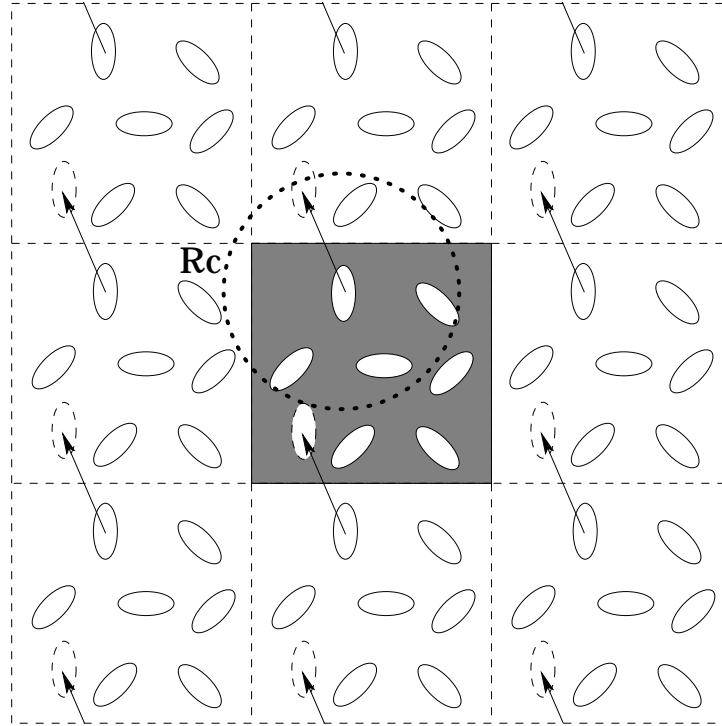


Figure III.2 – Duplications suivant deux directions de la boîte de simulation (en gris) et des particules (ellipses) qu'elle contient compte tenu de l'utilisation des conditions périodiques [1]. La définition du rayon de coupure R_c est donnée dans la partie III.2.d.

forces dues à ces interactions est discutée dans la partie suivante.

La forme de la boîte de simulation peut varier suivant les systèmes étudiés. Pour les liquides ou les solides amorphes, on adopte la forme cubique afin de faciliter l'utilisation des conditions périodiques. Par contre, si on travaille avec une structure cristalline, les conditions périodiques doivent refléter la symétrie translationnelle du cristal et les conditions périodiques sont donc appliquées dans le système d'axes cristallographiques. Durant la simulation d'un tel système, ces deux systèmes d'axes sont employés : le calcul des positions, vitesses et forces se fait dans le système d'axes cartésiens tandis que l'application des conditions périodiques aux frontières est réalisée dans le système d'axes cristallographiques. Par conséquent, le passage entre les coordonnées cartésiennes (\mathbf{r}) et cristallographiques (\mathbf{q}) se fait à chaque pas de simulation par :

$$\mathbf{r} = \mathbf{P} \mathbf{q} \quad \text{et} \quad \mathbf{q} = \mathbf{P}^{-1} \mathbf{r} \quad (\text{III.14})$$

où \mathbf{P} est une matrice de transformation. La Figure (III.3) montre que si on utilise une boîte

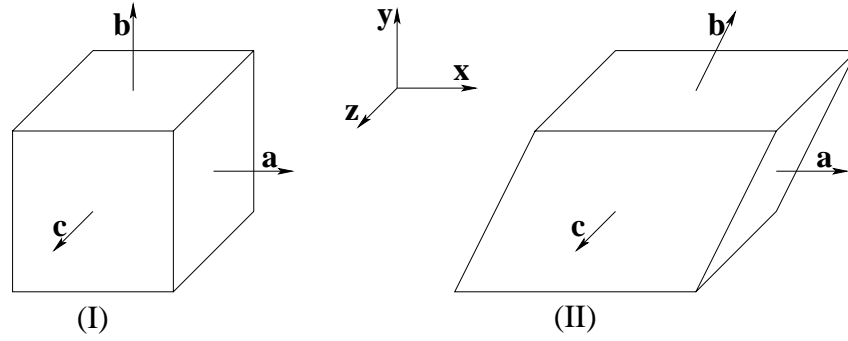


Figure III.3 – Systèmes d’axes cartésiens (x,y,z) et cristallographiques (a,b,c) pour des boîtes de simulation cubique (à gauche) et triclinique (à droite).

cubique alors les axes des repères cristallographique et cartésien sont confondus, alors qu’ils ne le sont pas pour une boîte quelconque.

III.2.d Potentiels

Le comportement du système est défini par les interactions entre les atomes du système. Par conséquent, les résultats des simulations et leur fiabilité vont dépendre du modèle d’interaction, le modèle de potentiels effectifs. Le rôle de ces potentiels est de reproduire l’énergie potentielle V qui est de façon générale une fonction complexe des $3N$ coordonnées des atomes. Dans le modèle de potentiel effectif cette fonction est décrite sous la forme suivante :

$$V(\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N) \approx V_0 + \sum_i v_1(\mathbf{r}_i) + \sum_i \sum_{j>i} v_2(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j) + \sum_i \sum_{j>i} \sum_{k>j>i} v_3(\mathbf{r}_i, \mathbf{r}_j, \mathbf{r}_k) + \dots, \quad (\text{III.15})$$

où V_0 est une constante et les termes suivants représentent les contributions dépendant des coordonnées d’un atome, d’une paire d’atomes, d’un triplet, etc. Le terme $v_1(\mathbf{r}_i)$ représente l’action d’un champ extérieur sur l’atome i alors que les autres termes désignent des interactions interatomiques. La longueur du développement (équation (III.15)) ainsi que la forme fonctionnelle des potentiels effectifs v_l , ($l = 1, \dots$) peuvent varier d’un système à l’autre et dépendent du type d’interactions comptées dans le système. De façon générale, on peut distinguer les interactions intramoléculaires (entre des atomes appartenant à une même molécule) des interactions intermoléculaires (entre des atomes situés sur des molécules différentes).

Les interactions intramoléculaires. Pour décrire les interactions intramoléculaires, il est commode et plus facile d'utiliser un système de coordonnées dites internes. Ces dernières correspondent à des grandeurs (longueurs de liaisons, angles, ...) intuitives en chimie et permettant une alternative à la définition de l'organisation structurale des atomes dans chaque molécule.

Les coordonnées internes les plus fréquemment utilisées sont représentées sur la Figure III.4 :

- Le schéma (I) représente la coordonnée d'élongation de la liaison formée entre deux atomes ;
- Le schéma (II) représente la coordonnée de déformation angulaire caractérisée par l'angle θ entre deux liaisons ayant un atome en commun ;
- Le schéma (III) représente la coordonnée de déformation hors du plan caractérisée par l'angle δ entre une liaison et un plan défini par deux autres liaisons, les trois liaisons ayant un atome en commun ;
- Enfin le schéma (IV) représente la coordonnée de torsion caractérisée par l'angle γ entre deux plans chacun défini par deux liaisons ayant en commun un atome ; les deux plans ont une liaison en commun.

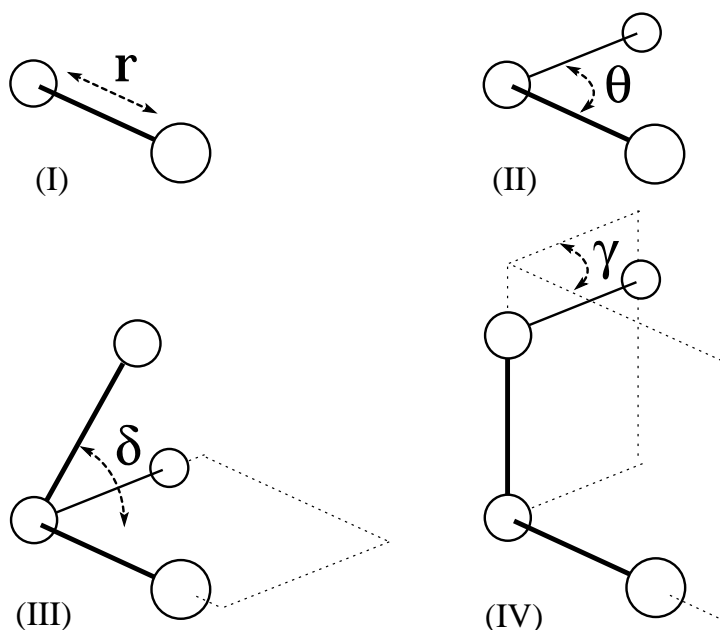


Figure III.4 – Schématisation des coordonnées internes les plus utilisées (la description de chacune d'entre elle se trouve dans le texte).

Pour des températures peu élevées, quand les amplitudes des mouvements des atomes sont faibles, l'énergie V peut être développée en série de Taylor par rapport aux variations des coordonnées internes S :

$$V = V_0 + \sum_i \left(\frac{\partial V}{\partial S_i} \right)_0 (S_i - S_i^0) + \frac{1}{2} \sum_i \sum_j \left(\frac{\partial^2 V}{\partial S_i \partial S_j} \right) (S_i - S_i^0)(S_j - S_j^0) + \dots, \quad (\text{III.16})$$

où S_i^0 et S_j^0 sont les valeurs d'équilibre des coordonnées internes S_i et S_j . A l'équilibre, le terme de premier ordre est nul et le choix de l'origine de l'énergie nous permet d'obtenir l'expression de l'énergie potentielle sous la forme :

$$V = \frac{1}{2} \sum_i \sum_j K_{ij} \Delta S_i \Delta S_j, \quad (\text{III.17})$$

où ΔS_i et ΔS_j sont les variations des coordonnées internes S_i et S_j par rapport à leur valeur d'équilibre et $K_{ij} = \partial^2 V / \partial S_i \partial S_j$ est la constante de force associée aux coordonnées internes.

Le modèle de potentiel (équation (III.17)) connu sous le nom de "champ de forces de valence généralisé" a été utilisé dans ce travail pour décrire les interactions entre les atomes des aluminosilicates. De façon à avoir une plus grande souplesse des déformations angulaires, une forme en cosinus a été employée pour le potentiel décrivant l'énergie V_β associée à ce type de coordonnée interne :

$$V_\beta = \frac{1}{2} \sum_{i \in \text{angles}} C_i (\cos \beta_i - \cos \beta_i^0)^2, \quad (\text{III.18})$$

où β_i^0 est la valeur d'équilibre de l'angle β_i et C_i est la constante de force.

Interactions intermoléculaires. Lors de nos simulations, on utilise deux types d'interactions intermoléculaires : les interactions de type van der Waals et les interactions électrostatiques.

De façon générale, les interactions de type van der Waals sont composées d'une partie attractive et d'une partie répulsive. La partie attractive provient d'interactions dispersives et est représentée par une fonction qui varie en $1/r^6$ où r est la distance entre les deux atomes en interaction. La partie répulsive traduit l'énergie due au recouvrement des nuages électroniques des atomes, ce terme est exprimé par une fonction en $1/r^n$ ($n > 6$) ou par une fonction exponentielle suivant le modèle utilisé. A très courte distance, la partie répulsive est prédominante. Dans ce travail les interactions de type van der Waals ont été modélisées à l'aide d'un potentiel

de Lennard-Jones (12-6) présenté dans l'équation (III.19).

$$V_{LJ}(r) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r} \right)^6 \right], \quad (\text{III.19})$$

où r désigne la distance entre les atomes de type i et j , ϵ_{ij} et σ_{ij} sont des paramètres qui dépendent de la nature des atomes en interaction. Ces deux paramètres sont obtenus en utilisant les règles de combinaisons de Lorentz-Berthelot :

$$\epsilon_{ij} = \sqrt{\epsilon_{ii}\epsilon_{jj}} \quad \text{et} \quad \sigma_{ij} = \frac{1}{2}(\sigma_{ii} + \sigma_{jj}). \quad (\text{III.20})$$

Le calcul des interactions entre les atomes occupe une part importante du temps de simulation. Nous avons vu dans la partie III.2.c que pour simuler un système quasi-infini, on emploie les conditions périodiques aux frontières. Les interactions de type van der Waals sont des interactions à courte portée, c'est-à-dire que très rapidement (en général, à partir d'une dizaine d'angströms) leur influence devient très faible. Ainsi, pour ne pas avoir à calculer une infinité d'interactions de ce type, on considère à partir de chaque atome une distance au-delà de laquelle ces interactions seront négligées. Cette distance limite est appelée rayon de coupure (R_c) et est schématisée sur la Figure III.2. Dans toutes nos simulations, R_c est égal à la moitié du plus petit côté de la boîte de simulation. L'utilisation d'un rayon de coupure entraîne une discontinuité dans le potentiel et les forces pour la distance interatomique $r_{ij} = R_c$. Pour résoudre ce problème, on utilise un potentiel décalé appelé "shifted-force potential" (équation (III.21)). Par rapport au potentiel $V(r_{ij})$, le potentiel $V^{SF}(r_{ij})$ est décalé d'un terme $V_c = V(R_c)$ mais aussi d'un terme linéaire pour que la dérivée du potentiel total soit nulle à la distance $r_{ij} = R_c$:

$$V^{SF}(r_{ij}) = \begin{cases} V(r_{ij}) - V_c - \left. \frac{dV}{dr} \right|_{R_c} (r_{ij} - R_c) & \text{si } r_{ij} \leq R_c \\ 0 & \text{si } r_{ij} > R_c. \end{cases} \quad (\text{III.21})$$

Les interactions électrostatiques sont exprimées à l'aide d'un potentiel (V_{EL}) dont la forme est présentée dans l'équation (III.22).

$$V_{EL} = \sum_i \sum_{j>i} \frac{q_i q_j}{r_{ij}}, \quad (\text{III.22})$$

où r_{ij} représente la distance entre deux atomes de type i et j , q_i et q_j sont les charges de ces atomes. Les forces électrostatiques sont des forces à longue portée, c'est pourquoi la convention de l'image la plus proche et l'utilisation du rayon de coupure ne peuvent pas être employées. Pour les calculer, on utilise la méthode de la sommation d'Ewald [3].

Supposons dans une boîte cubique de côté L un système de N particules, chacune ayant une position $\mathbf{r}_i = \{r_{ix}, r_{iy}, r_{iz}\}$ et une charge q_i (avec $\sum_i q_i = 0$). On utilise les conditions périodiques aux frontières de cette boîte, ainsi chaque particule i possède une infinité d'images chacune à la position $\mathbf{r}_i + \mathbf{n}L$ où $\mathbf{n} = \{n_x, n_y, n_z\}$, ($n_x, n_y, n_z = 0, \pm 1, \pm 2, \pm 3, \dots$). L'énergie électrostatique de ce système peut alors être écrite sous la forme :

$$U = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N ' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|}. \quad (\text{III.23})$$

Le prime pour la somme sur j signifie que l'on exclut $j=i$ pour $\mathbf{n}=0$ ($\mathbf{n}=\{0,0,0\}$). L'énergie U peut être écrite comme une somme de trois termes telle que $U = U_D + U_R - U_S$, avec

$$U_D = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N ' \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|} \operatorname{erfc}(\alpha |\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|), \quad (\text{III.24})$$

$$U_R = \frac{1}{2} \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{|\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|} \operatorname{erf}(\alpha |\mathbf{r}_i - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|), \quad (\text{III.25})$$

le terme U_D est appelé énergie de l'espace direct, le terme U_R est l'énergie de l'espace réciproque et le terme U_S sera discuté plus tard. Dans les équations (III.24) et (III.25), $\operatorname{erf}(x)$ est la fonction d'erreur définie par $\operatorname{erf}(x) = (2/\sqrt{\pi}) \int_0^x e^{-t^2} dt$ et $\operatorname{erfc}(x) = 1 - \operatorname{erf}(x)$. En choisissant une valeur assez grande du paramètre α on peut faire converger le terme U_D assez rapidement. Ainsi, seules les interactions pour lesquelles $\mathbf{n}=0$ y seront comptées. L'énergie dans l'espace direct prend alors la forme suivante :

$$U_D \simeq \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}). \quad (\text{III.26})$$

L'énergie dans l'espace réciproque peut être vue comme l'énergie d'une particule de charge q_i interagissant avec un potentiel $\varphi(\mathbf{r})$ avec :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N \frac{q_j}{|\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|} \operatorname{erf}(\alpha |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|), \quad (\text{III.27})$$

En utilisant l'équation de Poisson, le potentiel $\varphi(\mathbf{r})$ d'une distribution de charge est exprimé sous la forme suivante :

$$-\nabla^2 \varphi(\mathbf{r}) = 4\pi \rho(\mathbf{r}), \quad (\text{III.28})$$

qui nous permet alors de calculer la densité de charge $\rho(\mathbf{r})$ à l'origine du potentiel $\varphi(\mathbf{r})$

$$\rho(\mathbf{r}) = \left(\frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \right)^3 \sum_{\mathbf{n}=0}^{\infty} \sum_{j=1}^N q_j e^{-\alpha^2 |\mathbf{r} - (\mathbf{r}_j + \mathbf{n}L)|^2}. \quad (\text{III.29})$$

Cette densité de charge peut être représentée dans l'espace réciproque par :

$$\rho(\mathbf{k}) = \frac{(2\pi)^{3/2}}{V} \int e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} \rho(\mathbf{r}) d\mathbf{r} = \frac{1}{V} \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} e^{-k^2/4\alpha^2}. \quad (\text{III.30})$$

On peut maintenant calculer le potentiel électrostatique dans l'espace réciproque $\varphi(\mathbf{k})$ à partir de l'équation de Poisson (III.28) et de la densité de charge $\rho(\mathbf{k})$:

$$\varphi(\mathbf{k}) = \frac{4\pi}{V} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{j=1}^N q_j e^{-i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}_j} \quad (\text{III.31})$$

qui peut être exprimée dans l'espace réel par $\varphi(\mathbf{r})$ telle que :

$$\varphi(\mathbf{r}) = \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \varphi(\mathbf{k}) e^{i\mathbf{k}\cdot\mathbf{r}} = \frac{4\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{j=1}^N q_j e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}-\mathbf{r}_j)}. \quad (\text{III.32})$$

L'expression de l'énergie de l'espace réciproque peut donc s'écrire :

$$U_R = \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)}. \quad (\text{III.33})$$

Ayant une dépendance en $k^{-2}e^{-k^2}$ du terme de la somme sur les vecteurs \mathbf{k} et en choisissant un paramètre α assez petit, si on prend un assez grand nombre de ces vecteurs \mathbf{k} , on peut faire converger l'énergie U_R . Le choix du paramètre α va donc faire l'objet d'un compromis puisqu'on a vu que pour obtenir l'équation (III.26), on devait avoir α assez grand.

Revenons maintenant au terme U_S , dans l'équation (III.33) les cas de figure où $j=i$ sont pris en compte, le terme U_S va corriger ces auto-interactions et être exprimé de la façon suivante :

$$U_S = \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N q_i^2 \left[\lim_{r \rightarrow 0} \frac{\text{erf}(\alpha r)}{r} \right] = \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \quad (\text{III.34})$$

L'expression finale de l'énergie électrostatique (U) devient alors :

$$\begin{aligned} U &\simeq \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \text{erfc}(\alpha r_{ij}) \\ &+ \frac{2\pi}{V} \sum_{\mathbf{k} \neq 0} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{i\mathbf{k}\cdot(\mathbf{r}_i-\mathbf{r}_j)} \\ &- \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2. \end{aligned} \quad (\text{III.35})$$

Le sens physique de chacun des trois termes de l'équation (III.35) est le suivant :

- l'énergie de l'espace réciproque (U_R) peut être vue comme l'énergie d'interaction de charges ponctuelles avec une distribution de charges située à une distance \mathbf{r}_i et ayant la forme d'une fonction gaussienne (équation (III.29)).
- l'énergie U_S est une correction de l'énergie U_R relative à l'interaction de charges ponctuelles avec leur gaussienne.
- l'énergie U_D correspond à l'énergie d'interaction de charges ponctuelles moins l'énergie d'interaction entre les charges ponctuelles et des distributions de charges ayant la forme de gaussiennes.

La méthode de la sommation d'Ewald conduit à la résolution exacte du problème posé par l'équation (III.23). Pour toutes les simulations effectuées par la suite, le paramètre α est égal à $1/(0.36 \times R_c)$ et les vecteurs \mathbf{k} sont tels que $0 < k^2 < 27$.

Dans certains cas de figure, on a besoin de supprimer les interactions électrostatiques intramoléculaires car elles peuvent être comptées implicitement par le potentiel intramoléculaire employé. Dans ce cas, l'équation (III.35) est quelque peu modifiée et devient :

$$\begin{aligned}
 U_{inter} &\simeq \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \prime \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\alpha r_{ij}) \\
 &\quad - \frac{1}{2} \sum_{i=1}^N \sum_{j \neq i}^N \prime \prime \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erf}(\alpha r_{ij}) \\
 &\quad + \frac{2\pi}{V} \sum_{\substack{\mathbf{k} \neq 0 \\ \mathbf{k} \leq \mathbf{k}_{max}}} \frac{e^{-k^2/4\alpha^2}}{k^2} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N q_i q_j e^{i\mathbf{k}(\mathbf{r}_i - \mathbf{r}_j)} \\
 &\quad - \frac{\alpha}{\sqrt{\pi}} \sum_{i=1}^N q_i^2,
 \end{aligned} \tag{III.36}$$

où, dans le premier terme le prime indique l'exclusion des interactions intramoléculaires et dans le second terme le double prime signifie que les atomes i et j appartiennent à la même molécule. Le second terme correspond à la suppression dans l'espace réciproque des énergies dues aux interactions intramoléculaires.

Choix des paramètres atomiques. En rassemblant les différentes interactions interatomiques, l'énergie potentielle totale V_{TOT} d'un système d'aluminosilicate hydraté peut être présentée sous la forme d'une somme composée de trois termes :

$$V_{TOT} = V_{IMO} + V_{IMO-H_2O} + V_{H_2O-H_2O} \tag{III.37}$$

Le premier terme, V_{IMO} , est l'énergie potentielle résultant des interactions intramoléculaires dans l'aluminosilicate étudié, l'imogolite. Le modèle de potentiel utilisé dans ce travail est le "champ de forces de valence généralisé" (équations (III.17) et (III.18)). Dans notre cas, la structure de l'imogolite peut être vue comme un assemblage de tétraèdres SiO_4 dont un atome d'oxygène est engagé dans une liaison OH et les trois autres sont partagés avec des octaèdres $\text{AlO}_3(\text{OH})_3$ (cf Chapitre II). Les constantes de force K_{ij} et C_i relatives aux coordonnées internes de ces unités ont été déterminées à partir de calculs de chimie quantique [4–10]. Ces valeurs ont été utilisées avec succès dans l'étude d'aluminosilicates nanoporeux (zéolithes) et d'argiles telles que la kaolinite [7] ou la vermiculite [8]. Les valeurs des paramètres utilisés pour l'imogolite sont donnés dans les Tableaux numérotés de III.2 à III.6.

Tableau III.2 – Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité SiOH. Les constantes de force sont données en mdyn \AA^{-1} , mdyn rad^{-1} et mdyn $\text{\AA} \text{rad}^{-2}$.

| Coordonnées internes | Constantes de force | Valeurs d'équilibre |
|------------------------|---------------------|---------------------|
| r_{SiO} | 5.38 | 1.62 \AA |
| r_{OH} | 7.77 | 1.00 \AA |
| β_{SiOH} | 0.38 | 117.00° |
| r_{SiO}/r_{OH} | -0.08 | |
| r_{OH}/β_{SiOH} | 0.21 | |
| β_{SiOH}/r_{SiO} | 0.28 | |

Tableau III.3 – Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité SiO_4 . \star fait référence aux liaisons non déjà décrites. \dagger signifie l'existence d'une liaison en commun. Les constantes de force sont données en mdyn \AA^{-1} , mdyn rad^{-1} et mdyn $\text{\AA} \text{rad}^{-2}$.

| Coordonnées internes | Constantes de force | Valeurs d'équilibre |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|
| r_{SiO}^* | 5.38 | 1.61 \AA |
| β_{OSiO} | 0.78 | 109.47° |
| r_{SiO}/r_{SiO} | 0.19 | |
| $\beta_{OSiO}/\beta_{OSiO}^\dagger$ | -0.11 | |
| $\beta_{OSiO}/\beta_{OSiO}$ | -0.32 | |
| $r_{SiO}/\beta_{OSiO}^\dagger$ | 0.13 | |
| r_{SiO}/β_{OSiO} | -0.13 | |

Tableau III.4 – Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité Al-O(Si)-Al. Les constantes de force sont données en mdyn Å⁻¹, mdyn rad⁻¹ et mdyn Å rad⁻².

| Coordonnées internes | Constantes de force | Valeurs d'équilibre |
|-----------------------------------|---------------------|---------------------|
| r_{AlO} | 1.26 | 1.89 Å |
| r_{SiO} | 4.80 | 1.61 Å |
| $\beta_{AlOAl(Si)}$ | 0.14 | 93.00° (127.00°) |
| r_{SiO}/r_{AlO} | 0.17 | |
| $\beta_{AlOSi}/\beta_{AlOSi(Al)}$ | -0.09 | |

 Tableau III.5 – Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité AlO₆. ★ fait référence aux liaisons non déjà décrites. † signifie l'existence d'une liaison en commun. Les constantes de force sont données en mdyn Å⁻¹, mdyn rad⁻¹ et mdyn Å rad⁻².

| Coordonnées internes | Constantes de force | Valeurs d'équilibre |
|-------------------------------------|---------------------|---------------------|
| r_{AlO}^* | 1.26 | 1.87 Å |
| β_{OAlO} | 0.70 | 90.00° |
| $\beta_{OAlO}/\beta_{OAlO}^\dagger$ | -0.08 | |
| β_{OAlO}/β_{AlO} | -0.25 | |
| $r_{AlO}/\beta_{OAlO}^\dagger$ | 0.08 | |
| r_{AlO}/β_{OAlO} | -0.08 | |

 Tableau III.6 – Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité Al-O(H)-Al. Les constantes de force sont données en mdyn Å⁻¹, mdyn rad⁻¹ et mdyn Å rad⁻².

| Coordonnées internes | Constantes de force | Valeurs d'équilibre |
|------------------------------|---------------------|---------------------|
| r_{AlO} | 1.70 | 1.85 Å |
| r_{OH} | 7.77 | 1.00 Å |
| β_{AlOH} | 0.16 | 128.00° |
| β_{AlOAl} | 0.14 | 95.00° |
| r_{AlO}/r_{AlO} | 0.17 | |
| r_{AlO}/r_{OH} | 0.22 | |
| $\beta_{AlOH}/\beta_{AlOH}$ | -0.10 | |
| $\beta_{AlOH}/\beta_{AlOAl}$ | -0.06 | |
| r_{AlO}/β_{AlOH} | -0.10 | |
| r_{OH}/β_{AlOH} | 0.10 | |
| r_{OH}/β_{AlOAl} | -0.17 | |

Le second terme, V_{IMO-H_2O} représente l'énergie d'interaction intermoléculaire. Dans nos simulations ces interactions sont reproduites à partir d'interactions de types van der Waals (équation (III.19)) et électrostatiques (équation (III.22)).

En ce qui concerne les interactions de type van der Waals, les valeurs des paramètres atomiques σ_{ii} et ϵ_{ii} utilisées pour les atomes de la structure d'imogolite sont répertoriées dans le Tableau III.7. Les paramètres employés pour les atomes des groupes hydroxyles sont ceux du modèle d'eau SPC (chapitre II). Le fait de décrire les groupes hydroxyles de la surface à la façon du modèle d'eau employé est une approche que l'on retrouve dans divers travaux [11–13]. Les valeurs utilisées pour les autres types d'atomes (Si, Al et O_c) proviennent de travaux réalisés sur des zéolithes [12].

Pour les interactions de type électrostatique, les charges portées par les atomes de l'imogolite ont été déterminées à partir d'un calcul réalisé sur une structure relaxée d'un nanotube d'imogolite en utilisant la méthode EEM (Electronegativity Equalization Method) [14] avec les paramètres définis dans la référence [15]. Les charges effectives obtenues pour chaque type d'atome sont données dans le Tableau III.7. Dans ce tableau, les charges entre parenthèses sont des charges qui ont été utilisées pour une étude structurale de l'imogolite réalisée par Tamura *et al.*, où les différents environnements des atomes d'oxygène et d'hydrogène ne sont pas pris en compte [16]. Hormis pour l'atome de silicium, les valeurs des charges dans les deux jeux sont proches les unes des autres. Les valeurs des charges seront gardées constantes durant les simulations de dynamique moléculaire effectuées.

Tableau III.7 – Paramètres utilisés pour décrire les interactions de types van der Waals et électrostatiques. e est la charge d'un électron.

| Atomes | σ_{ii} (Å) | ϵ_{ii} (kJ mol ⁻¹) | q (e) |
|--------|-------------------|---|-------------------|
| Si | 3.960 | 0.685 | 2.89333 (2.200) |
| Al | 4.118 | 0.781 | 1.77823 (1.800) |
| O_c | 3.118 | 0.251 | -1.27441 (-1.100) |
| O_i | 3.166 | 0.650 | -1.07256 (-1.100) |
| O_o | 3.166 | 0.650 | -0.96623 (-1.100) |
| H_i | 0.000 | 0.000 | 0.37728 (0.475) |
| H_o | 0.000 | 0.000 | 0.32247 (0.475) |

Le troisième terme, $V_{H_2O-H_2O}$ est l'énergie potentielle résultant des interactions entre les molécules d'eau. L'équation (III.38) représente l'énergie totale d'interaction V_{SPC} entre deux molécules d'eau α et β décrites par le modèle d'eau SPC (chapitre II). Cette équation est composée de deux termes : le premier terme désigne des interactions électrostatiques intermoléculaires, le second terme dénote de la prise en compte d'interactions de type van der Waals (sous la forme d'un potentiel de Lennard-Jones (12-6)) uniquement entre les atomes d'oxygène des deux molécules.

$$V_{SPC} = \sum_{i \in \alpha} \sum_{j \in \beta} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + 4\epsilon_{o_\alpha o_\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{o_\alpha o_\beta}}{r_{o_\alpha o_\beta}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{o_\alpha o_\beta}}{r_{o_\alpha o_\beta}} \right)^6 \right], \quad (\text{III.38})$$

où q_i et q_j sont les charges respectives des atomes i et j espacés d'une distance r_{ij} , $r_{o_\alpha o_\beta}$ est la distance entre les atomes d'oxygène des deux molécules d'eau, σ_{oo} et ϵ_{oo} sont les paramètres du potentiel de Lennard-Jones. Les charges et les paramètres atomiques σ_{ii} et ϵ_{ii} relatifs au modèle d'eau SPC sont donnés dans le chapitre II.

III.2.e Ensembles statistiques

Le terme ensemble désigne tous les micro-états visités par le système dans l'espace des phases (voir la partie III.1). Les micro-états sont distribués dans l'espace des phases selon une densité de probabilité ρ et la valeur moyenne $\langle \dots \rangle$ de la grandeur \mathcal{A} peut alors être calculée comme :

$$\langle A \rangle = \int \mathcal{A}(\Omega) \rho(\Omega) d\Omega \quad (\text{III.39})$$

où Ω désigne un micro-état. La densité de probabilité ρ est unique pour chaque ensemble $\rho \equiv \rho_{ens}$ et par conséquent,

$$\langle A \rangle \equiv \langle A \rangle_{ens} = \int \mathcal{A}(\Omega) \rho_{ens}(\Omega) d\Omega. \quad (\text{III.40})$$

L'application de l'équation (III.40) dans la dynamique moléculaire est basée sur l'hypothèse d'ergodicité :

$$\langle A \rangle_{ens} = \int \mathcal{A}(\Omega) \rho_{ens}(\Omega) d\Omega = \lim_{T \rightarrow \infty} \int_0^T \mathcal{A}(\Omega(\tau)) d\tau. \quad (\text{III.41})$$

où on remplace la moyenne sur l'ensemble par la moyenne sur le temps. Ceci signifie que la simulation de la DM doit explorer une partie importante de l'espace des phases pour que les résultats de la simulation soient fiables.

Les caractéristiques macroscopiques qui sont constantes dans l'ensemble sont souvent utilisées pour désigner l'ensemble. Par exemple, lors de l'intégration des équations de Newton pour un système de N particules occupant un volume V , l'énergie totale (E) du système est conservée. On se trouve alors dans le cas de l'ensemble statistique micro-canonique (NVE). Il existe d'autres ensembles statistiques, par exemple :

- l'ensemble canonique (NVT), où le nombre de particules N , le volume V et la température T sont constants.
- l'ensemble grand-canonique (μVT), où le potentiel chimique μ , le volume V et la température T sont constants.
- l'ensemble isobare-isotherme (NPT), où le nombre de particules N , la pression P et la température T sont constants.

L'ensemble micro-canonique est l'ensemble "naturel" pour la dynamique moléculaire. L'utilisation d'un autre ensemble nécessite une modification des équations de mouvement.

III.2.f Déroulement des simulations

Les simulations par la méthode de la dynamique moléculaire se déroulent en deux phases : équilibration et production. Lors de la phase d'équilibration, le système "oublie" son état initial et les caractéristiques macroscopiques atteignent leur valeur d'équilibre. Souvent, il est souhaitable que le système explore une large partie de l'espace des phases lors la phase d'équilibration afin d'éviter au système d'être piégé dans un minimum local d'énergie. Dans ce but, la température initiale du système (i.e. les vitesses initiales d'atomes) est choisie plus élevée que la température d'équilibre. En effet, la température T est liée aux vitesses des atomes par la relation :

$$T = \frac{1}{3Nk_B} \sum_{i=1}^N m_i \mathbf{v}_i^2, \quad (\text{III.42})$$

où N est le nombre d'atomes dans le système k_B la constante de Boltzmann. En changeant lentement les vitesses \mathbf{v}_i des atomes de masse m_i , on fait redescendre la température du système jusqu'à la température d'équilibre.

Lors de la phase de production, la trajectoire du système dans l'espace des phases (i.e. les positions et les vitesses d'atomes) est sauvegardée à des intervalles réguliers et utilisée par la suite pour calculer des caractéristiques relatives au système. Les grandeurs calculées dans ce

travail sont présentées dans la partie suivante.

III.3 Les grandeurs caractéristiques calculables

Durant la simulation, des données sont enregistrées à des intervalles réguliers. Celles-ci permettent via une analyse statistique l'extraction des caractéristiques du système étudié. Ces dernières seront comparées soit à des résultats expérimentaux, soit à d'autres modèles plus ou moins proches. Dans cette partie, on présente les grandeurs qui seront utilisées pour la description des systèmes étudiés. Ces grandeurs sont classées en deux catégories : une première qui regroupe les grandeurs relatives à la structure des entités étudiées et une seconde qui rassemble les grandeurs concernant la dynamique de ces entités. Les entités étudiées désigneront selon les cas : les molécules, les centres de masse des molécules ou les atomes des systèmes.

III.3.a Caractérisation de la structure du système étudié

Les fonctions de distribution radiale. Les fonctions de distribution radiale $g_{\alpha\beta}(r)$ reflètent la probabilité de trouver une particule de type β à une distance r d'une particule de type α . Ces fonctions sont calculées à l'aide de l'expression suivante :

$$g_{\alpha\beta}(r) = \frac{VN_{\beta}(r)}{4\pi r^2 \Delta r N_{\beta}}, \quad (\text{III.43})$$

où V est le volume de la boîte de simulation, $N_{\beta}(r)$ est le nombre de particules de type β situées dans une coquille sphérique d'épaisseur Δr à la distance r d'une particule de type α et N_{β} est le nombre total de particules de type β dans le système. Ces fonctions nous renseignent sur la manière dont les particules sont distribuées les unes par rapport aux autres dans le système considéré. Les fonctions de distribution radiale peuvent être comparées aux résultats de diffraction des rayons X.

Le nombre de liaisons hydrogène. Le nombre de liaisons hydrogène formées entre les molécules d'eau ou entre les molécules et le solide a été calculé en utilisant le "running coordination number" $n_{\alpha\beta}$. Ce dernier est obtenu à partir de la fonction $g_{\alpha\beta}(r)$ entre les atomes de types α et β non liés et susceptibles de former une liaison hydrogène ($\alpha\beta = \text{HO}$ ou OH) :

$$n_{\alpha\beta}(r) = \frac{4\pi N_{\beta}}{V} \int_0^r g_{\alpha\beta}(\rho) \rho^2 d\rho \quad (\text{III.44})$$

où r est la distance employée pour caractériser l'existence de la liaison hydrogène entre les atomes de types α et β . L'eau à l'état liquide est un système de référence en matière de liaisons hydrogène, c'est pourquoi la distance r est choisie comme étant celle correspondant au premier minimum de la fonction $g_{\text{O}_w\text{H}_w}(r)$ (l'indice "w" montre que l'atome appartient à une molécule d'eau) calculée dans le cas d'un système d'eau liquide, soit $r=2.41 \text{ \AA}$. Confinée dans l'imogolite, une molécule d'eau peut former des liaisons hydrogène avec d'autres molécules d'eau mais aussi avec les groupes hydroxyles présents sur les surfaces de l'imogolite. Ainsi, on calcule le nombre moyen de liaisons hydrogène de type molécule-molécule par $n_{\text{O}_w\text{H}_w}(2.41) + 2 \times n_{\text{H}_w\text{O}_w}(2.41)$ et le nombre moyen de liaisons hydrogène de type molécule-imogolite par $n_{\text{O}_w\text{H}_s}(2.41) + 2 \times n_{\text{H}_w\text{O}_s}(2.41)$, où l'indice "s" montre que l'atome appartient au solide, l'imogolite.

Dans un certain nombre de travaux, le critère d'existence d'une liaison hydrogène est renforcé par la prise en compte de la distance r_{DA} entre le donneur de proton D et l'accepteur de proton A, la distance r_{AH} et l'angle Φ entre les vecteurs $\overrightarrow{\text{DH}}$ et $\overrightarrow{\text{HO}}$. Selon ces travaux, une liaison hydrogène A...H est comptée si :

1. $r_{\text{DA}} < R_{\text{DA}}^{\text{lim}}$
2. et/ou $r_{\text{AH}} < R_{\text{AH}}^{\text{lim}}$
3. et/ou $\Phi < \Phi^{\text{lim}}$,

avec les valeurs limites $R_{\text{DA}}^{\text{lim}}$, $R_{\text{AH}}^{\text{lim}}$ et Φ^{lim} qui diffèrent selon les travaux [17–20].

Les critères relatifs à la distance r_{DA} et à l'angle Φ sont implicitement pris en compte dans le modèle de potentiel d'interaction utilisé. Nous avons donc fait le choix de considérer la distance r_{AH} ($R_{\text{AH}}^{\text{lim}}=2.41 \text{ \AA}$) comme l'unique critère d'existence d'une liaison hydrogène.

La durée de vie des liaisons hydrogène. Une fois qu'une liaison hydrogène est identifiée, on cherche à savoir au bout de combien de temps celle-ci va disparaître, soit $r_{\text{OH}} > 2.41 \text{ \AA}$. La fonction $n_{\text{LH}}(t)$ (équation (III.45)) rend compte du nombre de liaisons hydrogène ayant survécu

au bout d'un temps t .

$$n_{LH}(t) = \frac{1}{N_o} \sum_{i=1}^{N_o} \sum_{l=1}^{N_{LH}} L_l(t^*, t_i, t), \quad (\text{III.45})$$

où les indices i et l parcourent respectivement les N_o origines de temps et les N_{LH} liaisons hydrogènes formées à l'instant initial t_i , $L_l(t^*, t_i, t)$ est une fonction binaire. Cette fonction binaire est égale à 1 si entre les instants t_i et t les deux atomes formant la liaison hydrogène l ne se sont pas éloignés l'un de l'autre d'une distance supérieure à 2.41 Å pendant un temps supérieur à t^* , $L_l(t^*, t_i, t)=0$ pour les autres cas. Les calculs ont été réalisés avec 150 origines de temps espacées de 6.56 ps. Le temps limite t^* est pris égal à la période de vibration (relative à l'interaction par liaison hydrogène) du centre de masse d'une molécule d'eau dans l'eau liquide, soit $t^* = 0.16$ ps [11, 21, 22]. La fonction $n_{LH}(t)$ est ensuite normalisée et est telle que $n_{LH}(0)=1$. Les courbes de décroissance sont ensuite lissées avec la fonction exponentielle $\phi_{KWW}(t)$ de Kohlrausch-Williams-Watt (KWW) de la forme :

$$\phi_{KWW}(t) = A \exp \left(- \left(\frac{t}{\tau} \right)^\beta \right), \quad (\text{III.46})$$

où A , τ et β sont des paramètres [23, 24]. Une valeur moyenne de cette durée de vie $\langle \tau \rangle$ est obtenue à partir des paramètres de la fonction de KWW :

$$\langle \tau \rangle = \frac{\tau}{\beta} \Gamma \left(\frac{1}{\beta} \right), \quad (\text{III.47})$$

où $\Gamma(x)$ est la fonction mathématique Gamma [25].

Distributions suivant un axe. Dans le but de caractériser les positions des molécules par rapport aux surfaces interne et externe de l'imogolite, nous avons étudié les distributions des centres de masse (CDM) des molécules d'eau suivant un axe directeur, l'axe- d . Pour tout point sur la surface du nanotube d'imogolite, l'axe- d est colinéaire au vecteur \vec{N} normal à la surface. Le vecteur \vec{N} est défini à partir des positions des atomes de type O_c qui font partie des atomes lourds du système, qui sont nombreux et qui peuvent être supposés les plus fixes dans la structure.

Pour une molécule à un instant t , \vec{N} est obtenu en calculant la normale à la facette définie par les trois atomes de type O_c les plus proches du CDM de cette molécule. Pour atténuer les fortes discontinuités dans la définition de \vec{N} lorsque la molécule se déplace sur la surface, nous avons utilisé la définition schématisée sur la Figure III.5. Dans un premier temps, on cherche l'atome

de type O_c le plus proche du CDM de la molécule d'eau considérée, cet atome est numéroté 1. Ensuite, on localise les six plus proches voisins (de type O_c) de l'atome numéroté 1, ces atomes sont numérotés de 2 à 7. Enfin, le vecteur \vec{N} est obtenu en réalisant la moyenne des vecteurs \vec{n}_{ij} . \vec{n}_{ij} est un vecteur orienté vers la molécule d'eau et perpendiculaire au plan (triangle) défini par les atomes i , 1 et j pour i et j allant de 2 à 7, $i \neq j$ et $i, 1, j$ non alignés.

Les distributions des CDM selon l'axe- d sont alors obtenues par projection des CDM sur cet axe. Ces distributions seront donc le résultat d'intégrations le long de l'axe du tube, sur 2π (circonférence du tube) ainsi que sur les nombres de molécules et de sauvegardes.

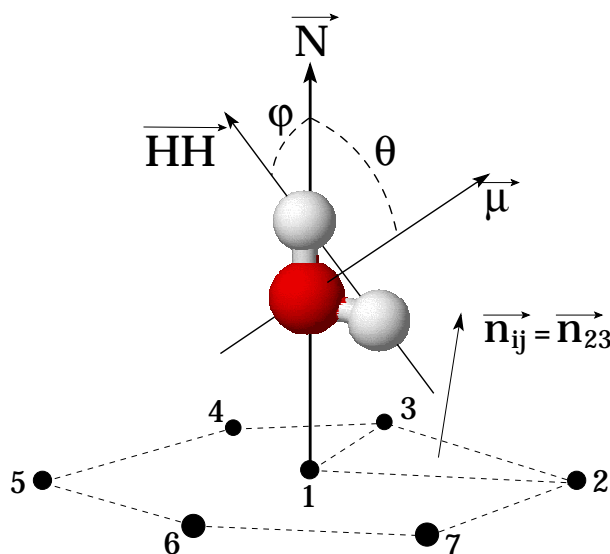


Figure III.5 – Représentation des angles φ et θ caractérisant l'orientation d'une molécule d'eau. Les pastilles noires représentent des atomes de type O_c .

Projection des molécules d'eau. Pour rendre compte de la répartition des molécules d'eau confinées dans les pores de l'imogolite, nous avons projeté les CDM des molécules d'eau sur les surfaces interne et externe du nanotube. Les CDM sont projetés suivant le vecteur \vec{N} (défini précédemment) sur une surface cylindrique d'un diamètre plus ou moins important selon la distance à laquelle on souhaite se positionner par rapport à la surface. De part la symétrie cylindrique de nos systèmes, une déformation des distances intermoléculaires se produit lors des projections. Pour atténuer ces déformations les surfaces cylindriques ont été placées aux maxima

définis par les distributions des CDM selon l'axe- d . Une fois que l'opération a été réalisée pour l'ensemble des molécules d'un même espace et l'ensemble des configurations sauvegardées, la surface cylindrique est dépliée. On obtient alors un plan dont un axe représente la circonférence de la surface cylindrique et l'autre axe représente l'axe du cylindre.

L'orientation des molécules d'eau. L'orientation des molécules d'eau est caractérisée par rapport au vecteur \vec{N} comme indiqué sur la Figure III.5. Pour chaque molécule, on définit les angles φ et θ tels que :

- φ est l'angle entre le vecteur \overrightarrow{HH} et le vecteur \vec{N} .
- θ est l'angle entre le moment dipolaire de la molécule (noté $\vec{\mu}$) et \vec{N} .

Ainsi, pour les molécules dans les espaces interne et externe de l'imogolite, on peut obtenir les distributions des angles φ et θ le long de l'axe- d .

Analyse des agrégats de molécules. Les faibles densités en eau reproduites dans les cavités de l'imogolite (voir dans le chapitre V) induisent un espace disponible plus important pour ces molécules que pour celles dans l'eau liquide. Il est donc intéressant de savoir comment les molécules se distribuent, à savoir si elles se regroupent en amas ou s'éloignent les unes des autres. On appelle agrégat, amas ou polymère de molécules d'eau une chaîne plus ou moins ramifiée de molécules d'eau liées par liaison(s) hydrogène (définie(s) précédemment). Nous avons étudié la taille (ou ordre) des agrégats de molécules d'eau formés en utilisant la fonction $n_A(N)$ présentée dans l'équation (III.48).

$$n_A(N) = \frac{1}{NNc} \sum_{c=1}^{Nc} \sum_{m=1}^M P_m(c), \quad (\text{III.48})$$

où Nc est le nombre de configurations étudiées, M le nombre de molécules d'eau, $P_m(c)$ une fonction binaire et les indices c et m parcourent respectivement l'ensemble des Nc configurations et l'ensemble des M molécules. La fonction $P_m(c)$ est égale à 1 si la molécule m dans la configuration c appartient à un agrégat d'ordre N . La fonction $n_A(N)$ peut être présentée sous la forme d'un histogramme donnant la probabilité de trouver un agrégat d'ordre N dans l'espace considéré.

III.3.b Le calcul de caractéristiques dynamiques

Les grandeurs définies précédemment nous permettent de caractériser soit l'arrangement des molécules d'eau vis-à-vis de la surface, soit la structure intermoléculaire de ces molécules. Dans cette partie on s'intéresse à l'aspect dynamique d'entités qui seront les atomes, les molécules d'eau ou les centres de masse de ces dernières.

La méthode couramment utilisée pour faire des mesures sur un système physique est de le soumettre à une force et d'observer comment il répond. Pour que le résultat de l'expérience reflète convenablement les propriétés intrinsèques du système, le champ extérieur doit être suffisamment faible pour que l'effet de la perturbation n'altère pas la nature du système. On est dans le domaine de réponse linéaire. La théorie de la réponse linéaire permet le calcul explicite des fonctions de réponse qui s'expriment en terme de fonctions de corrélation de variables à l'équilibre thermodynamique [26].

Fonction d'auto-corrélation. La fonction d'auto-corrélation $C_{\mathcal{A}}(t)$ permet d'exprimer la dépendance de la valeur prise par une grandeur \mathcal{A} à l'instant t par rapport à la valeur de \mathcal{A} à l'instant initial t_0 .

$$C_{\mathcal{A}}(t) = \langle \mathcal{A}(t_0) \cdot \mathcal{A}(t_0 + t) \rangle, \quad (\text{III.49})$$

où les parenthèses angulaires désignent la valeur moyenne de $C_{\mathcal{A}}(t)$. Dans le cas de distributions discrètes de la grandeur \mathcal{A} , cette fonction peut être calculée sous la forme :

$$C_{\mathcal{A}}(t) = \frac{1}{t_{max}} \frac{1}{N} \sum_{i=1}^{t_{max}} \sum_{j=1}^N \mathcal{A}(t_0) \cdot \mathcal{A}(t_0 + t) \quad (\text{III.50})$$

où dans le but d'améliorer la statistique, nous réalisons une moyenne sur les N entités concernées et sur les t_{max} origines de temps t_0 .

La réorientation des molécules d'eau. Pour étudier la réorientation des molécules d'eau, on utilise la fonction d'auto-corrélation (équation (III.50)) avec comme grandeur \mathcal{A} les vecteurs \vec{HH} et $\vec{\mu}$ décrivant l'orientation d'une molécule d'eau. Pour cette étude, nous avons utilisé 64 origines de temps et réalisé une moyenne sur l'ensemble des molécules d'eau contenues dans la cavité. A la fin du calcul, la fonction $C_{\mathcal{A}}(t)$ est normalisée de telle façon que $C_{\mathcal{A}}(0)=1$. On obtient ainsi des courbes de décroissance, celles-ci sont lissées à l'aide de la fonction exponen-

tielle $\phi_{KWW}(t)$ (équation (III.46)) et les temps de relaxation moyens sont obtenus en appliquant l'équation (III.47).

Spectre de puissance. Dans le cas où on utilise comme grandeur \mathcal{A} la vitesse $\mathbf{v}=\{v_x, v_y, v_z\}$ de l'entité étudiée (atome ou centre de masse d'une molécule), alors la fonction d'auto-corrélation devient :

$$C_{\mathbf{v}}(t) = \langle \mathbf{v}(t_0) \cdot \mathbf{v}(t_0 + t) \rangle. \quad (\text{III.51})$$

Pour déterminer les fréquences des variations de cette fonction d'auto-corrélation, on calcule la transformée de Fourier de cette fonction comme suit :

$$\hat{C}_{\mathbf{v}}(\omega) = \int dt e^{-i\omega t} C_{\mathbf{v}}(t) \quad (\text{III.52})$$

La fonction $\hat{C}_{\mathbf{v}}(\omega)$ est appelée spectre de puissance (de l'anglais "power spectrum") et est reliée à la densité d'états vibrationnels [26, 27]. Dans le cas où on étudie la dynamique des centres de masse des molécules d'eau confinées dans l'espace interne du nanotube d'imogolite, il est intéressant d'utiliser la symétrie cylindrique du système. Les spectres de puissance des centres de masse des molécules d'eau ont donc été décomposés suivant les axes radial (R), tangentiel (T) et longitudinal (L) (voir sur la Figure III.6).

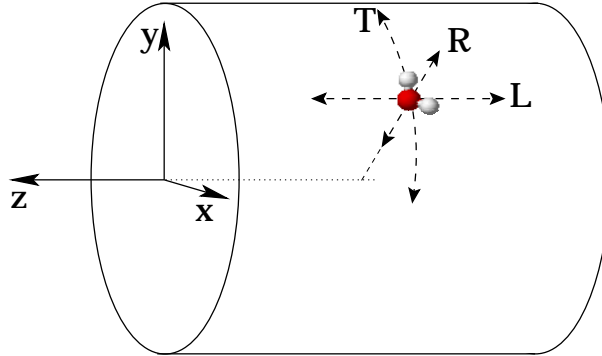


Figure III.6 – Représentation des axes radial (R), tangentiel (T) et longitudinal (L).

Spectre infrarouge. Quand dans la fonction d'auto-corrélation la grandeur \mathcal{A} est le moment dipolaire $\mathbf{M}=\{M_x, M_y, M_z\}$ de l'entité étudiée, alors on calcule le spectre infrarouge dont

l'intensité est donnée par [26] :

$$I(\omega) = \frac{4\pi^2\omega^2}{3k_bcnT} \int dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{M}(0) \cdot \mathbf{M}(t) \rangle \quad (\text{III.53})$$

où k_b est la constante de Boltzmann, c la vitesse de la lumière, n l'indice de réfraction du milieu et T la température.

Le moment dipolaire à un instant t peut être défini à partir des positions \mathbf{r}_i et des charges q_i des particules :

$$\mathbf{M}(t) = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{r}_i(t), \quad (\text{III.54})$$

L'utilisation des conditions périodiques entraîne des discontinuités de la position d'une molécule aux instants où celle-ci franchit une des faces de la boîte de simulation et est remplacée par une image sur la face opposée. Dans ce cas, le moment dipolaire \mathbf{M} est discontinu ce qui entraîne des artéfacts lors du calcul du spectre. Pour résoudre ce problème, le spectre infrarouge est calculé à partir de la dérivée du moment dipolaire :

$$\dot{\mathbf{M}}(t) \equiv \frac{d\mathbf{M}(t)}{dt} = \sum_{i=1}^N q_i \mathbf{v}_i(t) \quad (\text{III.55})$$

dépendant des vitesses \mathbf{v}_i des atomes qui, contrairement aux positions, sont continues. En utilisant les propriétés de la transformée Fourier et l'équation (III.55), l'équation (III.53) devient :

$$I(\omega) = \frac{4\pi^2}{3k_bcnT} \int dt e^{-i\omega t} \langle \dot{\mathbf{M}}(0) \cdot \dot{\mathbf{M}}(t) \rangle. \quad (\text{III.56})$$

Spectre Raman. Nous pouvons aussi calculer le spectre Raman d'un système. La théorie de la réponse linéaire exprime la relation entre le spectre des fluctuations naturelles du tenseur de polarisabilité et le spectre de la lumière diffusée sous l'influence d'un champ oscillatoire externe. Si nous supposons un milieu isotrope les sections efficaces différentielles pour la diffusion dans un intervalle de fréquence $d\omega$ et un angle solide $d\Omega$ sont données par les équations :

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = \left(\frac{(2\pi)^3}{\lambda_S^4} \right) \int dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{P}_{\text{iso}}(t) \cdot \mathbf{P}_{\text{iso}}(0) \rangle \quad (\text{III.57})$$

$$\left(\frac{d^2\sigma}{d\omega d\Omega} \right) = \left(\frac{(2\pi)^3}{\lambda_S^4} \right) \int dt e^{-i\omega t} \langle \mathbf{P}_{\text{aniso}}(t) \cdot \mathbf{P}_{\text{aniso}}(0) \rangle \quad (\text{III.58})$$

où λ_S est la longueur d'onde de la lumière diffusée, \mathbf{P}_{iso} et $\mathbf{P}_{\text{aniso}}$ sont respectivement les parties isotrope et anisotrope du tenseur de polarisabilité \mathbf{P} définies par :

$$\mathbf{P}_{\text{iso}} = \frac{1}{3} \text{Tr} \mathbf{P} \quad (\text{III.59})$$

$$\mathbf{P}_{\text{aniso}} = \mathbf{P} - \mathbf{P}_{\text{iso}} \quad (\text{III.60})$$

où Tr est la trace du tenseur [26, 28].

Dans le modèle de la polarisabilité des liaisons ("Bond Polarizability Model"), le tenseur de polarisabilité \mathbf{P} du système est défini comme la somme des polarisabilités des liaisons entre les atomes constituant le système [29, 30] :

$$\mathbf{P} = \sum_{i=1}^{N_l} \mathbf{R}_i \alpha_i \mathbf{R}_i^{-1}, \quad (\text{III.61})$$

où N_l est le nombre total de liaisons et \mathbf{R}_i la matrice de passage du système de coordonnées de chaque liaison i au système d'axes cartésiens du système total. Cette matrice \mathbf{R}_i contient les cosinus directeurs des liaisons par rapport au système de référence et peut être calculée à l'aide des positions des atomes :

$$\mathbf{R}_i = \begin{pmatrix} x_L(i) & x_T(i) & x_{T'}(i) \\ y_L(i) & y_T(i) & y_{T'}(i) \\ z_L(i) & z_T(i) & z_{T'}(i) \end{pmatrix}, \quad (\text{III.62})$$

où les indices L , T et T' font respectivement références à l'axe longitudinal et aux deux axes transversaux du tenseur de polarisabilité de liaison perpendiculaires entre eux. Dans l'équation (III.61), le tenseur de polarisabilité de la liaison i , α_i est exprimé par :

$$\alpha_i = \begin{pmatrix} \alpha_L(i) & 0 & 0 \\ 0 & \alpha_T(i) & 0 \\ 0 & 0 & \alpha_{T'}(i) \end{pmatrix}. \quad (\text{III.63})$$

Les composantes du tenseur de polarisabilité α_i de la liaison i sont exprimées sous la forme d'une série de Taylor par rapport aux variations des coordonnées internes $\Delta C = C - C^0$:

$$\alpha_s(i) = \alpha_s^0(i) + \alpha_s'(i) \Delta C_i + \sum_{\xi \neq i} \alpha_s^{(\xi)}(i) \Delta C_\xi + \dots \quad (\text{III.64})$$

où ξ parcourt les coordonnées internes du système, $\alpha_s^{(\xi)}(i) \equiv \partial \alpha_s(i) / \partial C_\xi$ ($s=L, T$ et T') et les valeurs à l'équilibre sont repérées par "0". L'équation (III.64) est terminée après le second terme linéaire. On reconnaît deux types de paramètres dit électro-optiques :

- $\alpha_s^0(i)$, les paramètres d'équilibres qui décrivent les variations du tenseur de polarisabilité quand les liaisons changent d'orientation pendant le mouvement de la structure.
- $\alpha_s'(i)$, ces paramètres sont responsables des variations du tenseur de polarisabilité causées par les élongations des liaisons i .

Tableau III.8 – Paramètres électro-optiques utilisés pour calculer les spectres des aluminosilicates [31].

| liaison | α_L^0 Å ³ | α_T^0 Å ³ | α'_L Å ² | α'_T Å ² |
|-------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|-------------------------------|
| O-H | 0.668 | 0.605 | 2.512 | 0.425 |
| Si-O | 1.524 | 0.473 | 3.127 | 0.612 |
| Si-O(Al,Si) | 1.524 | 0.473 | 3.676 | 0.693 |
| Al-O | 1.751 | 0.784 | 3.066 | 0.708 |
| Al-O(Al,Si) | 1.751 | 0.784 | 3.527 | 0.714 |

Ainsi, on peut calculer le spectre Raman si on connaît les paramètres électro-optiques $\alpha_s^0(i)$ et $\alpha'_s(i)$ ($s=L, T$ et T') pour un système chimique.

Les paramètres utilisés pour calculer les spectres des aluminosilicates étudiés sont répertoriés dans le Tableau III.8.

Temps de résidence. Les grandeurs dynamiques que nous venons de présenter sont pour la plupart liées aux phénomènes de vibrations aux temps courts. Celles qui vont suivre vont nous permettre de caractériser la mobilité des particules à des temps plus grands. Nous avons souhaité caractériser le temps de résidence des molécules d'eau dans une zone de l'espace. La géométrie de cette zone est déterminée à partir de la géométrie du système étudié. Dans le cas des systèmes d'imogolite hydratée, on utilisera une coquille cylindrique. Pour calculer le temps de résidence des molécules dans la coquille cylindrique nous avons utilisé la fonction :

$$R(t) = \frac{1}{N_o} \sum_{i=1}^{N_o} \sum_{m=1}^{Nm} P_m(t^*, t_i, t), \quad (\text{III.65})$$

où les indices i et m parcourent respectivement les N_o origines de temps et les Nm molécules de l'espace, enfin $P_m(t^*, t_i, t)$ est une fonction binaire [32]. Cette fonction binaire est égale à 1 si entre les instants t_i (instant initial) et t , la particule m n'est pas sortie de la zone de l'espace considérée durant un temps supérieur à t^* , pour les autres cas $P_m(t^*, t_i, t)=0$. Pour les calculs, le temps t^* est pris égal à la période de vibration (relative à l'interaction par liaison hydrogène) du CDM d'une molécule d'eau dans l'eau liquide, soit $t^*=0.16$ ps. La fonction $R(t)$ est normalisée de telle sorte que $R(0)=1$. Les fonctions $R(t)$ obtenues sont alors lissées par la fonction $\phi_{KWW}(t)$ (équation (III.46)) et les temps moyens de résidence des molécules dans la zone considérée sont

obtenus en appliquant l'équation (III.47).

Mobilité des molécules. Pour obtenir des informations sur la mobilité des particules et notamment des molécules d'eau dans nos systèmes, nous avons utilisé la relation d'Einstein qui consiste à calculer le carré moyen du déplacement :

$$\langle |r(t_0 + t) - r(t_0)|^2 \rangle = 2dD t, \quad (\text{III.66})$$

où d est la dimension de l'espace dans lequel on réalise l'étude, D est le coefficient de diffusion des particules et les parenthèses angulaires dénotent d'une moyenne réalisée sur l'ensemble des particules et de la prise en compte de différentes origines de temps. En théorie, pour obtenir le coefficient de diffusion D des particules, il suffit donc de calculer la pente de la courbe définie par l'équation (III.66). Cela n'est pas si simple car les particules doivent avoir un mouvement Brownien or dans notre cas les molécules d'eau sont confinées dans des pores qui restreignent les mouvements des molécules. C'est pourquoi le carré moyen du déplacement ne sera utilisé que pour comparer les déplacements des molécules dans les différents systèmes.

Bibliographie

- [1] M.P. Allen, D.J. Tildesley; *Computer Simulation of Liquids*, Oxford (1987).
- [2] W.C. Swope, H.C.B. Andersen, P.H. Berens, K.R. Wilson; *J. Phys. Chem.*, **76** (1982), 637.
- [3] P. Ewald; *Ann. Phys.*, **64** (1921), 253.
- [4] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Chem. Phys.*, **202** (1996), 53.
- [5] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Chem. Phys.*, **209** (1996), 41.
- [6] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Surf. Sci.*, **368** (1996), 147.
- [7] D. Bougeard, K.S. Smirnov, E. Geidel; *J. Phys. Chem. B*, **104** (2000), 9210.
- [8] M. Arab, D. Bougeard, K.S. Smirnov; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, **4** (2002), 1957.
- [9] M. Bärtsch, P. Bornhauser, G. Calzaferri, R. Imhof; *J. Phys. Chem.*, **98** (1994), 2817.
- [10] J.-R. Hill, J. Sauer; *J. Phys. Chem.*, **99** (1995), 9536.
- [11] K.S. Smirnov, D. Bougeard; *J. Phys. Chem. B*, **103** (1999), 5266.
- [12] K.S. Smirnov; *J. Phys. Chem. B*, **105** (2001), 7405.
- [13] H.S. Kim, S.I. Lee, H. Pak; *Proc. Coll. Natur. Sci.*, **13** (1988), 43.
- [14] W.J. Mortier, S.K. Ghosh, S. Shankar; *J. Am. Chem. Soc.*, **108** (1986), 331.
- [15] K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Chem. Phys.*, **292** (2003), 53.
- [16] K. Tamura, K. Kawamura; *J. Phys. Chem. B*, **106** (2002), 271.
- [17] C. Hartning, W. Witschel, E. Spohr, P. Gallo, M.A. Ricci, M. Rovere; *J. Mol. Liq.*, **85** (2000), 127.
- [18] J. Marañón Di Leo, J. Marañón; *J. Mol. Struct. (Teochem)*, **623** (2003), 159.
- [19] M. C. Gordillo, J. Martí; *Chem. Phys. Lett.*, **329** (2000), 341.

- [20] J. Wang, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick; *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68 (2004), 3351.
- [21] M. Arab, D. Bougeard, K.S. Smirnov; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003), 4699.
- [22] E. Spohr, C. Hartnig, P. Gallo, M. Rovere; *J. Mol. Liq.*, 80 (1999), 165.
- [23] R. Kohlrausch; *Ann. Phys.*, 12 (1847), 393.
- [24] G. Williams, D.C. Watts; *Trans. Faraday. Soc.*, 66 (1970), 80.
- [25] C.P. Lindsey, G.D. Patterson; *J. Chem. Phys.*, 73 (1980), 3348.
- [26] D.A. McQuarrie; *Statistical Mechanics*, Harper and Row : New York (1976).
- [27] H. Jobic, K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Chem. Phys. Lett.*, 344 (2001), 147.
- [28] R.G. Gordon; *J. Chem. Phys.*, 42 (1965) 3658.
- [29] M.W. Wolkenstein; *Compt. R. Acad. Sci. URSS*, 30 (1941), 791.
- [30] D.A. Long; *Proc. R. Soc. (London)*, A217 (1953), 203.
- [31] K.S. Smirnov, D. Bougeard, P. Tandon; *J. Phys. Chem. A*, 110 (2006), 4516.
- [32] M. Arab, D. Bougeard, K.S. Smirnov; *Chem. Phys. Letters*, 379 (2003), 268.

Chapitre IV

Etude de la dynamique du modèle d'imogolite.

IV.1 Introduction

Les calculs de caractéristiques structurales (fonctions de distribution radiale, distributions d'angles de valence) pour le modèle d'imogolite, en utilisant le champ de force présenté dans le chapitre précédent, ont montré que les valeurs moyennes des longueurs de liaisons et des angles entre les liaisons fluctuent autour des valeurs d'équilibre données par le modèle de Cradwick. Ceci met en évidence l'absence de déformation importante vis-à-vis de la structure initiale. Ce résultat indique que le champ de force est capable de reproduire la structure de l'imogolite, mais peut-il reproduire la dynamique de cette structure ? En effet, la dynamique vibrationnelle d'un système est plus sensible que sa structure à la qualité du champ de force car en calculant les spectres vibrationnels, on teste tant le minimum de la surface d'énergie potentielle que la courbure de la surface. De plus, le calcul de spectres infrarouge et Raman permet de vérifier la symétrie de modes vibrationnels (règles de sélection).

Une fois que la capacité du champ de force à reproduire la structure et les spectres est vérifiée, il peut être utilisé pour l'interprétation des spectres. Le spectre infrarouge de l'imogolite a été étudié dans plusieurs travaux [1–8] et la spectroscopie infrarouge est souvent employée pour la caractérisation de ces structures. Néanmoins, l'attribution des bandes dans le spectre est ambiguë. Tous ces travaux attribuent les bandes de la région 1000-1200 cm^{-1} aux vibrations d'élongations Si-O-Si et les deux bandes intenses à ~ 995 et ~ 935 cm^{-1} aux vibrations d'unités Si-O-Al. Cependant, Huling et ses collaborateurs ont montré qu'une seule bande à 915 cm^{-1} est présente sur le spectre d'un échantillon d'imogolite enregistré sous vide à 25 °C [3]. Ces auteurs ont suggéré que le doublet à 995-935 cm^{-1} est dû à la présence de phases de gel dans les échantillons. Peu de choses sont connues sur l'origine des bandes à plus basses fréquences. Les bandes à 830-850 cm^{-1} ont montré une sensibilité à la deutération et ont été attribuées aux vibrations des groupes hydroxyles [1]. Farmer *et al.* ont supposé que la bande à 560 cm^{-1} est due à la vibration des déformations angulaires O-Si-O [2] tandis que Wada et Wada ont attribué les bandes inférieures à 700 cm^{-1} aux modes dus aux liaisons Al-O [1]. Wilson et ses collaborateurs ont attribué les bandes à 500, 571 et 723 cm^{-1} aux vibrations des groupes AlOH [5]. Tamura *et al.* ont réalisé une étude de modélisation des structures de nanotubes de gibbsite et d'imogolite de diamètres différents [9]. Suivant l'énergie totale des différents nanotubes d'imogolite, ils ont choisi de comparer les spectres du modèle d'imogolite de plus basse énergie, celui de symétrie

C_{32h} avec un spectre infrarouge obtenu à partir d'un échantillon d'imogolite synthétique. Sur la base de leurs calculs, ces auteurs ont attribué les bandes du spectre infrarouge situées aux environs de 1000 cm^{-1} aux vibrations d'élongation des liaisons Si-O. Cependant, ces auteurs ont conclu que leurs résultats pourraient être biaisés par la non prise en compte de la présence de molécules d'eau sur les surfaces interne et externe de l'imogolite. Cette analyse montre que l'interprétation des bandes du spectre n'est pas complète. Les méthodes théoriques sont alors très utiles pour réaliser cette interprétation, sous réserve que le modèle d'interactions décrive bien la dynamique du système.

Les spectres expérimentaux de nanotubes de carbone, de nanotubes de nitrure de bore et de nanofils de silicium ainsi que les résultats de modélisations de ces structures montrent que le domaine des basses fréquences de ces spectres est sensible au diamètre de la structure [10–15]. Ainsi, dans un travail récent Thonhauser and Mahan ont montré que les spectres Raman de nanofils de silicium possèdent une bande aux basses fréquences dont la position varie en $1/D$, où D est le diamètre du nanofil. Ces bandes ont été attribuées au mode de déformation totalement symétrique appelé RBM pour "Radial Breathing Mode" [16]. Il a été proposé que la position de cette bande peut être utilisée pour distinguer les nanotubes de diamètres différents. L'imogolite ayant aussi une structure de forme tubulaire peut posséder un mode RBM et l'identification dans le spectre d'une bande provenant d'un tel mode pourrait être utile pour la caractérisation structurale d'échantillons d'imogolite.

Dans ce chapitre, on se propose d'étudier la dynamique vibrationnelle de l'imogolite synthétique par des simulations de dynamique moléculaire sur le modèle d'imogolite de symétrie C_{24h} décrit au chapitre II. La première partie du chapitre compare les spectres infrarouge et Raman de notre modèle d'imogolite avec ceux mesurés sur un échantillon d'imogolite synthétique qui nous ont été fournis par l'industrie Kodak [17]. La comparaison sera faite tant pour une structure anhydre que pour une structure d'imogolite hydratée. Ensuite, une tentative d'interprétation des bandes dans les spectres sera proposée sur la base d'analyses des vibrations des unités constitutives de la structure de l'imogolite. Enfin, les résultats de modélisations permettront de mettre en évidence l'influence du diamètre de la structure tubulaire sur certaines caractéristiques spectrales qui seront calculées pour des modèles ayant des diamètres supérieurs et inférieurs à celui du modèle C_{24h} . En particulier, nous avons décidé d'étudier des mouvements

de respiration du tube de façon à peut être identifier une bande aux basses fréquences dont la position varie avec le diamètre du tube.

IV.2 Systèmes étudiés

IV.2.a Modèles d'imogolite anhydre et hydratée.

La structure du modèle d'imogolite a été établie à partir des données fournies par Cradwick et ses collaborateurs [18]. Dans le chapitre II, nous avons vu que la structure qui correspond le mieux aux caractéristiques de l'imogolite synthétique est celle du modèle de symétrie C_{24h} . Nous avons construit deux autres modèles d'imogolite à partir de ce modèle structural, l'un de symétrie C_{20h} et l'autre de symétrie C_{28h} , dans le but d'étudier les variations dans les spectres vibrationnels engendrés par des modèles d'imogolite dont les diamètres sont inférieurs et supérieurs à celui du modèle d'imogolite synthétique décrit précédemment. Ces trois modèles d'imogolite sont représentés sur la Figure IV.1 où pour chacun d'entre eux nous avons reporté la valeur du diamètre externe.

Chacun de ces modèles d'imogolite anhydre a été placé dans une boîte de simulation et on applique les conditions périodiques à ses frontières, simulant ainsi un tube de longueur infinie.

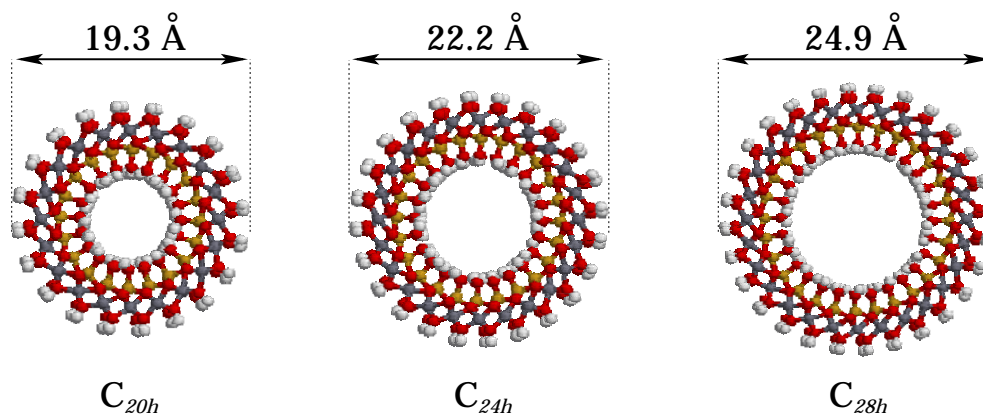


Figure IV.1 – Modèles d'imogolite synthétique de symétries C_{20h} , C_{24h} et C_{28h} . On donne pour chaque nanotube la valeur du diamètre externe basé sur les positions des atomes d'hydrogène. La légende relative aux types d'atomes est la même que celle utilisée au chapitre II.

Les valeurs des paramètres a et b de la boîte de simulation sont telles que la distance entre les atomes du tube (en prenant en compte la convention de l'image la plus proche) soit plus longue que le rayon de coupure.

Pour étudier l'influence des molécules d'eau sur la dynamique vibrationnelle de l'imogolite, le modèle d'imogolite de symétrie C_{24h} a été hydraté. De façon à être au plus près des conditions expérimentales [17], nous avons considéré un taux d'hydratation correspondant à un pourcentage massique d'environ 15%. Nous avons alors placé 30 et 82 molécules d'eau respectivement dans les espaces interne et externe du modèle d'imogolite (cf. chapitre V). Pour ce système, les paramètres de la boîte de simulation sont ceux utilisés pour l'étude présentée au chapitre V. Le comportement des molécules d'eau est reproduit à l'aide du modèle SPC décrit dans les chapitres précédents.

IV.2.b Caractéristiques étudiées

La dynamique vibrationnelle des modèles a été étudiée en calculant pour chacun d'entre eux les spectres Raman et infrarouge tandis qu'une analyse plus détaillée a été entreprise pour les spectres de la structure C_{24h} . Pour mettre en évidence la participation de chaque type d'atomes dans des vibrations de cette structure, nous avons calculé les spectres de puissance des atomes de différents types par la transformée de Fourier de la fonction d'autocorrélation des vitesses de ces atomes (voir chapitre III). Des travaux antérieurs ont montré que des bandes dans les spectres vibrationnels d'argiles peuvent être attribuées aux vibrations des unités qui constituent leurs réseaux cristallins, ce qui n'est pas le cas pour les zéolithes [20, 21]. La structure de l'imogolite est proche de celle des argiles, par conséquent, on peut espérer que les modes vibrationnels de cette structure présentent la même propriété. Ainsi, la dynamique vibrationnelle de l'aluminosilicate tubulaire C_{24h} a été analysée en utilisant la symétrie locale des entités constitutives de cette structure : les tétraèdres SiO_4 et les octaèdres AlO_6 .

Les tétraèdres SiO_4 ont un de leurs atomes d'oxygène (de type O_i) dont l'environnement diffère des trois autres (de type O_c). Ainsi, on peut supposer que les tétraèdres SiO_4 possèdent une symétrie C_{3v} . Les coordonnées de symétrie de cette unité, impliquant les variations des

liaisons Si-O sont notées T_i et sont écrites comme :

$$\begin{aligned}
 T_1(A_1) &= \Delta r_1, \\
 T_2(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4), \\
 T_3(E) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta r_3 - \Delta r_4), \\
 T'_3(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4),
 \end{aligned}
 \tag{IV.1}$$

où Δr_1 désigne l'élongation de la liaison SiO_i et $\Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4$ sont les élongations des liaisons SiO_c .

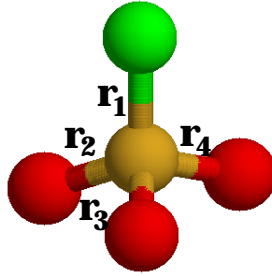


Figure IV.2 – Représentation de la décomposition du tétraèdre SiO_4 . Les atomes O_c sont en rouge, l'atome O_i en vert et l'atome Si en jaune.

Dans la structure d'imogolite chaque octaèdre AlO_6 est constitué de trois atomes de type O_c et de trois atomes de type O_o , ainsi, l'octaèdre peut être décomposé en deux tétraèdres AlO_{c3} et AlO_{o3} (Figure IV.3). En supposant la symétrie C_{3v} pour chacune de ces unités, les coordonnées de symétrie V_i qui impliquent les variations de longueurs des liaisons Al-O sont décrites sous la forme :

$$\begin{aligned}
 V_1(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta R_1 + \Delta R_2 + \Delta R_3), \\
 V_2(E) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_2 - \Delta R_3), \\
 V'_2(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta R_1 - \Delta R_2 - \Delta R_3), \\
 V_3(A_1) &= \frac{1}{\sqrt{3}} (\Delta R_4 + \Delta R_5 + \Delta R_6), \\
 V_4(E) &= \frac{1}{\sqrt{2}} (\Delta R_5 - \Delta R_6), \\
 V'_4(E) &= \frac{1}{\sqrt{6}} (2\Delta R_4 - \Delta R_5 - \Delta R_6).
 \end{aligned}
 \tag{IV.2}$$

où $\Delta R_1, \Delta R_2$ et ΔR_3 sont les élongations des liaisons AlO_c et $\Delta R_4, \Delta R_5$ et ΔR_6 sont celles des liaisons AlO_o .

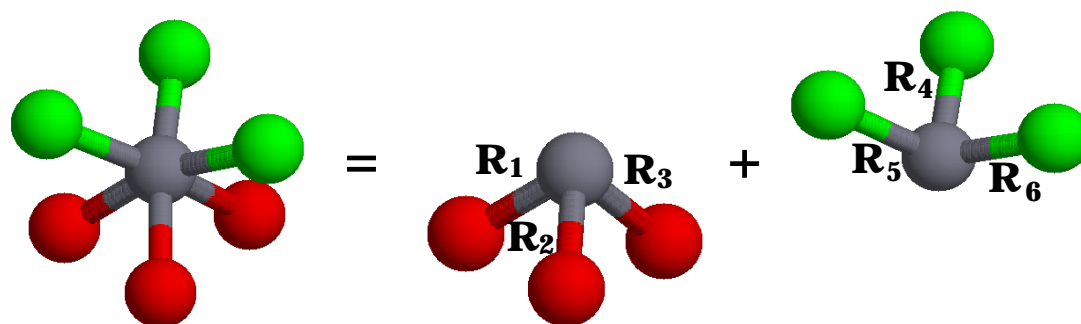


Figure IV.3 – Représentation de la décomposition de l’octaèdre AlO_6 . Les atomes O_c sont en rouge, les atomes O_o en vert et l’atome Al en gris.

Les spectres des coordonnées T_i et V_i ont été obtenus en calculant la transformée de Fourier des fonctions d’autocorrélation des coordonnées correspondantes.

IV.2.c Déroulement des simulations

Les interactions entre les atomes des modèles d’imogolite ont été reproduites à l’aide du champ de force de valence généralisé, présenté dans le Chapitre III. On notera que celui-ci a déjà été utilisé avec succès pour reproduire la dynamique d’argiles comme la kaolinite [22] ou la vermiculite [20] et de zéolithes [21]. De plus, nous avons développé et employé un potentiel qui permet de rendre compte de la formation éventuelle de liaisons hydrogène entre les groupes OH de la surface interne. Ce potentiel nommé CL, est décrit dans le chapitre V.

Les simulations réalisées sur les différents systèmes étudiés ont été effectuées avec les mêmes paramètres de potentiel donnés dans le chapitre III et avec la même procédure de calcul. A l’instant $t=0$, les positions des atomes dans la structure tubulaire sont celles des modèles “cristallins”. Une vitesse initiale est attribuée aléatoirement à chaque atome à partir d’une distribution de Maxwell-Boltzmann à une température de 700 K. Dans un premier temps, on mène la simulation à une température de 700 K sur une durée de 20 ps (4×10^4 pas) pour que la structure ne soit pas piégée dans un minimum local d’énergie potentielle. Pendant 90 ps (1.8×10^5 pas), on refroidit lentement le système en modifiant les vitesses des atomes, jusqu’à atteindre la température de 300 K, le reste de la simulation sera effectué à cette température dans l’ensemble canonique (NVT). On laisse ensuite le système s’équilibrer sur 90 ps (1.8×10^5 pas). Durant la phase de

production d'une durée de 12.5 ps (2.5×10^4 pas), on effectue des sauvegardes des positions et des vitesses des atomes toutes les 2.5 fs (5 pas). Pour améliorer la fiabilité des résultats et pour s'affranchir d'artéfacts dus aux conditions initiales, les caractéristiques présentées par la suite sont le résultat d'une moyenne réalisée sur plusieurs (au minimum 10) simulations.

IV.3 Résultats

IV.3.a Dynamique du modèle d'imogolite hydratée

Les spectres infrarouge et Raman calculés pour le modèle d'imogolite C_{24h} sont respectivement présentés sur les Figures IV.4 et IV.5 où ils sont comparés à des spectres expérimentaux obtenus sur un échantillon d'imogolite synthétique contenant de l'eau [17]. Ces spectres sont donnés pour la région d'énergies inférieures à 1200 cm^{-1} qui sont caractéristiques des vibrations des structures d'aluminosilicates.

Sur la Figure IV.4, si on compare le spectre infrarouge calculé pour la structure anhydre avec le spectre expérimental, on observe que la bande entre 900 et 1000 cm^{-1} est bien reproduite par

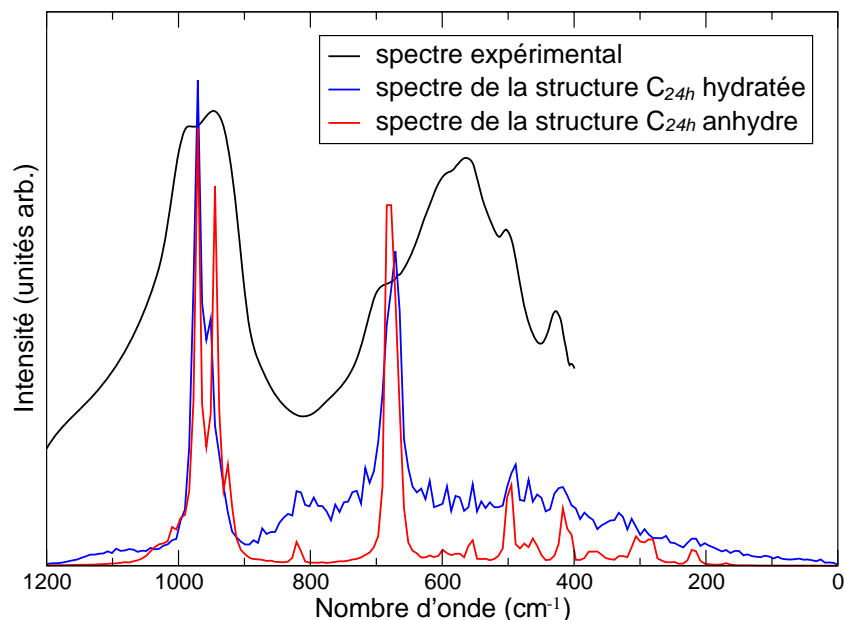


Figure IV.4 – Spectres infrarouge expérimental et calculés pour les structures d'imogolite C_{24h} anhydre et hydratée.

notre modèle.

La différence principale entre le spectre calculé et celui expérimental est la bande de forte intensité à environ 590 cm^{-1} . L'absorption infrarouge dans cette région a été attribuée aux vibrations des déformations angulaires O-Si-O [2]. Néanmoins, il est connu que les mouvements de libration des molécules d'eau induisent la présence d'une bande d'absorption dans ce domaine d'énergies. Par conséquent, la bande à 590 cm^{-1} peut être attribuée à la présence des molécules d'eau dans ces structures. Pour vérifier cette hypothèse on a calculé le spectre infrarouge du modèle d'imogolite hydratée. Le premier calcul effectué avec les charges atomiques du modèle SPC n'a montré aucune différence avec le spectre de la structure anhydre. En prenant en compte que les charges nécessaires pour décrire l'absorption infrarouge ne sont pas obligatoirement égales aux charges utilisées pour décrire les interactions électrostatiques, on a modifié les valeurs des charges lors du calcul du spectre infrarouge de l'imogolite hydratée. Le spectre calculé en utilisant les charges du modèle SPC multipliées par un coefficient de 2.75 est présenté sur la Figure IV.4. Ce spectre (en bleu) met en évidence une large bande centrée sur 600 cm^{-1} , en accord avec l'attribution suggérée. La figure montre que les positions des bandes dans les spectres calculés sont en accord avec les épaulements présents sur la bande centrée à 590 cm^{-1} . Néanmoins, le calcul du spectre infrarouge à lui tout seul ne permet pas de juger de la qualité du champ de force.

La section efficace de diffusion Raman d'une molécule d'eau étant très faible par rapport à celle du solide, le spectre Raman de l'aluminosilicate est peu perturbé par la présence des molécules. La Figure IV.5 présente le spectre Raman calculé pour la structure d'imogolite hydratée et un spectre Raman expérimental d'imogolite. On note que les principales bandes du spectre Raman expérimental sont bien reproduites dans le spectre calculé. Le décalage systématique des bandes du spectre calculé est dû à l'utilisation du champ de force dont les constantes de forces sont obtenues à partir de calcul de chimie quantique *ab initio*. On remarque sur le spectre calculé une bande de forte intensité aux basses fréquences, celle-ci sera discutée ultérieurement dans ce chapitre. Enfin, on notera que la reproduction des mouvements des atomes par l'application de ce champ de force de valence généralisé ne permet pas d'obtenir la bande du spectre expérimental qui se situe à 867 cm^{-1} . On peut supposer que cette bande provient de la non prise en compte des défauts ou encore qu'elle pourrait marquer des limites

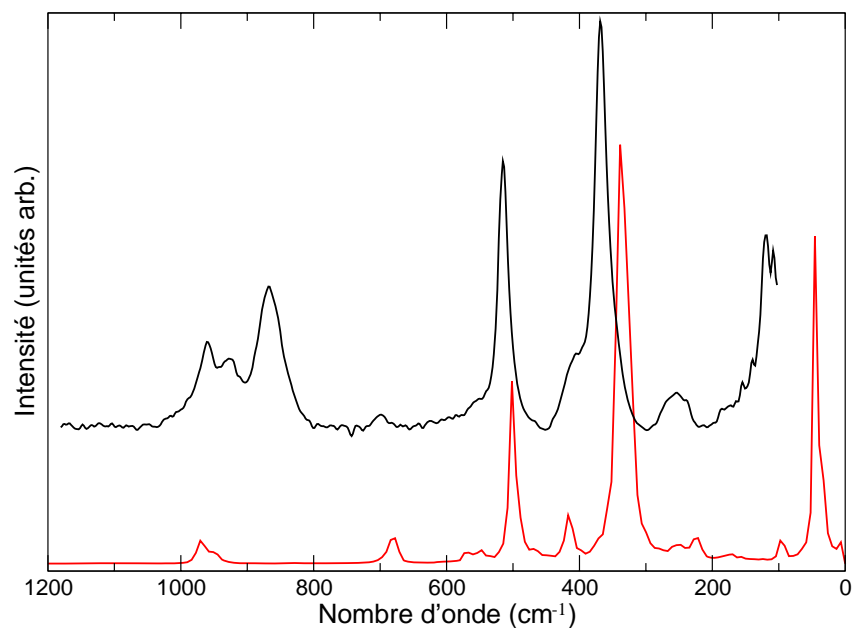


Figure IV.5 – Spectres Raman expérimental (en noir) et calculé (en rouge) pour la structure d'imogolite hydratée.

du modèles structural employé.

En prenant en compte que le modèle d'imogolite ne considère pas les défauts existant dans la structure réelle, les spectres calculés montrent un bon accord avec les spectres expérimentaux. Ainsi, le champ de force de valence généralisé employé permet de simuler tant la structure que la dynamique vibrationnelle de l'imogolite synthétique. Nous allons donc utiliser ce champ de force pour attribuer quelques unes des bandes dans les spectres expérimentaux.

IV.3.b Dynamique des modèles d'imogolite anhydre

Dans cette partie, à partir des spectres de puissance des différents types d'atomes et des spectres des coordonnées de symétrie définies par les équations (IV.1) et (IV.2), nous avons pu identifier quelques types de vibrations correspondant à des bandes des spectres infrarouge et Raman. Ensuite, nous nous sommes intéressés à l'influence du diamètre du nanotube sur ces spectres.

Dynamique du modèle C_{24h} . La Figure IV.6 présente l'ensemble des spectres de puissance des atomes du modèle d'imogolite de symétrie C_{24h} . Ces spectres montrent que les atomes de Si

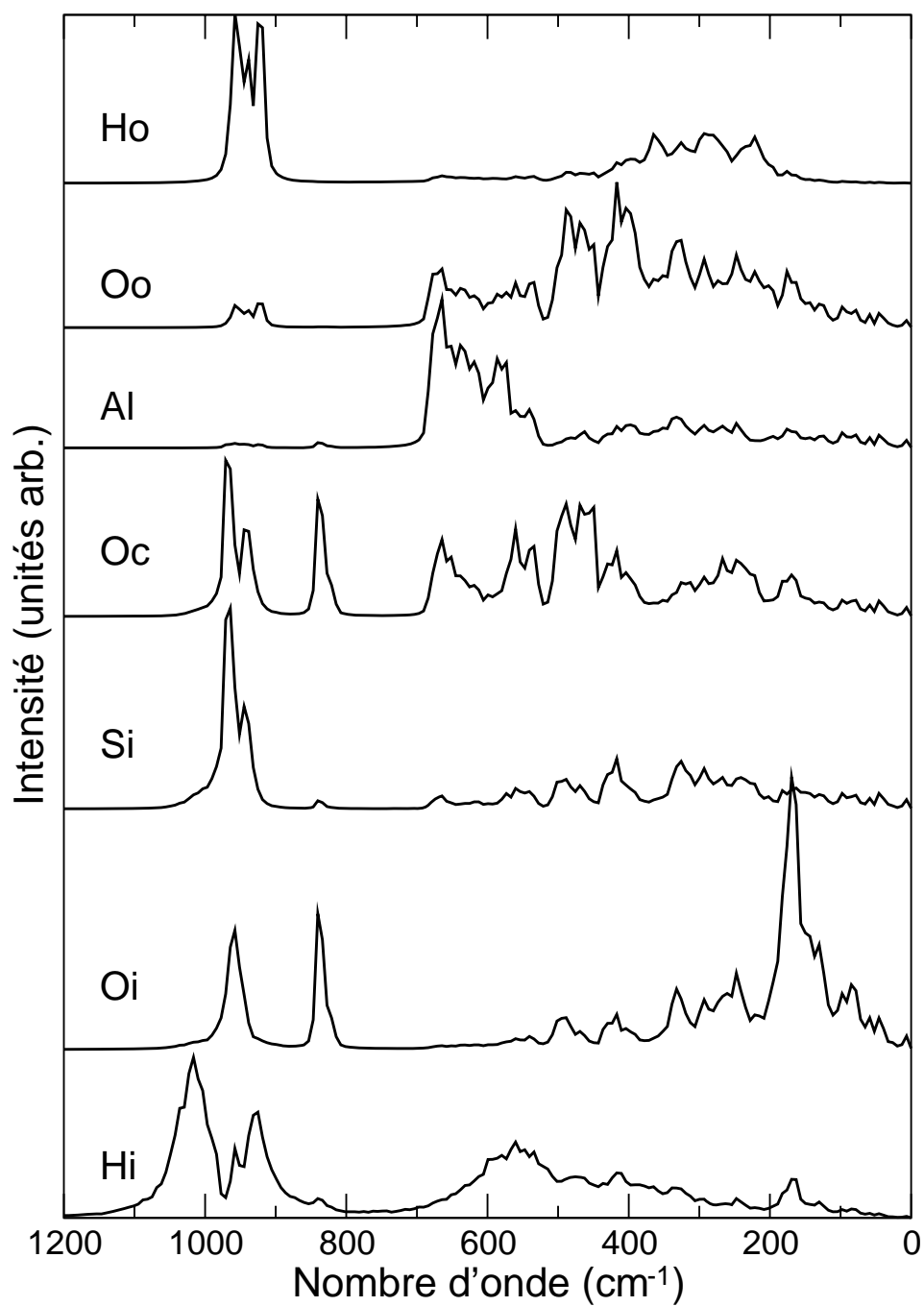


Figure IV.6 – Spectres de puissance des atomes du modèle d'imogolite de symétrie C_{24h} anhydre.

et Al sont respectivement impliqués dans des vibrations supérieures et inférieures à 700 cm^{-1} . D'autre part, on remarque que les vibrations des atomes d'oxygène O_i , O_c et O_o sont situées dans le domaine spectral $0\text{-}1000\text{ cm}^{-1}$. Seul le spectre des atomes de type H_i met en exergue une vibration supérieure à 1000 cm^{-1} .

La comparaison des vibrations des atomes O_i et H_i avec celles des atomes d'un groupe OH sur une surface de silice [24] peut nous aider à l'attribution de bandes. Ainsi, comme nous le verrons ultérieurement dans ce chapitre, la bande que nous observons à 1018 cm^{-1} peut être attribuée aux vibrations des déformations angulaires $\delta\text{SiO}_i\text{H}_i$ et la bande à 958 cm^{-1} à νSiO_i , l'élongation des liaisons SiO_i .

La Figure IV.7 présente les spectres des coordonnées de symétrie définies par les équations (IV.1). On note que les spectres des coordonnées T_1 et T_2 montrent des bandes à 842 et 958 cm^{-1} , T_1 et T_2 participent aux mêmes modes normaux et sont donc couplés. Les spectres des coordonnées T_3 et T'_3 laissent apparaître deux bandes, l'une à 943 et l'autre à 970 cm^{-1} . T_3 et T'_3 de symétrie E devraient être dégénérées et donc l'éclatement mesure l'écart au tétraèdre. Ainsi, ces spectres nous montrent que la symétrie C_{3v} proposée pour l'entité SiO_4 n'est pas correcte, nous devons alors considérer la symétrie tétraédrique, T_d . Les coordonnées de symétrie de cette

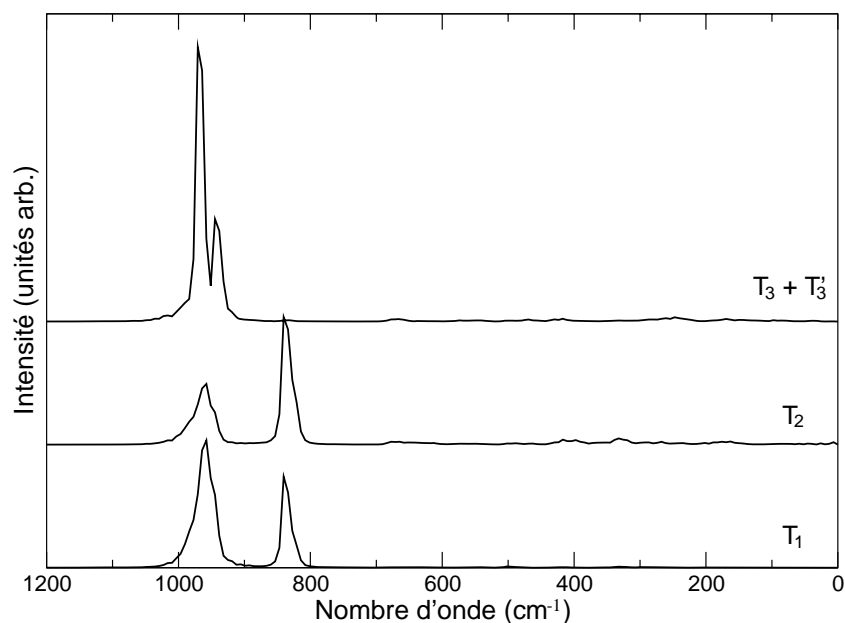


Figure IV.7 – Spectres calculés des coordonnées de symétrie d'élongation T_j .

unité qui impliquent les variations des liaisons Si-O sont notées S_i et sont écrites comme :

$$\begin{aligned}
 S_1(A_1) &= \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 + \Delta r_4), \\
 S_2(F) &= \frac{1}{2} (\Delta r_1 - \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4), \\
 S'_2(F) &= \frac{1}{2} (-\Delta r_1 + \Delta r_2 + \Delta r_3 - \Delta r_4), \\
 S''_2(F) &= \frac{1}{2} (\Delta r_1 + \Delta r_2 - \Delta r_3 - \Delta r_4),
 \end{aligned}
 \tag{IV.3}$$

où Δr_1 désigne l'élongation de la liaison SiO_i et $\Delta r_2, \Delta r_3, \Delta r_4$ sont les élongations des liaisons SiO_c (Figure IV.2). Les spectres des coordonnées de symétrie S_i sont présentés sur la Figure IV.8. Ces spectres nous montrent que les bandes relatives à la coordonnée totalement symétrique S_1 (842 cm^{-1}) et aux coordonnées antisymétriques S_2, S'_2 et S''_2 (943 et 970 cm^{-1}) peuvent être différenciées. La bande à 842 cm^{-1} peut sans ambiguïté être attribuée au mode totalement symétrique du tétraèdre SiO_4 . Les trois modes dégénérés des coordonnées S_2 expliquent les deux bandes à 943 et 970 cm^{-1} . Seules les coordonnées de symétrie relatives aux élongations des liaisons ont été considérées, les spectres des coordonnées de symétrie relatives aux déformations angulaires devraient montrer des bandes aux nombres d'onde inférieurs à 700 cm^{-1} , domaine dans lequel les spectres de puissance des atomes Si, O_c et O_i présentent des bandes (Figure IV.6).

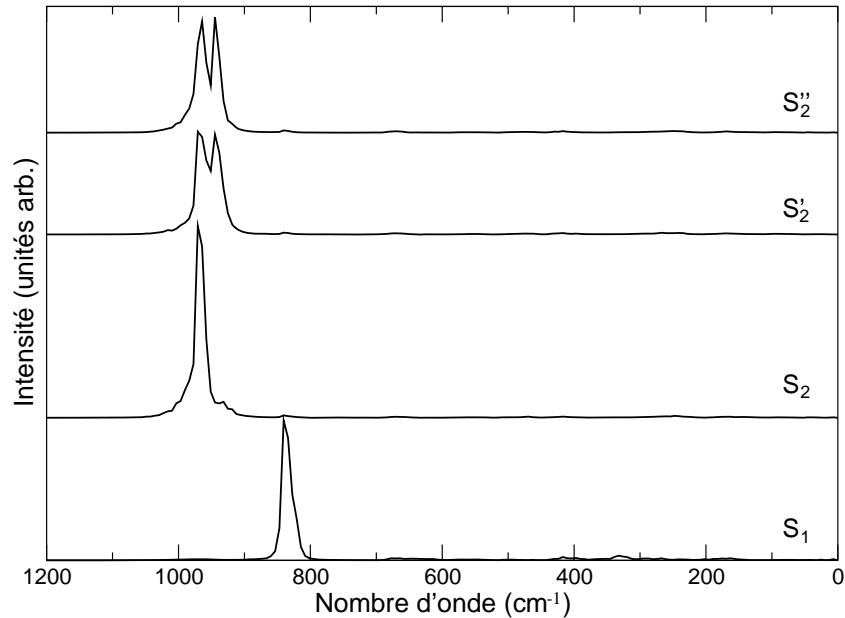


Figure IV.8 – Spectres calculés des coordonnées de symétrie d'élongation S_i .

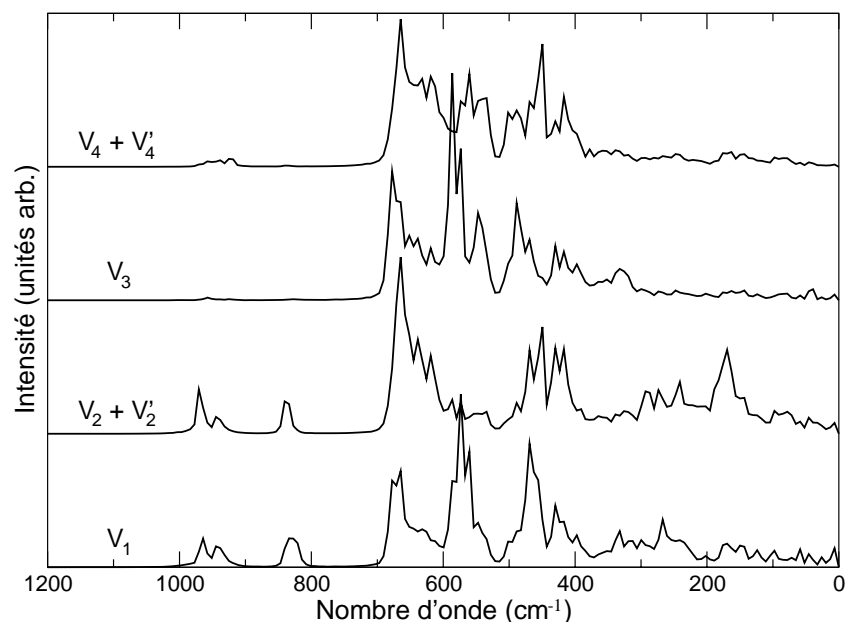


Figure IV.9 – Spectres calculés des coordonnées de symétrie d'élongation V_i . V_1 et V_2 sont relatives aux atomes O_c alors que V_3 et V_4 sont relatives aux atomes O_o .

Les spectres de puissance des atomes O_o et H_o (Figure IV.6) montrent des vibrations significatives pour ces deux atomes entre 923 et 957 cm^{-1} . Dans la kaolinite, les vibrations des déformations de l'angle $AlOH$ se situent autour de 935 cm^{-1} [22]. Il est donc probable dans nos spectres, que certaines des bandes entre 923 et 957 cm^{-1} soient relatives aux vibrations δAlO_oH_o . Les spectres de puissance des atomes d'aluminium montrent que les vibrations significatives de cet atome ont des énergies inférieures à 800 cm^{-1} . Les spectres de puissance des atomes O_c et O_o présentent des bandes dans la région $600-700\text{ cm}^{-1}$ alors que ceux des atomes Si et O_i ne montrent aucune vibration significative dans ce domaine de fréquences. Ces bandes proviennent donc des vibrations des liaisons de types $Al-O_c$ et $Al-O_o$.

Les spectres des coordonnées de symétrie définies par les équations (IV.2) sont présentés sur la Figure IV.9. On note sur les spectres des coordonnées V_1 et V_2 les bandes des vibrations SiO_c décrites précédemment. Chacun des spectres des coordonnées V_i montre une contribution de ces modes dans la bande à 678 cm^{-1} , en revanche seules les coordonnées symétriques V_1 et V_3 sont à l'origine de la bande à 573 cm^{-1} .

Dans cette partie, nous avons calculé le spectre de puissance de chacun des atomes de l'imogolite.

golite et analysé les spectres des coordonnées de symétrie T_i , S_i et V_i . Ces spectres nous ont montré en accord avec des données expérimentales [1, 5], que les vibrations entre 800 et 1200 cm^{-1} sont attribuées aux vibrations d'élongation des liaisons dans les tétraèdres SiO_4 alors que celles inférieures à 800 cm^{-1} proviennent des vibrations d'élongation des liaisons dans les octaèdres AlO_6 et de déformations angulaires dans les octaèdres et les tétraèdres. A partir des caractéristiques calculées, nous avons pu proposer quelques attributions qui sont reportées dans le Tableau IV.1. Nous allons maintenant étudier l'influence du diamètre du nanotube d'imogolite sur sa dynamique vibrationnelle en comparant des modèles d'imogolite de symétries C_{20h} , C_{24h} et C_{28h} .

Tableau IV.1 – Attributions de quelques bandes des spectres infrarouge et Raman.

| infrarouge | | Raman | | attribution des bandes |
|------------|-------|-------|-------|--------------------------------------|
| exp. | calc. | exp. | calc. | |
| | 1018 | | | $\delta\text{SiO}_i\text{H}_i$ |
| 984 | 970 | 959 | 970 | SiO_4 (coord. S_2 - asym) |
| | 958 | | | νSiO_i |
| 945 | 943 | 923 | 943 | SiO_4 (coord. S_2 - asym) |
| | 923 | | | $\delta\text{AlO}_6\text{H}_6$ |
| | | 867 | | |
| | 820 | | | SiO_4 (coord. S_1 - sym) |
| 696 | 680 | 699 | 678 | νAlO |
| | | 515 | 501 | |
| 498 | 496 | | | |
| 424 | 417 | 415 | 417 | |
| | | 368 | 338 | |
| | | 250 | 220 | |

L'influence du diamètre sur les spectres. Nous avons calculé les spectres infrarouge des trois modèles d'imogolite de symétries C_{20h} , C_{24h} et C_{28h} . Seule une très légère différence apparaît entre ces spectres en ce qui concerne la vibration $\delta\text{SiO}_i\text{H}_i$ aux environs de 1000 cm^{-1} . On observe que cette bande se décale vers les basses fréquences quand le diamètre du tube augmente.

Les spectres Raman obtenus pour les trois tubes d'imogolite sont présentés sur la Figure IV.10. On constate que les différences entre ces spectres sont très faibles sauf entre 900 et 1000 cm^{-1} d'une part où l'intensité totale est assez faible et dans la région 0-150 cm^{-1} d'autre part où

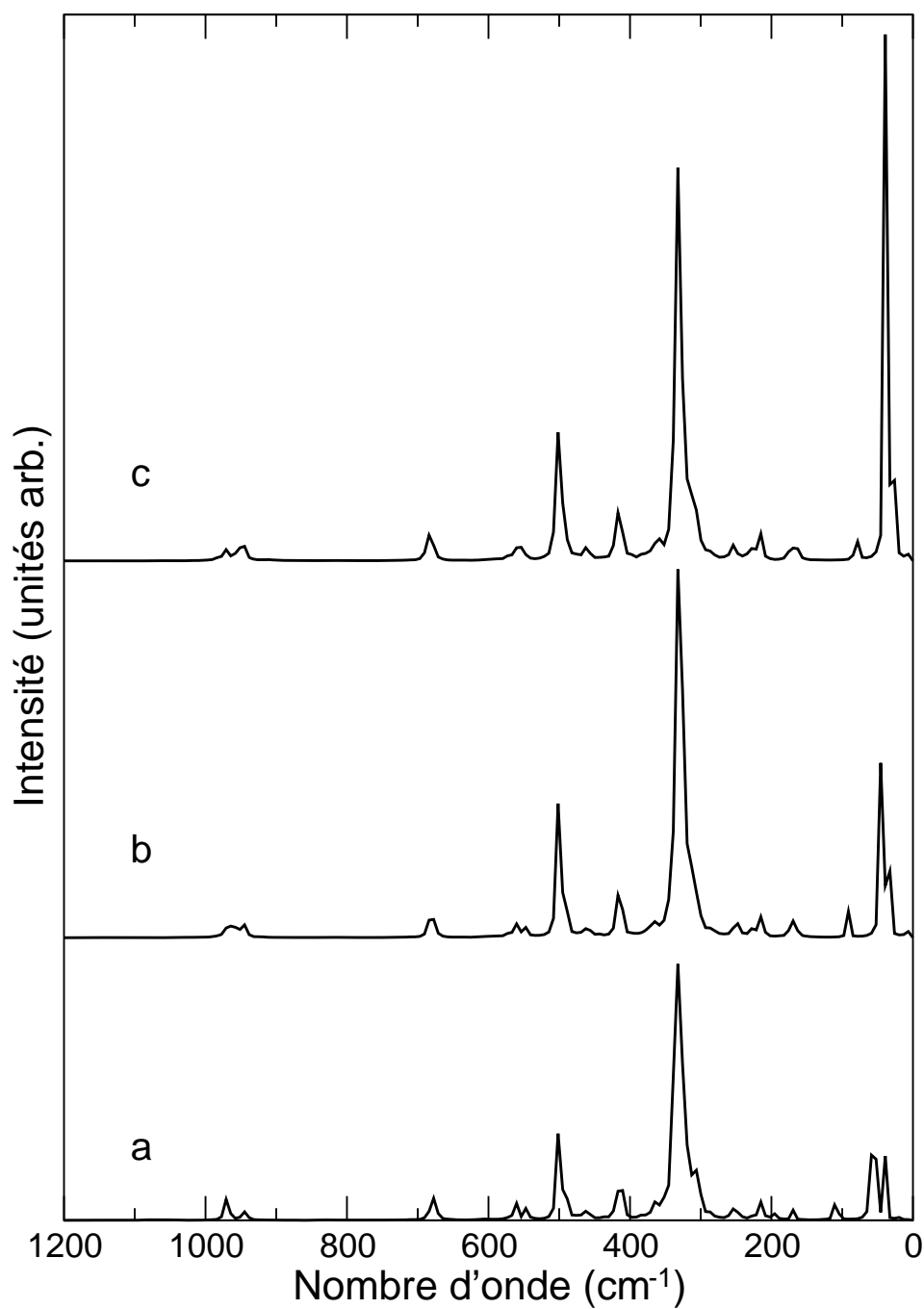


Figure IV.10 – Spectres Raman des modèles d'imogolite synthétique de symétrie C_{20h} (a), C_{24h} (b) et C_{28h} (c).

on observe un décalage des bandes vers les basses fréquences et où l'intensité augmente quand le diamètre du tube s'accroît.

La Figure IV.11 présente les spectres de puissance des atomes H_i , calculés pour les tubes ayant des diamètres différents. Le spectre (d) est le spectre obtenu lorsque l'on supprime la prise en compte de la formation de liaisons hydrogène entre les groupes OH de la surface interne. Par analogie avec des travaux sur la dynamique des groupements OH sur des surfaces de silice [24], les bandes observées à 820 et 958 cm^{-1} sur ce spectre, sont respectivement attribuées aux vibrations $\delta\text{SiO}_i\text{H}_i$ et νSiO_i . Quand on tient compte de la formation de liaisons hydrogène entre les groupes OH, on voit que la bande relative aux déformations angulaires, $\delta\text{SiO}_i\text{H}_i$ se décale d'autant plus vers les hautes fréquences que le diamètre du tube est petit. Quand le diamètre du tube augmente, la courbure du tube diminue ce qui entraîne un allongement des distances entre les groupes OH de la surface interne. Par conséquent, les liaisons hydrogène formées sur

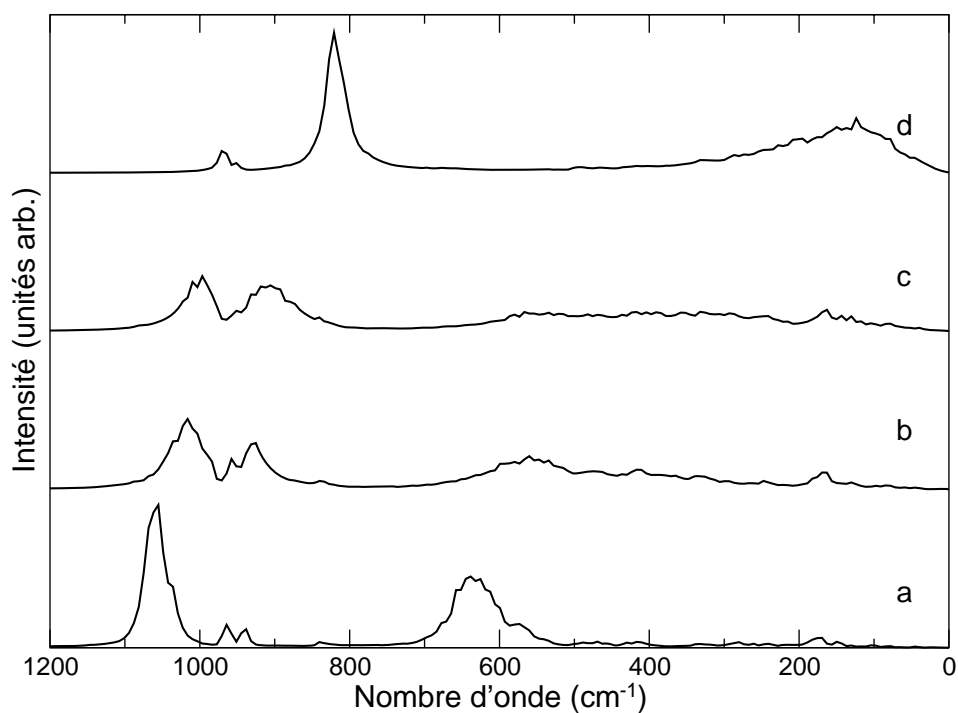


Figure IV.11 – Spectres de puissance des atomes H_i des modèles d'imogolite de symétrie C_{20h} (a), C_{24h} (b) et C_{28h} (c). (d) est le spectre de puissance des atomes H_i obtenu quand on supprime le potentiel de liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles de la surface interne du tube d'imogolite de symétrie C_{24h} .

cette surface s'affaiblissent. Pour les spectres (b) et (c), la vibration $\delta\text{SiO}_i\text{H}_i$ se couple avec la vibration d'élongation des liaisons SiO_i (νSiO_i) et éclate en deux bandes.

Pour étudier le mode de respiration RBM (voir la partie IV.1) des nanotubes, nous avons utilisé la coordonnée totalement symétrique \mathcal{B} définie comme suit :

$$\mathcal{B}(t) = \frac{1}{N_D} \sum_{i=1}^{N_D} (d_i(t) - \bar{d}_i), \quad (\text{IV.4})$$

où $d_i(t)$ est la valeur instantanée du diamètre i , \bar{d}_i est la valeur moyenne du diamètre et N_D est le nombre de diamètres utilisés. On notera que cette coordonnée est susceptible de participer à des modes normaux actifs dans les spectres Raman. La Figure IV.12 présente les spectres de la coordonnée \mathcal{B} calculés pour les trois modèles d'imogolite de symétries C_{20h} , C_{24h} et C_{28h} , où les diamètres de l'imogolite sont définis à partir des positions des atomes O_c . La position du premier pic de chacun des spectres coïncide exactement avec les positions des bandes observées sur les spectres Raman calculés (Figure IV.10), ces bandes peuvent donc être attribuées principalement au mouvement de respiration du tube. Dans le cas des nanotubes de C et des nanotubes de

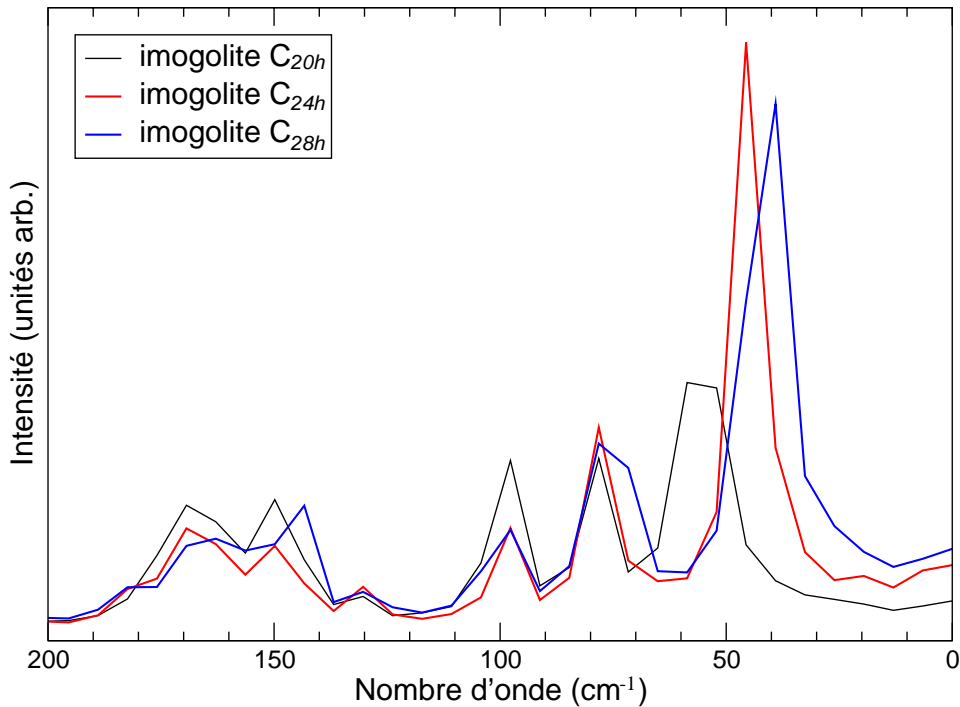


Figure IV.12 – Spectre calculé du mouvement de respiration totalement symétrique des modèles d'imogolite de symétries C_{20h} , C_{24h} et C_{28h} .

BN la fréquence de vibration du mode RBM se situent entre 100 et 300 cm^{-1} alors que dans l'imogolite elle a été calculée inférieure à 100 cm^{-1} . Ceci peut être expliqué par la masse plus élevée des atomes constituant l'imogolite par rapport à celle des atomes C, B ou N. On peut noter qu'au moins quatre autres modes situés en dessous de 200 cm^{-1} sont partiellement composés de ce mouvement de respiration, mais l'énergie de ces modes ne dépend pas du diamètre de la structure.

Ainsi, les résultats montrent que la dynamique de ces trois modèles d'imogolite synthétique diffère principalement dans le domaine d'énergie 0-150 cm^{-1} . Nous avons pu attribuer une des bandes du spectre Raman, située dans cette région, au mouvement de respiration du tube. Cette bande, sous réserve de pouvoir être observée expérimentalement pourrait comme dans le cas d'autres systèmes similaires, constituer un moyen de différencier les nanotubes d'imogolite par la taille de leur diamètre. A partir d'un échantillon d'imogolite synthétique, nous avons tenté en vain d'identifier expérimentalement ce mode aux basses fréquences.

IV.4 Conclusion

Dans ce travail, nous avons comparé les spectres Raman et infrarouge expérimentaux d'un échantillon d'imogolite synthétique à ceux obtenus par le biais de simulations de dynamique moléculaire sur un modèle d'imogolite synthétique. Par comparaison aux spectres expérimentaux, les spectres calculés pour le modèle d'imogolite de symétrie C_{24h} montrent que la dynamique de la structure de l'imogolite est bien reproduite. En comparant différentes caractéristiques spectrales calculées pour notre structure nous avons pu réaliser l'attribution de certaines bandes.

Nous avons constaté que les spectres Raman théoriques contiennent, aux basses fréquences, une bande dont la position est sensible au diamètre du nanotube. Cette bande a été attribuée à un mouvement de respiration du nanotube d'imogolite.

Bibliographie

- [1] S.-I. Wada and K. Wada, *Clays and Clay Miner.*, 30 (1982) 123.
- [2] V.C. Farmer, M.J.A.R. Adams, A.R. Fraser, and F. Palmieri, *Clay Miner.*, 18 (1983) 459.
- [3] J.C. Huling, C.J. Brinker, W.C. Ackerman, D.M. Smith, J.K. Bailey, and J. Farkas, *Mar. Res. Soc. Symp. Proc.* 286 (1993) 39.
- [4] G.H. Koenderink, S.G.J.M. Kluijtmans and A.P. Philipse, *J. Colloid Interface Sci.*, 216 (1999) 429.
- [5] M.A. Wilson, G.S.H. Lee and R.C. Taylor, *J. Non-Cryst. Solids*, 296 (2001) 172.
- [6] K. Yamamoto, H. Otsuka, S.-I. Wada and A. Takahara, *Trans. Mat. Res. Soc Japan*, 29 (2004) 149.
- [7] K. Yamamoto, H. Otsuka, S.-I. Wada, D. Sohn and A. Takahara, *Soft Matter*, 1 (2005) 372.
- [8] N; Inoue, H. Otsuka, S.-I. Wada and A. Takahara, *Chem. Lett.*, 35 (2006) 194.
- [9] K. Tamura, K. Kawamura; *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 271.
- [10] T. Thonhauser and G. D. Mahan, *Phys. Rev. B* 71, (2005) 081307.
- [11] S. Bandow, M. Takizawa, K. Hirahara, M. Yudasaka, S. Iijimia; *Chem. Phys. Lett.*, 337 (2001), 48.
- [12] L. Alvarez, A. Righi, S. Rols, E. Anglaret, J.L. Sauvajol, E. Muñoz, W.K. Maser, A.M. Benito, M.T. Martínez, G.F. de la Fuente; *Phys. Rev. B*, 63 (2001), 153401.
- [13] N.R. Raravikar, P. Keblinski, A.M. Rao, M.S. Dresselhaus, L.S. Schadler, P.M. Ajayan; *Phys. Rev. B*, 66 (2002), 235424.
- [14] J.M. Benoit, J.P. Buisson, O. Chauvet, C. Godon, S. Lefrant; *Phys. Rev. B*, 66 (2002), 073417.

- [15] L. Wirtz, A. Rubio, R.A. de la Concha, A. Loiseau ; *Phys. Rev. B*, 68 (2003), 045425.
- [16] R. Saito, T. Takeya, G. Dresselhaus, M.S. Dresselhaus ; *Phys. Rev. B*, 57 (1998), 4145.
- [17] J. Guilment, O. Poncelet (KODAK, Chalon-sur-Saône, France) ; communications privées.
- [18] P.D.G. Cradwick, V.C. Farmer, J.D. Russell, C.R. Masson, K. Wada, N. Yoshinaga ; *Nature Phys. Sci.*, 240 (1972), 187.
- [19] T. Kogure, M. Suzuki, M. Mitome, Y. Bando ; *Goldschmidt Conference Abstract*, (2003).
- [20] M. Arab, D. Bougeard, K.S. Smirnov ; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 4 (2002), 1957.
- [21] K.S. Smirnov, D. Bougeard ; *Catal. Today*, 70 (2001), 243.
- [22] D. Bougeard, K.S. Smirnov, E. Geidel ; *J. Phys. Chem. B*, 104 (2000), 9210.
- [23] J.D. Russell, W.J. MacHardy, A.R. Fraser ; *Clay Minerals*, 8 (1969), 87.
- [24] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard ; *Surf. Sci.*, 368 (1996), 147.

Chapitre V

Structure et dynamique de l'eau aux surfaces de l'imogolite.

V.1 Introduction

Ce chapitre décrit les résultats de simulations par la dynamique moléculaire du comportement de molécules d'eau sur les surfaces d'un modèle d'imogolite synthétique.

Nous avons vu dans le chapitre II que notre modèle d'imogolite est composé d'un millier d'atomes. De façon à réduire les coûts de calcul informatique, nous avons dans un premier temps réalisé les simulations sur les systèmes imogolite/eau en gardant la structure du modèle d'imogolite rigide. Les résultats obtenus avec ce modèle nous ont amené à nous poser des questions quant à la prise en compte de la flexibilité du modèle d'imogolite notamment en ce qui concerne les groupes hydroxyles présents sur les surfaces interne et externe du nanotube d'imogolite. Nous avons alors développé un modèle qui permet de rendre compte des mouvements des atomes de l'imogolite et réalisé des simulations sur les systèmes imogolite/eau en utilisant ce modèle.

Les connaissances expérimentales acquises sur le système imogolite/eau nous fournissent le taux d'hydratation de l'imogolite synthétique. Dans ce travail, nous présentons les résultats acquis pour une telle hydratation de l'imogolite et ce qu'engendre une plus faible et une plus forte teneur en eau sur la structure et la dynamique des molécules d'eau.

Dans ce chapitre, les résultats relatifs au modèle d'imogolite flexible seront présentés en détail et comparés à ceux obtenus dans le cas du modèle d'imogolite rigide et à d'autres systèmes plus ou moins similaires comme des systèmes de type argile/eau, silice microporeuse/eau et également à un système d'eau liquide. Les résultats obtenus sont organisés en deux grandes parties, à savoir une partie relative aux caractéristiques structurales des molécules d'eau et une autre partie relative aux caractéristiques dynamiques des molécules d'eau calculées sur des intervalles de temps allant de 10 fs à 1 ns.

V.2 Modèle d'imogolite flexible

V.2.a Structure atomique du modèle

Bien que la structure de l'imogolite soit détaillée dans le chapitre II, nous allons faire ici quelques rappels succincts. Le modèle structural de l'imogolite a été construit à partir des données établies par Cradwick *et al.* pour des imogolites naturelles [1]. L'imogolite possède un

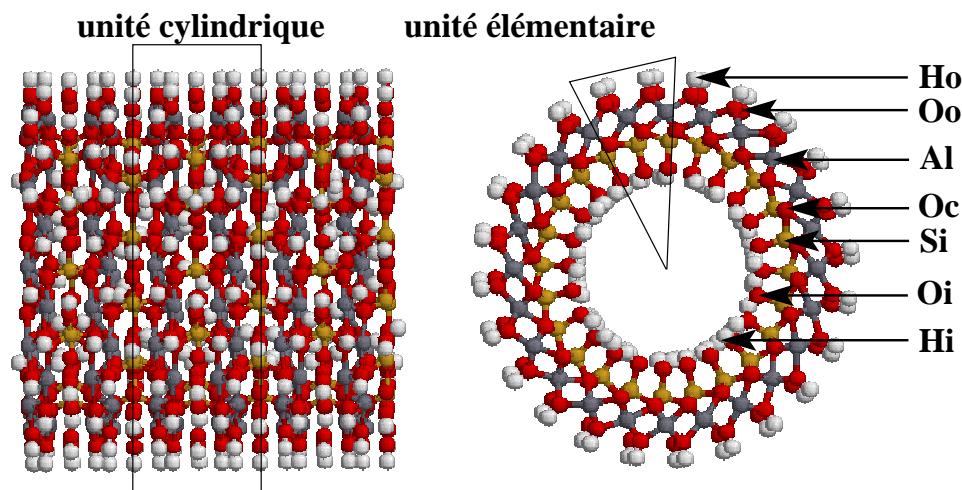


Figure V.1 – Représentation de la structure d'un tube imogolite et des types d'atomes qui y sont présents.

rapport Si/Al de 0.5 et ses surfaces interne et externe sont couvertes par des groupes hydroxyles. La formule brute est $(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$, celle-ci représentant les atomes rencontrés en passant de la face extérieure à la face intérieure. La structure de l'imogolite synthétique (voir la Figure V.1) a été reproduite en utilisant 12 unités élémentaires sur la circonférence [3, 4] et trois unités cylindriques le long de l'axe du tube. La structure définie comme telle contient au total 1008 atomes. La longueur du nanotube d'imogolite est de 25.2 Å. Le diamètre interne calculé à partir des positions des atomes O_i est de 11.4 Å et le diamètre externe calculé à partir des positions des atomes O_o est de 20.2 Å.

Cette structure d'imogolite a été relaxée par un calcul de dynamique moléculaire utilisant le champ de forces de valence décrit au chapitre III. Les positions des atomes dans l'imogolite en fin de simulation sont utilisées dans cette étude et définissent la structure du modèle rigide (chapitre IV).

V.2.b Modèle de liaison hydrogène

Pour traiter la flexibilité de la structure, les mouvements des atomes de l'imogolite ont été modélisés à partir du champ de force de valence généralisée décrit dans le chapitre III. Dans la structure d'imogolite, les groupes O_iH_i possèdent une plus grande liberté d'orientation que les groupes hydroxyles de la surface externe car ces premiers ont la possibilité de pivoter autour de

la liaison SiO_i . Dans certaines conformations, les distances de type $\text{O}_i \cdots \text{H}_i$ (atomes non liés) peuvent être inférieures à 2.4 Å indiquant ainsi la possibilité de former des liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles de la surface interne.

Fondamentalement, la liaison hydrogène est une liaison chimique de faible intensité qui naît entre un proton et un atome de forte électronégativité et qui peut être décrite comme une interaction électrostatique. Cette interaction est prise en compte dans le modèle SPC (voir le chapitre II) ainsi que dans d'autres modèles d'eau. Ces modèles sont souvent employés pour représenter les liaisons hydrogène entre les groupes hydroxyles présents sur les surfaces de solides, par exemple les argiles [5–7]. Néanmoins, cette façon de modéliser les liaisons hydrogène ne peut être utilisée dans cette étude pour les raisons suivantes :

- Le champ de force de valence généralisée utilisé pour décrire les interactions entre les atomes de l'imogolite ne considère que des interactions entre atomes liés (voir le chapitre III). En effet, ce champ de force contient déjà de façon implicite les interactions électrostatiques et de type van der Waals. Par conséquent, si on ajoute de telles interactions entre tous les atomes du tube d'imogolite, on va influencer aussi bien la structure du réseau que la dynamique des atomes ce qui va biaiser les résultats finaux.
- De plus, la prise en compte d'interactions électrostatiques intramoléculaires uniquement entre les atomes O_i et H_i va rendre le système chargé car on a $q_{\text{O}_i} \neq q_{\text{H}_i}$ (voir le chapitre III).

Ces considérations nous montrent la nécessité d'utiliser un autre modèle pour prendre en compte la formation éventuelle de liaisons hydrogène entre les groupes OH de la surface interne de l'imogolite.

Développement du modèle. Nous avons développé un tel potentiel à partir du champ de force DREIDING [8] où l'énergie de la liaison hydrogène (E_{LH}) formée entre l'atome "accepteur" de proton A et l'atome d'hydrogène H porté par l'atome "donneur" D est exprimée par l'équation (V.1).

$$E_{LH} = D_{LH} \left[p \left(\frac{\sigma_{LH}}{R_{DA}} \right)^n - q \left(\frac{\sigma_{LH}}{R_{DA}} \right)^m \right] \cos^l(\theta_{DHA}) \quad (\text{V.1})$$

R_{DA} est la distance entre l'oxygène donneur et l'oxygène accepteur, θ_{DHA} est l'angle entre l'oxygène donneur, l'atome d'hydrogène et l'oxygène accepteur, enfin D_{LH} , σ_{LH} , l , m et n sont

les paramètres du modèle et sont tels que $q=n/(n-m)$ et $p=q-1$. De manière à obtenir l'énergie complète \mathcal{E}_T d'interaction entre deux groupes hydroxyles, nous avons ajouté à l'énergie E_{LH} deux termes; \mathcal{E}_T est alors décrite par :

$$\mathcal{E}_T = E_{LH} + \frac{C_{HH}}{r_{HH}^6} + 4\epsilon_{OO} \left[\left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{OO}}{r_{OO}} \right)^6 \right]. \quad (\text{V.2})$$

Dans l'équation (V.2), le deuxième terme décrit la répulsion entre deux atomes d'hydrogène séparés par une distance r_{HH} , C_{HH} est un paramètre. Le troisième terme de cette équation représente l'énergie d'interaction entre deux atomes d'oxygène éloignés l'un de l'autre d'une distance r_{OO} , ϵ_{OO} et σ_{OO} sont des paramètres provenant du modèle SPC (voir le chapitre II). La comparaison des équations (V.2) et (III.38) montre que les deux premiers termes de l'équation (V.2) remplacent l'énergie d'interactions électrostatiques du modèle SPC.

Tableau V.1 – Paramètres du potentiel appliqués pour modéliser la liaison hydrogène.

| D_{LH} (kJ mol ⁻¹) | σ_{LH} (Å) | C_{HH} (Å ⁶ kJ mol ⁻¹) | l | m | n |
|-------------------------------------|----------------------|--|---|---|---|
| 37.674 | 2.60 | 564.656 | 2 | 6 | 9 |

Les valeurs des paramètres D_{LH} , σ_{LH} , l , m , n et C_{HH} ont été déterminées en les optimisant pour reproduire l'énergie de cohésion, trois fonctions de distribution radiale et le spectre de vibration du centre de masse des molécules d'eau dans l'eau liquide. Les caractéristiques de références ont été calculées pour un système de 256 molécules d'eau décrites avec le modèle SPC à une température de 300 K et pour une densité de 1 g·cm³. Lors de l'optimisation des paramètres, nous avons constaté que les caractéristiques structurales des molécules d'eau sont mieux reproduites grâce à l'emploi d'une forme de potentiel en 9-6 plutôt qu'en 12-10 utilisée dans le DREIDING. De même, la dynamique des molécules calculée avec ce potentiel est plus proche de celle obtenue avec le modèle SPC lorsque l'on utilise une forme en cos² plutôt que celle en cos⁴ du potentiel original. Les valeurs finales des paramètres des équations (V.1) et (V.2) sont données dans le Tableau V.1. Les résultats ci-après représentent le compromis qui a dû être fait sur chacune des caractéristiques pour obtenir un modèle de liaison hydrogène satisfaisant, à savoir que si on améliore une caractéristique ce sera au détriment d'une, voire des autres. Le modèle de liaison hydrogène ainsi développé est appelé CL pour "Charge-Less".

Vérification du modèle CL. Le Tableau V.2 et les Figures (V.2) et (V.3) présentent les caractéristiques de molécules d'eau calculées avec le modèle CL ainsi que celles obtenues avec le modèle SPC et d'autres mesurées expérimentalement.

La Figure V.2 présente les fonctions de distribution radiale des paires d'atomes des molécules d'eau. On peut noter un accord assez bon avec le modèle SPC surtout pour la paire HH. Pour les paires OH et OO, on note des écarts par rapport au modèle SPC, avec des distances plus importantes dans le cas du modèle CL. Le Tableau V.2 nous offre une comparaison de diverses caractéristiques structurales et dynamiques, expérimentales ou calculées avec le modèle CL et avec le modèle SPC. L'énergie de cohésion du système est plus importante avec le modèle CL que pour le modèle SPC ou par rapport aux mesures expérimentales. Pour le modèle CL, l'énergie de cohésion du système est proche de l'énergie calculée pour un autre modèle, le modèle SPC/E [9]. On note aussi que le nombre moyen de liaisons hydrogène formées par molécule est un peu plus important dans le cas du modèle SPC. La distance r_1 dans notre modèle est supérieure à la valeur expérimentale et à celle obtenue avec le modèle SPC, toutefois cette distance reste inférieure à la distance $O \cdots O$ dans le dimère d'eau, 2.98 \AA [10]. Le Tableau V.2 contient également les valeurs de caractéristiques n'ayant pas servi à la sélection des paramètres du potentiel de liaison

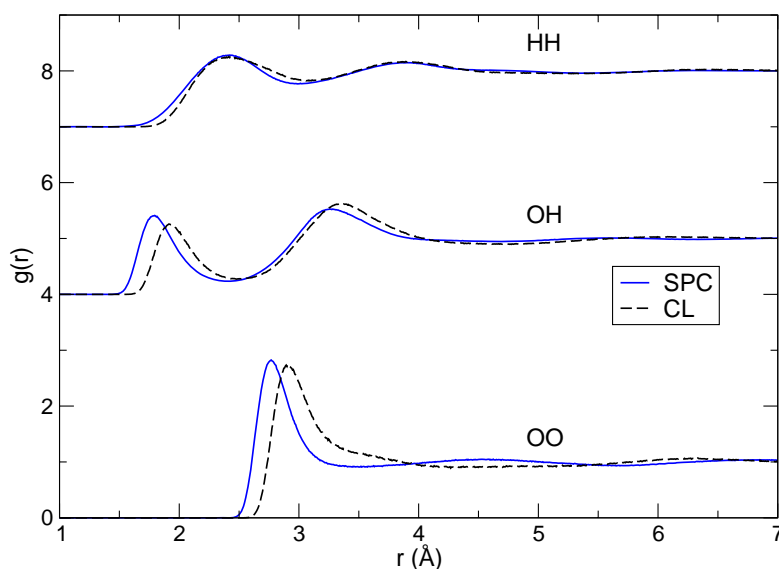


Figure V.2 – Fonctions radiales de distribution pour les paires d'atomes OO, OH et HH, calculées pour le modèle CL de liaison hydrogène et comparées à celles obtenues pour le modèle SPC.

Tableau V.2 – Comparaison de caractéristiques structurales et dynamiques expérimentales et/ou calculées pour un système d'eau liquide décrit (i) avec notre modèle de liaison hydrogène (ii) et avec le modèle SPC. N.L.H. est le nombre moyen de liaisons hydrogène formées par molécule, r_1 la distance correspondant au premier maximum de $g_{OO}(r)$, la fonction radiale de distribution des distances entre les paires d'atomes d'oxygène, D est le coefficient de diffusion et τ_2^χ le temps de relaxation du vecteur χ , l'indice 2 signifie que l'on prend le polynôme de Legendre d'ordre 2.

| Grandeurs | Unités | CL | SPC | Exp. [9, 12] |
|---------------------|------------------------------------|-------|-------|--------------|
| énergie de cohésion | kJ mol^{-1} | -44.2 | -41.5 | -41.7 |
| N.L.H. | | 3.5 | 3.7 | |
| r_1 | Å | 2.90 | 2.77 | 2.73 |
| $g_{OO}(r_1)$ | | 2.74 | 2.82 | 2.750 |
| D | $10^{-9} \text{m}^2 \text{s}^{-1}$ | 4.0 | 4.2 | 2.3 |
| τ_2^{HH} | ps | 2.5 | 1.4 | 2.0 |
| τ_2^μ | ps | 2.1 | 1.1 | 1.9 |

hydrogène. De même que le modèle SPC et d'autres modèles [11], le modèle CL surestime la valeur du coefficient de diffusion des molécules d'eau mesurée expérimentalement. Enfin, pour le modèle CL on note un bon accord avec les résultats expérimentaux en ce qui concerne les temps de relaxation des vecteurs décrivant l'orientation des molécules. La Figure V.3 présente les spectres de vibrations des centres de masse des molécules calculés pour les modèles CL et SPC, on y constate un bon accord entre les deux modèles.

On peut dire que le potentiel (équation (V.2)) associé aux paramètres du Tableau V.1 permet de reproduire de façon satisfaisante les interactions entre les molécules d'eau. Les écarts par rapport aux valeurs expérimentales et au modèle SPC donnent une évaluation de la précision à attendre de ce nouveau potentiel. Ce dernier présente l'avantage de traiter les liaisons hydrogène sans ajout de charge et permet l'usage du champ de force déjà bien testé pour des aluminosilicates. Ce modèle sera utilisé dans la suite de ce chapitre, pour modéliser les interactions entre les atomes O et H (atomes non liés) des groupes hydroxyles de la surface interne de l'imogolite. En ce qui concerne les groupes OH de la surface externe, on s'assurera que la distance $\text{H}_o \cdots \text{H}_o$ ne soit pas trop courte par l'emploi d'une répulsion de type van der Waals entre ces atomes [8].

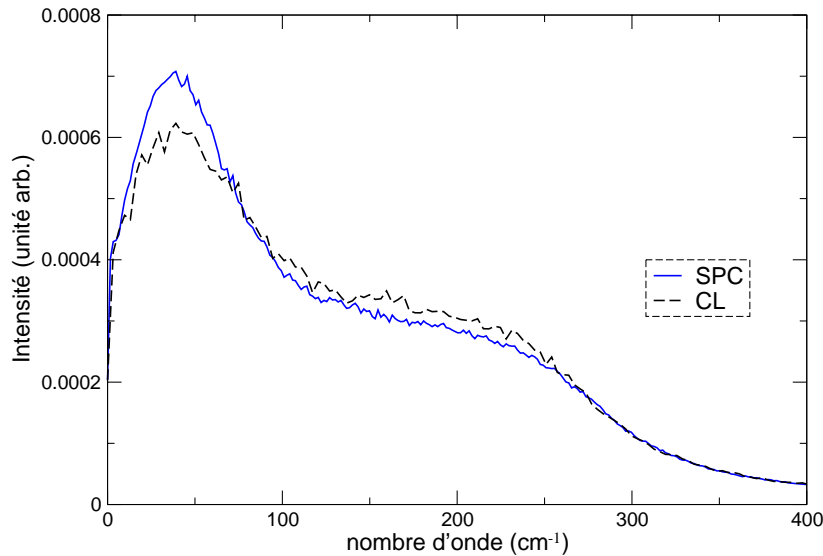


Figure V.3 – Spectre de vibration du centre de masse d'une molécule d'eau, calculé pour le modèle CL de liaison hydrogène et comparé à celui obtenu pour le modèle SPC.

V.3 Systèmes étudiés

V.3.a Dimensions de la boîte de simulation

Expérimentalement [13,14] trois types de cavités aussi appelées pores par la suite ont été mis en évidence, le premier type se situe à l'intérieur des tubes (intra-tube), le second type entre les tubes (inter-tube) et le troisième type au croisement de deux fibres d'imogolite (empilement de plusieurs tubes d'imogolite). Du fait du nombre important d'atomes engagés dans la structure d'un tube d'imogolite, il semblait exclu pour des raisons de temps de calcul, d'étudier un système contenant plusieurs de ces tubes dans une boîte de simulation. Ainsi, le système d'étude est bâti à partir d'un seul nanotube placé au centre d'une boîte de simulation. En ce qui concerne l'espacement des tubes, communément désigné par la distance centre à centre, plusieurs valeurs expérimentales ont été rencontrées pour l'imogolite synthétique (26 Å [14, 15], 27 Å [4, 16] et 28 Å [17]). Pour notre système, nous avons choisi de prendre une valeur un peu plus élevée, de 29.0 Å laissant ainsi plus d'espace aux molécules situées entre les tubes. L'utilisation des conditions périodiques aux frontières de la boîte de simulation mais aussi de paramètres adéquats permettent de reproduire l'empilement hexagonal de tubes déterminé expérimentalement [3, 4, 18, 19] et des tubes de longueur infinie. La Figure V.4 donne les paramètres utilisés pour

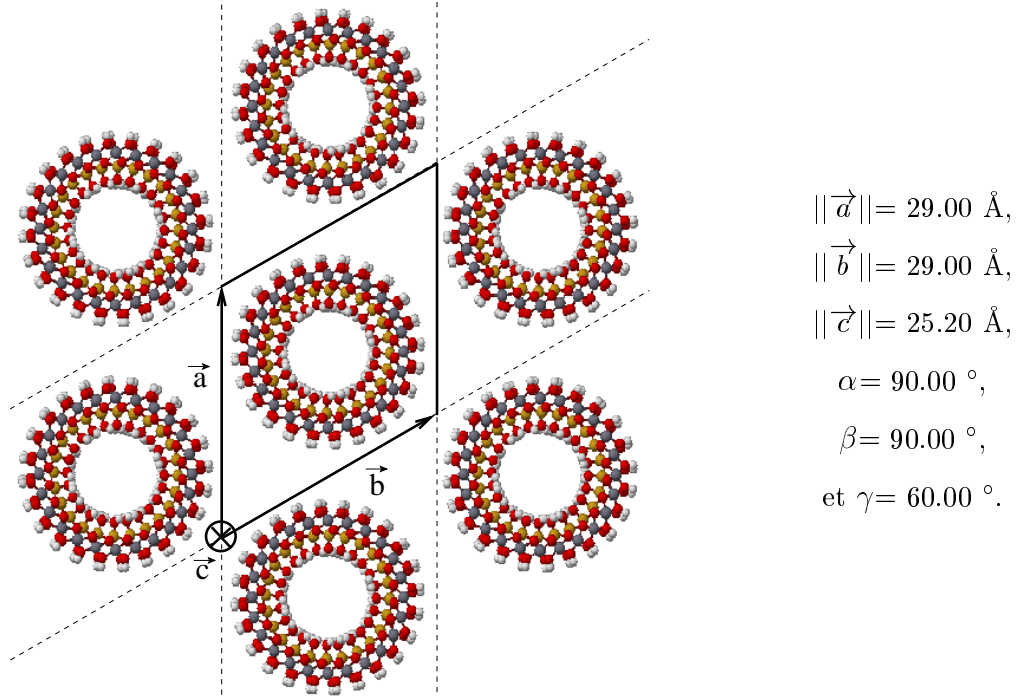


Figure V.4 – Représentation de l’empilement de tubes (dans le plan de section des tubes) résultant des paramètres choisis pour la boîte de simulation.

construire la boîte de simulation et présente une vue en coupe du système ainsi défini dans le plan cristallographique (\vec{a}, \vec{b}) qui est également le plan cartésien (\vec{x}, \vec{y}) , l’axe \vec{z} du repère cartésien étant confondu avec l’axe \vec{c} cristallographique (et aussi l’axe du tube). On notera que le troisième type de cavité n’est pas reproduit par notre système.

V.3.b Modèle d’imogolite hydratée

Des molécules d’eau ont été ajoutées dans les deux types de cavités de notre système, en considérant les taux d’hydratation des deux types de pores comme identiques. Le nombre de molécules à placer dans chaque type de pore de notre système a été déterminé à partir du volume disponible dans chaque cavité et de la densité en eau que l’on souhaite y reproduire. La détermination de façon exacte du volume des deux types de cavités est difficile, si l’on tient compte de la déformation du tube et des espaces vides entre les atomes d’hydrogène des surfaces. Par conséquent, les volumes interne (V_{int}) et externe (V_{ext}) de l’imogolite ont été estimés de la façon suivante :

- V_{int} est le volume d'un cylindre ayant pour diamètre le diamètre interne moyen de l'imogolite, calculé à partir des positions des atomes O_i . L'utilisation des positions des atomes O_i donne un résultat plus précis que celles des positions des atomes de type H_i du fait de la plus faible mobilité de ces premiers.
- $V_{\text{ext}} = V_{\text{boîte}} - V_{\text{imo}}$, où $V_{\text{boîte}}$ est le volume de la boîte de simulation et V_{imo} est le volume d'un cylindre ayant pour diamètre le diamètre externe moyen de l'imogolite calculé à partir des positions des atomes H_o .

On sait que le taux d'hydratation de l'imogolite est faible et correspond à un pourcentage massique d'environ 15% (soit une densité de l'ordre de 0.3 ou 120 molécules à introduire dans la boîte de simulation) [20]. Dans le but d'étudier l'influence de la densité sur le comportement des molécules d'eau aux surfaces de l'imogolite, trois densités en eau, à savoir 0.1, 0.3 et 0.5, ont été reproduites dans les deux types de cavités. Parmi ces trois densités, la densité 0.3 correspond approximativement aux 15% en masse. Les nombres de molécules d'eau à placer dans le pore interne et le pore externe pour reproduire les densités désirées sont exposés dans le Tableau V.3.

Tableau V.3 – Nombres de molécules d'eau placées dans chaque cavité en fonction de la densité.

| Densités | Espace interne | Espace externe |
|----------|----------------|----------------|
| 0.1 | 10 | 27 |
| 0.3 | 30 | 82 |
| 0.5 | 49 | 136 |

V.3.c Déroulement des simulations

Les simulations réalisées pour les différents taux d'hydratation des modèles d'imogolite rigide et flexible ont été effectuées avec les mêmes paramètres de potentiel et la même procédure de calcul. A l'instant $t=0$, les molécules d'eau sont disposées uniformément à l'intérieur et à l'extérieur du tube d'imogolite. Une vitesse initiale est attribuée aléatoirement à chaque atome à partir d'une distribution de Maxwell-Boltzmann à une température de 700 K. Dans un premier temps, on maintient cette température de 700 K sur une durée de 20 ps (4×10^4 pas) de façon à distribuer les molécules d'eau dans les différentes cavités. Pendant 90 ps (1.8×10^5 pas), on

refroidit lentement (3600 paliers de 0.1 K) le système en modifiant les vitesses des atomes, jusqu'à atteindre la température de 300 K (le reste de la simulation sera effectué à cette température dans l'ensemble canonique (NVT)). On laisse ensuite le système s'équilibrer sur 90 ps (1.8×10^5 pas). Durant la phase de production d'une durée de 1 ns (2×10^6 pas), on effectue des sauvegardes des positions et des vitesses des atomes toutes les 10 fs (20 pas).

Les caractéristiques des molécules d'eau confinées ont été comparées avec celles des molécules d'eau à l'état liquide. L'eau liquide aux conditions normales a été simulée en utilisant un système de 256 molécules d'eau décrites par le modèle SPC. Les mêmes paramètres d'équilibration que précédemment ont été utilisés et la phase de production s'est déroulée sur 150 ps avec un intervalle de sauvegarde de 10 fs (20 pas).

V.4 Résultats

V.4.a Caractéristiques structurales des molécules d'eau

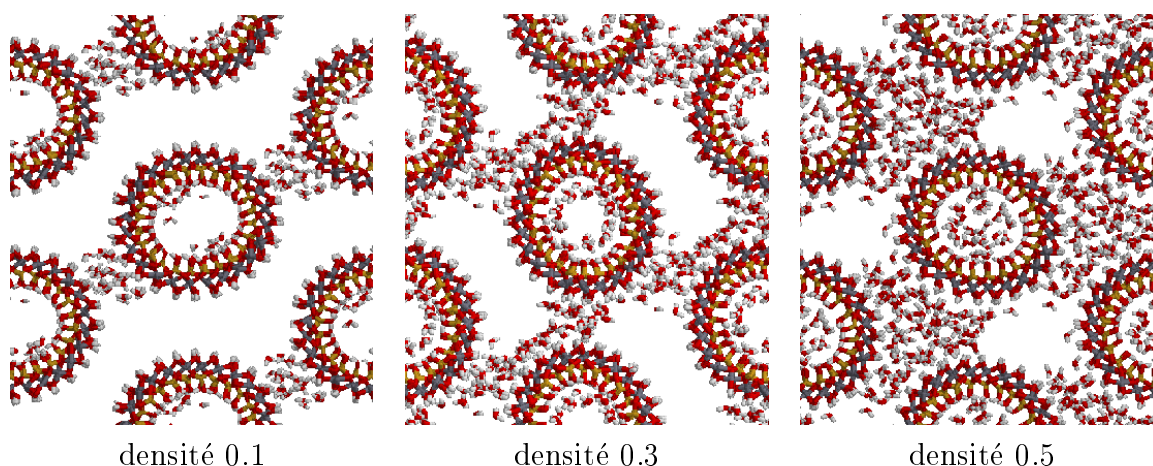


Figure V.5 – Représentations (dans le plan de section des tubes) des configurations finales obtenues dans le cas du tube flexible et pour les différents systèmes d'imogolites hydratées.

Observations générales sur les systèmes. La Figure V.5 montre les vues instantannées des systèmes en fin de simulation pour le tube flexible et pour chaque densité en eau. Ces images nous montrent que le tube s'est déformé pour devenir elliptique. Nous avons étudié l'ellipticité du tube d'imogolite en utilisant deux de ses diamètres basés sur les positions des atomes O_c .

Ces diamètres sont perpendiculaires entre eux et ont été choisis de façon à ce qu'au début de la phase de production l'un soit le petit diamètre et l'autre le grand diamètre du tube elliptique (surface O_c). L'évolution temporelle de ces deux diamètres (Figure V.6) nous a montré qu'il n'y avait pas d'inversion entre le petit et le grand diamètre. On note que les retours à une forme quasi-cylindrique sont de plus en plus fréquents avec l'accroissement de la densité. De plus, les valeurs moyennes du petit diamètre et du grand diamètre deviennent respectivement de plus en plus grandes et petites quand la densité augmente. Ceci nous permet de suggérer une action non négligeable des molécules sur la forme du tube d'imogolite. Une étude réalisée par Tamura *et al.*, sur des systèmes anhydres d'empilements non hexagonaux de tubes d'imogolite, montre également la perte de la cylindricité des tubes lors de simulations de dynamique moléculaire [21]. L'analyse de ces images nous permet aussi d'aboutir aux conclusions suivantes : les molécules d'eau confinées dans la cavité externe forment des amas situés là où la distance entre les tubes est la plus courte. D'autre part, la taille de ces agrégats s'accroît avec la densité. Les molécules situées à l'intérieur du tube sont en majorité à proximité de la surface pour les densités 0.1

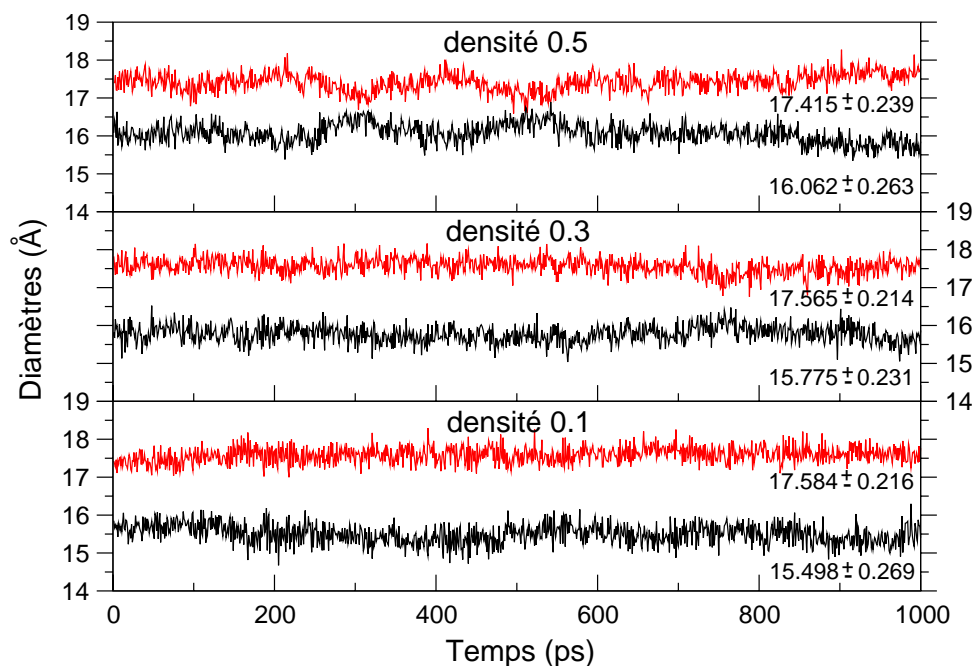


Figure V.6 – Evolution du petit diamètre (noir) et du grand diamètre (rouge) durant la phase de production. Les définitions de ces deux diamètres sont données dans le texte. Pour chacune des courbes, on donne sa valeur moyenne ainsi que l'écart type.

et 0.3 et sont distribuées de façon plus homogène pour la densité 0.5. Sur les trois vues de la Figure V.5, on note que les molécules d'eau de l'espace interne sont plus proches de la surface dans les parties moins courbées du tube d'imogolite.

Dans le cas du modèle d'imogolite rigide, les vues instantannées conduisent aux mêmes observations pour les molécules d'eau de l'espace externe et quelle que soit la densité en eau, les molécules de l'espace interne se trouvent majoritairement à proximité de la surface. Après cette vue d'ensemble des systèmes, nous allons réaliser une étude plus détaillée en utilisant certaines des caractéristiques définies au chapitre III.

Structure des molécules d'eau vis-à-vis de l'imogolite. Les positions des molécules ont tout d'abord été caractérisées par les distributions des centres de masse (CDM) le long de l'axe perpendiculaire à la surface de l'imogolite, l'axe- d . La Figure V.7 présente les distributions des CDM des molécules d'eau obtenues pour les trois systèmes de densités différentes en eau. Les distributions relatives aux deux types de molécules (internes et externes) sont différentes bien qu'elles indiquent toutes une forte probabilité de présence des molécules à proximité de la surface,

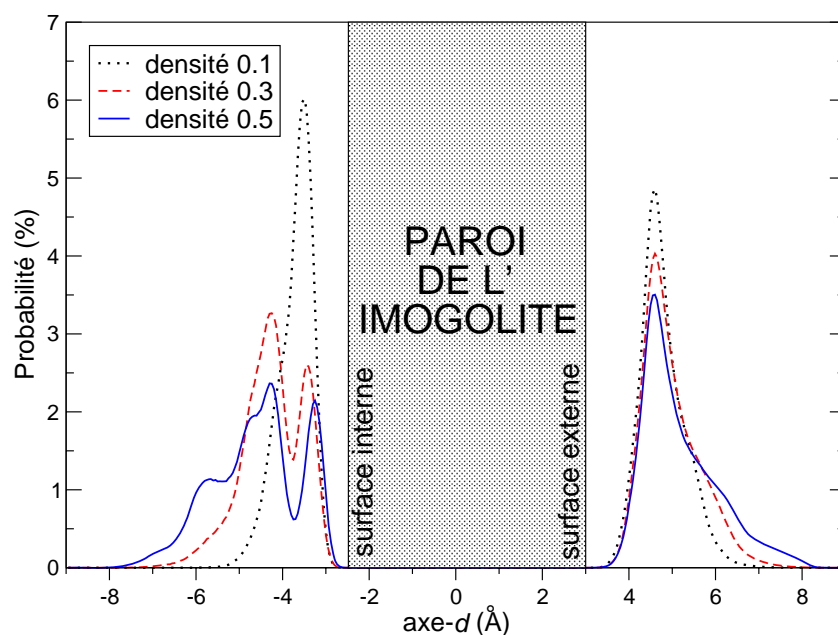


Figure V.7 – Distributions des CDM des molécules d'eau dans les espaces interne (partie de gauche) et externe (partie de droite) du modèle d'imogolite flexible. Les positions des surfaces interne et externe sont respectivement définies à partir des positions moyennes des atomes H_i et H_o le long de l'axe- d .

ce qui est souvent le cas pour des systèmes de molécules d'eau confinées dans des argiles et dans la silice microporeuse [5, 7, 23, 24, 26–28].

Pour les molécules de l'espace interne, le profil de la distribution obtenu à la densité 0.1 s'étend sur environ 2.5 Å le long de l'axe- d , cette distance est inférieure à la distance $O \cdots O$ dans l'eau liquide (2.77 Å), ce qui nous permet de dire ici que l'ensemble des molécules d'eau se trouve à proximité de la surface. Dans ce même pore, on observe plusieurs maxima pour les distributions correspondant aux densités 0.3 et 0.5 et on note que celui à proximité de la surface est de plus en plus proche de celle-ci. En effet, nous pouvons observer un écart de 0.3 Å entre la position du premier pic à la densité 0.1 et à la densité 0.5 ; l'origine de cet écart est discuté dans la suite de ce paragraphe. Les diamètres moyens de l'imogolite (basés sur les positions des atomes O_i et O_o) varient très peu avec la densité (0.2% d'augmentation entre le système à la densité 0.1 et celui à la densité 0.5). L'étude de l'angle $\widehat{SiO_iH_i}$ révèle une diminution de cet angle (3°) entre le système à la densité 0.1 et celui à la densité 0.5. Cette variation étant trop faible pour expliquer à elle seule les 0.3 Å d'écart observés, nous avons étudié la fonction de distribution radiale de la paire O_iO_i . On a pu voir que la position du pic de première distance passe de 2.79 Å (densité 0.1) à 2.70 Å (densité 0.5) indiquant un rapprochement entre ces atomes, ceci engendre à certains endroits de la surface des espacements plus importants entre les atomes O_i ce qui permet aux molécules d'eau de se rapprocher de la surface. Enfin, on verra ultérieurement dans cette étude que les liaisons hydrogène formées entre les molécules et l'imogolite sont de plus en plus courtes quand la densité s'accroît (Figure V.13). L'ensemble de ces constatations permettent d'expliquer l'écart de 0.3 Å observé sur la Figure V.7.

Pour les molécules de l'espace externe, quelle que soit la densité, le maximum à proximité de la surface est situé à la même position (4.6 Å) sur l'axe- d . De plus, pour les différents systèmes, les profils des distributions sont très semblables. On note que la distance entre le premier maximum et la surface est plus grande dans cet espace (1.6 Å) que dans le pore interne (1.0 Å), ce qui appuie l'idée d'une plus faible interaction entre la surface et les molécules d'eau de cet espace par comparaison à ce qui se passe dans l'espace interne.

Dans le cas du modèle rigide (Figure V.8), seules les distributions relatives à l'espace interne diffèrent par rapport à celles du modèle flexible. En effet, la proportion de molécules situées à proximité de la surface est nettement plus importante dans le cas du modèle d'imogolite rigide

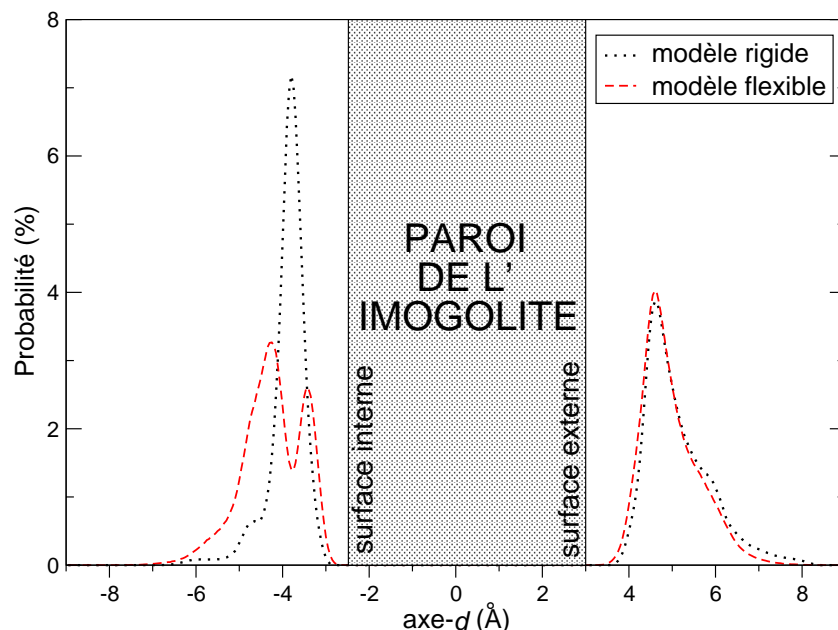


Figure V.8 – Distributions des CDM des molécules d'eau dans les espaces interne (partie de gauche) et externe (partie de droite) des modèles d'imogolite rigide et flexible, pour la densité 0.3. Les positions des surfaces interne et externe sont respectivement définies à partir des positions moyennes des atomes H_i et H_o le long de l'axe- d .

que dans le cas du modèle d'imogolite flexible. On notera que la position du premier maximum sur l'axe- d est la même quelle que soit la densité dans le cas du modèle d'imogolite rigide.

Les distributions radiales des CDM ne donnent pas d'information quant à la répartition des molécules sur les surfaces, les Figures V.9 présentent les projections des CDM des molécules d'eau sur les surfaces interne et externe, pour le modèle d'imogolite flexible et pour la densité 0.3. La Figure V.9(a) représente l'ensemble des positions occupées par les CDM des molécules d'eau situées dans le premier maximum de la Figure V.7 pour l'espace interne. Ces taches (noires) sont très peu étendues le long de l'axe du tube d'imogolite et étalées sur la circonférence du tube. De plus ces taches se situent entre les rangées formées par les atomes O_i . De couleur orange, on peut repérer les positions occupées par une molécule choisie au hasard dans cet espace, ceci nous montre que l'espace visité par une molécule est très petit et que les taches noires sont dues à la présence de plusieurs molécules isolées.

Dans l'espace interne, les trajectoires des molécules d'eau hors du premier pic sont présentées sur la Figure V.9(b). On observe des taches beaucoup plus diffuses que sur la Figure V.9(a) tra-

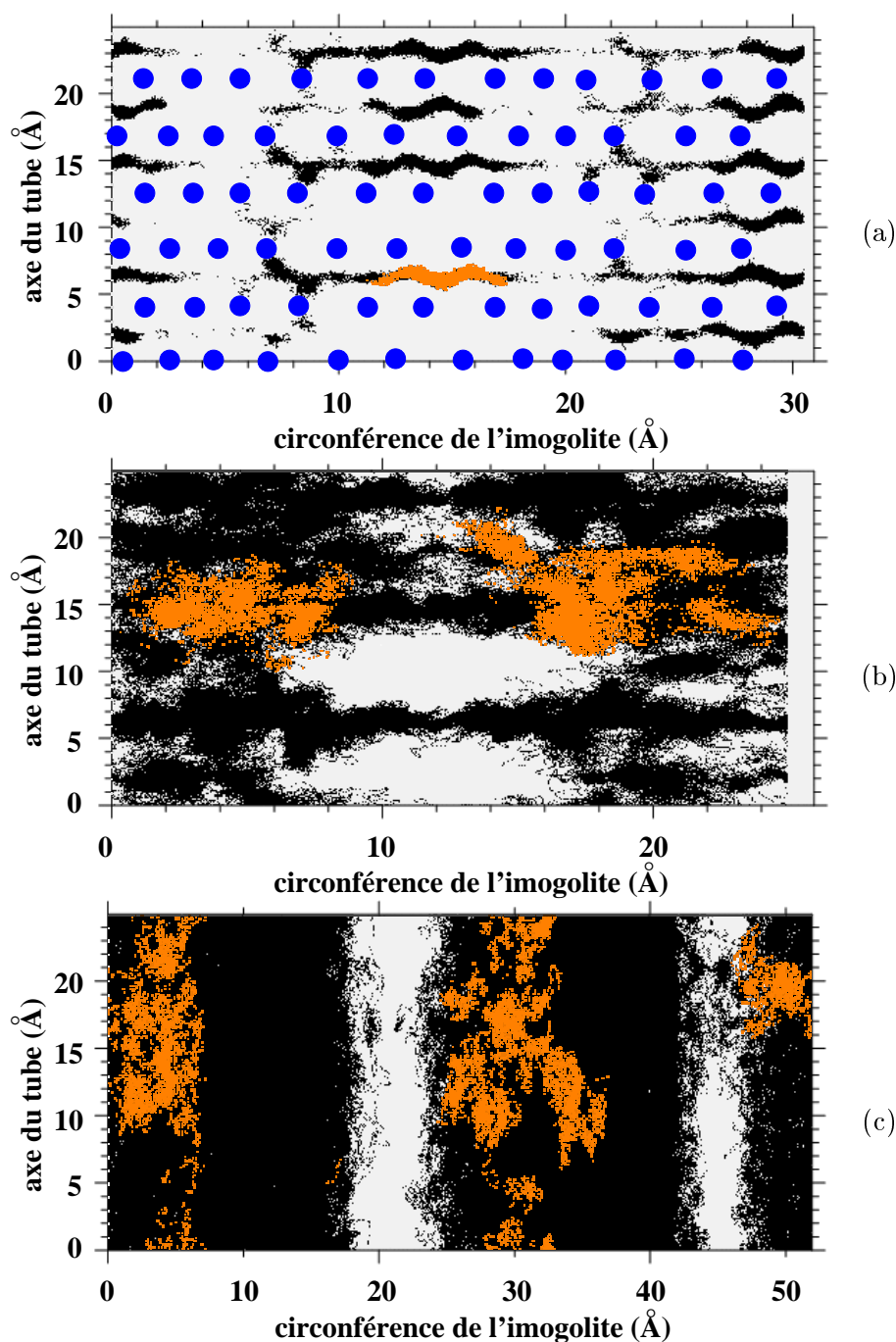


Figure V.9 – Projections des CDM des molécules d'eau de l'espace interne ((a) et (b)) et de l'espace externe ((c)) sur des surfaces cylindriques pour la densité 0.3. (a) Molécules présentes dans le premier maximum (Figure V.7) et projetées sur une surface passant par -3.5 \AA sur l'axe- d . Les pastilles bleues désignent les positions moyennes des atomes O_i . (b) Molécules en dehors du premier maximum (Figure V.7) et projetées sur une surface passant par -4.4 \AA sur l'axe- d . (c) Toutes les molécules sont projetées sur une surface passant par 4.6 \AA sur l'axe- d . Sur (a), (b) et (c) les taches de couleur orange représentent la trajectoire d'une molécule dans l'espace considéré.

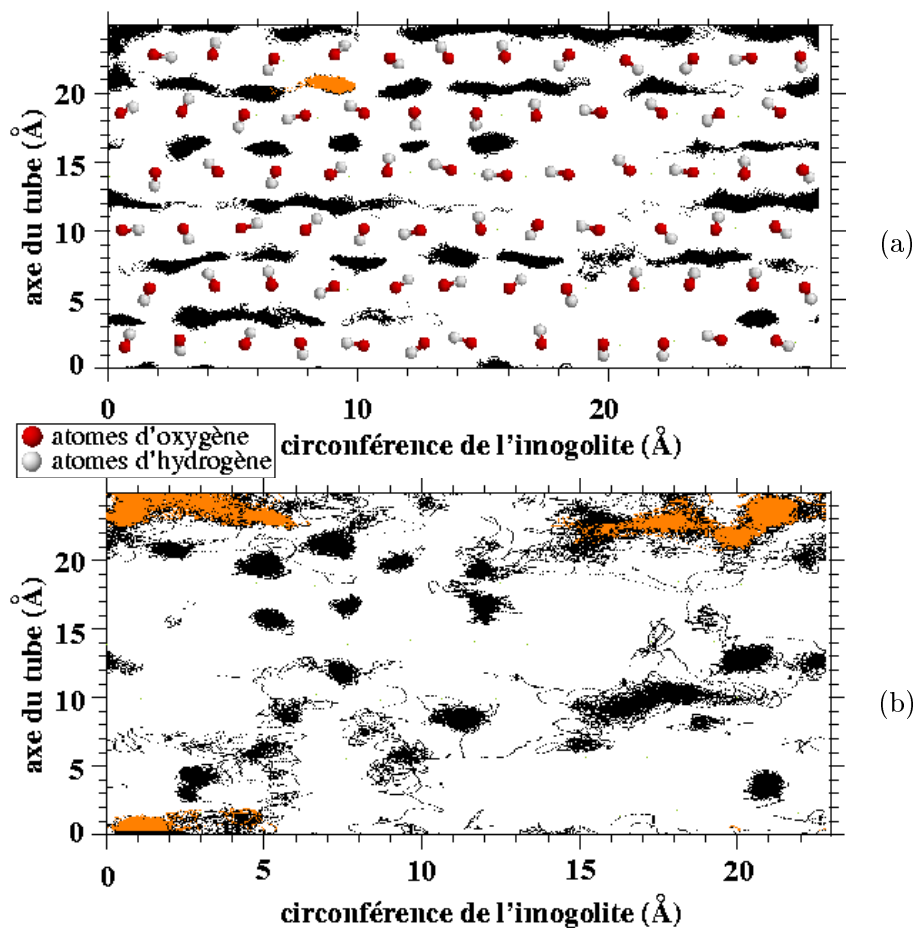


Figure V.10 – Projections des CDM des molécules d'eau de l'espace interne sur des surfaces cylindriques pour le modèle rigide et une densité 0.3. (a) représente l'ensemble des positions occupées par les molécules proches de la surface. Sur (a) les projections des atomes d'oxygène et d'hydrogène des groupes hydroxyles de la surface sont respectivement représentées en rouge et blanc. (b) représente l'ensemble des positions occupées par les molécules éloignées de la surface. Sur (a) et (b) les taches de couleur orange représentent la trajectoire d'une molécule choisie aléatoirement dans l'espace considéré.

duisant des déplacements plus importants. Si on regarde les positions occupées par une molécule choisie au hasard dans cet espace (en orange), on remarque que les migrations effectuées selon l'axe du tube et la circonférence du tube d'imogolite sont plus importantes que celles des molécules proches de la surface interne.

La Figure V.9(c) montre les trajectoires des molécules d'eau confinées dans l'espace externe. On note ici que les molécules bougent beaucoup plus que les molécules de l'espace interne le long de l'axe du tube d'imogolite. Pour une molécule choisie au hasard dans cet espace, les deux zones distinctes sans indication de passage de l'une à l'autre sont dues aux conditions périodiques.

Sur la Figure V.10(a) on remarque que les molécules d'eau confinées dans le pore interne du modèle d'imogolite rigide sont fortement localisées au dessus des sillons formés par les groupes hydroxyles (dont les groupes OH sont représentés). De plus, les positions occupées par une des molécules de cet espace (en orange), montrent que les mouvements des molécules suivant l'axe du tube et la circonférence sont restreints. Les molécules d'eau plus éloignées de la surface du tube rigide montrent des déplacements plus importants (Figure V.10(b)). On distingue dans cette zone quelques taches localisées, celles-ci résultent de molécules s'éloignant temporairement de la surface. Par comparaison au modèle d'imogolite flexible, les molécules d'eau confinées dans l'espace interne sont plus localisées dans le cas du modèle d'imogolite rigide.

L'orientation des molécules d'eau par rapport à la surface a été étudiée au moyen des distributions des angles φ et θ le long de l'axe- d (Figure V.11). Sur ces cartographies relatives aux orientations obtenues à la densité 0.3 pour le modèle flexible, l'origine de l'axe- d est placée sur la position moyenne des atomes d'hydrogène sur cet axe (H_i pour la surface interne et H_o pour la surface externe).

Sur les cartographies concernant les molécules d'eau de l'espace interne (Figure V.11(I)), on distingue les deux zones de plus probable présence des molécules sur l'axe- d correspondant aux maxima observés sur la Figure V.7. Dans la première zone, les molécules d'eau montrent principalement un mode d'adsorption sur la surface, où l'atome d'oxygène dirigé vers la surface interagit avec les atomes H_i ($\varphi = 90^\circ, \theta = 10^\circ$), voir la Figure V.12. Faiblement représentées, on trouve près de la surface quelques molécules avec une de leurs liaisons OH approximativement parallèle à la surface ($\varphi = 55^\circ, \theta = 45^\circ$). Cette dernière orientation apparaît avec une plus forte probabilité dans le cas du système de densité 0.5 (non présenté ici). Cette dernière orientation

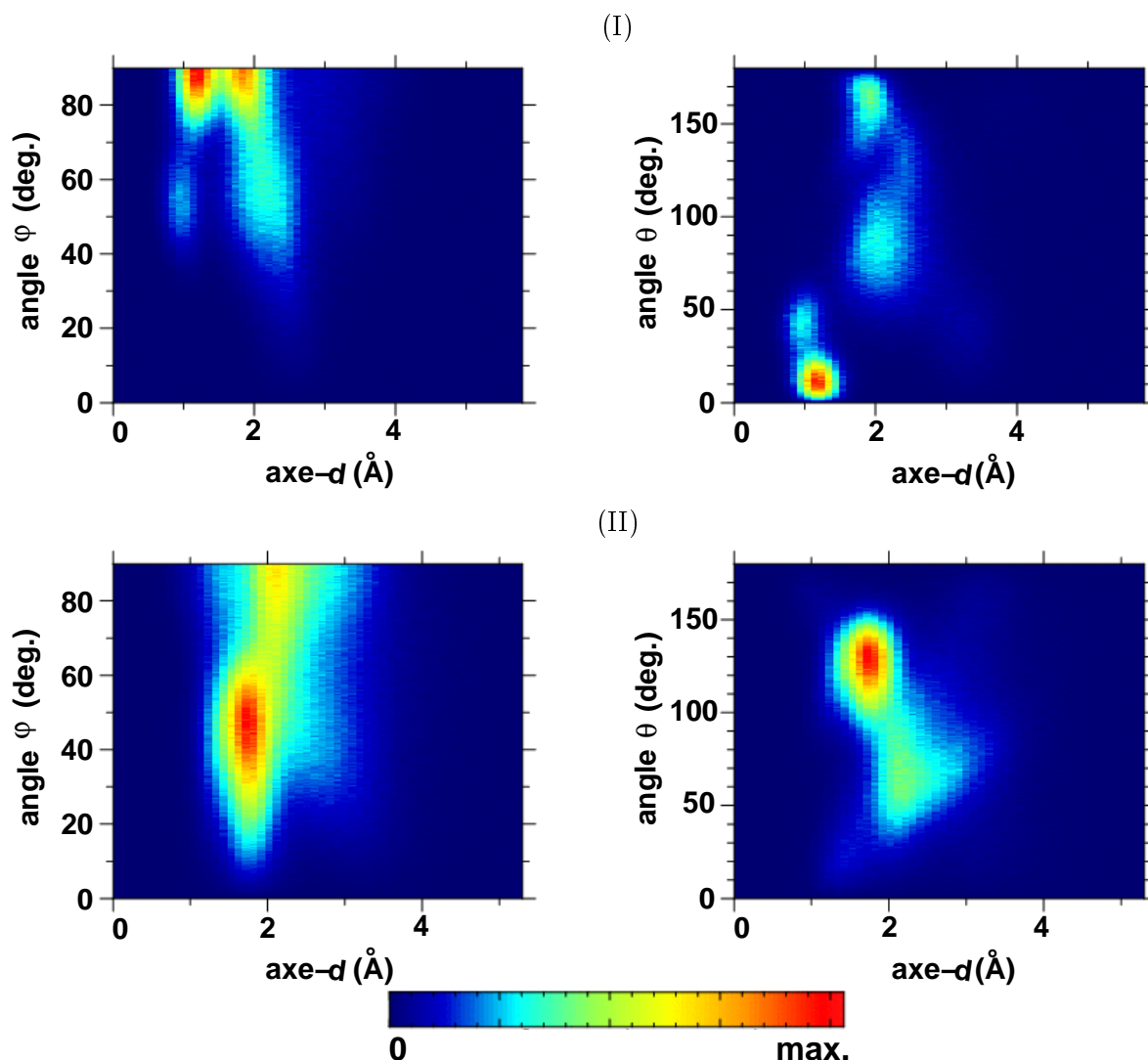


Figure V.11 – Distributions des angles φ et θ en fonction de la distance à la surface pour les molécules d'eau confinées à l'intérieur (I) et à l'extérieur (II) du nanotube d'imogolite flexible, pour la densité 0.3.

a déjà été mise en évidence par Kim *et al.* pour des molécules d'eau adsorbées sur des groupes silanols [7]. Des simulations portant sur des systèmes eau/silanol montrent que les molécules d'eau prennent de telles orientations près des groupes silanols [22]. Kim et ses collaborateurs ont également montré que l'angle φ d'une molécule augmente lorsque cette molécule s'éloigne légèrement des groupes silanols [7], ce qui est en accord avec la valeur de 55° au plus proche de la surface et celle de 90° pour les autres molécules de cette première zone. Dans la deuxième zone,

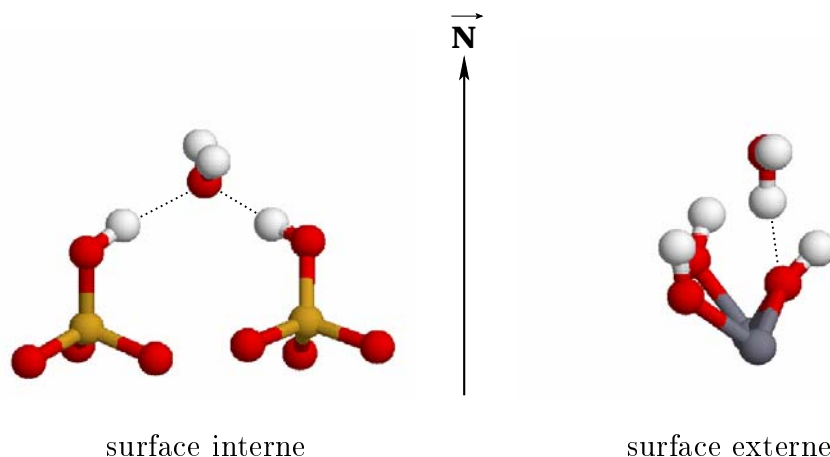


Figure V.12 – Représentations des plus probables orientations des molécules d'eau observées sur les surfaces interne et externe de l'imogolite. Pour la représentation des types d'atomes, on utilise le même code de couleurs que celui employé sur la Figure V.1.

l'orientation des molécules est moins bien définie, on note cependant l'existence de molécules ayant leurs deux atomes d'hydrogène dirigés vers la surface ($\varphi = 90^\circ, \theta = 160^\circ$). Des molécules ayant une telle orientation ont été mises en évidence sur des surfaces SiO_2 d'argiles telles que la kaolinite [5, 24] ou la vermiculite [23] où une molécule adsorbée au centre d'un hexagone $(\text{SiO})_6$ interagit avec la surface via ses deux atomes d'hydrogène.

Les cartographies relatives aux orientations des molécules à l'extérieur du tube d'imogolite (Figure V.11(II)) montrent que les angles ne sont pas bien définis. On note tout de même une orientation privilégiée par les molécules d'eau, avec un angle φ d'environ 50° et un angle θ de 140° caractérisant des molécules avec un de leurs atomes d'hydrogène dirigé vers la surface (voir la Figure V.12). La kaolinite présente une surface AlOH plane similaire à la surface externe de l'imogolite, l'étude de l'eau sur cette surface a révélé une même orientation des molécules d'eau [5, 24]. La brucite ($\text{Mg}(\text{OH})_2$) présente sur ses surfaces un arrangement identique des groupes OH , Wang *et al.* ont étudié le comportement de l'eau dans la brucite et ont mis en évidence les mêmes orientations des molécules d'eau [26]. Très récemment, Wang et ses collaborateurs ont montré que les molécules d'eau s'orientent de la même façon sur les surfaces de la brucite et celles de la gibbsite ($\text{Al}_2(\text{OH})_6$) [27]. Ce résultat montre que l'arrangement des groupes OH avec les liaisons OH perpendiculaires à la surface (plane ou courbée) conduit aux mêmes orientations des molécules d'eau.

L'étude des distributions des angles φ et θ des molécules confinées dans le modèle d'imogolite rigide a révélé, en plus des orientations obtenues dans le cas du modèle flexible, plusieurs orientations possibles pour les molécules proches de la surface. Le fait que les groupes hydroxyles de cette surface soient moins ordonnés que ceux du modèle d'imogolite flexible (utilisation du modèle CL pour le modèle d'imogolite flexible) montre qu'il existe plusieurs modes d'adsorption pour les molécules d'eau sur la surface interne. Pour le modèle rigide, les cartographies des angles φ et θ des molécules de l'espace externe sont identiques à celles de la Figure V.11(II).

Les graphiques de la Figure V.13 présentent les fonctions de distribution radiale calculées pour les paires $H_w O_s$ et $O_w H_s$. Ces fonctions sont comparées à celle obtenue dans le cas de l'eau liquide pour la paire $O_w H_w$. Les fonctions relatives à la partie interne montrent, pour les paires

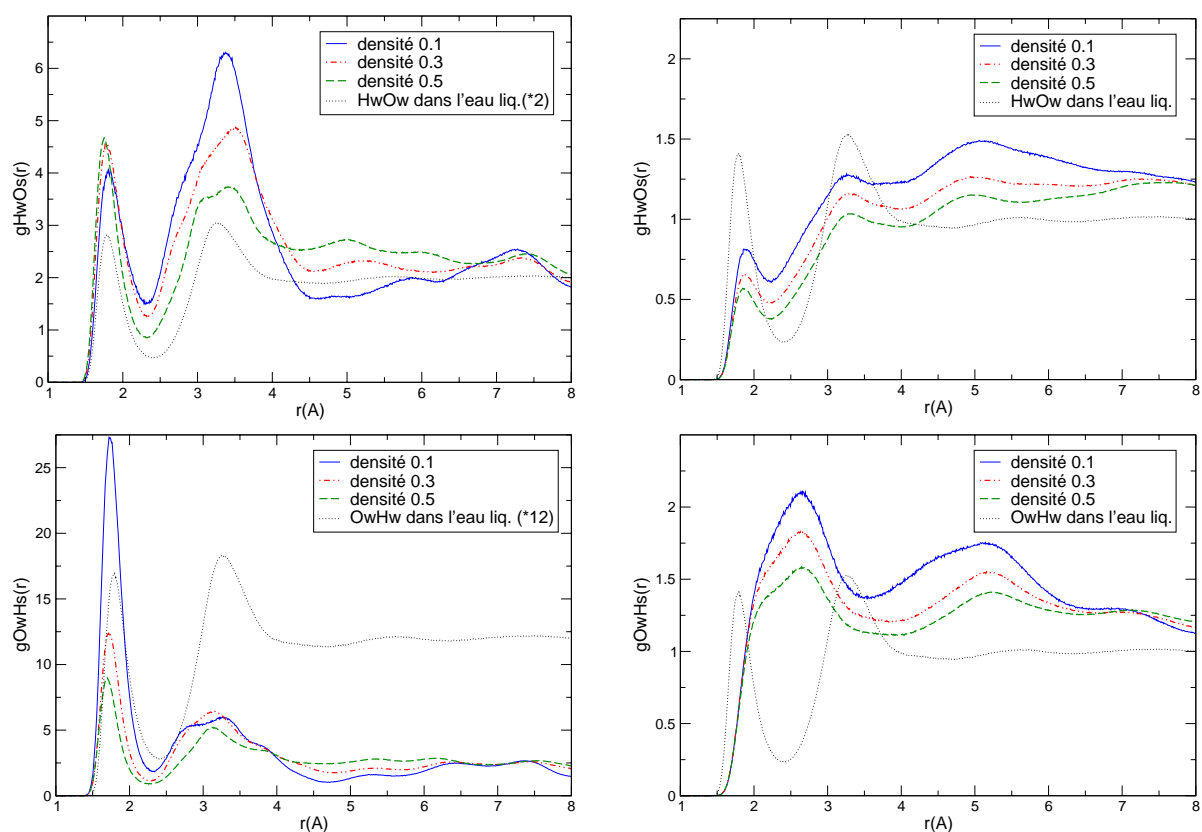


Figure V.13 – Fonctions de distribution radiale des paires $O_w H_s$ et $H_w O_s$. Les indices "w" et "s" font respectivement référence aux molécules d'eau et à l'imogolite. Les graphiques de la partie gauche de la figure concernent les molécules d'eau de l'espace interne et ceux de la partie droite les molécules d'eau de l'espace externe.

H_wO_s et O_wH_s , que l'on retrouve globalement les positions des pics observés pour le système d'eau liquide et que les premières distances $O \cdots H$ sont égales voire inférieures (de plus en plus courtes quand la densité en eau augmente) à celles calculées dans le cas du système d'eau liquide (1.78 Å). Ceci nous révèle : (i) d'une part que les molécules d'eau trouvent dans l'arrangement des groupes OH de la surface un environnement semblable à celui qu'elles auraient dans l'eau liquide (ii) et d'autre part qu'il se forme des liaisons hydrogène dont la force augmente avec la densité, entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles de la surface interne.

En ce qui concerne les fonctions relatives à la partie externe, on note pour la paire H_wO_s que le premier pic de plus probable distance est à 1.86 Å et est moins bien défini que pour les molécules de l'espace interne. Les molécules d'eau forment avec cette surface des liaisons hydrogène de type H_wO_s mais elles sont un peu plus faibles que celles de l'espace interne. Les distributions des distances entre les atomes O_w et H_s montrent que la distance la plus probable se situe à 2.65 Å avec un épaulement à 2.10 Å. Les liaisons hydrogène formées entre ces deux types d'atomes sont donc très faibles. Ces distributions montrent aussi que les molécules de cet espace interagissent préférentiellement avec la surface via leurs atomes d'hydrogène (en accord avec l'étude des orientations (Figure V.11)) alors que les groupes hydroxyles de la surface sont perpendiculaires à cette dernière. On a vu précédemment que pour d'autres systèmes présentant des groupes OH arrangés de cette façon, comme la kaolinite [5, 24] ou la brucite [26] ce mode d'interaction est privilégié par les molécules d'eau.

Les fonctions de distribution radiale des paires H_wO_s et O_wH_s relatives aux modèles rigide et flexible sont très semblables. On notera néanmoins que dans le cas du modèle rigide, la force des liaisons hydrogène formées entre l'imogolite et les molécules d'eau de l'espace interne ne varie pas avec la densité en eau.

L'étude de la structure des molécules d'eau vis-à-vis des surfaces de l'imogolite montre que les résultats obtenus dans le cas des modèles d'imogolite rigide et flexible sont très proches les uns des autres. Toutefois, on a pu noter une plus forte localisation des molécules au niveau de la surface interne dans le cas du modèle d'imogolite rigide et une meilleure définition des orientations des molécules à l'intérieur du modèle d'imogolite flexible. Pour ces deux modèles les caractéristiques étudiées ont permis de mettre en évidence des différences notables entre les molécules adsorbées sur les surfaces interne et externe de l'imogolite.

Dans la cavité interne, on peut regrouper les molécules en deux catégories. Les orientations des molécules appartenant à la première catégorie sont bien définies et nous montrent deux modes d'adsorption privilégiés au niveau de la surface (pour le modèle flexible). Les interactions molécule-imogolite se font par formation de liaisons hydrogène fortes. Les faibles déplacements effectués par ces molécules se font selon les sillons formés par les groupes silanols et très peu selon l'axe du tube. Les molécules d'eau de la deuxième catégorie ne possèdent pas d'orientation bien définie mais certaines d'entre elles ont leurs atomes d'hydrogène dirigés vers la surface. Du fait qu'elles sont éloignées de la surface, les interactions avec celle-ci sont plus faibles et les déplacements des molécules selon l'axe du tube et la circonférence sont plus importants que ceux des molécules de la première catégorie.

Dans la cavité externe, on a une probabilité de présence des molécules plus importante à proximité de la surface. Orientées principalement de façon à ce qu'un de leurs atomes d'hydrogène soit dirigé vers la surface, ces molécules interagissent avec la surface par formation de liaisons hydrogène faibles. Les déplacements effectués par les molécules confinées dans cette cavité sont nettement plus importants que ceux des molécules de l'espace interne et notamment le long de l'axe du tube. Compte tenu de l'arrangement des groupes hydroxyles de la surface externe, les molécules d'eau ne trouvent pas sur cette surface un environnement similaire à ce qu'elles auraient dans l'eau liquide. Par conséquent, elles interagissent faiblement avec cette dernière. Après avoir étudié l'arrangement des molécules à proximité des surfaces de l'imogolite, nous allons nous consacrer à la structure intermoléculaire des molécules d'eau confinées dans l'imogolite.

Agencement intermoléculaire des molécules d'eau. A partir des vues instantanées des systèmes en fin de simulation (Figure V.5), nous avons observé que suivant la cavité occupée par les molécules et la densité en eau, les molécules d'eau forment des amas de tailles variables. La Figure V.14 représente la probabilité de rencontrer un polymère d'ordre N dans les espaces interne et externe du modèle d'imogolite flexible. La présence exclusive de mono-, di- ou trimères à l'intérieur du tube à la densité 0.1 est due aux fortes interactions molécule-imogolite et au faible nombre de molécules qui limitent les interactions molécule-molécule. Pour la densité 0.3, l'ordre des polymères formés s'étend de 1 à 26. On a montré dans la partie précédente l'existence de deux catégories de molécules internes, celles fortement adsorbées et celles plus mobiles

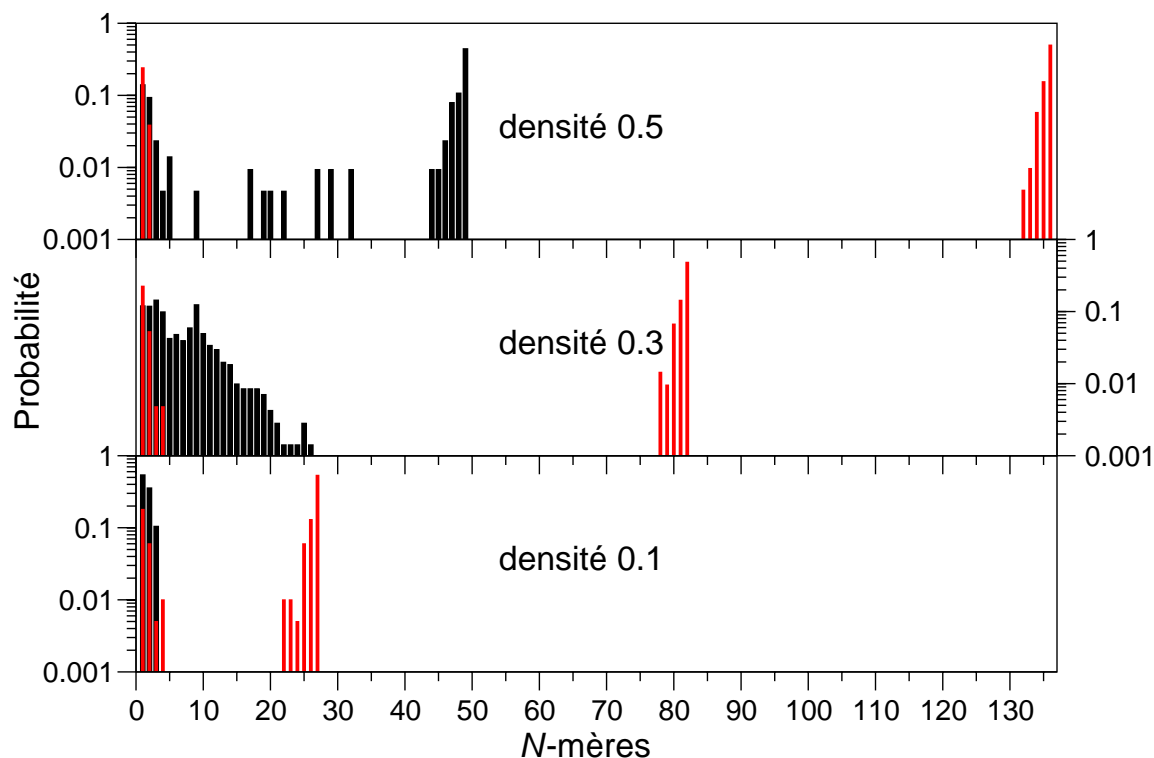


Figure V.14 – Probabilité de trouver dans l’espace interne (noir) et dans l’espace externe (rouge) un polymère d’ordre N (N -mère). On notera l’échelle logarithmique de l’axe des ordonnées.

(Figure V.9). Le panel de polymères formés pour la densité 0.3 peut être expliqué par le fait que les molécules mobiles forment des liens plus ou moins durables entre les molécules fortement adsorbées et dispersées sur la surface. A la densité 0.5, la probabilité de rencontrer un agrégat d’ordre 49 (nombre total de molécules présentes dans cet espace) est forte. Durant la simulation, on note que quelques molécules s’éloignent de l’amas de molécules et que ce dernier se fragmente en agrégats de taille moyenne à certains moments. A cette densité, l’espace disponible pour une molécule est plus faible que pour les densités précédentes et par conséquent la probabilité qu’une molécule soit liée à une autre est plus grande, ce qui explique la formation privilégiée de gros agrégats de molécules.

On avait déduit de la Figure V.5 que les molécules de l’espace externe étaient plus regroupées que celles de la partie interne. En effet, quelle que soit la densité étudiée on constate sur la Figure V.14 que le polymère d’ordre maximal est formé dans l’espace externe et que seules quelques molécules s’en éloignent au cours de la simulation. Par comparaison avec les molécules d’eau

de l'espace interne, les molécules d'eau de l'espace externe favorisent les interactions molécule-molécule.

Dans l'espace interne du modèle d'imogolite rigide, on constate aussi la formation de petits agrégats de molécules d'eau dont la diversité est plus faible que dans le cas du modèle d'imogolite flexible. Pour la densité 0.5, on n'observe pas d'amas rassemblant l'ensemble des molécules comme c'était le cas pour le modèle flexible. En revanche, les molécules de l'espace externe forment pour les densités 0.3 et 0.5 un agrégat d'ordre maximal dont quelques molécules s'écartent au cours de la simulation. Pour la densité 0.1, on constate que même si le polymère d'ordre maximal se forme, nous avons dans cet espace un large panel d'agrégats.

La Figure V.15 représente les fonctions de distribution radiale des paires O_wO_w , O_wH_w et H_wH_w calculées dans les cas des différents systèmes de densités pour les molécules des espaces interne et externe du modèle d'imogolite flexible. Les fonctions calculées dans le cas du modèle d'imogolite rigide conduisent aux mêmes résultats. Pour les trois paires d'atomes, les fonctions relatives à l'espace interne révèlent un agencement des molécules d'eau mieux défini pour la densité 0.1 que pour les densités supérieures. Pour les densités 0.3 et 0.5, on note que les fonctions sont similaires à celles obtenues pour le système d'eau liquide. Les fonctions montrent aussi que le premier pic obtenu à la densité 0.1 est légèrement décalé (de 0.07 Å) par rapport à celui calculé pour le système d'eau liquide et que cet écart s'atténue quand on passe aux densités supérieures. A la densité 0.1, on a montré précédemment que toutes les molécules de l'espace interne se trouvent à proximité de la surface et sont fortement influencées par celle-ci, il n'est donc pas surprenant d'obtenir des écarts entre les courbes calculées respectivement pour ces molécules et les molécules dans le système d'eau liquide. L'atténuation des disparités avec l'accroissement de la densité montre que le comportement des molécules éloignées de la surface que l'on peut supposer proche de celui des molécules d'eau dans l'eau liquide vient masquer celui des molécules proches de la surface. On remarquera pour la densité 0.1, que la distance $O_w \cdots O_w$ de 3.7 Å correspond à la formation du trimère d'eau (Figure V.14). Les fonctions de distribution radiale des paires O_wO_w , O_wH_w et H_wH_w concernant les molécules de la partie externe nous montrent que quelle que soit la densité en eau, les positions des maxima correspondent à celles des fonctions calculées pour les molécules dans le système d'eau liquide. La faiblesse des interactions molécule-imogolite sur cette surface induit une similarité de la structure intermoléculaire des molécules

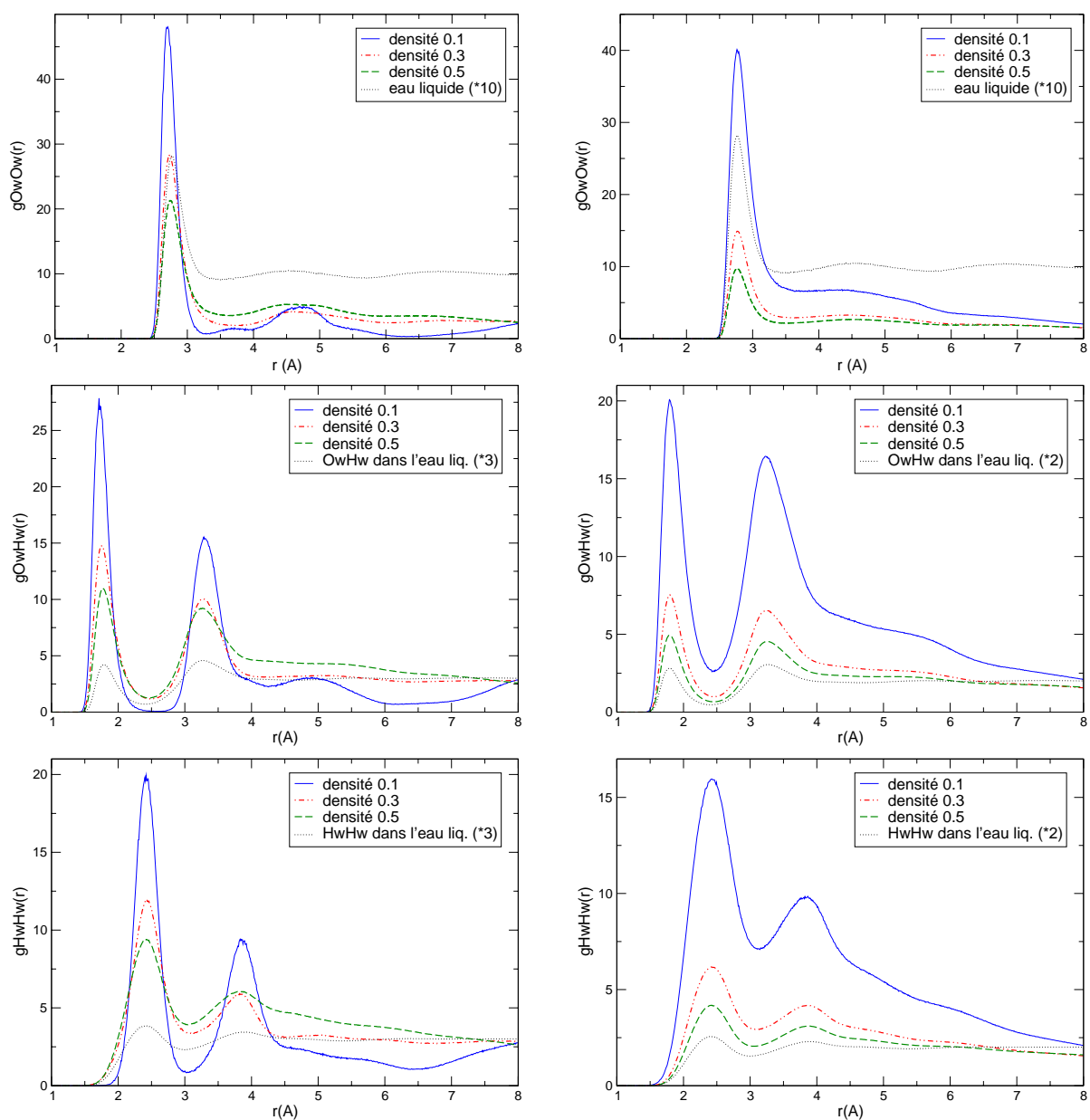


Figure V.15 – Fonctions radiales de distribution des paires $O_w O_w$, $O_w H_w$ et $H_w H_w$. L'indice "w" désigne les molécules d'eau. Les graphiques à gauche donnent les fonctions obtenues pour les molécules d'eau de l'espace interne et ceux à droite celles obtenues pour les molécules d'eau de l'espace externe.

dans cet espace avec celle des molécules dans le système d'eau liquide.

Les fonctions radiales de distribution présentées sur les Figures V.13 et V.15 ont montré qu'il y a formation de liaisons hydrogène (LH) plus ou moins fortes entre les molécules d'eau et l'imogolite ou entre molécules d'eau. La Figure V.16(a) présente le nombre moyen de LH formées par molécule d'eau confinées dans l'espace interne, les types d'interactions dont elles proviennent (molécule-molécule ou molécule-imogolite) et leurs évolutions avec la densité en eau. On trouve en pointillé sur cette figure, les évolutions relatives aux molécules situées dans le premier maximum des distributions présentées sur la Figure V.7. Pour ces molécules, le nombre de liaisons hydrogène de type molécule-imogolite évolue peu (3 LH) et celui de type molécule-molécule atteint un niveau de saturation d'environ 1.5 LH à partir de la densité 0.3. Ainsi aux densités 0.3 et 0.5, les molécules proches de la surface forment en moyenne 3 LH avec les groupes hydroxyles de l'imogolite et 1.5 LH avec d'autres molécules. Le nombre total de liaisons hydrogène est donc supérieur à la valeur 3.7 calculée pour une molécule dans le système d'eau liquide. Ceci nous montre que ces molécules interagissent fortement avec leur environnement.

Concernant l'ensemble des molécules de l'espace interne (en trait plein sur la Figure V.16(a)), le nombre total de liaisons hydrogène par molécule d'eau évolue peu avec la densité. Pour la densité 0.1, le nombre de LH provenant d'interactions molécule-imogolite est supérieur à celui provenant d'interactions molécule-molécule. Quand la densité augmente, le nombre de liaisons hydrogène de type molécule-molécule s'accroît en accord avec l'évolution de la taille des agrégats de molécules d'eau dans cet espace, tandis que le nombre de liaisons hydrogène provenant d'interactions molécule-imogolite diminue quand la densité augmente ce qui s'explique par l'ajout de molécules à plus grande distance de la surface. Ainsi, à la densité 0.3 les parts respectives des interactions molécule-imogolite et molécule-molécule sont égales. Même pour ces faibles densités en eau on est proche de la valeur 3.7 LH par molécule calculée pour le système d'eau liquide, le déficit en liaisons hydrogène de type molécule-molécule est compensé par le nombre de liaisons hydrogène de type molécule-imogolite. Les interactions molécule-imogolite permettent d'expliquer l'accumulation de molécules sur la surface interne (Figure V.7).

La Figure V.16(b) nous montre l'évolution avec la densité du nombre total de LH formées par molécule d'eau de l'espace externe. Cette figure nous montre que quelle que soit la densité, le nombre total de LH formées par les molécules d'eau de l'espace externe est proche de la valeur

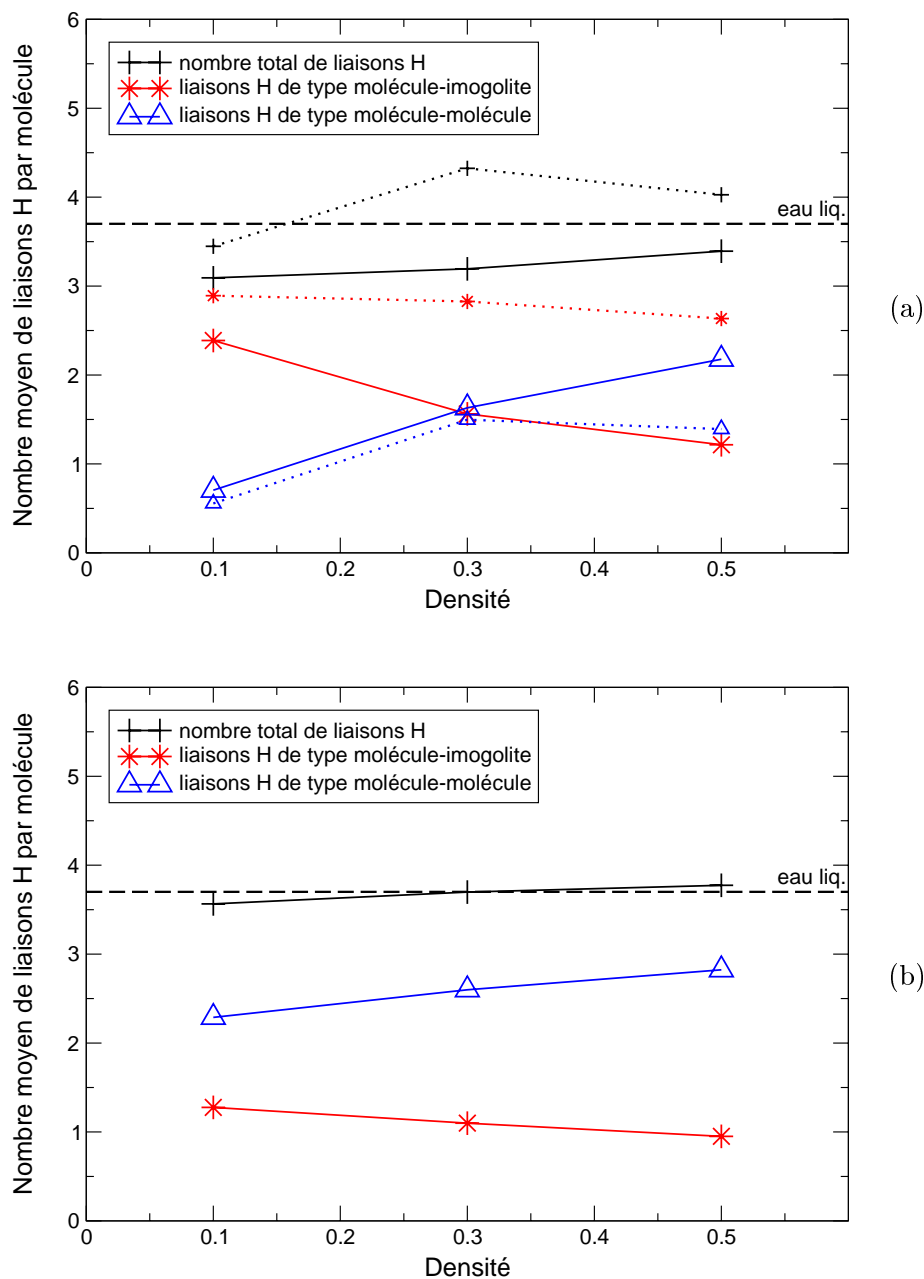


Figure V.16 – Evolution avec la densité du nombre moyen de liaisons hydrogène formées par molécule, pour les molécules des espaces interne (a) et externe (b) du modèle d'imogolite flexible. Sur (a) les lignes en pointillé représentent les nombres moyens de liaisons hydrogène calculés pour les molécules situées à proximité de la surface de l'imogolite.

calculée pour le système d'eau liquide. On note aussi que les nombres de liaisons hydrogène de types molécule-molécule et molécule-imogolite évoluent de la même façon que ceux relatifs aux molécules confinées dans le pore interne. Néanmoins, à la densité 0.1 les liaisons hydrogène issues d'interactions molécule-molécule représentent les deux tiers des liaisons hydrogène formées par molécule. Bien que minoritaires dans cet espace, les liaisons hydrogène de type molécule-imogolite expliquent l'accumulation de molécules observée sur la surface.

La Figure V.17 montre que dans le pore interne du modèle d'imogolite rigide, on observe les mêmes évolutions avec la densité des nombres de LH par molécule. Pour ce modèle, le nombre moyen de liaisons hydrogène de type molécule-imogolite est plus important que dans le cas du modèle flexible. De plus, c'est à la densité 0.5 que les parts respectives des interactions molécule-imogolite et molécule-molécule sont égales. Les plus fortes interactions molécule-imogolite observées dans ce modèle sont en accord avec la formation d'agrégats de molécules de plus petite taille que dans le modèle d'imogolite flexible. Concernant l'espace externe, on obtient pour les nombres de liaisons hydrogène les mêmes évolutions et valeurs que dans le cas du modèle d'imogolite flexible.

La Figure V.18 présente pour la densité 0.3 la distribution du nombre moyen de liaisons

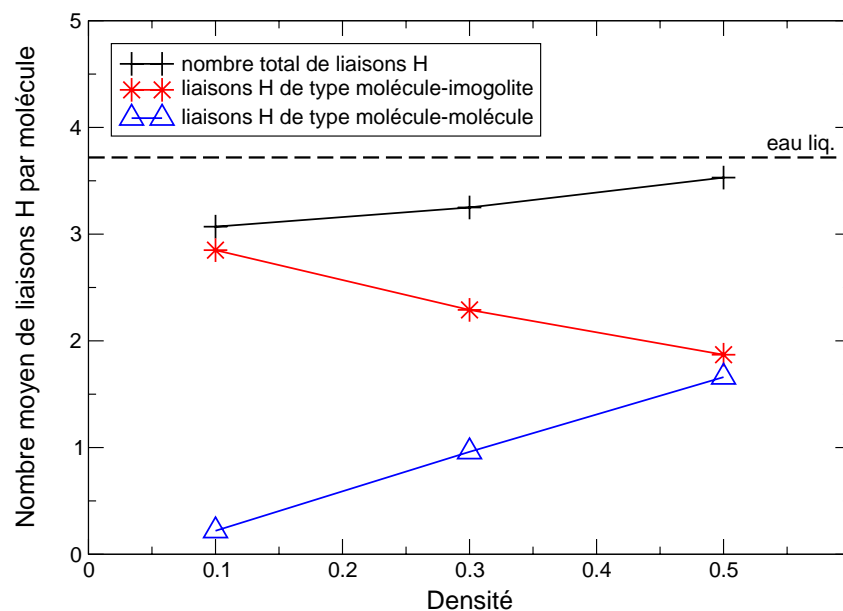


Figure V.17 – Evolution avec la densité du nombre moyen de liaisons hydrogène formées par molécule, pour les molécules confinées dans l'espace interne du modèle d'imogolite rigide.

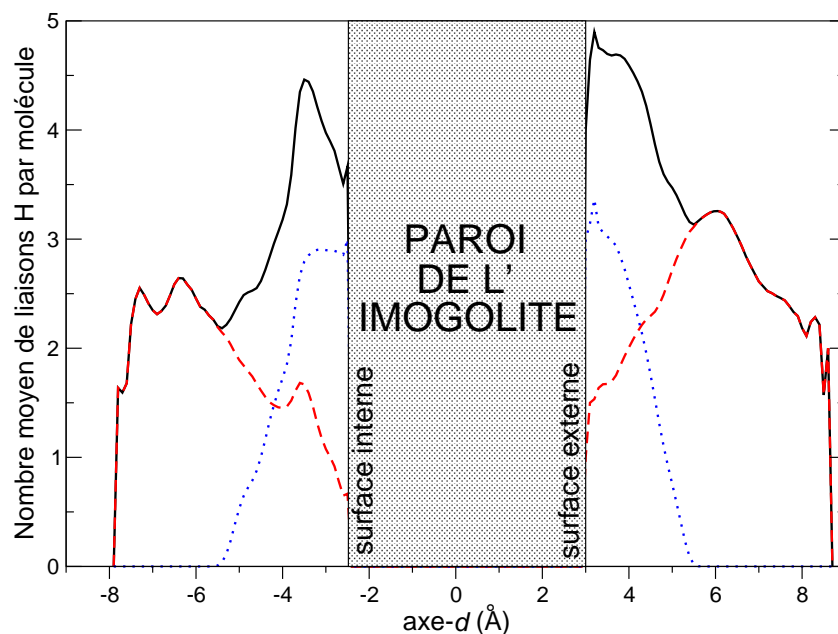


Figure V.18 – Distribution le long de l'axe- d pour la densité 0.3, du nombre moyen total de liaisons hydrogène formées par molécule (en trait continu noir), du nombre moyen de liaisons hydrogène de type molécule-imogolite (en pointillé bleu) et du nombre moyen de liaisons hydrogène de type molécule-molécule (en tireté rouge).

hydrogène selon l'axe- d . Les profils des distributions relatives à l'espace interne sont similaires à ceux qui ont été calculés pour différentes densités en eau dans des silices microporeuses (Vycor), à savoir que l'on observe respectivement une diminution et une augmentation des nombres de liaisons hydrogène de types molécule-imogolite et molécule-molécule quand on s'éloigne de la surface [28–31]. Le profil de distribution du nombre moyen de liaisons hydrogène formées par molécule le long de l'axe- d (Figure V.18) met en évidence à proximité de la surface interne de l'imogolite la forte interaction des molécules avec celle-ci. Pour cette densité, les distributions des CDM des molécules nous ont montré l'existence d'un deuxième maximum à la position -4.3 Å (Figure V.7). Pour les molécules situées à cette distance sur l'axe- d , la moitié des liaisons hydrogène qu'elles forment se font avec les groupes hydroxyles de la surface. Les molécules d'eau au centre du tube forment uniquement des liaisons hydrogène de type molécule-molécule mais en plus faible quantité que pour des molécules d'eau dans l'eau liquide.

Sur la Figure V.18, les distributions des liaisons hydrogène des molécules d'eau de l'espace externe à la densité 0.3 sont voisines de celles de l'espace interne. Cependant, au niveau de

la surface le nombre de liaisons hydrogène de type molécule-molécule est plus important pour les molécules d'eau de la partie externe et l'influence des liaisons hydrogène de type molécule-imogolite s'étend sur 2.5 Å contre 3.0 Å dans le pore interne. De plus, la distance où les parts respectives des interactions molécule-imogolite et molécule-molécule sont égales se situe à 4.1 Å alors que le maximum de la distribution des centres de masse des molécules est à 4.6 Å (Figure V.7). Ceci signifie que les molécules d'eau qui forment un grand nombre d'interactions de type molécule-imogolite au niveau de la surface ont une très faible probabilité de présence.

Les durées de vie des différents types de liaisons hydrogène calculées dans le cas du modèle d'imogolite flexible sont présentées dans le Tableau V.4. Ces valeurs nous montrent que les durées de vie des liaisons hydrogène formées dans l'espace interne sont supérieures à celles des liaisons hydrogène de l'espace externe et à celles entre les molécules d'eau dans l'eau liquide. La Figure V.9 a mis en exergue une plus forte localisation des molécules d'eau dans la cavité interne que dans la cavité externe, ce qui peut être expliqué par les différences dans les durées de vie des liaisons hydrogène de type molécule-imogolite dans ces deux cavités. Les valeurs du Tableau V.4 montrent que dans l'espace interne seule la durée de vie des liaisons hydrogène de type molécule-molécule évolue de façon significative avec la densité. Les molécules éloignées de la surface interagissent faiblement avec celle-ci et se comportent comme les molécules d'eau dans l'eau liquide (Figure V.15). Or, le nombre de ces molécules croît avec la densité (Figure V.7) ce qui entraîne une décroissance de la durée de vie de la liaison hydrogène de type molécule-molécule quand la densité s'accroît. On remarque que les durées de vie calculées pour les molécules d'eau confinées dans l'espace externe sont assez proches de la valeur obtenue pour les molécules d'eau dans l'eau liquide, avec les durées de vie des liaisons hydrogène de type molécule-imogolite qui sont inférieures à cette valeur. Ceci met une fois de plus en évidence la faible influence de la surface externe de l'imogolite sur les molécules d'eau.

Le Tableau V.4 montre que dans le cas du modèle d'imogolite rigide les valeurs des durées de vie sont supérieures à celles obtenues pour le modèle d'imogolite flexible. Comme pour le modèle d'imogolite flexible, quand le nombre de molécules augmente dans la cavité interne on observe une diminution de la durée de vie des liaisons hydrogène de type molécule-molécule mais cette fois-ci il y a une diminution de la durée de vie des liaisons hydrogène de type molécule-imogolite. On peut supposer que cette dernière décroissance est liée à la rigidité de la structure. En effet,

Tableau V.4 – Durée de vie moyenne de la liaison hydrogène (en ps) calculée en fonction du type de molécule et du type d'interaction et dans le cas du modèle d'imogolite flexible. Les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues dans le cas du modèle d'imogolite rigide. Le symbole \gg signifie que la valeur est supérieure à 5×10^2 ps. Dans un système d'eau liquide la valeur calculée pour la durée de vie de la liaison hydrogène est de 1.7 ps.

| | Interactions | Densité 0.1 | Densité 0.3 | Densité 0.5 |
|-----------------------|--------------------|-----------------|--------------|-------------|
| molécules internes | molécule-molécule | 125.2 (\gg) | 36.3 (103.5) | 6.3 (15.6) |
| | molécule-imogolite | 18.8 (\gg) | 17.4 (150.0) | 17.0 (71.8) |
| molécules externes | molécule-molécule | 3.2 (4.8) | 2.9 (3.7) | 2.7 (3.4) |
| | molécule-imogolite | 0.9 (1.4) | 1.0 (1.4) | 1.1 (1.5) |

quand la structure est flexible une liaison OH de l'imogolite peut se réorienter voire s'allonger de façon à maintenir l'interaction avec une molécule d'eau qui se meut. La proportion de molécules à proximité de la surface interne est plus grande dans le cas du modèle d'imogolite rigide que dans le cas du modèle flexible. Ainsi, les molécules en interaction faible avec la surface sont moins facilement retenues par les groupes OH de l'imogolite rigide et font diminuer la durée de vie moyenne des liaisons hydrogène de type molécule-imogolite. Le fait que les durées de vie des liaisons hydrogène de type molécule-imogolite soient importantes confirme la localisation des molécules d'eau à la surface de l'imogolite rigide (Figures V.9 et V.10). On constate grâce au Tableaux V.4 que les durées de vie relatives aux molécules de l'espace externe sont très proches dans les deux modèles.

Une fois de plus, on peut constater des différences entre les molécules d'eau de l'espace interne et celles de l'espace externe. Le Tableau V.4 ainsi que les fonctions de distribution radiale des paires d'atomes des molécules d'eau (Figure V.15) montrent que les molécules de l'espace externe possèdent des caractéristiques proches de celles des molécules d'eau dans l'eau liquide.

Dans les deux modèles d'imogolite, la durée de vie élevée des liaisons hydrogène formées par les molécules de l'espace interne est due à la mobilité réduite de ces molécules causée par leur confinement et leurs fortes interactions avec la surface. La flexibilité de la structure affecte les interactions entre les molécules et l'imogolite. Dans le modèle d'imogolite flexible les liaisons

hydrogène de types molécule-imogolite et molécule-molécule sont respectivement moins et plus nombreuses que dans le modèle d'imogolite rigide. Cependant, les interactions entre les molécules et l'imogolite sont plus fortes dans le modèle d'imogolite flexible, ceci étant appuyé par le fait que la durée de vie de ce type de LH ne dépend pas de la densité. Dans ce modèle la durée de vie des liaisons hydrogène de type molécule-molécule diminue quand la densité augmente ce qui est en accord avec les fonctions de distribution radiale des paires O_wO_w (Figure V.15) qui montrent que l'agencement intermoléculaire des molécules se rapproche de celui des molécules d'eau dans l'eau liquide.

Pour les deux modèles d'imogolite, l'ensemble des caractéristiques structurales obtenues pour les molécules d'eau de l'espace interne reflète l'hydrophilicité de la surface interne. Par comparaison à cette surface, on peut dire que la surface externe présente un caractère hydrophobe. Les disparités entre ces deux types de surfaces suggèrent pour les molécules d'eau des comportements dynamiques différenciés que nous allons caractériser dans la partie suivante.

V.4.b Caractéristiques dynamiques des molécules d'eau

Le spectre de puissance ($P(\omega)$) du centre de masse des molécules d'eau de l'espace interne du modèle d'imogolite flexible est présenté sur la Figure V.19(a). Le spectre relatif aux molécules d'eau dans un système d'eau liquide présente une bande à 50 cm^{-1} attribuée à un effet de cage dû à l'environnement local des molécules d'eau et une bande à 200 cm^{-1} relative à la vibration d'élongation de la distance entre deux centres de masse de molécules d'eau liées par une liaison hydrogène [5, 23, 28].

On note pour les spectres des molécules de l'espace interne un décalage important de la bande de plus basse énergie par rapport au spectre de l'eau liquide, ce décalage qui s'atténue avec l'augmentation du nombre de molécules est attribué à l'adsorption des molécules d'eau sur la surface. Avec l'accroissement de la densité, la bande à 200 cm^{-1} est de plus en plus proche de celle obtenue pour l'eau liquide, ce qui est en accord avec l'évolution de la force des interactions de type molécule-molécule (Tableau V.4).

Les spectres de puissance $P(\omega)$ calculés pour les molécules de l'espace externe sont présentés sur la Figure V.19(b). Ces spectres sont très semblables au spectre de puissance obtenu pour les molécules d'eau dans l'eau liquide. Les faibles écarts observés entre ces spectres à 50 cm^{-1} et 200

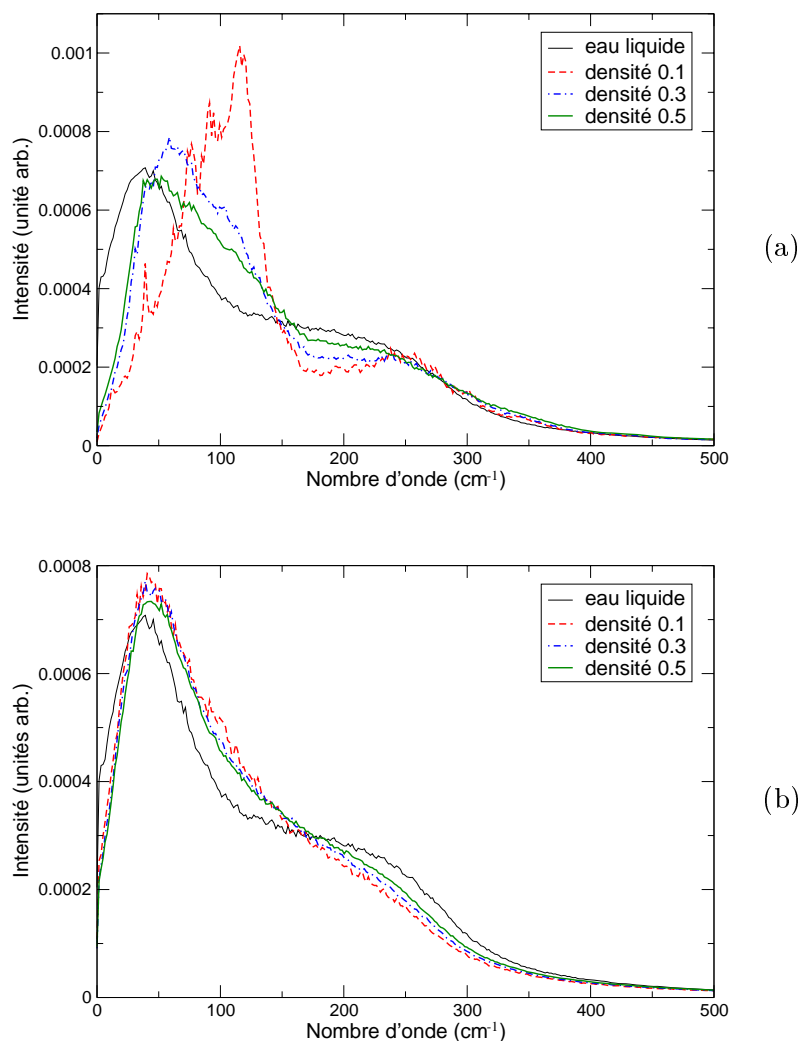


Figure V.19 – Spectres de puissance des CDM des molécules d'eau confinées dans l'espace interne (a) et dans l'espace externe (b) du modèle d'imogolite flexible, pour les systèmes de densités 0.1, 0.3 et 0.5.

cm^{-1} sont dus au fait que l'environnement des molécules d'eau notamment celui des molécules proches de la surface ou présentes aux frontières de l'agrégat, diffère de l'environnement des molécules d'eau dans l'eau liquide.

Les spectres de puissance relatifs aux molécules de l'espace interne du modèle d'imogolite rigide montrent que la bande de basse énergie attribuée à l'effet de cage est décalée d'environ 30 cm^{-1} vers les hauts nombres d'onde par rapport à celle obtenue dans le cas du modèle d'imogolite flexible. Par contre, les spectres de puissance calculés pour les molécules de l'espace externe du modèle d'imogolite rigide sont semblables à ceux obtenus dans le cas du modèle d'imogolite flexible.

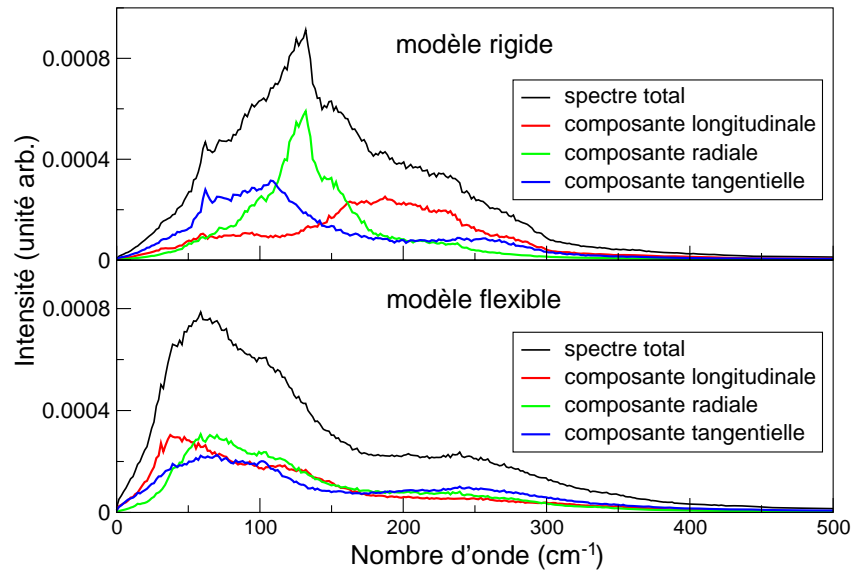


Figure V.20 – Composantes longitudinale, radiale et tangentielle des spectres de puissance des CDM des molécules confinées dans l'espace interne. Ces décompositions sont réalisées pour la densité 0.3 dans le cas des modèles d'imogolite rigide et flexible.

Les spectres $P(\omega)$ des molécules de l'espace interne ont été décomposés suivant la symétrie de la cavité. Ainsi, les composantes longitudinale (suivant l'axe du tube), radiale (selon l'axe- d) et tangentielle (selon l'axe perpendiculaire aux deux précédents) des spectres $P(\omega)$ calculés pour la densité 0.3 sont présentées sur la Figure V.20. Cette résolution spatiale montre pour le modèle d'imogolite rigide que les mouvements tangentiels sont ceux qui nécessitent le moins d'énergie et que les mouvements qui se font aux plus hautes fréquences sont ceux réalisés selon l'axe du tube d'imogolite. Ces constatations sont en accord avec les faibles déplacements des molécules d'eau suivant l'axe du tube (Figure V.10). La décomposition des spectres de puissance des molécules d'eau confinées dans le modèle d'imogolite flexible révèle une quasi-isotropie des mouvements des molécules.

Le Tableau V.5 présente les temps moyens de relaxation des vecteurs $\vec{\mu}$ et \vec{HH} décrivant l'orientation d'une molécule dans le cas du modèle d'imogolite flexible. Les valeurs obtenues pour les vecteurs $\vec{\mu}$ et \vec{HH} montrent que la réorientation des molécules d'eau confinées dans l'imogolite est plus lente que celle des molécules d'eau dans l'eau liquide. Ce résultat est en accord avec plusieurs travaux montrant que les temps de relaxation des molécules d'eau confinées dans des argiles, sont supérieurs à ceux obtenus dans le cas d'un système d'eau liquide [5, 23, 24]. Les

Tableau V.5 – Temps de relaxation moyens (en ps) du vecteur HH (τ_{HH}) et du moment dipolaire (τ_{μ}) pour les molécules des espaces interne (*int*) et externe (*ext*) du modèle d'imogolite flexible. Le symbole \gg signifie que la valeur est supérieure à 5×10^2 ps. Les valeurs calculées pour τ_{HH} et τ_{μ} dans un système d'eau liquide sont respectivement de 1.4 ps et 1.1 ps.

| | Densité 0.1 | Densité 0.3 | Densité 0.5 |
|--------------------------|-------------|-------------|-------------|
| $\tau_{\text{HH}_{int}}$ | \gg | 234.9 | 32.3 |
| $\tau_{\text{HH}_{ext}}$ | 3.5 | 3.7 | 3.1 |
| $\tau_{\mu_{int}}$ | \gg | \gg | 144.3 |
| $\tau_{\mu_{ext}}$ | 3.5 | 3.3 | 2.7 |

valeurs relatives aux molécules de l'espace interne sont très sensiblement supérieures à celles des molécules de l'espace externe. De nouveau, ce résultat est en accord avec divers travaux antérieurs [24,25]. En effet, des résultats d'expériences de RMN du proton mettent en évidence que les molécules d'eau sont immobilisées sur la surface interne de l'imogolite alors qu'elles ne le sont pas sur sa surface externe [25]. En comparant les réorientations du vecteur $\vec{\text{HH}}$ de molécules d'eau confinées entre des feuillets de kaolinite (une surface SiO_2 et une surface AlOH) et sur une surface de silice (SiO_2), Warne *et al.* ont montré que la réorientation des molécules sur la surface SiO_2 (85.1 ps) est plus lente que celle des molécules dans la kaolinite (23.3 ps) [24]. Pour ces travaux, Warne et ses collaborateurs ont utilisé le modèle TIP3P pour décrire les molécules d'eau, pour ce modèle τ_{HH} est égal à 2.2 ps dans le cas de l'eau liquide. Dans la cavité interne l'évolution des valeurs des temps de relaxation avec l'augmentation de la densité montre que la réorientation des molécules éloignées de la surface est plus rapide que celle des molécules proches de la surface. L'étude de la réorientation du vecteur $\vec{\mu}$ de molécules d'eau à proximité de groupes silanols a été réalisée par Kim et ses collaborateurs, ils ont ainsi montré que la réorientation des molécules proches de la surface (dans la première couche) est plus lente que celle des molécules de la seconde couche, elle-même plus lente que celle des molécules dans un système d'eau liquide [7]. Dans l'espace interne, la réorientation du vecteur $\vec{\mu}$ est plus lente que celle du vecteur $\vec{\text{HH}}$, ce qui signifie que la réorientation des molécules s'effectue par rotation autour du vecteur $\vec{\mu}$.

Tableau V.6 – Temps (en ps) moyen de résidence des molécules d'eau à proximité des surfaces du modèle d'imogolite flexible. Dans les espaces interne et externe, les temps de résidence sont calculés pour les molécules présentes dans la zone qui s'étend sur 1.3 Å à partir du début de la distribution (Figure V.7).

| | Densité 0.1 | Densité 0.3 | Densité 0.5 |
|--------------------|-------------|-------------|-------------|
| molécules internes | 289.9 | 279.9 | 103.9 |
| molécules externes | 3.3 | 3.8 | 4.1 |

Dans le cas du modèle d'imogolite rigide les valeurs de τ_{HH} et τ_{μ} nous révèlent les mêmes caractéristiques concernant la réorientation des molécules d'eau. Cependant, les réorientations des molécules d'eau sont plus lentes que dans le cas du modèle d'imogolite flexible, cette différence entre les deux modèles est très nette pour les molécules d'eau de l'espace interne.

Le Tableau V.6 présente les temps moyens de résidence des molécules à proximité des surfaces du modèle d'imogolite flexible. Pour réaliser une comparaison des durées de vie calculées aux différentes densités, la zone d'étude doit être la même pour tous les systèmes étudiés. Cependant pour les molécules de l'espace interne, la Figure V.7 montre que la position des maxima sur l'axe- d varie avec la densité en eau. Or la position du début de ces distributions ne dépend pas de la densité. Même si on observe une diminution du temps de résidence des molécules d'eau au niveau de la surface, les temps obtenus sont donc difficilement comparables entre eux. Dans le cas du modèle d'imogolite rigide, la position du maximum à la surface ne varie pas avec la densité en eau. Ainsi, les valeurs nous permettent de conclure à une diminution du temps de résidence des molécules à la surface quand la densité croît. De plus, les molécules de l'espace interne résident plus longtemps au niveau de la surface que les molécules de l'espace externe (Tableau V.6). Ceci peut être relié à la durée de vie des liaisons hydrogène de type molécule-imogolite qui est plus grande dans l'espace interne que dans l'espace externe. Le temps de résidence des molécules d'eau au niveau de la surface externe varie très peu avec l'accroissement de la densité, montrant une fois de plus les faibles interactions entre les molécules d'eau et la surface.

Pour approfondir la mobilité des molécules d'eau dans les deux types de cavités, nous avons utilisé le carré moyen du déplacement. Pour le modèle d'imogolite flexible, les dépendances du carré moyen du déplacement vis-à-vis de la densité et du type de pore sont présentées sur la

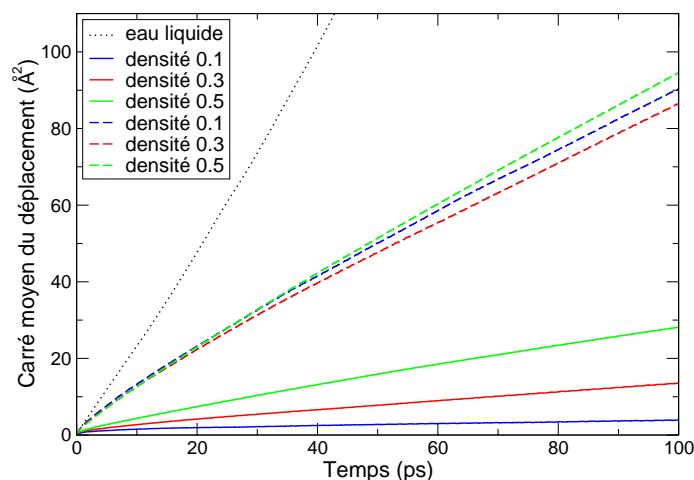


Figure V.21 – Evolution temporelle du carré moyen du déplacement des molécules d'eau confinées dans le modèle d'imogolite flexible. Ce graphique présente les courbes relatives aux molécules de l'espace interne (en trait plein) et aux molécules de l'espace externe (en trait tireté).

Figure V.21. Celle-ci nous montre que les déplacements des molécules d'eau de l'espace interne sont plus faibles que ceux des molécules d'eau de l'espace externe. Pour autant, les mouvements des molécules d'eau des deux espaces restent de faible importance comparés à ceux des molécules d'eau dans le cas d'un système d'eau liquide, ce qui a déjà été montré pour l'eau confinée dans d'autres systèmes [5, 23, 28] et mesuré expérimentalement dans des pores d'alumine [32]. On remarque que le déplacement des molécules d'eau de l'espace interne est presque proportionnel à la densité. Cet accroissement du déplacement des molécules d'eau est à attribuer au nombre plus important de molécules faiblement influencées par la surface quand la densité augmente. Spohr *et al.* ont également mis en évidence que dans des pores de silice la diffusion des molécules d'eau s'accroît avec la distance à la surface [28]. Dans la partie externe du tube d'imogolite, on constate que le déplacement des molécules d'eau évolue peu avec l'accroissement de la densité. Ceci est une nouvelle fois expliqué par la faiblesse des interactions entre la surface et les molécules d'eau de cet espace.

Les mêmes observations peuvent être faites dans le cas du modèle d'imogolite rigide. Néanmoins, les déplacements des molécules d'eau dans ce modèle sont moins importants que dans le modèle d'imogolite flexible.

L'étude des caractéristiques dynamiques des molécules d'eau a permis de mettre en évidence des différences entre les molécules d'eau confinées dans les espaces interne et externe. Pour les

deux modèles d'imogolite, les molécules d'eau de l'espace externe possèdent des caractéristiques dynamiques proches de celles des molécules d'eau dans l'eau liquide. Cependant, si on réalise une comparaison avec l'eau liquide, on note que les déplacements des molécules confinées dans l'imogolite sont plus faibles. De même, pour des structure zéolithiques, on note que la prise en compte de la flexibilité accroît les déplacements des molécules [33].

Pour les deux modèles d'imogolite, les mouvements des molécules d'eau confinées dans l'espace interne sont moins importants que ceux des molécules d'eau de l'espace externe. Ainsi, les fortes interactions entre les molécules d'eau et la surface interne de l'imogolite perturbent les temps de résidence, les réorientations et les spectres des centres de masse des molécules d'eau. Enfin, l'étude de la dynamique des molécules d'eau a permis de mettre en évidence les limites du modèle d'imogolite rigide. Bien que celui-ci donne des résultats peu éloignés de ceux du modèle flexible pour la dynamique aux temps longs, le modèle d'imogolite rigide ne peut être utilisé pour une étude de la dynamique aux temps courts.

V.5 Conclusion

Nous avons utilisé la méthode de la dynamique moléculaire pour étudier la structure et la dynamique des molécules d'eau confinées dans les pores engendrés par un empilement hexagonal de tubes d'imogolite. Dans ces pores, trois densités en eau ont été envisagées et les résultats relatifs à deux modèles d'imogolite, l'un rigide et l'autre flexible, ont été discutés.

Au plus près des conditions expérimentales, à la densité 0.3, les molécules d'eau de l'espace interne peuvent être regroupées en deux catégories :

- (i) Les molécules de la première catégorie sont proches de la surface avec laquelle elles interagissent en formant des liaisons hydrogène fortes et durables via deux modes d'adsorption privilégiés. Ainsi, l'organisation spatiale de ces molécules est dictée par la surface et il en résulte que ces molécules sont localisées au dessus des sillons formés par les groupes hydroxyles de la surface interne.
- (ii) La deuxième catégorie regroupe les molécules d'eau qui sont plus éloignées de la surface interne. Ces molécules interagissent faiblement avec la surface et forment principalement des liaisons hydrogène de type molécule-molécule de durée de vie plus courte. L'arrangement spatial de ces molécules est semblable de celui des molécules d'eau dans l'eau liquide.

Par comparaison au système d'eau liquide, la dynamique de l'ensemble des molécules de l'espace interne est fortement perturbée du fait de l'hydrophilicité de la surface interne. Accentués par le confinement des molécules d'eau, les déplacements de ces molécules sont bien moins importants que dans l'eau liquide.

La modification de la densité en eau dans cet espace agit principalement sur le nombre de molécules de deuxième catégorie. Ainsi, plus le nombre de ces dernières croît et plus les caractéristiques structurales et dynamiques se rapprochent en moyenne de celles des molécules d'eau dans l'eau liquide.

De façon générale, les molécules d'eau de l'espace externe ont un comportement plus semblable à celui des molécules d'eau dans l'eau liquide. En effet, contrairement à l'espace interne l'arrangement des groupes OH de la surface externe fait que les molécules ne trouvent pas sur cette surface un environnement similaire à ce qu'elles auraient dans l'eau liquide. Par conséquent, les interactions de type molécule-imogolite sont faibles et les molécules d'eau privilégient les interactions de type molécule-molécule. Comparée à la surface interne, la surface externe possède un caractère hydrophobe. Le confinement des molécules d'eau induit des déplacements de ces molécules moins importants par rapport à ceux des molécules d'eau dans l'eau liquide.

Le fait que les interactions entre les molécules d'eau et la surface soient faibles fait que les caractéristiques structurales et dynamiques étudiées ne sont quasiment pas influencées par les variations du nombre de molécules d'eau dans l'espace externe.

Les résultats obtenus dans les cas des modèles d'imogolite rigide et flexible mettent en exergue des limites quant aux performances de ce premier modèle. Bien que l'étude des caractéristiques structurales conduise globalement aux mêmes conclusions pour les deux modèles d'imogolite, par comparaison au modèle d'imogolite flexible, le modèle d'imogolite rigide provoque une surestimation des interactions de type molécule-imogolite notamment dans l'espace interne où ces interactions sont déjà très fortes. Pour la dynamique aux temps courts, les deux modèles donnent des images très différentes. Le modèle d'imogolite rigide entraîne une anisotropie des mouvements, où les mouvements suivant la circonférence (tangentiels) demandent peu d'énergie et ceux suivant l'axe du tube (longitudinaux) sont les plus freinés alors que le modèle flexible n'induit pas de localisation énergétique de ces mouvements. Par contre, pour la dynamique aux temps longs les deux modèles d'imogolite conduisent à des conclusions globalement similaires.

Bibliographie

- [1] P.D.G. Cradwick, V.C. Farmer, J.D. Russell, C.R. Masson, K. Wada, N. Yoshinaga ; Nature Phys. Sci., 240 (1972), 187.
- [2] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard ; Surf. Sci., 368 (1996), 147.
- [3] P.I. Pohl, J.-L. Faulon, D.M. Smith ; Langmuir, 12 (1996), 4463.
- [4] L.A. Bursill, J.L. Peng, L.N. Bourgeois ; Philosophical Magazine, 80 (2000), 105.
- [5] K.S. Smirnov, D. Bougeard ; J. Phys. Chem. B, 103 (1999), 5266.
- [6] K.S. Smirnov ; J. Phys. Chem. B, 105 (2001), 7405.
- [7] H.S. Kim, S.I. Lee, H. Pak ; Proc. Coll. Natur. Sci., 13 (1988), 43.
- [8] S.L. Mayo, B.D. Olafson, W.A. Goddard ; J. Phys. Chem., 94 (1990), 8897.
- [9] D. van der Spoel, P.J. van Maaren, H.J.C. Berendsen ; J. Chem. Phys., 108 (1998), 10220.
- [10] M.J. Wójcik, S.A. Rice ; J. Chem. Phys., 84 (1986), 3042.
- [11] B. Guillot ; J. Mol. Liq., 101 (2002), 219.
- [12] A. Glättli, X. Daura, W.F. Van Gunsteren ; J. Chem. Phys., 116 (2002), 9811.
- [13] K. Wada, T. Henmi ; Clay Science, 4 (1972), 127.
- [14] W.C. Ackerman, D.M. Smith, J.C. Huling, Y.W. Kim, J.K. Bailey, C.J. Brinker ; Langmuir, 9 (1993), 1051.
- [15] V.C. Farmer, A.R. Fraser ; International Clay Conference (Oxford) (1978), Elsevier, Amsterdam, p.547.
- [16] C.J. Clark ; M.B. McBride ; Clays and Clay Minerals, 32 (1984), 291.
- [17] S.M. Barrett, P.M. Budd, C. Price ; Eur. Polym. J., 27 (1991), 609.

- [18] V.C. Farmer, M.J. Adams, A.R. Fraser, F. Palmieri; *Clay Minerals*, 18 (1983), 459.
- [19] J.P. Gustafsson; *Clays and Clay Minerals*, 49 (2001), 73.
- [20] J. Guilment, O. Poncelet (KODAK, Chalon-sur-Saône, France); communications privées.
- [21] K. Tamura, K. Kawamura; *J. Phys. Chem. B*, 106 (2002), 271.
- [22] O. Saengsawang, T. Remsungnen, S. Fritzsche, R. Haberlandt, S. Hannongbua; *J. Phys. Chem. B*, 109 (2005), 5684.
- [23] M. Arab, D. Bougeard, K.S. Smirnov; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 5 (2003), 4699.
- [24] M.R. Warne, N.L. Allan, T. Cosgrove; *Phys. Chem. Chem. Phys.*, 2 (2000), 3663.
- [25] S. Ozeki, Y. Masuda, Y. Nishimoto, T. Henmi; *Stud. Surf. Sci. Catal.*, 87 (1994) 179.
- [26] J. Wang, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick; *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 68 (2004), 3351.
- [27] J. Wang, A.G. Kalinichev, R.J. Kirkpatrick; *Geochemica et Cosmochimica Acta*, 70 (2006), 562.
- [28] E. Spohr, C. Hartnig, P. Gallo, M. Rovere; *J. Mol. Liq.*, 80 (1999), 165.
- [29] C. Hartnig, W. Witschel, E. Spohr, P. Gallo, M.A. Ricci, M. Rovere; *J. Mol. Liq.*, 85 (2000), 127.
- [30] P. Gallo, M. Rapinesi, M. Rovere; *J. Chem. Phys.*, 117 (2002), 369.
- [31] P. Gallo, M. Rovere; *J. Phys. : Condens. Matter*, 15 (2003), 7625.
- [32] S. Mitra, R. Mukhopadhyay, K.T. Pillai, V.N. Vaidya; *J. Non-Cryst. Solids*, 235-237 (1998), 229.
- [33] P. Demontis, G. Stara, G.B. Suffritti; *J. Phys. Chem. B*, 107 (2003), 4426.

Chapitre VI

**Etude succincte du comportement
de l'eau dans un modèle d'allophane.**

VI.1 Introduction

Comme l'imogolite, les allophanes sont des constituants naturels des sols d'origine volcanique. Henmi et Wada ont montré à partir d'échantillons d'allophanes naturelles que ces aluminosilicates possèdent une morphologie sphérique [1]. On notera qu'il existe deux types d'allophane [2] :

- Les allophanes de type I sont des sphères qui ont un diamètre externe qui varie entre 35 et 50 Å. La surface externe de ces aluminosilicates est constituée d'une couche d'octaèdres AlO_6 alors que la surface interne est constituée d'une couche de tétraèdres SiO_4 [3, 4].
- Les allophanes de type II possèdent un diamètre qui varie entre 25 et 35 Å. La partie externe de la paroi de ces aluminosilicates est constituée d'atomes de silicium et d'aluminium dans un environnement tétraédrique (SiO_4 et AlO_4) tandis que la partie interne est constituée d'octaèdres AlO_6 [3].

Dans ce travail nous nous intéresserons aux allophanes de type I. Henmi *et al.* ont montré que la structure de l'allophane ayant un rapport Si/Al de 0.5 constitue une structure de base et que pour des rapports Si/Al supérieurs, des groupes SiO_4 supplémentaires sont attachés sur la face interne de l'allophane [5]. La composition de la paroi de l'allophane ayant un rapport Si/Al de 0.5 est équivalente à celle de l'imogolite ($(\text{HO})_3\text{Al}_2\text{O}_3\text{SiOH}$) avec des défauts, des trous dont le diamètre varie entre 3 et 5 Å [3, 6]. Contrairement au cas de l'imogolite, il n'existe pas de modèle d'allophane. Néanmoins, Henmi et ses collaborateurs ont utilisé un modèle d'allophane pour diverses études [7, 8] mais ne donnent pas le moyen de parvenir à la structure d'un tel modèle. C'est ainsi qu'à partir de la structure de l'imogolite [9], nous avons construit un modèle d'allophane de type I avec un rapport Si/Al de 0.5 et un diamètre externe de 50 Å.

Dans ce chapitre, nous avons tout d'abord exposé la technique employée pour l'élaboration du modèle d'allophane. Ensuite, des molécules d'eau sont ajoutées dans ce modèle et une simulation de dynamique moléculaire a été menée pour ce système, ce qui nous a permis de mettre en évidence quelques caractéristiques quant au comportement des molécules d'eau sur ces surfaces.

VI.2 Elaboration d'un modèle d'allophane

VI.2.a Construction d'un modèle structural d'allophane

Dans les chapitres précédents, nous avons fait un rapprochement entre la morphologie de l'imogolite et celle des nanotubes de carbone, il est donc tentant de faire un parallèle entre les formes sphériques des allophanes et des fullerènes.

Dans un premier temps, nous avons donc pensé à utiliser pour l'élaboration de ce modèle la structure d'un fullerène, le C60 dont la géométrie est celle de l'icosaèdre régulier (faces pentagonales et hexagonales) [10]. La composition de la paroi des allophanes étant similaire à celle de l'imogolite et la structure de l'imogolite (position des atomes de Si) présentant une symétrie hexagonale, on choisit de reproduire sur les faces hexagonales la structure de l'imogolite. Les pentagones peuvent alors être utilisés pour modéliser les trous existant dans la paroi des allophanes. Cependant, nous avons rencontré un problème de périodicité dû à la présence des faces pentagonales. En effet, celles-ci ne permettent pas de reproduire l'alternance des types d'atomes d'oxygène autour des atomes de silicium et d'aluminium de la structure de l'imogolite.

Pour choisir la forme de base de notre modèle, nous avons dû trouver un polyèdre dont les faces sont bâties à partir d'un nombre pair de sommets (faces carrées, hexagonales, octogonales, ...). C'est ainsi que nous avons choisi de travailler avec un octaèdre régulier tronqué (Figure VI.1) qui possède six faces carrées et huit faces hexagonales. Ce polyèdre est une forme de base pour des structures zéolithiques comme la sodalite, c'est pourquoi cet octaèdre est aussi nommé "cage sodalite" par la suite. On reproduit sur ses faces hexagonales le maillage de la structure d'imogolite définie par Cradwick *et al.* [9]. Les faces carrées sont utilisées pour décrire les orifices présents dans la paroi. Les divers points qui suivent expliquent les différentes étapes qui permettent d'obtenir un modèle d'allophane relativement complexe à partir d'une architecture simple comme celle de la cage sodalite.

On commence par placer un atome de silicium sur chacun des sommets de l'octaèdre régulier tronqué. De façon à ce que le diamètre de la sphère circonscrite à la cage sodalite avoisine les 50 Å, la longueur de chaque arête est prise égale à ~ 14 Å. D'autre part, cette distance nous permettra par la suite de placer deux atomes de silicium sur chacune des arêtes de l'octaèdre tronqué.

Afin de mieux les repérer, on identifie les atomes de silicium par "1" ou "2" en sachant qu'un atome de type 1 n'a que des voisins de type 2 et vice versa, les identifiants des types de silicium sont donnés sur la Figure VI.2. La position du centre de la future nanosphère est calculée à partir des coordonnées des atomes de silicium de type 1 et 2. Ainsi, les atomes d'un même type i se trouveront à égale distance du centre de la nanosphère, ρ_i . Pour les atomes de silicium, cette distance est égale à $\rho_{Si}=21.9 \text{ \AA}$. Nous reproduisons sur les faces hexagonales, le maillage des atomes de Si du modèle d'imogolite. On place un atome de silicium au centre de chaque face hexagonale, ces atomes sont repérés par le chiffre "3". Deux atomes de silicium sont ajoutés entre les atomes Si de type 1, 2 et 3; selon la liaison (1-2 ou 2-1, 2-3 ou 3-2, 3-1 ou 1-3) le type de ces atomes sont successivement "10" et "100", comme indiqué sur la Figure VI.2. Puis, un atome de silicium de type "1000" est placé au centre de chaque triangle formé par les atomes 1, 2 et 3.

Le maillage défini par les positions des atomes de silicium, nous permet de reproduire la structure de l'imogolite sur les faces hexagonales. A cet effet, on ajoute les atomes de type O_c

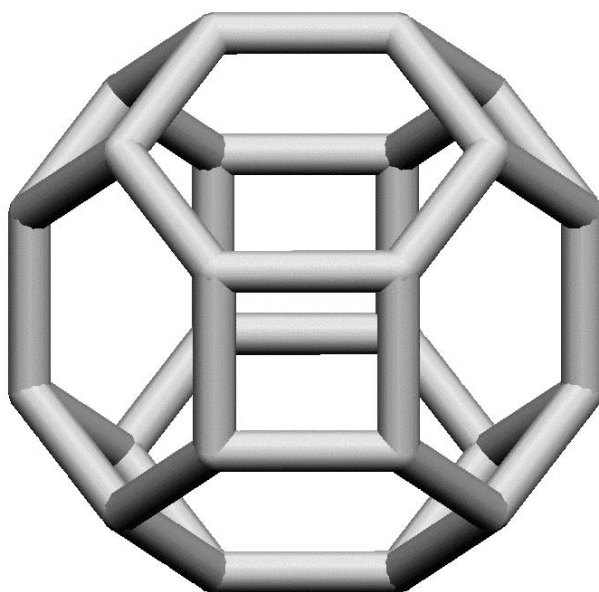


Figure VI.1 – Représentation du polyèdre régulier tronqué utilisé comme structure de base du modèle d'allophane.

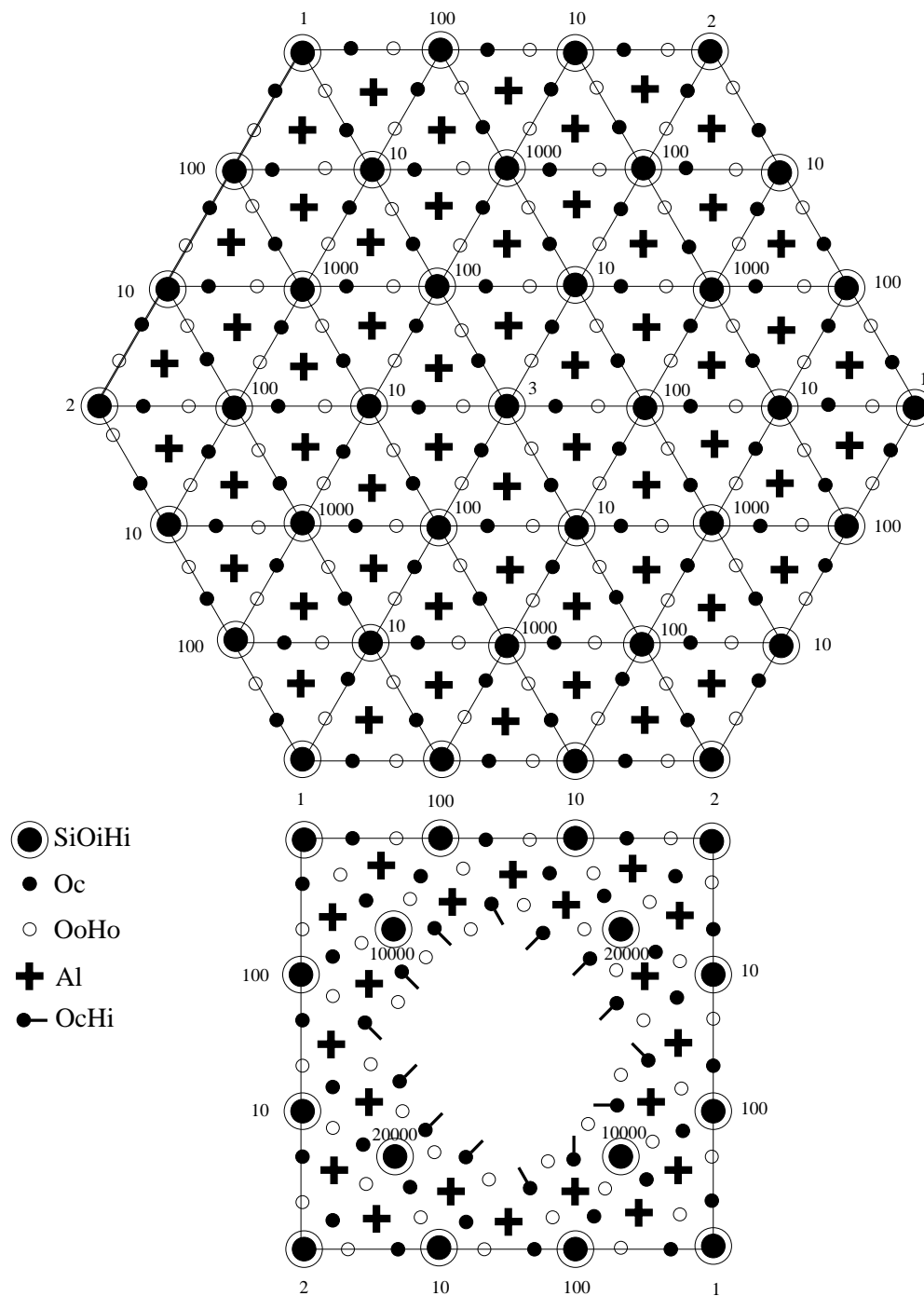


Figure VI.2 – Schématisation de la structure de la paroi du modèle d'allophane. Ce modèle est réalisé à partir des faces hexagonales et carrées d'un octaèdre régulier tronqué.

et O_o entre les atomes de silicium voisins, tels que $\rho_{O_c}=22.1 \text{ \AA}$ et $\rho_{O_o}=23.8 \text{ \AA}$. Les atomes d'hydrogène de la surface externe H_o sont ajoutés de façon à ce que les liaisons O_oH soient perpendiculaires à la surface et d'une longueur de 1.00 \AA . Au centre de chaque petit triangle formé par les atomes Si, on place un atome d'aluminium tel que $\rho_{Al}=23.1 \text{ \AA}$.

A ce stade, la structure de l'imogolite est reproduite sur les faces hexagonales et contient 432 atomes d'aluminium et 248 atomes de silicium, soit un rapport Si/Al de 0.57. Les orifices tels qu'ils sont décrits, présentent un diamètre trop grand ($\sim 15 \text{ \AA}$). Ceux-ci ont donc été complétés partiellement avec la structure de l'imogolite dans le but de diminuer leur taille mais aussi pour obtenir un rapport Si/Al de 0.5.

Ainsi, 4 atomes de silicium et 20 atomes d'aluminium sont ajoutés sur chacune des faces carrées, voir la Figure VI.2. On positionne les atomes d'oxygène de type O_c , O_o et H_o autour des atomes Si et Al de manière à reproduire la structure de l'imogolite. On notera que les atomes de type O_c qui se situent au bord de la structure ne sont liés qu'à un atome d'aluminium ou de silicium. On lie alors à ces atomes O_c un atome d'hydrogène.

Les positions des atomes O_i sont obtenues à partir des coordonnées des atomes Si et en considérant $\rho_{O_i}=20.3 \text{ \AA}$. Les atomes d'hydrogène de la surface interne H_i ont été positionnés en respectant une longueur de liaison O_iH_i de 1.00 \AA et un angle $\widehat{SiO_iH_i}$ de 117.0° [11, 12], l'orientation de chaque liaison O_iH_i est choisie aléatoirement.

Le modèle d'allophane proposé contient 4020 atomes pour un rapport Si/Al de ~ 0.49 . Le diamètre externe de la nanosphère, basé sur les positions des atomes H_o , est de $\sim 50 \text{ \AA}$ et le diamètre des trous est de $\sim 7 \text{ \AA}$. Une vue de ce modèle est présentée sur la Figure VI.3.

VI.2.b Hydratation du modèle d'allophane

Pour cette première approche concernant l'étude du comportement des molécules d'eau sur les surfaces d'un modèle d'allophane, nous avons ajouté des molécules d'eau uniquement dans la cavité interne du modèle. Les données expérimentales nous donnent le pourcentage massique d'eau contenue dans des échantillons d'allophanes, soit $\sim 10 \%$ de la masse totale [13] ce qui correspond à 350 molécules d'eau.

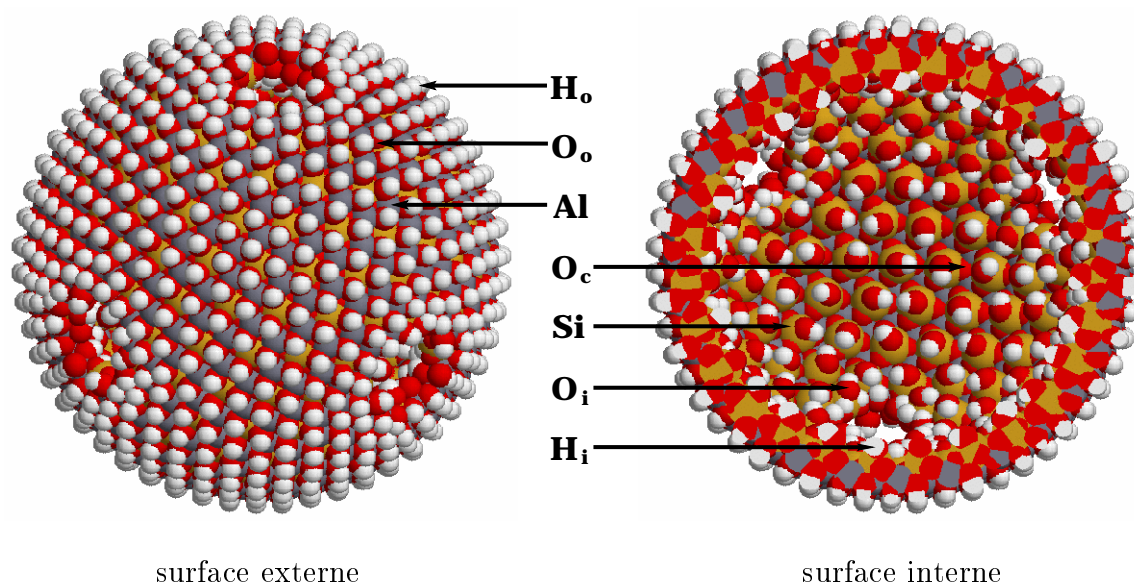


Figure VI.3 – Représentation de la structure du modèle d'allophane et des types d'atomes qui la composent.

VI.2.c Choix des paramètres atomiques

De façon similaire au modèle d'imogolite hydratée, l'énergie potentielle résultant des interactions interatomiques dans le système d'allophane hydraté peut être présentée sous la forme d'une somme composée de trois termes :

$$V_{TOT} = V_{ALP} + V_{ALP-H_2O} + V_{H_2O-H_2O} \quad . \quad (VI.1)$$

Le terme V_{ALP} est l'énergie potentielle résultant des interactions intramoléculaires dans l'allophane. Les mouvements des atomes du modèle d'allophane ont été reproduits à l'aide du champ de force de valence généralisé présenté dans le chapitre III. En effet, comme pour l'imogolite, la structure de l'allophane peut être vue comme un assemblage de tétraèdres SiO_4 dont un atome d'oxygène est engagé dans une liaison OH et les trois autres sont partagés avec des octaèdres $AlO_3(OH)_3$. Compte tenu de la présence des orifices dans la paroi, l'environnement de certains atomes O_c et O_o diffère de celui de ces atomes dans l'imogolite, il s'agit des atomes d'oxygène présents dans les groupes AlOH et Si-O(H)-Al.

De ce fait, en plus des paramètres employés pour définir le champ de force de valence de l'imogolite (voir Chapitre III), nous devons en utiliser d'autres qui permettent la description

Tableau VI.1 – Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité AlOH. Les constantes de force sont données en $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$, mdyn rad^{-1} et $\text{mdyn } \text{Å rad}^{-2}$.

| Coordonnées internes | Constantes de force | Valeurs d'équilibre |
|------------------------|---------------------|---------------------|
| r_{AlO} | 5.38 | 1.89 Å |
| r_{OH} | 7.77 | 1.00 Å |
| β_{AlOH} | 0.38 | 117.00° |
| r_{AlO}/r_{OH} | -0.08 | |
| r_{OH}/β_{AlOH} | 0.21 | |
| β_{AlOH}/r_{AlO} | 0.28 | |

 Tableau VI.2 – Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité Si-O(H)-Al. Les constantes de force sont données en $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$, mdyn rad^{-1} et $\text{mdyn } \text{Å rad}^{-2}$.

| Coordonnées internes | Constantes de force | Valeurs d'équilibre |
|------------------------------|---------------------|---------------------|
| r_{SiO} | 3.65 | 1.61 Å |
| r_{OH} | 7.45 | 1.00 Å |
| r_{AlO} | 1.47 | 1.85 Å |
| β_{SiOH} | 0.21 | 117.00° |
| β_{SiOAl} | 0.14 | 137.00° |
| β_{AlOH} | 0.19 | 106.00° |
| r_{SiO}/r_{AlO} | 0.17 | |
| r_{SiO}/r_{OH} | 0.10 | |
| r_{AlO}/r_{OH} | 0.22 | |
| r_{OH}/β_{SiOAl} | -0.17 | |
| r_{OH}/β_{AlOH} | 0.14 | |
| $\beta_{SiOAl}/\beta_{SiOH}$ | -0.08 | |
| $\beta_{SiOAl}/\beta_{AlOH}$ | -0.06 | |
| $\beta_{SiOH}/\beta_{AlOH}$ | -0.13 | |

des entités AlOH et Si-O(H)-Al. Ces paramètres ont déjà été déterminés à partir de calculs de chimie quantique [11, 14, 15]. Ceux-ci sont présentés dans les Tableaux VI.1 et VI.2. D'autre part, le terme V_{ALP} inclut aussi l'énergie relative à la prise en compte de la formation éventuelle de liaisons hydrogène sur la surface interne. Pour définir l'énergie d'interaction entre les atomes O_i et H_j non liés, on emploie le potentiel CL décrit dans le chapitre V.

Le terme V_{ALP-H_2O} de l'équation VI.1 représente l'énergie d'interaction entre les molécules d'eau et le modèle d'allophane. Comme dans le cas des simulations relatives aux systèmes d'imo-golite hydratée, les interactions intermoléculaires sont reproduites à partir d'interactions de types van der Waals (équation (III.19)) et électrostatiques (équation (III.22)).

En ce qui concerne les interactions de type van der Waals, les valeurs des paramètres atomiques σ_{ii} et ϵ_{ii} utilisées pour le modèle d'allophane sont celles employées pour le modèle d'imogolite synthétique (Tableau VI.3).

Pour les interactions électrostatiques, les charges portées par les atomes du modèle d'allophane ont été obtenues à partir d'un calcul réalisé sur la structure relaxée (avec le champ de force de valence défini avant) du modèle d'allophane, en utilisant la méthode EEM (Electronegativity Equalization Method) [16] avec les paramètres définis dans la référence [17]. Les charges effectives ainsi obtenues sont données dans le Tableau VI.3. Les valeurs des charges seront gardées constantes durant la simulation de dynamique moléculaire du système d'allophane hydraté.

Tableau VI.3 – Paramètres utilisés pour décrire les interactions de types van der Waals et électrostatiques. e est la charge d'un électron. Le sigle "w" désigne les atomes appartenant aux molécules d'eau.

| Atomes | σ_{ii} (Å) | ϵ_{ii} (kJ mol ⁻¹) | q (e) |
|----------------|-------------------|---|----------|
| Si | 3.960 | 0.685 | 2.84165 |
| Al | 4.118 | 0.781 | 1.79015 |
| O _c | 3.118 | 0.251 | -1.23966 |
| O _i | 3.166 | 0.650 | -1.05974 |
| O _o | 3.166 | 0.650 | -0.96349 |
| H _i | 0.000 | 0.000 | 0.37777 |
| H _o | 0.000 | 0.000 | 0.33800 |

Le dernier terme de l'équation VI.1, $V_{H_2O-H_2O}$ est l'énergie potentielle résultant des interactions entre les molécules d'eau. Les interactions entre les molécules sont décrites avec le modèle SPC (chapitre III).

VI.2.d Déroulement de la simulation

A l'instant $t=0$, les molécules d'eau sont disposées uniformément à l'intérieur de la nanosphère, voir la Figure VI.4. Une vitesse initiale est attribuée aléatoirement à chaque atome à partir d'une distribution de Maxwell-Boltzmann à une température de 700 K. Dans un premier temps, on maintient cette température de 700 K sur une durée de 50 ps (10^5 pas) afin de distribuer les molécules d'eau dans la cavité interne. Pendant 225 ps (4.5×10^5 pas), on refroidit lentement le système en modifiant les vitesses des atomes, jusqu'à atteindre la température de

300 K (le reste de la simulation sera effectué à cette température dans l'ensemble canonique (NVT)). On laisse ensuite le système s'équilibrer sur 225 ps (4.5×10^5 pas). Durant la phase de production d'une durée de 12.5 ps (25×10^3 pas), on effectue des sauvegardes des positions et des vitesses des atomes toutes les 2.5 fs (5 pas).

VI.3 Observations générales du système

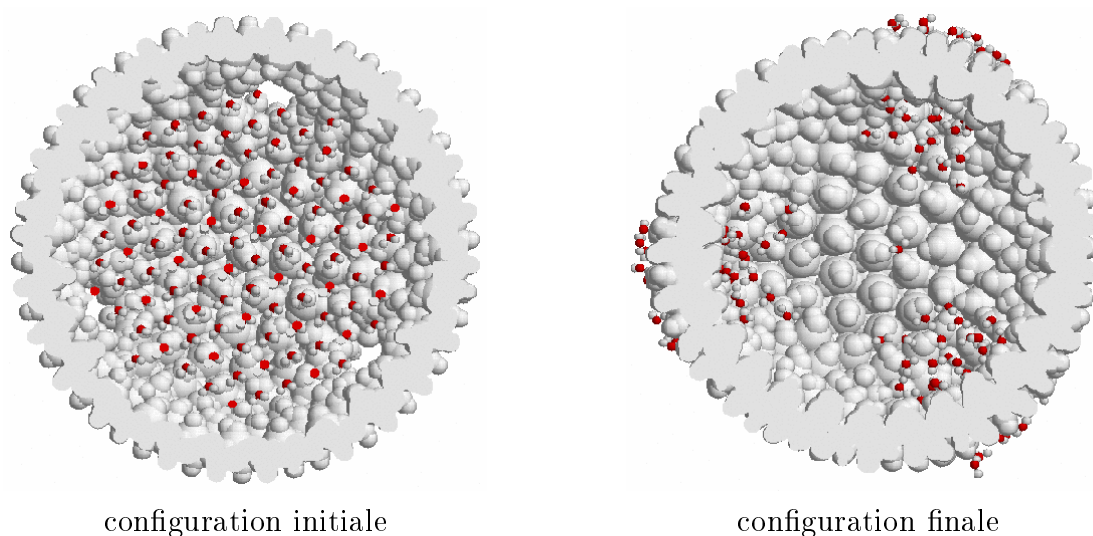


Figure VI.4 – Représentations des configurations initiale et finale du système d'allophane hydratée.

La Figure VI.4 présente les vues instantanées du système d'allophane hydratée en début et en fin de simulation. Par comparaison avec la configuration initiale, la configuration finale montre que la structure du modèle d'allophane s'est déformée. Même si cette dernière garde globalement une forme sphérique, on constate que sa géométrie se rapproche de celle d'un octaèdre régulier dont les faces sont courbées. On peut alors penser que le nombre et la position des défauts dans la paroi du modèle d'allophane influencent directement la géométrie de la structure.

La configuration initiale montre la répartition uniforme des molécules dans la cavité interne du modèle d'allophane. Pendant la simulation, les molécules d'eau ont quitté le centre de la cavité interne pour migrer vers les groupes silanols de la surface. La composition chimique de cette surface est identique à celle de la surface interne de l'imogolite dont on a vu le caractère

hydrophile au chapitre V. Il n'est donc pas surprenant d'observer une désaffection des molécules d'eau pour le centre de la cavité.

Sur la surface interne, on remarque que les molécules d'eau sont présentes presque exclusivement au niveau des trous. Alors que dans le modèle d'imogolite synthétique les molécules d'eau sont adsorbées sur les groupes silanols de la surface interne, les molécules d'eau s'organisent en amas situés au niveau des orifices du modèle d'allophane. Ceci suggère une plus grande mobilité des molécules d'eau dans l'allophane par rapport à celle des molécules d'eau dans l'imogolite. On peut en déduire que les liaisons hydrogène formées entre les molécules d'eau et les groupes hydroxyles de la surface interne sont moins fortes dans ce modèle sphérique que dans le modèle d'imogolite synthétique.

On observe qu'approximativement la moitié des molécules d'eau initialement situées à l'intérieur de la nanosphère sont passées par les trous pour rejoindre la surface externe. Ces échanges de molécules d'eau entre les deux cavités ont aussi été mis en évidence expérimentalement [18, 19]. Tout en restant situées au niveau des trous, les molécules d'eau passées par les trous s'agglutinent les unes aux autres comme les molécules d'eau de la cavité externe de l'imogolite.

VI.4 Conclusion

Dans ce chapitre, en se basant sur des données expérimentales, nous avons proposé un modèle structural pour les allophanes. Après avoir placé des molécules d'eau dans l'espace interne et mené une simulation de dynamique moléculaire sur ce système, nous avons pu rendre succinctement compte du comportement des molécules d'eau sur les surfaces des allophanes.

Cette simulation nous a montré que le modèle perd sa forme sphérique pour prendre la forme d'un octaèdre dont les sommets sont situés au niveau des défauts dans la paroi.

Nous avons constaté que notre modèle reproduit les échanges de molécules d'eau observés expérimentalement entre les espaces interne et externe des nanosphères. De façon assez surprenante, les molécules d'eau semblent moins fortement adsorbées sur la surface interne du modèle d'allophane, par comparaison à ce que l'on a observé dans la cavité interne de l'imogolite. Sur cette surface sphérique, les distances entre les atomes O_i sont plus grandes que dans le modèle d'imogolite. Ainsi, les liaisons hydrogène qui se forment entre les groupes hydroxyles de la surface

interne sont plus faibles que dans l'imogolite. La différence entre la force des liaisons hydrogène des surfaces internes de l'allophane et de l'imogolite sont peut être à l'origine de la différence du comportement des molécules d'eau sur ces surfaces SiOH.

L'étude plus détaillée du comportement des molécules d'eau sur les surfaces de ce modèle d'aluminosilicate sphérique pourrait permettre de répondre à cette question. Néanmoins, cette étude est plus délicate que pour l'imogolite car il faut prendre en compte les migrations des molécules d'eau entre les parties interne et externe du modèle d'allophane. Il serait aussi intéressant d'étudier la dynamique vibrationnelle de ce modèle d'allophane hydraté et de comparer les résultats obtenus à des données expérimentales.

Bibliographie

- [1] T. Henmi, K. Wada; *Am. Miner.*, 61 (1976), 379.
- [2] R.L. Parfitt; *Aust. J. Soil Res.*, 28 (1990), 343.
- [3] R.L. Parfitt, T. Henmi; *Clay. Clay Miner.*, 28 (1980), 285.
- [4] H. Shimizu, T. Watanabe, T. Henmi, A. Masuda, A. Saito; *Geochem. J.*, 22 (1988), 23.
- [5] T. Henmi, N. Matsue, E. Jouan; *Jpn. J. Soil. Sci. Plant Nutr.*, 68 (1997), 514.
- [6] R. Farmer, J.D. Russel, M.L. Berrow; *J. Soil. Sci.*, 31 (1980), 673.
- [7] E.A. Elhadi, N. Matsue, T. Henmi; *Clay Sci.*, 11 (2001), 405.
- [8] G.N. Padilla, N. Matsue, T. Henmi; *Clay Sci.*, 12 (2002), 33.
- [9] P.D.G. Cradwick, V.C. Farmer, J.D. Russell, C.R. Masson, K. Wada, N. Yoshinaga; *Nature Phys. Sci.*, 240 (1972), 187.
- [10] H.W. Kroto, J.R. Heath, S.C. O'Brien, R.F. Curl, R.E. Smalley; *Nature*, 18 (1985), 162.
- [11] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Surf. Sci.*, 368 (1996), 147.
- [12] J. Limtrakul, P. Treesukol, C. Ebner, R. Sansone, M. Probst; *Chem. Phys.*, 215 (1997), 77.
- [13] J. Guilment, O. Poncelet (KODAK, Chalon-sur-Saône, France); communications privées.
- [14] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Chem. Phys.*, 202 (1996), 53.
- [15] V.A. Ermoshin, K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Chem. Phys.*, 209 (1996), 41.
- [16] W.J. Mortier, S.K. Ghosh, S. Shankar; *J. Am. Chem. Soc.*, 108 (1986), 331.
- [17] K.S. Smirnov, D. Bougeard; *Chem. Phys.*, 292 (2003), 53.
- [18] J.D. Russel, W.J. McHardy, A.R. Farmer; *Clay Miner.*, 8 (1969), 87.
- [19] K. Wada; *Soil. Sci. Pl. Nutr. Tokyo*, 12 (1966) 176. 53.

Chapitre VII

Conclusions et perspectives.

Nous avons présenté dans ce manuscrit les résultats de la première partie du projet qui vise à comprendre à une échelle microscopique les interactions entre les constituants des encres et ceux du papier photographique. La surface imprimable de ces papiers est constituée de plusieurs couches dont une contient des aluminosilicates nanoporeux. Au cours de ce travail, nous avons élaboré, testé et validé des modèles de potentiels et de structures pour ces solides hydratés.

Nous avons employé un champ de force de valence généralisé dans le but de modéliser la dynamique vibrationnelle de la structure de l'imogolite. Par des comparaisons entre des spectres expérimentaux infrarouge et Raman obtenus pour un échantillon d'imogolite synthétique hydratée et des spectres calculés pour des structures anhydres et hydratées, nous avons montré que ce champ de force permet de reproduire tant les caractéristiques structurales que les caractéristiques dynamiques expérimentales. En analysant les spectres de puissance des atomes et ceux des coordonnées de symétrie des entités tétraédriques (SiO_4) et octaédriques (AlO_6) constitutives de l'imogolite, nous avons réalisé l'attribution de certaines des bandes dans les spectres infrarouge et Raman. Les spectres Raman calculés présentent une bande de forte intensité située aux basses fréquences dont la position varie en fonction du diamètre de la structure. On a montré que cette bande est liée à la vibration de respiration du nanotube et que sa position pourrait alors être utilisée pour caractériser le diamètre de ces structures tubulaires.

Les simulations par dynamique moléculaire ont été entreprises pour étudier la structure et la dynamique des molécules d'eau dans les cavités créées par l'empilement hexagonal de nanotubes d'imogolite. Cette étude a été réalisée pour trois taux d'hydratation et en considérant ou non la flexibilité de la structure du solide. Les surfaces interne et externe ayant respectivement des caractères hydrophile et hydrophobe, les molécules d'eau confinées à l'intérieur des nanotubes et entre les nanotubes, possèdent des comportements différents.

Parmi les molécules de l'espace interne, on peut distinguer deux catégories de molécules : (i) Celles proches de la surface interagissent fortement avec cette dernière par la formation de liaisons hydrogène fortes et durables. Ainsi, ces molécules sont localisées sur la surface et plus précisément, au dessus des sillons formés par les groupes hydroxyles de la surface interne. Ces molécules d'eau privilégient deux modes d'adsorption, l'un où l'atome d'oxygène de la molécule est dirigé vers la surface et l'autre où une des liaisons OH de la molécule est approximativement parallèle à la surface. (ii) Les molécules d'eau de la deuxième catégorie sont plus éloignées de

la surface. Du fait des faibles interactions avec cette dernière, l'organisation spatiale de ces molécules d'eau est semblable à celle des molécules d'eau dans l'eau liquide.

De façon générale, dans cette cavité, plus le taux d'hydratation augmente et plus, en moyenne, les caractéristiques structurales et dynamiques des molécules d'eau se rapprochent de celles des molécules d'eau dans l'eau liquide.

En ce qui concerne les molécules d'eau confinées entre les nanotubes, nous avons pu montrer que la structure et la dynamique de ces molécules sont, quel que soit le taux d'hydratation, très similaires à celles des molécules d'eau dans l'eau liquide. Par conséquent, l'évolution du nombre de molécules d'eau dans cette cavité influence peu les caractéristiques calculées.

Enfin, nous avons mis en évidence des limites quant à l'utilisation d'un modèle d'imogolite rigide. En effet, les résultats relatifs à la dynamique aux temps courts des molécules d'eau sont très différents dans le cas des modèles de structure rigide et flexible : la flexibilité de la structure entraînant une isotropie des vibrations du centre de masse des molécules de l'espace interne.

Dans la dernière étude présentée dans ce manuscrit, nous avons proposé un modèle structural pour les allophanes et décrit un algorithme permettant l'obtention d'un tel modèle. Ensuite, nous avons réalisé une simulation de dynamique moléculaire pour le modèle d'allophane hydratée en considérant la flexibilité de la structure de cet aluminosilicate. Nous avons constaté que la nanosphère s'est déformée pour prendre une forme liée aux positions des orifices dans la paroi. Nous avons montré que notre modèle permet de reproduire les échanges de molécules d'eau entre l'espace interne et l'espace externe de la structure, en accord avec des résultats expérimentaux. Par comparaison avec le système eau/imogolite, le résultat de cette simulation révèle une plus faible interaction des molécules d'eau avec les groupes silanols de l'allophane.

Les résultats obtenus au cours de ce travail constituent une base pour la poursuite de l'étude des mécanismes d'absorption des composants des encres par les couches nanoporeuses de la surface des papiers photographiques. La première étude consistera à caractériser le comportement des molécules d'eau sur les surfaces de notre modèle d'allophane. L'étape suivante devra prendre en compte la composition réelle du solvant, c'est à dire qu'une partie des molécules d'eau dans les aluminosilicates nanoporeux sera substituée par des molécules d'alcool (propanol ou éthanol). Enfin, une molécule de colorant pourra être ajoutée au système eau/alcool/aluminosilicate, de façon à définir ses modes d'interaction avec les différentes surfaces des solides.

Table des figures

| | | |
|-------|--|----|
| I.1 | Filiation des différentes techniques d'impression jet d'encre [6, 7]. | 11 |
| I.2 | Schématisme des couches qui composent le papier "Kodak Ultima Picture" [8, 9]. | 12 |
| II.1 | Structures de zéolithes avec des cages (topologie LTA, à gauche) et des canaux (topologie BEA, à droite). | 18 |
| II.2 | Schématisme de l'agencement des polyèdres de la structure de kaolinite ($\text{Al}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$). | 19 |
| II.3 | Représentation de la MCM-41. | 20 |
| II.4 | Modèle d'imogolite selon Cradwick <i>et al.</i> [5]. | 21 |
| II.5 | Représentation des unités élémentaire et cylindrique dans le modèle d'imogolite synthétique. | 28 |
| II.6 | Schématisme des modèles d'eau SPC et TIP4P. Les symboles + et \square désignent respectivement les points d'application des charges électrostatiques et des paramètres de van der Waals. | 29 |
| III.1 | Les différentes étapes de calcul définissant l'évolution d'un système d'un instant t à un instant $t+\delta t$, avec l'algorithme de Verlet sous la forme vitesse [1]. | 41 |
| III.2 | Duplications suivant deux directions de la boîte de simulation (en gris) et des particules (ellipses) qu'elle contient compte tenu de l'utilisation des conditions périodiques [1]. La définition du rayon de coupure R_c est donnée dans la partie III.2.d. | 44 |
| III.3 | Systèmes d'axes cartésiens (x,y,z) et cristallographiques (a,b,c) pour des boîtes de simulation cubique (à gauche) et triclinique (à droite). | 45 |
| III.4 | Schématisme des coordonnées internes les plus utilisées (la description de chacune d'entre elle se trouve dans le texte). | 46 |

| | | |
|-------|--|----|
| III.5 | Représentation des angles φ et θ caractérisant l'orientation d'une molécule d'eau. Les pastilles noires représentent des atomes de type O_c | 60 |
| III.6 | Représentation des axes radial (R), tangentiel (T) et longitudinal (L). | 63 |
| IV.1 | Modèles d'imogolite synthétique de symétries C_{20h} , C_{24h} et C_{28h} . On donne pour chaque nanotube la valeur du diamètre externe basé sur les positions des atomes d'hydrogène. La légende relative aux types d'atomes est la même que celle utilisée au chapitre II. | 73 |
| IV.2 | Représentation de la décomposition du tétraèdre SiO_4 . Les atomes O_c sont en rouge, l'atome O_i en vert et l'atome Si en jaune. | 75 |
| IV.3 | Représentation de la décomposition de l'octaèdre AlO_6 . Les atomes O_c sont en rouge, les atomes O_o en vert et l'atome Al en gris. | 76 |
| IV.4 | Spectres infrarouge expérimental et calculés pour les structures d'imogolite C_{24h} anhydre et hydratée. | 77 |
| IV.5 | Spectres Raman expérimental (en noir) et calculé (en rouge) pour la structure d'imogolite hydratée. | 79 |
| IV.6 | Spectres de puissance des atomes du modèle d'imogolite de symétrie C_{24h} anhydre. | 80 |
| IV.7 | Spectres calculés des coordonnées de symétrie d'élongation T_i | 81 |
| IV.8 | Spectres calculés des coordonnées de symétrie d'élongation S_i | 82 |
| IV.9 | Spectres calculés des coordonnées de symétrie d'élongation V_i . V_1 et V_2 sont relatives aux atomes O_c alors que V_3 et V_4 sont relatives aux atomes O_o | 83 |
| IV.10 | Spectres Raman des modèles d'imogolite synthétique de symétrie C_{20h} (a), C_{24h} (b) et C_{28h} (c). | 85 |
| IV.11 | Spectres de puissance des atomes H_i des modèles d'imogolite de symétrie C_{20h} (a), C_{24h} (b) et C_{28h} (c). (d) est le spectre de puissance des atomes H_i obtenu quand on supprime le potentiel de liaison hydrogène entre les groupes hydroxyles de la surface interne du tube d'imogolite de symétrie C_{24h} | 86 |
| IV.12 | Spectre calculé du mouvement de respiration totalement symétrique des modèles d'imogolite de symétries C_{20h} , C_{24h} et C_{28h} | 87 |
| V.1 | Représentation de la structure d'un tube imogolite et des types d'atomes qui y sont présents. | 93 |

| | | |
|-----|--|-----|
| V.2 | Fonctions radiales de distribution pour les paires d'atomes OO, OH et HH, calculées pour le modèle CL de liaison hydrogène et comparées à celles obtenues pour le modèle SPC. | 96 |
| V.3 | Spectre de vibration du centre de masse d'une molécule d'eau, calculé pour le modèle CL de liaison hydrogène et comparé à celui obtenu pour le modèle SPC. | 98 |
| V.4 | Représentation de l'empilement de tubes (dans le plan de section des tubes) résultant des paramètres choisis pour la boîte de simulation. | 99 |
| V.5 | Représentations (dans le plan de section des tubes) des configurations finales obtenues dans le cas du tube flexible et pour les différents systèmes d'imogolites hydratées. | 101 |
| V.6 | Evolution du petit diamètre (noir) et du grand diamètre (rouge) durant la phase de production. Les définitions de ces deux diamètres sont données dans le texte. Pour chacune des courbes, on donne sa valeur moyenne ainsi que l'écart type. | 102 |
| V.7 | Distributions des CDM des molécules d'eau dans les espaces interne (partie de gauche) et externe (partie de droite) du modèle d'imogolite flexible. Les positions des surfaces interne et externe sont respectivement définies à partir des positions moyennes des atomes H_i et H_o le long de l'axe- d | 103 |
| V.8 | Distributions des CDM des molécules d'eau dans les espaces interne (partie de gauche) et externe (partie de droite) des modèles d'imogolite rigide et flexible, pour la densité 0.3. Les positions des surfaces interne et externe sont respectivement définies à partir des positions moyennes des atomes H_i et H_o le long de l'axe- d | 105 |
| V.9 | Projections des CDM des molécules d'eau de l'espace interne ((a) et (b)) et de l'espace externe ((c)) sur des surfaces cylindriques pour la densité 0.3. (a) Molécules présentes dans le premier maximum (Figure V.7) et projetées sur une surface passant par -3.5 \AA sur l'axe- d . Les pastilles bleues désignent les positions moyennes des atomes O_i . (b) Molécules en dehors du premier maximum (Figure V.7) et projetées sur une surface passant par -4.4 \AA sur l'axe- d . (c) Toutes les molécules sont projetées sur une surface passant par 4.6 \AA sur l'axe- d . Sur (a), (b) et (c) les taches de couleur orange représentent la trajectoire d'une molécule dans l'espace considéré. | 106 |

| | | |
|------|--|-----|
| V.10 | Projections des CDM des molécules d'eau de l'espace interne sur des surfaces cylindriques pour le modèle rigide et une densité 0.3. (a) représente l'ensemble des positions occupées par les molécules proches de la surface. Sur (a) les projections des atomes d'oxygène et d'hydrogène des groupes hydroxyles de la surface sont respectivement représentées en rouge et blanc. (b) représente l'ensemble des positions occupées par les molécules éloignées de la surface. Sur (a) et (b) les taches de couleur orange représentent la trajectoire d'une molécule choisie aléatoirement dans l'espace considéré. | 107 |
| V.11 | Distributions des angles φ et θ en fonction de la distance à la surface pour les molécules d'eau confinées à l'intérieur (I) et à l'extérieur (II) du nanotube d'imogolite flexible, pour la densité 0.3. | 109 |
| V.12 | Représentations des plus probables orientations des molécules d'eau observées sur les surfaces interne et externe de l'imogolite Pour la représentation des types d'atomes, on utilise le même code de couleurs que celui employé sur la Figure V.1. | 110 |
| V.13 | Fonctions de distribution radiale des paires $O_w H_s$ et $H_w O_s$. Les indices "w" et "s" font respectivement référence aux molécules d'eau et à l'imogolite. Les graphiques de la partie gauche de la figure concernent les molécules d'eau de l'espace interne et ceux de la partie droite les molécules d'eau de l'espace externe. | 111 |
| V.14 | Probabilité de trouver dans l'espace interne (noir) et dans l'espace externe (rouge) un polymère d'ordre N (N -mère). On notera l'échelle logarithmique de l'axe des ordonnées. | 114 |
| V.15 | Fonctions radiales de distribution des paires $O_w O_w$, $O_w H_w$ et $H_w H_w$. L'indice "w" désigne les molécules d'eau. Les graphiques à gauche donnent les fonctions obtenues pour les molécules d'eau de l'espace interne et ceux à droite celles obtenues pour les molécules d'eau de l'espace externe. | 116 |
| V.16 | Evolution avec la densité du nombre moyen de liaisons hydrogène formées par molécule, pour les molécules des espaces interne (a) et externe (b) du modèle d'imogolite flexible. Sur (a) les lignes en pointillé représentent les nombres moyens de liaisons hydrogène calculés pour les molécules situées à proximité de la surface de l'imogolite. | 118 |
| V.17 | Evolution avec la densité du nombre moyen de liaisons hydrogène formées par molécule, pour les molécules confinées dans l'espace interne du modèle d'imogolite rigide. | 119 |

| | | |
|------|--|-----|
| V.18 | Distribution le long de l'axe- d pour la densité 0.3, du nombre moyen total de liaisons hydrogène formées par molécule (en trait continu noir), du nombre moyen de liaisons hydrogène de type molécule-imogolite (en pointillé bleu) et du nombre moyen de liaisons hydrogène de type molécule-molécule (en tireté rouge). | 120 |
| V.19 | Spectres de puissance des CDM des molécules d'eau confinées dans l'espace interne (a) et dans l'espace externe (b) du modèle d'imogolite flexible, pour les systèmes de densités 0.1, 0.3 et 0.5. | 124 |
| V.20 | Composantes longitudinale, radiale et tangentielle des spectres de puissance des CDM des molécules confinées dans l'espace interne. Ces décompositions sont réalisées pour la densité 0.3 dans le cas des modèles d'imogolite rigide et flexible. | 125 |
| V.21 | Evolution temporelle du carré moyen du déplacement des molécules d'eau confinées dans le modèle d'imogolite flexible. Ce graphique présente les courbes relatives aux molécules de l'espace interne (en trait plein) et aux molécules de l'espace externe (en trait tireté). . | 128 |
| VI.1 | Représentation du polyèdre régulier tronqué utilisé comme structure de base du modèle d'alophane. | 136 |
| VI.2 | Schématisation de la structure de la paroi du modèle d'alophane. Ce modèle est réalisé à partir des faces hexagonales et carrées d'un octaèdre régulier tronqué. | 137 |
| VI.3 | Représentation de la structure du modèle d'alophane et des types d'atomes qui la composent. | 139 |
| VI.4 | Représentations des configurations initiale et finale du système d'alophane hydratée. . . | 142 |

Liste des tableaux

| | | |
|-------|---|----|
| II.1 | Coordonnées cylindriques (ρ, Ψ, z) des atomes présents dans les unités élémentaires de tubes d'imagolite de symétries C_{2nh} ($n= 10$ et 12) [5]. | 22 |
| II.2 | Paramètres des modèles d'eau SPC [53] et TIP4P [54]. q_i est la charge portée par l'atome i , ϵ_{OO} et σ_{OO} sont les paramètres nécessaires au calcul des interactions de type van der Waals, enfin d est la distance entre le point de charge L et l'atome d'oxygène. | 30 |
| II.3 | Comparaison de caractéristiques structurales et dynamiques expérimentales et calculées pour un système d'eau liquide décrit avec les modèles TIP4P et SPC. ΔH_{vap} est l'énergie de vaporisation de l'eau, C_p la capacité calorifique, μ le moment dipolaire, ϵ_0 la constante diélectrique, $T_{\rho_{max}}$ est la température à laquelle la densité est maximale, $g(r_1)$ est la valeur prise par la fonction de distribution radiale des atomes d'oxygène à son premier maximum r_1 , D est le coefficient de diffusion et τ_2^χ est le temps de relaxation du vecteur χ calculé en utilisant le deuxième polynôme de Legendre. Les lettres (a), (b), (c), (d), (e) et (f) renvoient respectivement aux références [54], [55], [56], [57], [58] et [59]. | 31 |
| III.1 | Valeurs des coefficients utilisés dans l'équation (III.13) dans le cas de la résolution d'équations différentielles du premier et du second ordre. | 42 |
| III.2 | Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité SiOH. Les constantes de force sont données en $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$, mdyn rad^{-1} et $\text{mdyn } \text{Å rad}^{-2}$ | 52 |
| III.3 | Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité SiO ₄ . \star fait référence aux liaisons non déjà décrites. \dagger signifie l'existence d'une liaison en commun. Les constantes de force sont données en $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$, mdyn rad^{-1} et $\text{mdyn } \text{Å rad}^{-2}$ | 52 |
| III.4 | Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité Al-O(Si)-Al. Les constantes de force sont données en $\text{mdyn } \text{Å}^{-1}$, mdyn rad^{-1} et $\text{mdyn } \text{Å rad}^{-2}$ | 53 |

| | |
|---|-----|
| III.5 Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité AlO_6 . \star fait référence aux liaisons non déjà décrites. \dagger signifie l'existence d'une liaison en commun. Les constantes de force sont données en mdyn \AA^{-1} , mdyn rad^{-1} et mdyn \AA rad^{-2} | 53 |
| III.6 Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité Al-O(H)-Al . Les constantes de force sont données en mdyn \AA^{-1} , mdyn rad^{-1} et mdyn \AA rad^{-2} | 53 |
| III.7 Paramètres utilisés pour décrire les interactions de types van der Waals et électrostatiques. e est la charge d'un électron. | 54 |
| III.8 Paramètres électro-optiques utilisés pour calculer les spectres des aluminosilicates [31]. | 66 |
| IV.1 Attributions de quelques bandes des spectres infrarouge et Raman. | 84 |
| V.1 Paramètres du potentiel appliqués pour modéliser la liaison hydrogène. | 95 |
| V.2 Comparaison de caractéristiques structurales et dynamiques expérimentales et/ou calculées pour un système d'eau liquide décrit (i) avec notre modèle de liaison hydrogène (ii) et avec le modèle SPC. N.L.H. est le nombre moyen de liaisons hydrogène formées par molécule, r_1 la distance correspondant au premier maximum de $g_{OO}(r)$, la fonction radiale de distribution des distances entre les paires d'atomes d'oxygène, D est le coefficient de diffusion et τ_2^χ le temps de relaxation du vecteur χ , l'indice 2 signifie que l'on prend le polynôme de Legendre d'ordre 2. | 97 |
| V.3 Nombres de molécules d'eau placées dans chaque cavité en fonction de la densité. | 100 |
| V.4 Durée de vie moyenne de la liaison hydrogène (en ps) calculée en fonction du type de molécule et du type d'interaction et dans le cas du modèle d'imogolite flexible. Les valeurs entre parenthèses sont celles obtenues dans le cas du modèle d'imogolite rigide. Le symbole \gg signifie que la valeur est supérieure à 5×10^2 ps. Dans un système d'eau liquide la valeur calculée pour la durée de vie de la liaison hydrogène est de 1.7 ps. | 122 |
| V.5 Temps de relaxation moyens (en ps) du vecteur HH (τ_{HH}) et du moment dipolaire (τ_μ) pour les molécules des espaces interne (<i>int</i>) et externe (<i>ext</i>) du modèle d'imogolite flexible. Le symbole \gg signifie que la valeur est supérieure à 5×10^2 ps. Les valeurs calculées pour τ_{HH} et τ_μ dans un système d'eau liquide sont respectivement de 1.4 ps et 1.1 ps. | 126 |

| | | |
|------|--|-----|
| V.6 | Temps (en ps) moyen de résidence des molécules d'eau à proximité des surfaces du modèle d'imegolite flexible. Dans les espaces interne et externe, les temps de résidence sont calculés pour les molécules présentes dans la zone qui s'étend sur 1.3 Å à partir du début de la distribution (Figure V.7). | 127 |
| VI.1 | Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité AlOH. Les constantes de force sont données en mdyne Å ⁻¹ , mdyne rad ⁻¹ et mdyne Å rad ⁻² | 140 |
| VI.2 | Paramètres du champ de forces utilisés pour l'entité Si-O(H)-Al. Les constantes de force sont données en mdyne Å ⁻¹ , mdyne rad ⁻¹ et mdyne Å rad ⁻² | 140 |
| VI.3 | Paramètres utilisés pour décrire les interactions de types van der Waals et électrostatiques. e est la charge d'un électron. Le sigle "w" désigne les atomes appartenant aux molécules d'eau. | 141 |

**Etude par dynamique moléculaire du
comportement d'aluminosilicates tubulaires hydratés :
structure et dynamique du système eau/imogolite.**

La structure et la dynamique des molécules d'eau confinées dans des aluminosilicates de formes tubulaire (imogolite) et sphérique (allophane) ont été étudiées à l'échelle microscopique par la méthode de la dynamique moléculaire. Pour ce faire, des modèles structuraux de ces aluminosilicates ainsi que des modèles d'interactions ont été développés.

La simulation de la dynamique vibrationnelle de l'imogolite fournit des résultats en accord avec ceux expérimentaux. Ainsi, certaines bandes des spectres infrarouge et Raman ont pu être attribuées. Les spectres Raman calculés pour ces structures montrent une bande située aux basses fréquences dont la position varie en fonction du diamètre du nanotube. Cette bande est attribuée à la vibration de respiration radiale de la structure.

Les résultats des simulations sur les systèmes eau/imogolite montrent des caractères hydrophile et hydrophobe respectivement pour les surfaces interne et externe de l'imogolite. Par conséquent, les molécules d'eau proches de ces surfaces ont des comportements différents. Alors que les molécules d'eau entre les nanotubes se comportent de façon similaire aux molécules d'eau dans l'eau liquide, les caractéristiques structurales et dynamiques des molécules à l'intérieur de l'imogolite sont fortement influencées par la surface.

Bien que la composition chimique de la surface interne de l'imogolite et de l'allophane soit similaire, une plus grande mobilité des molécules d'eau est constatée dans le cas de la structure sphérique traduisant des interactions eau/surface plus faibles que pour le système eau/imogolite.

Mots clés : aluminosilicates, imogolite, allophane, eau, dynamique moléculaire, structure, dynamique

**Molecular dynamics study of
the behavior of hydrated tubular aluminosilicates :
structure and dynamics of the water/imogolite system.**

The structure and the dynamics of the water molecules confined in aluminosilicates of tubular (imogolite) and spherical (allophane) shapes, were studied with the use of the molecular dynamics method at the microscopic level. For this purpose, structural and potential models for the hydrated aluminosilicates were developed.

The study of the vibrational dynamics of imogolite provide results that are in an agreement with the experimental data. An attribution of some bands in the infrared and Raman spectra of imogolite was proposed on the basis of the simulations. The calculated Raman spectra show a low-frequency band whose position depends on the value of the nanotube's diameter. This band is assigned to the radial breathing mode of the nanotube.

Results of the simulations of the water/imogolite systems show the hydrophilic and hydrophobic character of the internal and the external surfaces of the solid, respectively. Consequently, the water molecules near these surfaces have different behaviors. While the intertube water molecules behave similarly to their counterparts in bulk liquid water, the structural and dynamical characteristics of the water inside imogolite are strongly influenced by the internal surface.

Although the internal surfaces of allophane and imogolite are very similar to each other, the mobility of the water molecules is higher inside the spherical aluminosilicate than in the tubular one. This result suggests weaker host-guest interactions in the water/allophane system than in the water/imogolite one.

Keywords : aluminosilicates, imogolite, allophane, water, molecular dynamics, structure, dynamics