



HAL
open science

Étude de la stabilité, de l'occupation des cages et de la sélectivité moléculaire des hydrates de gaz par spectroscopie Raman

Claire Pétuya-Poublan

► **To cite this version:**

Claire Pétuya-Poublan. Étude de la stabilité, de l'occupation des cages et de la sélectivité moléculaire des hydrates de gaz par spectroscopie Raman. Chimie-Physique [physics.chem-ph]. Université de Bordeaux, 2017. Français. NNT : 2017BORD0680 . tel-01617250

HAL Id: tel-01617250

<https://theses.hal.science/tel-01617250>

Submitted on 16 Oct 2017

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.

THÈSE PRÉSENTÉE
POUR OBTENIR LE GRADE DE
DOCTEUR DE
L'UNIVERSITÉ DE BORDEAUX

ÉCOLE DOCTORALE DES SCIENCES CHIMIQUES
SPÉCIALITÉ : Chimie-Physique

Par **Claire PETUYA-POUBLAN**

**Étude de la stabilité, de l'occupation des cages et de la sélectivité
moléculaire des hydrates de gaz par spectroscopie Raman**

Sous la direction de : Arnaud DESMEDT

Soutenue le 04 Octobre 2017

Membres du Jury :

M. BROSETA Daniel	Professeur	LFCR	Président du Jury
M. DARTOIS Emmanuel	Directeur de Recherche	IAS	Rapporteur
M. SIMON Patrick	Directeur de Recherche	CEMHTI	Rapporteur
Mme DAMAY Françoise	Chargé de Recherche	LLB	Examineur
Mme LECOMTE Sophie	Directeur de Recherche	CBMN	Examineur
M. MARTIN-GONDRE Ludovic	Maître de Conférence	UTINAM	Examineur
M. RUFFINE Livio	Chercheur	IFREMER	Examineur
M. DESMEDT Arnaud	Chargé de Recherche	ISM	Directeur de thèse

Unité de recherche

Institut des Sciences Moléculaires – Université de Bordeaux

CNRS UMR 5255

Bâtiment A12, 351 cours de la Libération

33405 TALENCE Cedex

FRANCE

À Mamé.

À ma famille.

À Simon.

*À mes Bobbies.
À ce petit être de 20 cm et 500 g.*

Dans la vie, rien n'est à craindre, tout est à comprendre.

Marie Curie

REMERCIEMENTS

Je voudrais, avant tout, remercier Arnaud Desmedt, mon directeur de thèse, qui m'a fait découvrir les clathrates hydrates lors de mon stage de master 1. Je me rappelle être sortie de notre première rencontre complètement émerveillée par ces systèmes, simples, en apparence bien sûr, constitués à 85 % d'eau, dont aucune évocation n'avait jamais été faite durant mon cursus universitaire. Je lui suis extrêmement reconnaissante pour la formation qu'il m'a apportée, tant sur la démarche scientifique à suivre, que sur la mise en place des expériences utilisées pendant ces trois années. D'une disponibilité indéfectible (pour le moindre serrage de boulons), il m'a laissé une grande liberté pour orienter ce travail de thèse comme je le souhaitais. Je voudrais, aussi, le remercier de m'avoir accompagnée 5 ou 6 fois lors des expériences de diffraction des neutrons, au LLB à Saclay. Ces trajets en voiture et ces heures passées sur G4-1 nous ont permis de développer une relation d'amitié, de reconnaissance et de respect mutuel, qui j'espère perdurera à travers les années et nous donnera l'occasion de retravailler ensemble à l'avenir.

Je souhaite dire ma gratitude aux membres du Jury pour m'avoir fait l'honneur d'accepter d'en faire partie. Je suis fière de la formation de ce Jury pluridisciplinaire, rassemblé autour des hydrates de gaz et de la spectroscopie. Tout d'abord, je suis reconnaissant à Daniel Broseta d'avoir accepté de tenir avec brio le rôle de Président du Jury. Je remercie tout particulièrement Patrick Simon et Emmanuel Dartois pour leur investissement dans la lecture critique de ce manuscrit en tant que rapporteurs. Je remercie aussi Sophie Lecomte et Livio Ruffine de me faire le plaisir d'assister à ma soutenance de thèse en tant que membres du Jury. Enfin je remercie Françoise Damay et Ludovic Martin-Gondre pour leur collaboration à ce travail de thèse. Françoise, pour tout le temps d'expérience obtenu sur G4-1, Ludovic pour m'avoir initiée aux calculs quantiques VASP.

Je remercie l'ensemble du Groupe Spectroscopie Moléculaire de l'Institut des Sciences Moléculaires pour leur contribution aux parfaites conditions de travail dont j'ai bénéficié durant cette thèse. En particulier, j'exprime ma gratitude envers David Talaga et Jean-Luc Bruneel qui sont toujours disponibles lorsqu'un problème se présente sur les spectromètres Raman. De plus, je souhaite remercier Christian Aupetit et Frédéric Adamietz pour leur aide ponctuelle. J'ai aussi une pensée pour ceux qui m'ont accompagnée durant ces trois années et avec qui j'ai tissé

de réels liens d'amitié, notamment Sarah (elle aussi clathratisée pour la science, et en qui j'ai trouvé une véritable amie), Flavie (pour sa bonne humeur au quotidien et ses muffins au son de blé), Thomas (pour avoir fait tripler notre taux de sucre dans le sang) et Jenny (pour avoir « tenté » d'améliorer notre anglais avec ses *english days*). Enfin, je suis reconnaissante envers Philippe Aurel et Raphaël Méreau du groupe Chimie Théorique d'être venus à ma rescousse lors de mes « déboires » avec les calculs quantiques.

Je termine en remerciant ma famille, Tété, et mes amis pour leur soutien indéfectible depuis toujours. Ma famille a su m'apporter un cadre plus que confortable pour mener à bien toutes ces années d'études, ainsi que l'amour et la confiance nécessaires à mon épanouissement personnel. Je remercie, aussi, Simon, qui partage ma vie depuis maintenant 5 ans, de l'amour qu'il me porte, de toujours croire en moi et de m'encourager sans cesse. Je lui suis reconnaissante, ainsi qu'à nos amis qui se reconnaîtront, de m'avoir aidée à me changer les idées, notamment lors des semaines de travail intense en cette fin de thèse. Enfin, je remercie mes amies de toujours (Vivi, Toko, Crampy, Caro, la Nale, Cam, Bibine, Estelle, Cuécué) sans lesquelles la vie n'aurait pas le même goût de fêtes, de rires, de Basket et d'autres moments de joie que me procure cette amitié depuis plus de 15 ans.

RÉSUMÉ

Les hydrates de gaz sont des cristaux composés de molécules d'eau formant des cages, piégeant des molécules de gaz. A l'état naturel, ces hydrates se forment en présence de mélanges gazeux dans les fonds océaniques et seraient impliqués dans la formation des comètes et des planètes. Comprendre la sélectivité moléculaire et la stabilité des hydrates mixtes (co-incluant plusieurs espèces gazeuses) est primordiale et constitue le cœur de ce travail de doctorat. En s'appuyant sur la spectroscopie Raman et la diffraction des neutrons, complétés de calculs de chimie quantique, les hydrates formés à partir de mélanges de CO, N₂ et de CO₂ ont été étudiés. Outre leur intérêt astrophysique, ces systèmes permettent d'appréhender l'impact de propriétés physico-chimiques (moment dipolaire, solubilité, adsorption sur la glace) sur la sélectivité.

La cinétique de formation et les signatures vibrationnelles des molécules encapsulées dans différents types de cages ont été analysées pour la première fois dans les hydrates purs de CO et de N₂. En variant pression et température, une capacité exceptionnelle de diffusion des molécules gazeuses à travers les cages est révélée. La sélectivité moléculaire, la stabilité structurale et l'occupation des cages ont été étudiées dans les hydrates mixtes CO-N₂, CO-CO₂ et CO₂-N₂. L'affinité aqueuse et le moment dipolaire des molécules gazeuses pilotent la sélectivité des gaz piégés (encapsulation préférentielle du CO et du CO₂). De plus, l'azote joue un rôle de promoteur cinétique des structures formées. Ces résultats fondamentaux ouvrent de nouvelles perspectives tant appliquées (séparation des gaz) que fondamentales (hydrates en milieu naturel).

Mot-clés : hydrate de gaz, monoxyde de carbone, dioxyde de carbone, azote, sélectivité, métastabilité, spectroscopie Raman, diffraction des neutrons, DFT

ABSTRACT

Gas hydrates are crystalline compounds consisting of water molecules forming cages within which gas molecules are encapsulated. In natural environments, gas hydrates are formed in the presence of gaseous mixtures in the ocean floor and would be involved in the formation of comets and planets. Understanding the molecular selectivity and the stability of mixed hydrates (co-including several gaseous species) is crucial and constitutes the core of this research work. With the help of Raman spectroscopy and neutron diffraction, supplemented by quantum chemistry calculations, hydrates formed from mixtures of CO, N₂ and CO₂ have been investigated. In addition to their astrophysical interest, these systems offer the opportunity to better understand the impact of physical-chemistry properties (dipolar moment, water solubility, adsorption on ice) on the selectivity.

The formation kinetics and the vibrational signatures of the encapsulated molecules in various types of cage have been analyzed in pure CO and N₂ hydrates for the first time. By varying pressure and temperature, the gaseous molecules exhibit an exceptional ability for diffusing through the cages. Molecular selectivity, structural stability and cage occupancy have been studied in the mixed hydrates CO-N₂, CO-CO₂ and CO₂-N₂. The aqueous affinity and the dipolar moment of the gas molecules trigger the selectivity of the trapped gases (preferential encapsulation of CO and CO₂). In addition, the nitrogen molecule acts as a kinetic promoter of the formed structure. These fundamental results open new opportunities on both applied (gas separation) and fundamental (hydrates in natural environment) aspects.

Keywords: gas hydrate, carbon monoxide, carbon dioxide, nitrogen, selectivity, metastability, Raman spectroscopy, neutron diffraction, DFT

TABLE DES MATIÈRES

INTRODUCTION GÉNÉRALE	1
-----------------------------	---

CHAPITRE 1 : Les hydrates de gaz..... 9

I- Généralités sur les hydrates de gaz	13
a- Structure	13
b- Mécanisme de formation.....	18
II- Problématiques considérées dans l'étude des hydrates de gaz	22
a- Stabilité thermodynamique	22
b- Interactions hôte-invitées	24
c- Occupation des cages.....	26
d- Sélectivité moléculaire.....	31
III- Démarche scientifique	34
a- Objectifs et problématique du travail de recherche	34
b- Etat de l'art des systèmes étudiés.....	36
i. L'hydrate de monoxyde de carbone CO	36
ii. L'hydrate d'azote N ₂	38
iii. L'hydrate de dioxyde de carbone CO ₂	42
iv. Les hydrates mixtes.....	43

CHAPITRE 2 : Techniques expérimentales et méthode de simulation 47

I- Approche expérimentale	51
a- Spectroscopie Raman.....	51
b- Diffraction des neutrons.....	54
II- Modélisation quantique.....	56
a- Calculs par théorie de la fonctionnelle de la densité.....	56
b- Systèmes étudiés	58
c- Relaxation structurale	59
d- Fréquence de vibration.....	60
e- Dynamique moléculaire « ab initio ».....	60
III- Formation des échantillons	61
a- Description des montages	61
b- Protocole expérimental	64
i. Echantillons pour les études <i>in situ</i>	64
ii. Echantillons pour les études <i>ex situ</i>	65
iii. Courbes d'étalonnage Raman des mélanges de gaz : variation des polarisabilités	65
IV- Analyse quantitative.....	66
a- Occupation des cages.....	66

b-	Sélectivité moléculaire.....	67
CHAPITRE 3 : L'hydrate de CO.....		71
I-	Introduction.....	75
II-	Structure et stabilité de l'hydrate de CO.....	75
III-	Occupation des cages.....	76
a-	Détermination de l'occupation des cages	76
b-	Dépendance en pression et température.....	78
IV-	Étude théorique de l'hydrate de CO.....	81
a-	Propriétés structurales.....	82
b-	Calculs de fréquences de vibration	85
V-	Conclusion	86
CHAPITRE 4 : L'hydrate de N₂.....		89
I-	Introduction.....	93
II-	L'hydrate pur de SI.....	93
a-	Structure et stabilité	93
b-	Distribution en fréquences et occupation des cages	96
III-	L'hydrate pur de SII.....	98
a-	Structure et signatures Raman de la SII.....	98
b-	Dépendance en pression et température de la structure II	100
c-	Expansivité thermique du paramètre de maille.....	103
IV-	Transition de structure SI-SII.....	104
a-	Détermination de la transition structurale.....	105
b-	Complémentarité de la spectroscopie Raman	106
c-	Evolution de l'occupation des cages dans le temps	109
d-	Etude théorique de la stabilité des structures SI et SII.....	111
V-	Conclusion	113
CHAPITRE 5 : L'hydrate mixte de CO-N₂		115
I-	Introduction.....	119
II-	Sélectivité moléculaire.....	120
a-	Encapsulation préférentielle du CO	120
b-	Dépendance en pression et température.....	122
c-	Quantification	123

III-	Structure des hydrates mixtes	124
IV-	Occupation des cages.....	130
a-	Signatures Raman	130
b-	Dépendance en pression et température des occupations	131
c-	Quantification	140
V-	Conclusion	143
CHAPITRE 6 : Les hydrates mixtes de CO₂-N₂ et CO-CO₂		147
I-	Introduction.....	151
II-	L'hydrate pur de CO ₂	151
a-	Structure de l'hydrate.....	151
b-	Signatures Raman de l'occupation des cages	152
III-	L'hydrate mixte de CO ₂ -N ₂	153
a-	Structure de l'hydrate mixte.....	153
b-	Occupation des cages.....	156
c-	Sélectivité moléculaire.....	158
IV-	L'hydrate mixte de CO-CO ₂	159
a-	Structure de l'hydrate mixte.....	159
b-	Occupation des cages.....	162
c-	Formation de l'hydrate mixte à partir de la phase liquide	163
d-	Sélectivité moléculaire.....	165
V-	Conclusion	166
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		171
BIBLIOGRAPHIE.....		179

INTRODUCTION GÉNÉRALE

Les hydrates de gaz ont été synthétisés artificiellement, pour la première fois, au début du 20^{ème} siècle, avant d'être découverts dans les fonds océaniques, dans leur état naturel. La première évocation est faite en 1934 par Hammerschmidt [HAM 34], qui découvrit des hydrates de gaz naturels dans un pipeline obstrué. Dans les années 50, les structures de ces systèmes ont été résolues. Les hydrates de gaz sont des composés cristallins constitués de molécules d'eau formant des cages, à l'intérieur desquelles sont piégées des molécules de gaz. Les deux principales structures formées, dénommées SI et SII, sont composées de 2 petites cages, 6 grandes cages, et de 16 petites cages, 8 grandes cages, respectivement. Depuis lors, les intérêts fondamentaux et appliqués pour les hydrates de gaz se sont considérablement développés, pour devenir, de nos jours, un domaine de recherche actif et étendu. Ainsi, les recherches actuelles sur les hydrates de gaz prennent de plus en plus d'importance, en raison des nombreuses applications qui leur sont dédiées dans différents domaines (environnement, énergie...) ainsi que de la diversité des systèmes dans lesquels ils se trouvent tels que les fonds océaniques, le permafrost, les planètes, les comètes...etc.

Sur Terre, ces hydrates de gaz se forment, naturellement, dans le permafrost ou les sédiments des marges continentales lorsque des conditions de température suffisamment basse et de pression élevée sont réunies. Essentiellement composés de méthane, ces hydrates de gaz naturel sont considérés comme une réserve d'énergie fossile potentielle [SLO 08]. Dans le domaine de l'astrophysique, les conditions thermodynamiques présentes dans de nombreux corps du système solaire suggèrent que les hydrates de gaz pourraient exister dans le permafrost martien [CHA 07, HER 11], à la surface et à l'intérieur de Titan, ainsi que dans les satellites glacés [LUN 85, TOB 06, THO 07]. L'activité observée dans certains noyaux cométaires résulterait de la dissociation de ces structures cristallines [MOU 00, MAR 10, MAR 11]. D'une manière générale, les hydrates de gaz ont, probablement, participé à la formation d'une grande partie des planétésimaux dans le système solaire, lors du refroidissement d'une nébuleuse. La cristallisation de l'eau, dans des températures inférieures à 150 K, a pu permettre de piéger des gaz, sous forme d'hydrate.

Ces systèmes ouvrent, également, de nouvelles perspectives industrielles pour le stockage et le transport de gaz naturel comme le méthane [DES 10] ou l'hydrogène [KOH 07] dans des conditions douces (proches des conditions atmosphériques). Des promoteurs comme le tétrahydrofurane (THF) [FLO 04] ou des structures présentant des cavités plus grandes (structure H, [CHA 05]) permettent d'augmenter la capacité de stockage. La séquestration du dioxyde de carbone est également une problématique actuelle. En effet, une grande partie des gaz à effet de serre est due aux émissions de dioxyde de carbone, eux-mêmes provoquant le

réchauffement de la planète. Ainsi, le but est d'encapsuler des molécules de ce gaz afin de les plonger au fond des océans [CHA 05]. Plus récemment, des études ont évoqué la possibilité de transformer des hydrates de méthane en hydrates de dioxyde de carbone [GOE 06]. Les techniques de désalinisation se basent également sur les hydrates de gaz. Elles reposent sur la formation de gaz hydrates par injection d'un réfrigérant dans l'eau de mer. Les cristaux d'hydrates sont ensuite séparés de l'eau salée concentrée et l'eau pure est récupérée en chauffant les hydrates. Dans l'industrie pétrolière, les hydrates constituent de réelles pertes économiques du fait de leur formation dans les pipelines, en réduisant ou en obturant le flux des hydrocarbures. En effet, la formation d'un bouchon d'hydrate entraîne la séparation du pipeline en deux parties, l'une à haute pression et l'autre à basse pression. L'augmentation de la différence de pression provoque ainsi l'explosion et peut entraîner la destruction du pipeline. Les hydrates de gaz peuvent aussi provoquer des explosions ou des incendies dans les forages dus à la déstabilisation des couches d'hydrates de gaz libérant des poches de gaz [CHA 05]. Il existe, bien sûr, des solutions [KOH 11] et, notamment, l'utilisation d'inhibiteur pour éviter la formation des hydrates, ou encore les variations de pression et de température afin de ne pas se trouver dans les conditions de stabilité des hydrates. Cette thématique représente un pan important des recherches et développements autour des hydrates de gaz

Le travail de cette thèse s'inscrit dans le cadre du projet MI²C (« Multiscale Investigations of the impact of Mineral Impurities on gas trapping within Clathrate Hydrates »), financé par l'Agence Nationale de la Recherche. Ce projet porte, notamment, sur l'impact des sédiments sur la sélectivité moléculaire au sein des hydrates de gaz. En effet, comme évoqué précédemment, une observation commune aux hydrates de gaz terrestres et extraterrestres (non observés expérimentalement à ce jour) est qu'ils sont formés de manière prédominante, et naturelle, en présence de milieux glacés poreux (sous forme de poudre), éventuellement enrichis en minéraux, sels hydratés et / ou sédiments. Pourtant, très peu d'études tiennent compte de ces environnements, bien que de nombreuses propriétés physico-chimiques puissent être impactées par la présence de ces milieux, telles que le stockage des gaz, la sélectivité moléculaire ou encore la stabilité des hydrates. Ainsi, Zanjani *et al.* [ZAN 12], ont montré l'augmentation de la capacité de stockage et de la sélectivité du méthane, au sein d'un hydrate mixte composé de méthane-éthane-propane, dans un milieu siliceux poreux.

L'objectif principal de ce travail de recherche porte sur l'étude de la sélectivité moléculaire dans des hydrates de gaz mixtes, à savoir formés de plusieurs espèces gazeuses. Cette étude fournira ainsi une base solide afin d'appréhender l'influence de milieux siliceux

dans la suite du projet MI²C. Plus spécifiquement, le travail réalisé porte sur l'étude de la stabilité des hydrates de gaz, de l'occupation des cages et de la sélectivité moléculaire sur des systèmes formés à partir du CO, N₂ et CO₂. Le cas de l'hydrate mixte CO-N₂ présente un aspect fondamental important en raison, d'une part, de l'intérêt « astro » de ces deux espèces chimiques (présentes à la surface de nombreuses comètes et planètes) et, d'autre part, du fait des propriétés physico-chimiques très similaires des molécules de CO et de N₂, à l'exception de leur moment dipolaire. Ces systèmes offrent l'opportunité de s'affranchir de certains paramètres tels que l'encombrement stérique (les molécules de CO et de N₂ sont de même taille et isoélectroniques) ou les conditions thermodynamiques de formation (les courbes d'équilibre des hydrates purs de CO et de N₂ se superposent) afin de comprendre le processus de sélectivité. La différence entre ces deux espèces chimiques réside, ainsi, dans le moment dipolaire que seule la molécule de CO possède. De plus, les molécules de CO et de N₂ sont toutes deux peu solubles dans l'eau, mais présentent des propriétés d'adsorption différentes à la surface de la glace. Il est alors pertinent de comprendre les propriétés de ces hydrates de gaz lorsque ceux-ci sont formés à partir de la glace et non à partir de l'eau liquide. Nous avons, également, décidé d'utiliser le gaz de CO₂, très soluble dans l'eau et présentant une excellente affinité à la surface de la glace, afin de compléter l'étude de la nature des interactions mises en jeu dans les processus de sélectivité. Les hydrates mixtes de CO₂-N₂ (bien connu de la littérature, tout comme l'hydrate de CO₂ pur) d'une part, et de CO-CO₂, d'autre part, ont été formés afin d'analyser la sélectivité moléculaire et de comparer l'effet de l'affinité des molécules invitées avec l'eau (adsorption, solubilité) sur la formation d'hydrates mixtes.

Ce manuscrit se décompose ainsi en trois grandes parties. Après un exposé de l'état de l'art sur les hydrates de gaz étudiés (chapitre 1) et de la méthodologie utilisée se basant sur la spectroscopie Raman, la diffraction des neutrons et des calculs de chimie quantique (chapitre 2), les résultats sont présentés pour les hydrates de gaz purs (chapitre 3 et 4) dans un premier temps, puis, pour les hydrates de gaz mixtes, dans un second temps (chapitres 5 et 6).

Le premier chapitre de résultats (chapitre 3) est dédié à l'hydrate de CO. Celui-ci a été très peu étudié au cours des dernières années, mis à part le travail de Zhu *et al.* [ZHU 14], qui porte sur la métastabilité et l'occupation des cages de l'hydrate ou encore celui de Dartois *et al* [DAR 11] portant sur la spectroscopie IR dans des conditions astrophysiques (très basses températures et pressions). En effet, l'hydrate de CO se forme, cinétiquement, dans une structure SI, puis se transforme en structure SII au bout de 4-5 semaines, pour atteindre

l'équilibre thermodynamique après 17 semaines. De plus, il semble que la double occupation des grandes cages de la SII ait un effet stabilisant en comparaison avec la double occupation de la SI. Ce travail de thèse va permettre de trouver des signatures vibrationnelles de l'encapsulation des molécules de gaz au sein des cages de l'hydrate (spectroscopie Raman), et d'approfondir la problématique de sa métastabilité (diffraction des neutrons et calculs dans l'approximation de la théorie de la fonctionnelle de la densité dite DFT).

Le second chapitre traite de l'hydrate de N_2 , ayant fait l'objet de nombreuses études par Kuhs *et al.* [KUH 97, KUH 98], Chazallon *et al.* [CHA 98, CHA 02], ou encore Hansen *et al.* [HAN 16]. Comme dans le cas du CO, une transition SI-SII est observée. Cependant, la cinétique de formation est nettement plus rapide puisque la SII est complètement formée au bout de quelques jours. Une étude approfondie sur cette transition a été menée, notamment grâce à l'utilisation de la diffraction des neutrons. De plus, les signatures vibrationnelles de l'occupation des deux types de cages, sera mise en évidence, pour la première fois, dans des gammes de pression relativement douces (200 bar), dans le cas de l'étude de l'hydrate pur de structure SI, d'une part, et de structure SII, d'autre part.

Dans un second temps, les hydrates mixtes de CO- N_2 (chapitre 5), CO₂- N_2 et CO-CO₂ (chapitre 6) ont été étudiés. Les propriétés de sélectivité moléculaire, de structure et d'occupation des cages vont être, tout d'abord, étudiées dans le cas de l'hydrate mixte de CO- N_2 . En effet, un travail théorique (simulation Monte Carlo Grand Canonique) a déjà été effectué, concernant la formation de cet hydrate mixte dans des conditions astrophysiques ($T=32-70$ K, $P=5,2 \times 10^{-10}-2,9 \times 10^{-3}$ bar) proches de celles de la comète 67 P/ Churyumo-Gerasimenko [LEC 15]. Dans ces conditions, les molécules de CO seraient préférentiellement encapsulées. Toutefois, aucune étude expérimentale n'existe sur cette sélectivité, qui est l'objet de ce travail. De plus, la comparaison des propriétés de l'hydrate mixte avec celles des hydrates purs de CO et de N_2 va permettre de comprendre l'influence de chaque hydrate pur sur les propriétés rencontrées. Enfin, le dernier chapitre de ce manuscrit traite des hydrates mixtes de CO₂- N_2 et CO-CO₂, dont le point commun est la présence des molécules de CO₂. Dans une première étape de ce chapitre, l'hydrate de CO₂, très étudié dans la littérature [RAT 86, FLE 88, SUM 97, UDA 01, PRA 06, CAO 14], est analysé. Il se forme dans une structure SI et les deux types de cage sont occupés par des molécules de CO₂. L'hydrate mixte CO₂- N_2 est relativement bien connu dans la littérature [KAN 00, SEO 04, YOO 06, CHA 11]. Par contre, celui de CO-CO₂ n'a été que très peu étudié à ce jour, malgré son intérêt pour la capture du CO, par exemple. La compréhension de la sélectivité moléculaire, en termes de capture préférentielle ou de distribution des molécules de gaz au sein des cages, permet d'appréhender les différences

d'interactions entre les molécules de CO et de N₂ (moment dipolaire du CO) avec les molécules de CO₂ dans la formation de ces hydrates mixtes de structure SI.

CHAPITRE 1 :

Les hydrates de gaz

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 1 : Les hydrates de gaz.....9

I- Généralités sur les hydrates de gaz	13
a- Structure	13
b- Mécanisme de formation.....	18
II- Problématiques considérées dans l'étude des hydrates de gaz	22
a- Stabilité thermodynamique	22
b- Interactions hôte-invitées	24
c- Occupation des cages.....	26
d- Sélectivité moléculaire.....	31
III- Démarche scientifique	34
a- Objectifs et problématique du travail de recherche	34
b- Etat de l'art des systèmes étudiés.....	36
i. L'hydrate de monoxyde de carbone CO	36
ii. L'hydrate d'azote N ₂	38
iii. L'hydrate de dioxyde de carbone CO ₂	42
iv. Les hydrates mixtes.....	43

Introduction :

Ce premier chapitre fait un état de l'art non exhaustif des travaux menés sur les hydrates de gaz d'une manière générale, puis des propriétés physico-chimiques étudiées durant la thèse. Ainsi, la structure et les mécanismes de formation des hydrates seront évoqués dans un premier temps suivis par les problématiques de stabilité de ces systèmes, d'occupation des cages et de sélectivité moléculaire. La démarche scientifique suivie sera détaillée et nous nous attarderons plus amplement sur les différents hydrates de gaz mis en œuvre dans ce travail de recherche. Ce chapitre met notamment en évidence l'apport de la spectroscopie Raman sur ces systèmes. En effet, il sera démontré que le Raman est une technique spectroscopique parfaitement adaptée à l'interprétation et la compréhension des propriétés des hydrates de gaz.

I- Généralités sur les hydrates de gaz

a- Structure

Les hydrates de gaz sont des cristaux inorganiques nanoporeux formés par auto-assemblage de plusieurs espèces moléculaires, dont la principale est l'eau, dans des conditions thermodynamiques spécifiques (en général haute pression et basse température) [SLO 08, KOH 11]. Ces molécules d'eau forment ainsi des cages « hôtes », via un réseau de liaisons hydrogène [DES 10], qui peuvent encapsuler de nombreuses espèces moléculaires, notamment des molécules de gaz comme le méthane (CH_4), le dioxyde de carbone (CO_2) et le propane (C_3H_8) qui sont dites « invitées ». Lorsque plusieurs molécules invitées sont présentes, le terme d'hydrate mixte est employé. Des liaisons entre la sous-structure hôte et la molécule invitée, dites « hôte-invitée », de type Van der Waals assurent la stabilité du système [HAS 06].

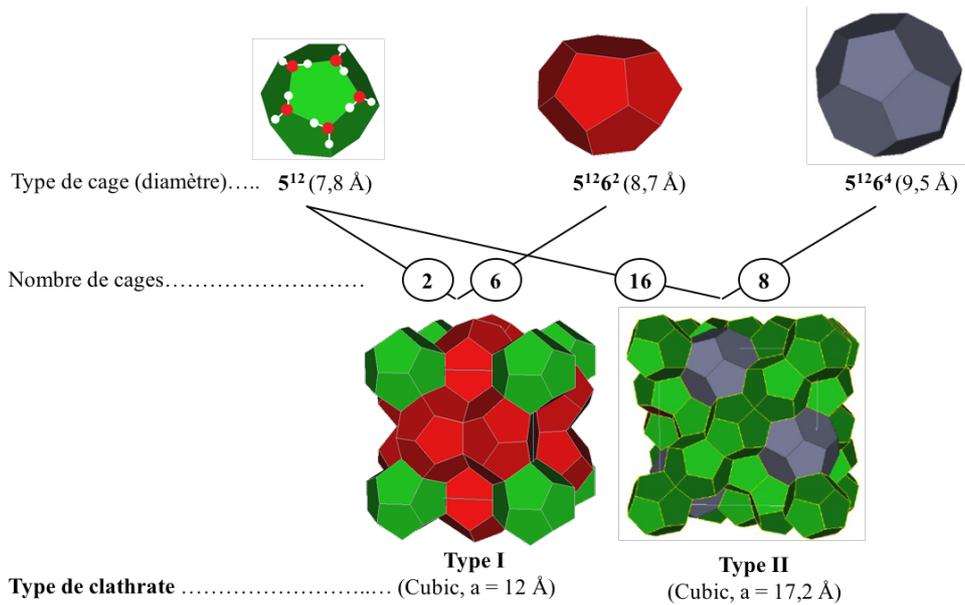


Figure 1: Les deux principales structures d'hydrates de gaz. Les sommets des cages correspondent aux atomes d'oxygène (boules rouges sur la cage 5^{12}) et les arêtes aux atomes d'hydrogène (boules blanches sur la cage 5^{12}) (adapté de [DES 12]).

Ainsi, il se dégage deux principaux types de structures cristallines : le type I (noté SI) de paramètre de maille cubique $a \approx 12 \text{ \AA}$ et le type II (noté SII), maille cubique avec $a \approx 17,2 \text{ \AA}$. Ces structures sont basées sur l'assemblage de différents polygones plans formés par des molécules d'eau et leurs liaisons hydrogène (Figure 1) [SLO 08]. L'arrangement le plus stable est un pentagone dont les sommets sont les atomes d'oxygène, et les arêtes les liaisons hydrogène. Cette entité est alors utilisée afin de créer des cages dodécaédriques ayant un diamètre d'environ $7,8 \text{ \AA}$ (notés 5^{12} , signifiant que 12 pentagones forment la cage). De plus, des hexagones et des carrés peuvent aussi former des cages. Par exemple, l'association de 12 pentagones et de 2 ou 4 hexagones donne des cages de type $5^{12}6^2$ de diamètre de $8,7 \text{ \AA}$, ou $5^{12}6^4$ de diamètre $9,5 \text{ \AA}$ [DES10]. Les petites cages 5^{12} seront notées SC (pour Small Cages) et les grandes cages $5^{12}6^2$ et $5^{12}6^4$ LC (pour Large Cages).

La forme et la taille de ces trois types de cage, et donc la structure de l'hydrate formée, dépendent de la nature des molécules invitées et, également, de la température et de la pression d'équilibre des hydrates de gaz [SLO 08].

Dans un premier temps, la nature et la taille de la molécule invitée déterminent le type de structure formée. En effet, certaines molécules telles que le tétrahydrofurane (THF) dont la taille est relativement importante ne pourront occuper que les LC $5^{12}6^4$ et l'hydrate formé sera alors de SII [SLO 08]. De plus, les molécules ayant un diamètre de Van der Waals plus faible

auront tendance à former des hydrates de structure SI. Cependant, dans le cas de petites molécules telles que l'Ar, le Kr ou encore le N₂, l'hydrate formé sera de type II en raison du plus grand nombre de SC au sein de la structure SII (16 contre 2 dans la structure SI) qui stabilise l'hydrate [DAV 84]. Il est important de souligner que d'après Davidson [DAV 71], les molécules ayant une taille entre celle de l'argon (3,8 Å) et celle du cyclobutanone (6,5 Å) pourront former des hydrates de gaz de structure SI ou bien de structure SII.

La taille de la molécule invitée définit aussi la pression d'équilibre. En effet, prenons l'exemple d'un hydrate simple de CH₄ auquel sont ajoutées des molécules d'un autre hydrocarbure tel que le C₃H₈. Le travail de Deaton et Frost [DEA 46] indique que l'ajout d'à peine 1 % de C₃H₈ dans l'hydrate pur de CH₄ entraîne une diminution de 42 % de la valeur de la pression d'équilibre. Ceci est dû à une modification de la structure de l'hydrate qui passe d'un type I (100 % de CH₄) à un type II (99 % de CH₄ et 1 % de C₃H₈). Le C₃H₈ ne peut occuper que les LC du type II 5¹²6⁴ alors que l'hydrate de méthane pur est stabilisé par l'occupation des cages 5¹²6².

Le volume des cages peut varier avec la température, la forme et la taille des molécules invitées. En effet, d'après Chakoumakos *et al.* [CHA 03], dans le cas de l'hydrate d'oxyde de triméthylène, le volume des LC (tant dans le cas d'une structure SI que d'une structure SII) diminue avec la température de manière monotone alors que pour l'hydrate de méthane, l'influence de la température sur le volume de SC (supposées identiques dans les deux types de structures) semble être plus faible dans le cas de la structure SII. Ainsi, les SC du type I et du type II auraient donc bien des différences et notamment au niveau de leur taille avec une légère supériorité pour la petite cage 5¹² de la structure SI [CHA 03, SLO 08].

L'étude de la sous-structure aqueuse peut se faire à l'aide de la spectroscopie Raman notamment via l'analyse des modes intermoléculaires à basses fréquences aussi appelés modes de réseau ainsi que des modes d'élongations O-H. Il est ainsi possible de différencier la structure de la glace hexagonale Ih avec celle d'un hydrate de gaz. En effet, la glace Ih possède une maille hexagonale parfaite constituée de molécules d'eau formant des sites tétraédriques parfaits via leurs liaisons hydrogène (Figure 2). Le réseau de liaisons hydrogène d'un hydrate est lui distordu par rapport à celui de la glace et la liaison hydrogène s'en trouve affaiblie.

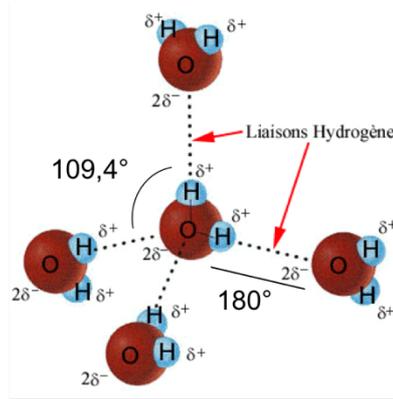


Figure 2 : Liaisons hydrogènes entre molécules d'eau au sein de la glace Ih.

Le mode de réseau d'un hydrate de gaz possèdera donc une fréquence vibrationnelle plus basse que celle de la glace (Figure 3, à gauche) [PRA 07, GIA 08, KLO 13, DES 15]. L'inverse sera alors observé dans le cas des élongations O-H puisque la distorsion du réseau de liaisons hydrogène renforce la constance de force de ces O-H (Figure 3, à droite) [PRA 07, KLO 13].

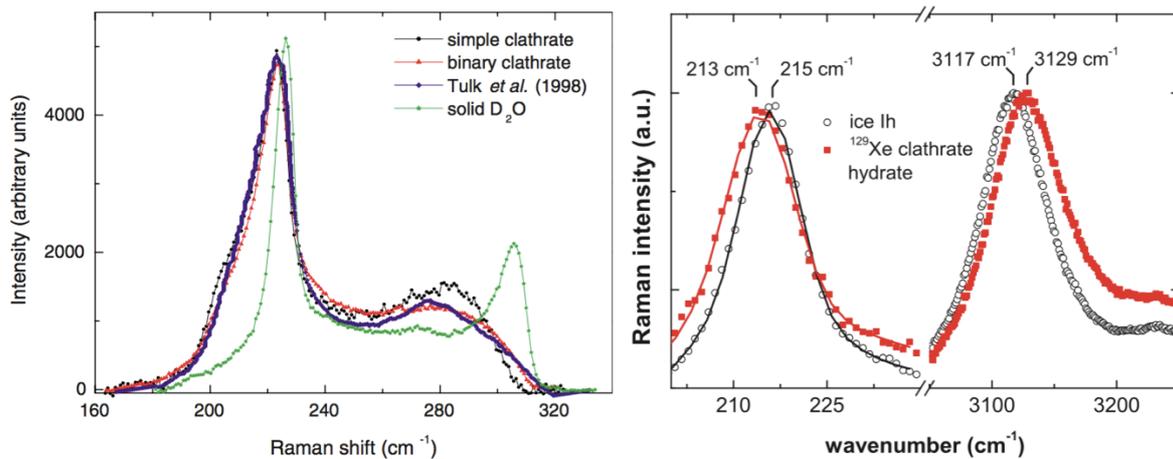


Figure 3 : Comparaison des modes de réseau (basses fréquences) et d'élongation (hautes fréquences) de la glace et d'un hydrate pur SII de H₂ et d'un hydrate mixte SII H₂-THF (à gauche, [GIA 08]) ainsi que d'un hydrate SI de ¹²⁹Xe (en rouge sur la figure de droite, [KLO 13]).

Dans la littérature, ces modes restent relativement peu étudiés en raison de la présence « parasite » de la glace lors de la formation d'hydrates de gaz qui peut créer des difficultés d'attribution des fréquences de vibration. Il est, cependant, possible de distinguer l'importance de la quantité de glace dans un échantillon d'hydrate en regardant le mode réseau et notamment le pic aux alentours de 310 cm⁻¹, caractéristique de la glace pure (Figure 3, à gauche). Outre la comparaison avec la glace, des analyses de la dépendance en pression et température ont été

effectuées. Ainsi, la fréquence du mode de réseau augmente avec la pression [NAK 98, SUG 02, SAS 03, SHI 03, SUG 05] et diminue lorsque la température augmente [DES 15]. Les modes d'élongation O-H adoptent le comportement inverse au mode de réseau [SAS 03, SHI 03]. Sugahara *et al.* [SUG 05] ont comparé les valeurs des fréquences du mode de réseau O-O d'un hydrate de CO₂ de type I [NAK 98] et d'un hydrate de N₂ de type II [SUG 02]. Ainsi, à la même pression, le mode de réseau d'un hydrate de type II se situe à plus haute fréquence que celui d'un hydrate de type I [SAS 03, SHI 03]. Cela vient du fait que la taille des SC 5¹² est quelque peu différente d'un type de structure à l'autre, comme évoqué précédemment. La petite cage du type II est légèrement plus petite que celle du type I [SUG 05].

Il faut, enfin, souligner que, d'après la littérature, la spectroscopie Raman permet de déterminer le type de structure de l'hydrate formé grâce au fait que les signatures vibrationnelles des molécules invitées encapsulées dans une LC et une SC sont différentes. En effet, l'intensité Raman étant proportionnelle à la variation des polarisabilités et à la concentration des espèces, il est possible de connaître le remplissage des cages d'un hydrate, en faisant l'hypothèse que les polarisabilités d'une molécule invitée au sein d'une LC et d'une SC sont identiques (détails dans le chapitre 2). Pour rappel, un hydrate SI est formé de 6 LC et 2 SC et un hydrate SII est composé de 8 LC et 16 SC. Ainsi, les rapports des intensités Raman du taux d'occupation des LC sur celui des SC sera égal à 3 dans le cas d'une SI et de 0,5 dans le cas d'une SII, comme le montre la Figure 4. Notons que la signature du CH₄ dans la phase gaz se trouve à plus haute fréquence (2917,6 cm⁻¹, voir section II-c)

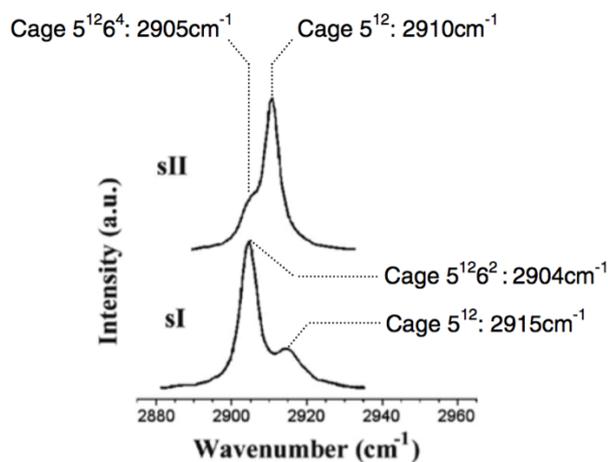


Figure 4 : Comparaison des rapports d'intensités LC/SC entre SI et SII ([DES 12], adapté de [CHO 00]).

b- Mécanisme de formation

L'une des problématiques les plus importantes actuellement concerne le mécanisme de formation des hydrates de gaz via la compréhension de la nucléation et de la croissance ainsi que de la dissociation puisque de nombreux paramètres entrent en jeu, tels que les conditions thermodynamiques de formation ou la cinétique. Cependant, la majorité des modèles évoqués est basée sur des calculs de dynamique moléculaire et non sur des données expérimentales. Il est aussi nécessaire de distinguer la formation d'hydrates à partir de l'eau liquide de celle à partir de la glace. En effet, il s'avère que l'impact de la solubilité des molécules invitées dans l'eau sera plus important lorsque la phase de départ est l'eau liquide. Les molécules invitées bien dissoutes dans l'eau favoriseraient la formation de l'hydrate contrairement à celles dont la solubilité est moins bonne (voir section II-c-iii). La comparaison entre la formation d'un hydrate de CO_2 (gaz très soluble dans l'eau) et de N_2 (gaz peu soluble dans l'eau) confirmerait cette hypothèse puisque le premier est formé en quelques heures voire quelques jours [SUM 97, UCH 99, DAR 09] alors qu'il faut quelques jours voire plusieurs semaines pour obtenir un hydrate de N_2 [KUH 97, CHA 98, QIN 15].

La Figure 5 représente un cycle de formation/dissociation de l'hydrate pur de CH_4 , à partir de l'eau liquide, à volume constant et en fonction de la pression et de la température. Dans ce cas, bien que le point d'équilibre de l'hydrate soit au point D (pression et température d'équilibre), la métastabilité du système empêche la formation immédiate du système. La pression et la température diminuent linéairement jusqu'au point B où l'hydrate commence à se former (nucléation) puis croît jusqu'au point C (baisse de la pression). La dissociation démarre lorsque l'échantillon est réchauffé de sorte que la pression du système augmente jusqu'à arriver au point d'équilibre D [SLO 08].

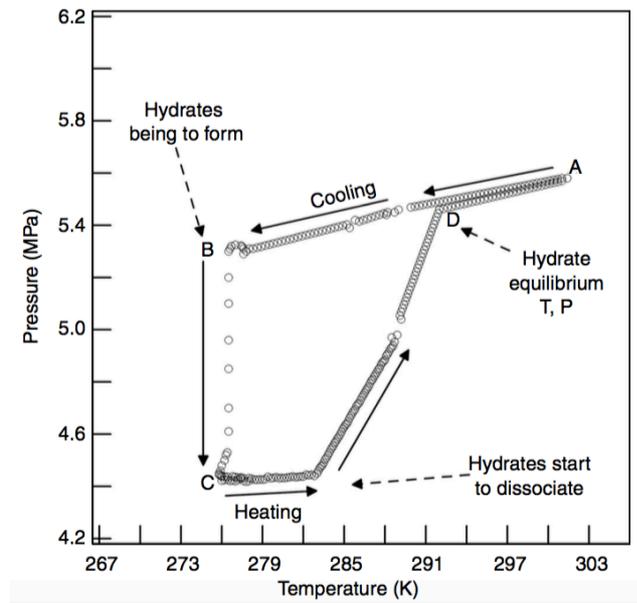


Figure 5: *Chemin de formation d'un hydrate pur de méthane en fonction de la pression et de la température ([SLO 08] adapté de [OUA 92]).*

La nucléation, à partir d'un mélange d'eau liquide et de gaz, est un processus durant lequel des petits clusters d'eau et de gaz poussent et se dispersent jusqu'à obtenir une taille critique pour continuer leur croissance de manière continue. Cette étape est un phénomène microscopique difficile à observer expérimentalement [MUL 93]. Afin d'avoir une compréhension générale de ce mécanisme, une analogie peut être faite avec la cinétique de nucléation de base de la glace. Il existe différents modèles de nucléation. La base du modèle « labile » repose sur le fait qu'il existe des clusters d'eau déjà formés agissant comme des précurseurs de cages. Les cages 5^{12} vont ainsi se former spontanément et s'associer avec des molécules de gaz dissoutes dans l'eau pour obtenir des hydrates [CHR 94, SLO 91, SLO 08]. La Figure 6 montre l'évolution dans le temps de la formation d'un hydrate de CH_4 à l'aide de la spectroscopie Raman [SUB 99]. La bande à $2911,3 \text{ cm}^{-1}$, caractéristique du CH_4 dissous, se sépare en deux pics représentant les molécules de CH_4 au sein des LC et des SC de la SI, comme évoqué dans la section I-a. La formation de cet hydrate semble suivre le modèle « labile » puisque les cages 5^{12} se formeraient (ou se rempliraient) en premier (apparition du pic dans un temps plus court).

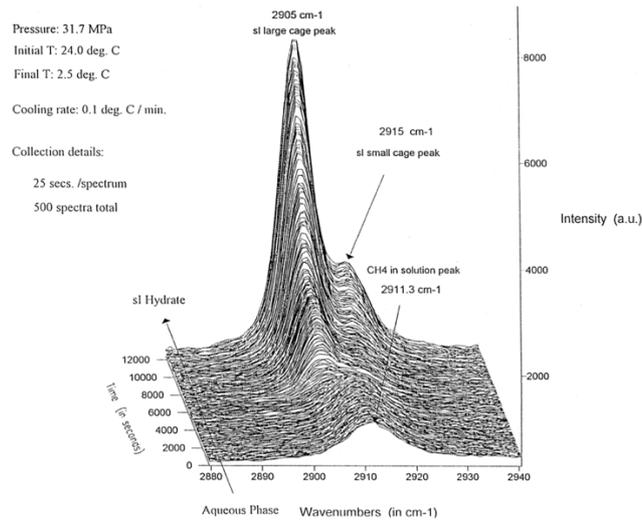


Figure 6: Spectres Raman enregistrés pendant la formation de l'hydrate de CH_4 à $P=317$ bar [SUB 99].

Dans le cas du modèle de nucléation [ROD 90, LON 94, KVA 96] à l'interface, les cages d'eau commencent à se structurer, puis les molécules de gaz s'adsorbent à la surface des cages partiellement complètes. Un autre modèle est basé sur une hypothèse nouvelle de structure locale [RAD 02] à savoir que les molécules invitées vont avoir tendance à s'agencer dans une configuration similaire à celle d'un hydrate, entourant les molécules invitées jusqu'à ce que le nombre de ces dernières atteigne une taille critique déclenchant la croissance de l'hydrate. Le dernier modèle évoqué ici est le modèle « Blob » (Figure 7) [JAC 10 a, JAC 10 b]. Il repose sur l'assemblage amorphe de clusters d'eau et de molécules invitées qui se réarrange constamment pour former des cages d'hydrates transitoires jusqu'à donner des cages stables. En règle générale, la nucléation reste un processus stochastique assez complexe.

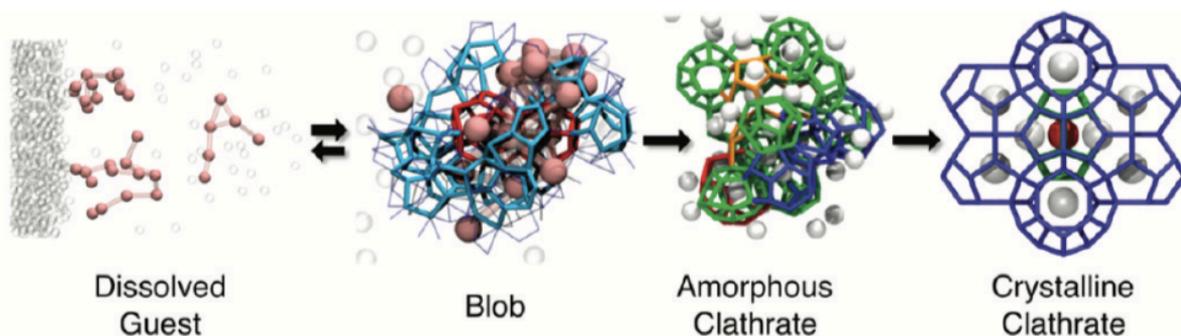


Figure 7: Schématisation du modèle de formation « Blob » [JAC 10 b].

La croissance d'un hydrate est un régime durant lequel une quantité significative de gaz est incorporée dans la sous-structure aqueuse. Un hydrate de gaz pouvant contenir jusqu'à 15 % de molécules invitées, la quantification de la masse de ces dernières ainsi que leur transport vont jouer un rôle important dans ce processus. De plus, le caractère exothermique de la formation d'hydrates ainsi que la cinétique de croissance peuvent contrôler ce phénomène. Comme pour la nucléation, il existe de nombreux modèles de croissance des hydrates élaborés par divers groupes de recherche prenant en considération les trois grands facteurs que sont la cinétique de croissance intrinsèque [ENG 87 a, ENG 87 b, MAL 97], le transfert de masse limité [SKO 94, SVA 05, BUA 06] et le transfert de chaleur limité [UCH 99, MOR 01, FRE 01] [MOC 05, MOR 06]. Ces modèles ne seront pas détaillés dans ce manuscrit.

Le dernier point évoqué est celui de la formation des hydrates à partir de particules de glace [DES 17]. Dans ce cas, l'hydrate de gaz est obtenu par pressurisation de particules de glace. Ainsi, dans un premier temps, une fine couche d'hydrate est observée à la surface de la glace [HEN 00, STA 03, GEN 04, WAN 02, KUH 06]. Ensuite, soit les molécules de gaz passent à travers la couche d'hydrates formée jusqu'à l'interface glace/hydrate, soit les molécules d'eau de la glace vont jusqu'à l'extérieur de l'interface hydrate/gaz. Les deux phénomènes peuvent aussi avoir lieu en même temps. Ceci est dû au fait que la densité de l'eau est faible dans le cas de l'hydrate. Ainsi, l'excès de molécules d'eau diffuse jusqu'à la surface extérieure de l'hydrate pour réagir avec le gaz.

La taille des particules de glace joue un rôle important sur la formation des hydrates et notamment sur la nucléation. En effet, dans le cas de particules de glace très petites ($\sim 10^{-1}$ μm) la croissance de l'hydrate démarre sans la présence d'un « noyau » d'hydrate, alors que si les particules sont plus grandes, il est nettement plus probable d'assister à la nucléation de ce « noyau », ce qui permet d'accélérer la propagation de la croissance de l'hydrate [FAL 11]. De plus, lorsque la taille des particules est supérieure à 20-30 μm , l'effet inverse se produit. Le « noyau » d'hydrate se forme autour de ceux de glace restant.

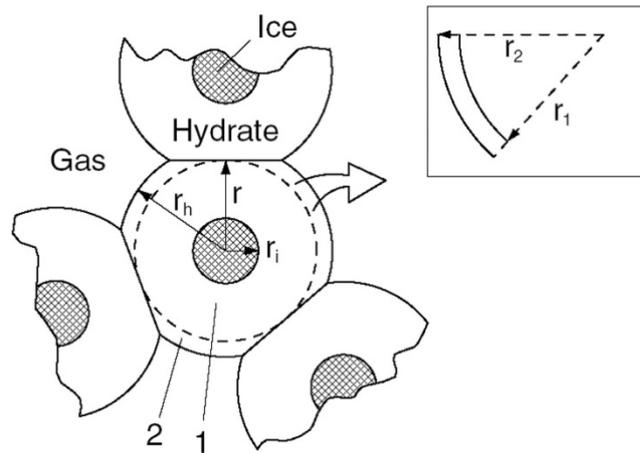


Figure 8: Schématisation du modèle de formation à partir de la glace [KUH 06]. La zone 1 représente la diffusion de l'hydrate au sein du grain. La zone 2 est caractéristique de la phase d'adsorption de l'hydrate.

La dissociation des hydrates de gaz est un processus endothermique dans lequel la chaleur doit être fournie extérieurement pour rompre, d'une part, les liaisons hydrogène entre les molécules d'eau et, d'autre part, les liaisons d'interaction de van der Waals entre les molécules invitées et la sous-structure hôte afin de décomposer l'hydrate [SLO 08]. La connaissance et la compréhension du processus de dissociation sont extrêmement importantes notamment dans les domaines de production de gaz à partir de réservoirs d'hydrates naturels et dans le cas des problématiques d'obturation de pipelines causée par la formation d'hydrates. Les différentes méthodes pour dissocier un « bouchon » d'hydrates au sein d'un pipeline sont la dépressurisation, la stimulation thermique, l'injection d'inhibiteur thermodynamique ou encore une combinaison de ces trois méthodes. Là encore, de nombreux modèles ont été élaborés pour mieux comprendre et utiliser la dissociation des hydrates afin de l'éviter ou encore de l'optimiser dans certains cas, notamment au niveau industriel. Cet aspect ne sera pas détaillé dans ce manuscrit. De nombreux ouvrages traitent de cette problématique [e.g. SLO 08].

II- Problématiques considérées dans l'étude des hydrates de gaz

a- Stabilité thermodynamique

Le premier point évoqué dans cette partie est la stabilité des hydrates, et plus précisément, les transitions de structure entre un hydrate SI et un hydrate SII qui peuvent être

causées par un changement dans la composition des molécules invitées, par une évolution des conditions thermodynamiques ou, plus simplement, qui sont dues à une modification de la structure de l'hydrate avec le temps.

Dans un premier temps, il faut s'attarder sur les hydrates « simples », c'est-à-dire formés d'une seule espèce chimique invitée. Les liaisons entre molécules d'eau sont plus proches de la glace hexagonale dans la SI que dans la SII, ce qui apporte une meilleure stabilité intrinsèque aux hydrates formés en SII [DAV 84]. De ce fait, de nombreux hydrates purs se formant en type I auront tendance à adopter une structure SII pour différentes raisons. Les hydrates purs de cyclopropane et d'oxyde de triméthylène sont des exemples bien spécifiques de transition structurale d'un type I à un type II en fonction des conditions thermodynamiques de formation [HAF 69]. Il existe plusieurs exemples dont le changement de structure se fait dans le temps, ce qui signifie que le passage d'une SI à une SII est en réalité dû à la cinétique de formation de l'hydrate. C'est notamment le cas avec l'hydrate de N₂. En effet, les molécules de N₂ étant petites (diamètre égal à environ 4,20 Å), elles vont avoir tendance à stabiliser les SC 5¹² et donc la SII (16 SC pour la SII contre seulement 2 pour la SI) [DAV 86]. L'apparition de la SII se fait au bout de quelques jours (les détails seront donnés dans le chapitre 4 car cette problématique fait l'objet de ce travail de thèse). Un exemple similaire à l'hydrate de N₂ est l'hydrate de CO qui, de la même manière, se forme d'abord en SI. La SII apparaît au bout de 5 semaines et l'hydrate est complètement transformé en SII au bout de 17 semaines (Figure 9) [ZHU 14].

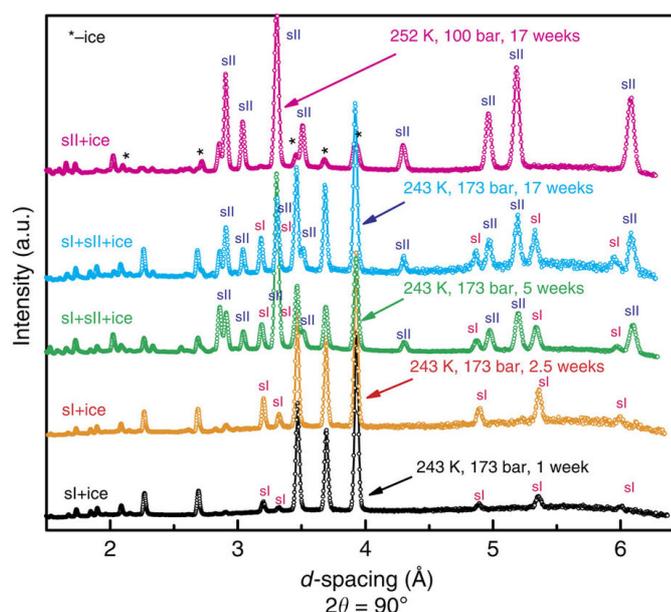


Figure 9 : Diffraction des neutrons de l'hydrate de CO à différentes conditions de formation (voir figure) [ZHU 14].

Dans un second temps, des changements structuraux ont lieu dans le cas d'hydrates « binaires » ou « mixtes » c'est-à-dire constitués d'au moins deux espèces chimiques invitées. Dans ce cas-là, l'une des premières sources de transition entre deux structures réside dans l'ajout d'une molécule invitée ne pouvant occuper qu'un seul type de cage et nécessitant alors l'évolution vers cette structure. Dans l'exemple de l'hydrate de CH₄ pur, l'ajout de molécules de C₃H₈ va entraîner le passage de la SI à la SII puisque les molécules de C₃H₈ ne peuvent occuper que les LC 5¹²6⁴ de la SII [DEA 46]. Le cas est similaire avec le mélange méthane-cyclopropane, tous deux formant des hydrates de structure SI [MAK 05]. Ensuite, comme dans le cas des hydrates simples, les changements de structure peuvent être provoqués par une variation de pression et de température. Dans le cas du mélange CH₄-C₂H₆, bien que les deux hydrates purs de CH₄ et de C₂H₆ se forment dans une structure SI, un changement de pression (et/ou de composition comme précédemment) peut faire évoluer la structure de l'hydrate mixte qui va se transformer en SII [SUB 00, HEN 96].

b- Interactions hôte-invitées

La stabilité des hydrates est en grande partie dépendante des interactions entre la sous-structure hôte et la molécule invitée. Les calculs utilisant la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) sont tout à fait adaptés pour étudier les interactions moléculaires présentes dans les hydrates [BUR 12]. Les interactions hôte-invitées sont principalement dues aux forces de dispersion de type van der Waals [HIR 2015, DES 15]. Ainsi, la capacité de la DFT à bien représenter les interactions de van der Waals est primordiale [ROM 10, COX 14, ENG 15] et de nombreuses méthodes ont été développées afin de parvenir à mieux comprendre l'influence de ces interactions [KLI 12]. La « force » de ces interactions hôte-invitées attractives (voir section II-c-iv) varie selon le type de molécules invitées. Par exemple, l'énergie d'interaction entre un atome d'oxygène du CO₂ et un atome d'hydrogène d'une molécule d'H₂O de la cage est plus importante que dans le cas d'une interaction entre CH₄ et H₂O [KUM 11]. Kumar *et al.* [KUM 14] ont montré que dans le cas d'un complexe H₂O-invitée représentant une petite cage 5¹², le système le plus stable est celui comportant du CO₂ et le moins stable est celui avec du H₂ (comparaison avec O₂, N₂, CO, O₃, CH₄, NH₃).

Un des moyens pour sonder les interactions hôte-invitées n'est autre que l'étude des signatures spectroscopiques. En effet, les fréquences vibrationnelles des molécules invitées dans les hydrates reflètent l'environnement moléculaire. En phase hydrate, ces fréquences sont différentes de celles qui existent en phase gaz. Il existe alors des signatures caractéristiques de

l'environnement moléculaire et des propriétés dans les hydrates telles que l'occupation des cages et les interactions hôte-invitées dans les cages.

Evoquons, l'exemple de l'hydrate de méthane étudié par spectroscopie Raman [SUM 97]. La fréquence vibrationnelle du C-H du méthane est plus faible en phase hydrate qu'en phase gaz (Figure 11). Cependant, la fréquence dans les LC est encore plus faible que celle dans les SC, ce qui est contradictoire. En effet, si on considère le gaz comme une molécule confinée dans une cage de taille infinie, on devrait avoir une fréquence vibrationnelle plus importante dans les LC que dans les SC ($\nu_{\text{gaz}} > \nu_{\text{grande cage}} > \nu_{\text{petite cage}}$) au lieu des valeurs expérimentalement déterminées ($\nu_{\text{gaz}} > \nu_{\text{petite cage}} > \nu_{\text{grande cage}}$). Le modèle de Buckingham permet de comprendre l'effet de confinement sur les fréquences de vibration. En appliquant ce modèle et en considérant une interaction attractive méthane-cage, la fréquence de vibration du gaz est supérieure aux deux autres mais celle au sein d'une petite cage est plus importante que celle dans une grande cage [DES 12]. De plus, Hiratsuka et al. [HIR 12] montrent que la distance molécule invitée-cage dans les SC est plus faible que dans les grandes et que la liaison C-H est plus courte dans les SC.

Le modèle semi-empirique « loose-cage tight-cage » (Figure 10) a été développé par Buckingham *et al.* afin de prédire les fréquences vibrationnelles des molécules invitées et d'expliquer un décalage observé expérimentalement grâce à la formule ci-dessous [SCH 03]:

$$\Delta\nu = \nu_{\text{cage}} - \nu_{\text{gaz}} = \frac{1}{4\pi r_e \sqrt{m_r k}} [U'' - 3 \frac{A}{\omega_e} U'] \quad (1)$$

avec m_r la masse réduite, k la constante de force, A la constante anharmonique (<0), r_e la longueur de liaison à l'équilibre, ω_e la fréquence à l'équilibre de l'oscillateur harmonique, U' et U'' les dérivées première et seconde du potentiel.

Dans ce modèle, si la dérivée du potentiel U' est négative (grande distance, « loose cage »), le décalage est négatif, alors que pour une dérivée positive (faible distance « tight cage »), le décalage est positif [HIR 12]. L'augmentation de la taille de la cage entraîne un environnement de type « loose cage » et donc une différence de fréquence négative (dérivée potentielle négative). L'augmentation de la taille de la molécule invitée provoque un effet contraire qui correspond à une compression de la maille due à l'application d'une pression (environnement de type « tight cage »). Cela accroît les interactions attractives entre la cage et l'invitée [SUB 02].

Pour différencier l'effet présent au sein des LC et des SC, il faut regarder la dérivée seconde du potentiel U'' . Elle est positive dans le cas d'une petite cage et les interactions hôte-

invitées sont alors plus fortes. Pour une grande cage, elle est encore négative et l'environnement adopté est toujours celui d'une « loose cage ». Les interactions attractives et par conséquent les fréquences de vibration sont plus faibles.

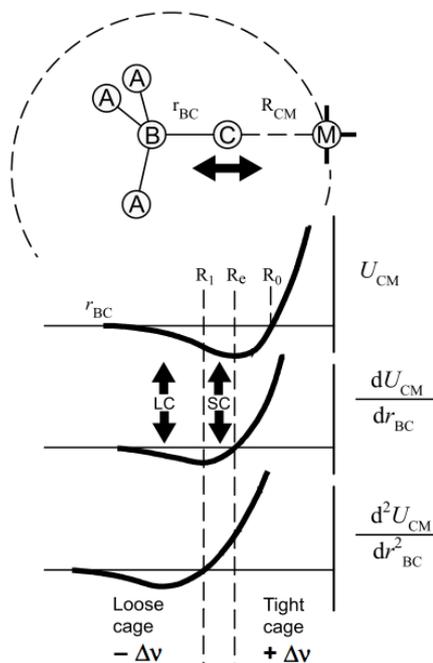


Figure 10 : Schéma du modèle de Buckingham (adapté de [PIM 63]). Le décalage en fréquence dépend de la coordonnée B-C à travers la dérivée première et la dérivée seconde du potentiel d'interaction cage-invité U_{CM} . Lorsque les deux dérivées sont positives, le modèle est dit « tight-cage » et lorsqu'elles sont négatives, le modèle est dit « loose-cage ».

c- Occupation des cages

L'occupation des cages au sein des hydrates de gaz reste aujourd'hui encore un enjeu important dans la compréhension de la formation et de la stabilité de ces systèmes. Elle dépend notamment de la nature des molécules invitées, du rapport hôte/invitée ainsi que de la pression et de la température comme évoqué précédemment.

Le cas où chaque type de cage peut contenir une seule molécule invitée (occupation simple) est tout d'abord présenté. Ceci se vérifie dans des conditions « normales » de pression ($P < 30$ MPa). Dans ces conditions, les molécules dont la taille est inférieure à $3,5 \text{ \AA}$ sont trop petites pour stabiliser les différents types de cages alors que celles possédant une taille supérieure à $7,5 \text{ \AA}$ sont trop grandes pour occuper les cages $5^{12}6^2$. Ainsi, par exemple, les molécules de THF ou de propane ne pourront occuper que les cages $5^{12}6^4$. Davidson [DAV 71]

a montré que l'occupation des SC reste incomplète dans le cas de molécules invitées ayant un diamètre inférieur à 5,0 Å alors que les LC sembleraient complètement remplies. Cependant, dans le cas de l'hydrate de CO (diamètre égal à 4,34 Å), Zhu *et al.* [ZUH 14] trouvent grâce à la diffraction des neutrons un taux d'occupation des SC très proche de 1 tant pour une structure SI que pour une structure SII.

Il est important de noter que lorsqu'une molécule stabilise les SC d'une structure, elle s'insère aussi au sein des LC de cette structure. Ainsi, il ne peut y avoir d'hydrates dont seules les SC sont remplies [SLO 08].

Le travail effectué dans le cadre de cette thèse porte notamment sur l'étude des signatures spectroscopiques (Raman) de l'occupation des cages. Prenons deux exemples bien connus dans la littérature que sont les hydrates de CO₂ et de CH₄. Sum *et al.* [SUM 97] ont montré à l'aide de la spectroscopie Raman que les molécules de CH₄ occupaient les deux types de cages composant la structure SI via l'étude du mode élongation symétrique du CH₄ (Figure 11). En effet, dans un premier temps, il est important de distinguer le pic représentant le méthane en phase gaz, se trouvant aux plus hautes fréquences, du double pic décrivant la phase hydrate (Figure 11) aux plus basses fréquences. Ce double pic différencie l'environnement des molécules de CH₄ à savoir les SC (5¹²) à 2915 cm⁻¹ et les LC (5¹²6²) à 2905 cm⁻¹. L'attribution est faite à l'aide du rapport d'intensité de l'occupation des LC sur l'occupation des SC, comme évoqué dans la section I-a.

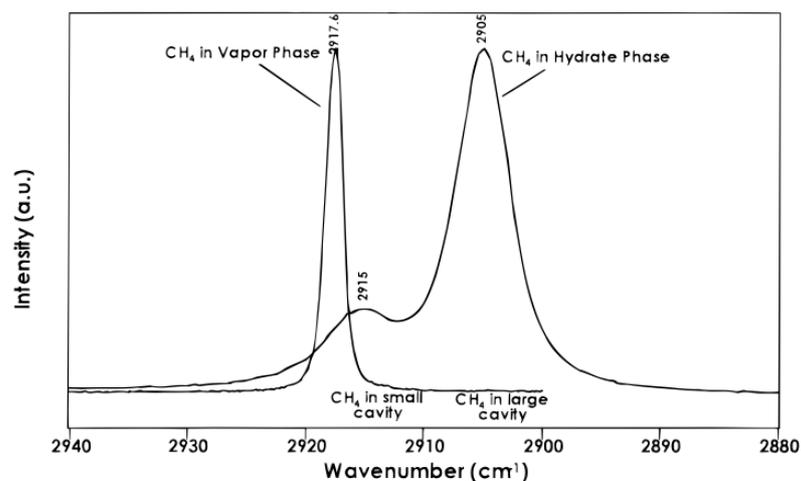


Figure 11 : Spectre Raman des élongations C-H de l'hydrate du méthane et du méthane gaz à $T=281,7K$ et $P=33,6bar$ [SUM 97].

De plus, il est possible de distinguer, grâce à la spectroscopie Raman, le remplissage des SC d'une SI de celui des SC d'une SII puisque leurs tailles ne sont pas strictement identiques, comme évoquée précédemment, et que l'environnement de la molécule invitée va alors changer. Toujours avec l'exemple de l'hydrate de CH_4 , un léger décalage vers les basses fréquences est observé (Figure 3 et Figure 12) lorsque les molécules de CH_4 occupent les SC de la SII (2914 cm^{-1}) au sein d'un mélange CH_4/THF . Pour les LC, les cages $5^{12}6^4$ du type II possèdent une fréquence de vibration plus faible (2904 cm^{-1}) que les cages $5^{12}6^2$ du type I (2905 cm^{-1}). Il est clair que les molécules de CH_4 peuvent occuper tous les types de cages [SUM 97]. L'occupation des cages de l'hydrate de CH_4 a aussi été étudiée en spectroscopie Infra-Rouge (IR) notamment par Dartois *et al.* [DAR 10] en faisant varier le pourcentage de molécules invitées au sein de l'hydrate et en observant l'impact sur l'intensité des bandes IR attribuées aux SC et aux LC. Il en ressort que la proportion de molécules de CH_4 présente dans les LC diminue avec la quantité de CH_4 contenue dans l'hydrate de gaz. Cela signifie que les SC sont complètement remplies avant les LC.

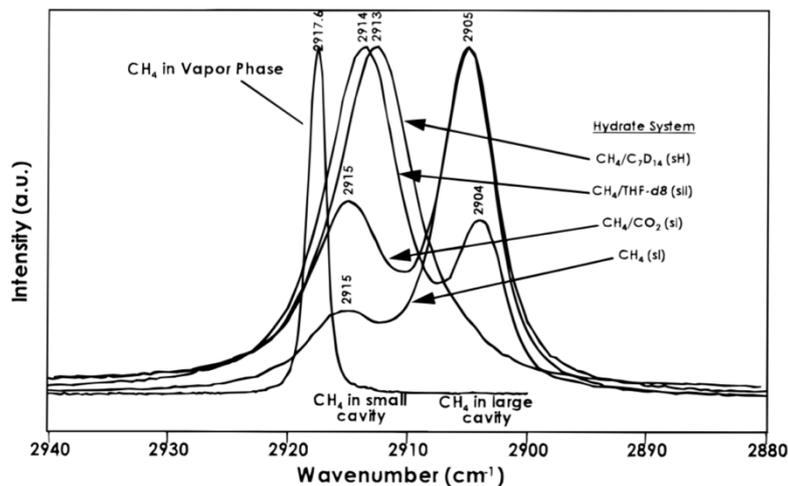


Figure 12: Comparaison des fréquences de vibration Raman des SC au sein d'un hydrate de structure SI (hydrate de CH_4 pur ou hydrate mixte de CH_4/CO_2) et d'un hydrate de structure SII (hydrate mixte de CH_4/THF) [SUM 97].

Dans le cas de l'hydrate de CO_2 , les signatures Raman d'une molécule de CO_2 sont composées de deux bandes principales issues de la résonance de Fermi entre l'élongation symétrique ν_1 et l'harmonique du mode de déformation ν_2 [LAL 01]. La phase gaz du CO_2 est représentée Figure 13 par les bandes fines à 1286 cm^{-1} et 1389 cm^{-1} . Comme précédemment, l'encapsulation des molécules de CO_2 est observée en spectroscopie Raman par un décalage vers les basses fréquences (1382 cm^{-1} et 1277 cm^{-1} , respectivement). Le travail de Sum *et al.*

[SUM 97] représente uniquement le remplissage des LC $5^{12}6^2$ puisque le dédoublement des pics du CO_2 n'est pas visible.

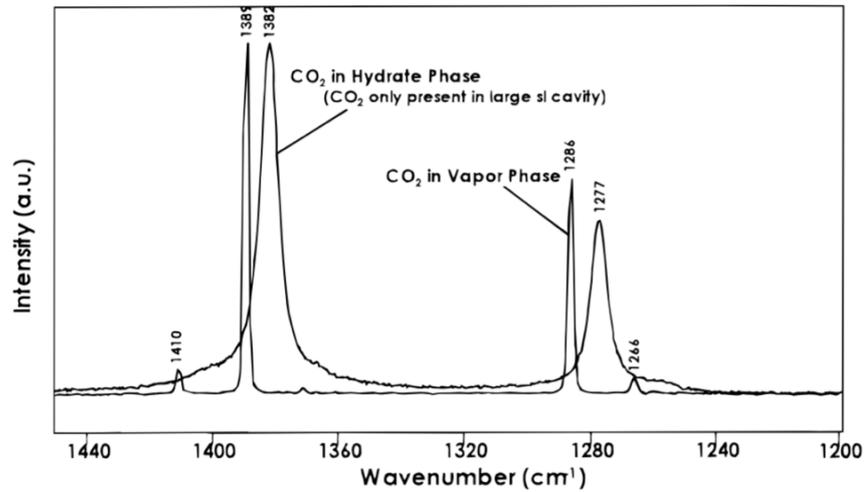


Figure 13: Spectres Raman de la résonance de Fermi du CO_2 gaz et du CO_2 encapsulé au sein d'un hydrate [SUM 97].

Cependant, Fleyfel et Devlin [FLE 88] ainsi que Dartois et Schmitt [DAR 09] ont montré à l'aide de l'infrarouge par transformée de Fourier (FTIR) la présence de molécules de CO_2 au sein des SC 5^{12} d'une structure SI (Figure 14). Dans ce cas-là, l'étude complémentaire par spectroscopie IR a toute son importance puisque seuls certains modes sont visibles en Raman du fait des règles de sélection différentes.

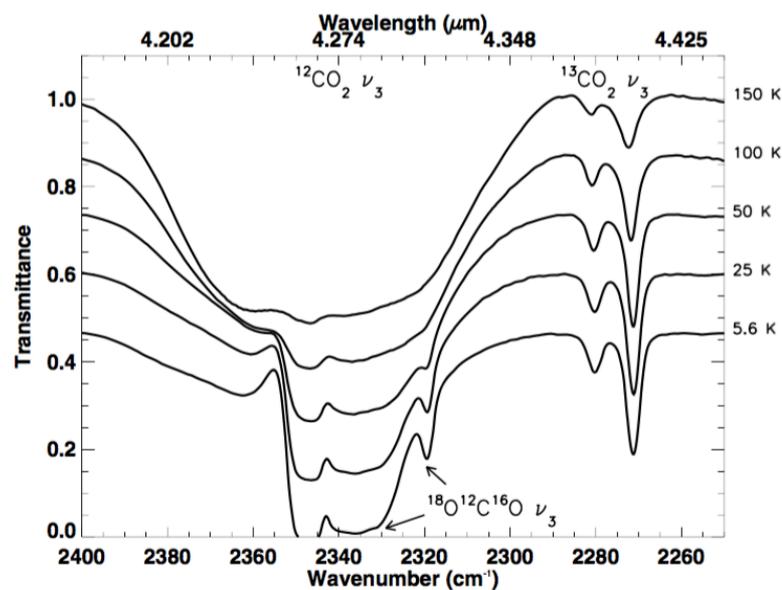


Figure 14: Spectres IR du mode d'élongation antisymétrique ν_3 du CO_2 encapsulé au sein des LC (2271 cm^{-1}) et des SC (2280 cm^{-1}) [DAR 09].

Il est aussi possible d'être en présence d'une occupation multiple des LC de la structure SII, à de très hautes pressions (> 30 MPa), notamment dans le cas de très petites molécules telles que N_2 , H_2 ou Ar. Cela a notamment été montré par des calculs de dynamique moléculaire pour l'hydrate d'Ar [ITO 01] ou encore l'hydrate de N_2 [VAN 01 b] mais aussi par diffraction des neutrons [CHA 02] et spectroscopie Raman dans le cas de ce dernier [SAS 03]. En spectroscopie Raman (Figure 15), la fréquence du pic représentatif de la double occupation se situe entre celle de la simple occupation des LC et celle de l'occupation des SC [SAS 03].

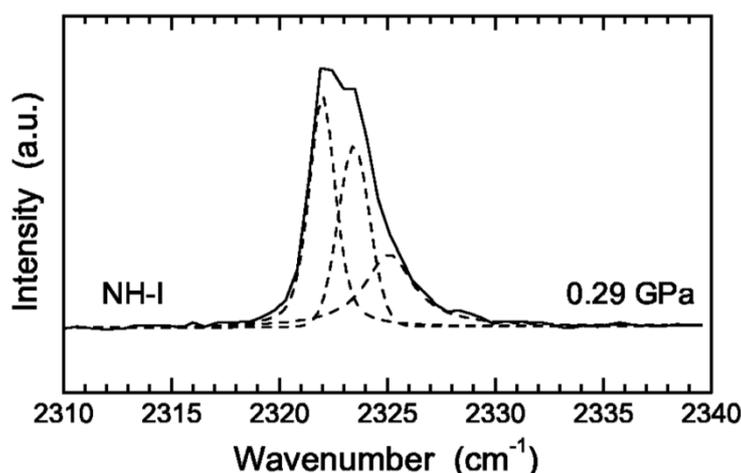


Figure 15: Spectres Raman de l'hydrate de N_2 à 0,29 GPa et 296 K. Les trois bandes identifient respectivement l'occupation simple des LC $5^{12}6^4$ ($2322,0\text{ cm}^{-1}$), la double occupation des LC $5^{12}6^4$ ($2323,5\text{ cm}^{-1}$) et la simple occupation des SC 5^{12} ($2325,1\text{ cm}^{-1}$) [SAS 03].

Des études par spectroscopie Raman ont été menées quant à la dépendance en pression du remplissage des cages. Par exemple, dans le cas du cyclopropane, les SC 5^{12} de la structure SI resteraient vacantes en dessous d'une pression de 200 MPa mais commenceraient à se remplir au-delà de cette pression [SUZ 01]. Le remplissage des SC augmente alors avec la pression jusqu'à une pression de 400 MPa. Ces résultats concordent avec ceux de Morita *et al.* [MOR 00] et de Sugahara *et al.* [SUG 00] respectivement sur les hydrates d'éthane et d'éthylène puisque dans les deux cas le remplissage des SC augmente avec la pression. Le comportement reste le même dans le cas des LC. En effet, le remplissage des cages des hydrates de CH_4 [SHI 02] et de CO_2 [NAK 98] augmente avec la variation de pression. Cependant, d'après Sugahara *et al.* [SUG 02], une petite molécule comme le N_2 ne subirait pas la contraction de la maille par la pression puisque la dépendance en pression du mode d'élongation N-N varie très légèrement avec la pression.

La diffusion des neutrons permet aussi d'appréhender la problématique de l'occupation des cages notamment dans le cas du stockage de gaz. L'exemple le plus représentatif reste celui du stockage de l'hydrogène au sein d'hydrates mixtes. En effet, l'utilisation de promoteur tel que le THF permet de faciliter les conditions de formation des hydrates. Ces promoteurs s'insèrent uniquement dans les LC de la SII, ce qui réduit considérablement la capacité de stockage de l'hydrate. Cependant, en utilisant de faibles concentrations de promoteurs, les molécules de H₂ peuvent occuper partiellement les LC [LEE 05, KUM 09]. Le travail de Kuhs *et al.* [KUH 97] porte sur l'occupation des cages dans le cas de l'hydrate SII de N₂. Ils déterminent, grâce au modèle statistique des constantes de Langmuir, le taux de remplissage pour chaque type de cage. Ainsi, les SC sont à moitié ou complètement simplement occupées alors que les LC peuvent être doublement remplies.

d- Sélectivité moléculaire

La connaissance de la sélectivité des gaz au sein des hydrates est très importante pour l'étude de ces systèmes et elle est notamment utilisée dans les processus de séparation de mélange gazeux. La sélectivité représente l'encapsulation préférentielle que ce soit d'une molécule par rapport à une autre ou bien d'un type de cage par rapport à un autre. Ainsi, elle dépend de différents aspects comme le facteur stérique, les conditions thermodynamiques de formation et la solubilité dans l'eau [ROE 07].

i. Encombrement stérique

L'encombrement stérique est un facteur régissant la sélectivité au sein des hydrates de gaz. En effet, selon la taille de la molécule invitée, cette dernière aura tendance à occuper préférentiellement un ou plusieurs types de cages. D'après Davidson [DAV 71] toutes les molécules ayant une taille entre celle de l'argon (3,8 Å) et celle du cyclobutane (6,5 Å) peuvent former les structures SI et SII si la nature chimique de la molécule le permet. De plus, certaines molécules comme le propane et l'isobutane ne s'insèrent que dans les LC 5¹²6⁴ et seule la structure SII pourra alors être formée [SLO 08]. Cependant, il s'avère que des petites molécules telles que l'argon, le krypton ou encore l'oxygène et l'azote vont privilégier la formation d'un hydrate de structure II [DAV 84, DAV 86]. Par exemple, les molécules d'azote étant très petites, elles apportent une stabilité extrêmement faible aux LC des structures SI (5¹²6²) et SII (5¹²6⁴).

Par contre, elles stabilisent beaucoup mieux les SC 5^{12} qui sont plus nombreuses dans un hydrate de type II (16) que dans un hydrate de type I (6) [DAV 86].

Prenons l'exemple de l'hydrate mixte $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6\text{-C}_3\text{H}_8$ afin d'illustrer l'impact de l'encombrement stérique sur la sélectivité moléculaire. La composition de ce mélange d'hydrocarbures, très présent dans l'industrie pétrolière, change lors de la formation de l'hydrate mixte. Ainsi, Kumar et al. [KUM 08] ont montré une augmentation de la quantité de méthane (88,5% dans le mélange de gaz de départ et 98,8% après la formation de l'hydrate) et une diminution des quantités d'éthane (6,9% dans le mélange de gaz de départ et 0,9% après la formation de l'hydrate) et de propane (4,6% dans le mélange de gaz de départ et 0,3 après la formation de l'hydrate) car les molécules de méthane peuvent occuper les SC (présentes à 67% dans la structure SII) à cause de leur taille, contrairement à l'éthane et au propane. De plus, ils ont mis en avant l'occupation différente des cages par ces trois gaz. Les LC de la structure SII de l'hydrate mixte sont occupées par une combinaison des trois gaz alors que les SC sont remplies exclusivement par le méthane (90%) [KUM 08].

ii. Conditions thermodynamiques de formation

L'hydrate mixte $\text{CH}_4\text{-CO}_2$ est l'un des modèles les plus étudiés en raison de la volonté de séquestrer le CO_2 et d'utiliser le CH_4 , comme ressource énergétique [BRO 17]. Il est formé d'hydrate de CH_4 et d'hydrate de CO_2 , tous deux de structure SI [UCH 05]. L'hydrate mixte possède lui-même une structure SI. Ces deux molécules ne possèdent pas de moment dipolaire mais il faut noter que la solubilité du CO_2 ($1,69 \text{ g.L}^{-1}$) dans l'eau [ADI 91] est nettement meilleure que celle du CH_4 ($0,023 \text{ g.L}^{-1}$) [LEE 07].

Le remplacement du CH_4 par le CO_2 peut s'expliquer en analysant leur diagramme de phase (Figure 16). En effet, l'hydrate de CO_2 est stable à plus haute température que l'hydrate de CH_4 pour une pression inférieure à 8MPa. De ce fait, lorsque le CO_2 est injecté dans les couches d'hydrate de méthane, il peut être séquestré en tant qu'hydrate. La présence de cette zone montre alors bien la possibilité d'utiliser l'hydrate de CO_2 , plus stable sous certaines conditions [ZHA 12], pour remplacer l'hydrate de CH_4 .

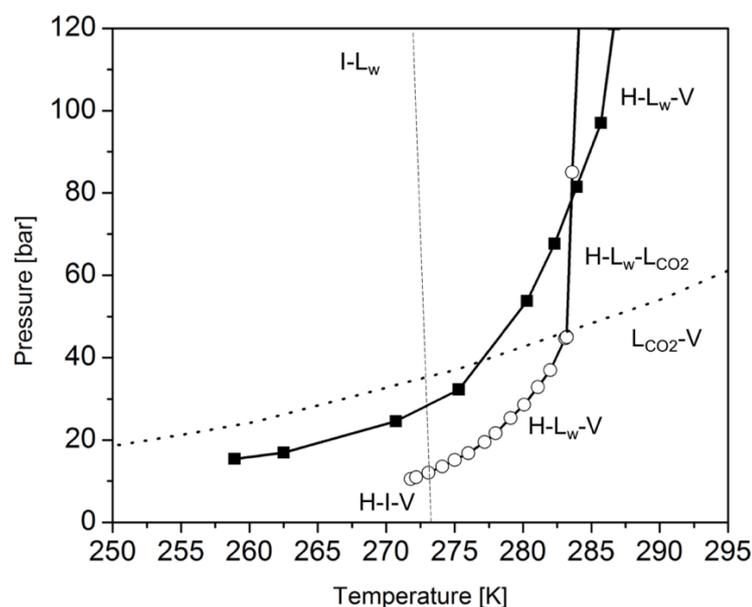


Figure 16: Conditions de formation des hydrates de CH_4 (carrés plein) et de CO_2 (cercles vides : hydrate de CO_2 ; pointillés : CO_2 pur) (adapté de [GOE 06]). La ligne en tirets représente la courbe d'équilibre de la glace.

iii. Solubilité dans l'eau

Espèces chimiques	Structure formée	Solubilité [$\text{g}\cdot\text{L}^{-1}$]	Cinétique de formation ^(a)	Cinétique de formation ^(b)	Références
CH_4	SI	0,023	Heures		[SLO 08, KAY 86]
C_2H_5	SI	0,060	Heures		[SLO 08, HAY 82]
C_3H_8	SII	0,075	Heures		[SLO 08, HAY 86]
CO_2	SI	1,69	Heure	Heures*	[SLO 08, KAY 86]
N_2	SI/SII	0,019		Heures*/Jours*	[CHA 02, KAY 86]
CO	SI/SII	0,028		Jours*/Semaines	[ZUH 14, KAY 86]
N_2O	SI	1,12	Heures*	Heures*	[VIL 88, WEI 80]

Tableau 1: Solubilité des gaz dans l'eau à 295 K et 1 bar et ordre de grandeur des temps de formation à partir de l'eau liquide (a) et/ou de la glace (b). Les données de cinétique proviennent de la littérature ou de ce travail de thèse*.

La solubilité dans l'eau est une propriété importante qui entre en jeu dans la sélectivité moléculaire puisque la formation d'un hydrate à partir de l'eau liquide sera favorisée lorsque la molécule invitée est très soluble dans l'eau. L'hydrate de CO_2 est un bon exemple car le CO_2 présente une très grande solubilité dans l'eau (Tableau 1). Ainsi, la formation de cet hydrate va

être favorisée notamment lors d'un mélange avec une espèce chimique nettement moins soluble dans l'eau telle que le N_2 [YOO 06]. L'importance de la solubilité est à prendre en compte lorsque les hydrates sont formés à partir de la phase liquide. Cependant, dans le cadre de cette thèse, tous les échantillons ont été formés à partir de la glace. Il est nécessaire de savoir s'il y a un lien réel entre la solubilité d'un gaz dans l'eau et sa capacité à s'adsorber sur la glace puisque parmi les hydrates de gaz qui ont été étudiés, ceux qui possèdent une meilleure solubilité se sont formés plus facilement et plus vite dans le temps que les autres, même à partir de la glace.

Le Tableau 1 permet de comparer la solubilité des gaz dans l'eau avec la structure de l'hydrate formé et ainsi que la cinétique de formation afin d'établir un lien entre ces trois paramètres. Les gaz de CO_2 et de N_2O possèdent tous les deux une bonne solubilité dans l'eau et vont former un hydrate SI en quelques heures à peine que ce soit à partir de l'eau liquide ou de la glace (formation toutefois plus rapide à partir de l'eau liquide).

III- Démarche scientifique

a- Objectifs et problématique du travail de recherche

Le but de ce travail de recherche est d'étudier la formation, la stabilité, l'occupation des cages et la sélectivité moléculaire au sein d'hydrates de gaz à l'aide de la spectroscopie Raman, de la diffraction des neutrons et des calculs DFT.

Le premier point important est de s'attarder sur l'analyse des hydrates purs afin de mieux appréhender les propriétés de formation, de stabilité ou encore de remplissage des cages propres à chacun. La spectroscopie Raman est utilisée afin d'observer la formation des hydrates via des signatures spécifiques évoquées dans la littérature et l'occupation des cages grâce à l'intensité Raman, proportionnelle à la concentration de molécules invitées. La diffraction des neutrons permet de déterminer la structure des hydrates. L'utilisation des calculs DFT servira de guide à l'interprétation des données en apportant des informations sur la stabilité des systèmes et les fréquences de vibration. La problématique sur les calculs de ce dernier point sera évoquée.

Le deuxième axe d'étude porte sur les hydrates mixtes. La démarche scientifique suivie est similaire à celle pour les hydrates purs puisqu'elle concerne la formation des hydrates mixtes, leur stabilité ainsi que le remplissage des cages. De plus, l'analyse de la sélectivité

moléculaire aura une place importante dans ce travail de thèse. Aucun calcul sur les hydrates mixtes n'a été réalisé ; l'analyse est faite à partir des données expérimentales.

La motivation première de ce travail de recherche porte sur l'étude de la sélectivité moléculaire et notamment dans le cas de l'hydrate mixte CO-N₂ en raison, d'une part, de l'intérêt « astro » de ces deux espèces chimiques et, d'autre part, du fait que les molécules de CO et de N₂ ont des propriétés physico-chimiques très similaires, à l'exception de leur moment dipolaire. Il est alors intéressant de s'affranchir de certains paramètres liés à la sélectivité telles que l'encombrement stérique (molécules de même taille) ou les conditions thermodynamiques de formation (courbes d'équilibre des hydrates purs très proches, Figure 17). La différence entre ces deux espèces chimiques réside dans le moment dipolaire que seule la molécule de CO possède.

Les molécules de CO et de N₂ étant peu solubles, il est pertinent de mieux comprendre l'impact de l'affinité chimique entre les molécules de gaz et l'eau (dénommée « affinité aqueuse » dans le manuscrit) sur la formation et la sélectivité des hydrates. Ce paramètre physico-chimique est reflété par la solubilité des molécules invitées lors de la formation des hydrates de gaz en phase liquide, et, également, par la capacité d'adsorption de ces différents gaz à la surface de la glace hexagonale. Dans cette étude, ce dernier paramètre est particulièrement pertinent puisque la majorité des hydrates sont formés à partir de la glace (afin de minimiser l'impact de la solubilité). En effet, d'après Nair et Adamson [NAI 70], les molécules de CO s'adsorbent plus facilement à la surface de la glace que les molécules de N₂. Ils suggèrent que le moment dipolaire de la molécule est suffisant pour rendre favorable l'insertion du CO à la surface du réseau de liaisons hydrogène de la glace. Pour ce faire, ils ont réalisé des mesures des isothermes d'adsorption du CO et du N₂. En utilisant les équations de BET (Brunauer, Emmett et Teller), ils ont déterminé que la constante BET (caractéristique de l'interaction adsorbat-adsorbant) du CO était 2,15 fois plus importante que celle du N₂. Dans le cas du CO₂, la formation très rapide de l'hydrate ne permet pas d'obtenir ce paramètre [OCA 82], autrement dit la constante BET du CO₂ peut être présumé nettement supérieure à celles du CO et du N₂.

Nous avons, alors, décidé d'utiliser le gaz de CO₂, présentant une forte affinité aqueuse et dont l'hydrate est très connu de la littérature. Les hydrates mixtes de CO₂-N₂ (également bien connu de la littérature), d'une part, et de CO-CO₂, d'autre part, ont été formés afin d'observer la sélectivité moléculaire et de comparer l'effet de l'affinité aqueuse des molécules invitées sur la formation d'hydrates mixtes lorsque le deuxième invité est le CO ou le N₂.

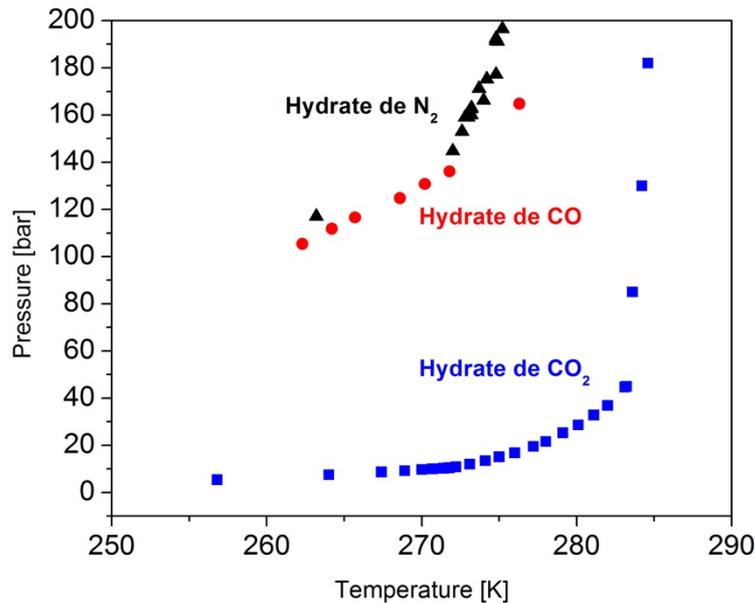


Figure 17: Diagramme de phase des hydrates purs étudiés. Adapté de [VAN 60, MAR 64, JHA 65, SUG 02, YOO 06, MOH 10, MOH 05, MOH 09, SLO 08].

Ainsi, la comparaison de ces mélanges de gaz va nous permettre d'en savoir plus sur l'impact de l'affinité aqueuse et du moment dipolaire sur la sélectivité moléculaire ainsi que sur la stabilité et l'occupation des hydrates mixtes.

b- Etat de l'art des systèmes étudiés

i. L'hydrate de monoxyde de carbone CO

L'existence plausible de l'hydrate de monoxyde de carbone CO a été mise en évidence dans les années 60 avec le travail de Van Cleff et Diepen [VAN 60, VAN 65] ainsi que celui de Miller [MIL 61, MIL 85]. Le gaz de CO étant l'une des formes prédominantes du carbone [LEW 80], son hydrate ferait partie des composants importants du Système Solaire [DAV 87, LUN 85].

Expérimentalement, l'hydrate de CO peut se former à la fois en SI et en SII. Davidson *et al.* [DAV 87] ont montré que l'hydrate de CO se formait préférentiellement en SI à cause des interactions hôte-invitées. De plus, d'après des données diélectriques et de RMN, les SC sont préférentiellement occupées [DES 90]. Plus récemment, Zhu *et al.* [ZHU 14] ont démontré grâce à la diffraction des neutrons (Figure 9) que SI et SII coexistaient au bout de 5 semaines de formation (243 K, 173 bar) et que la phase pure SII est obtenue en abaissant la pression à

100 bar ($T=252$ K) pendant 12 semaines supplémentaires. Ainsi, la SII est thermodynamiquement favorisée alors que la SI est cinétiquement favorisée à des temps courts de synthèse. L'augmentation du temps de synthèse de l'hydrate permet d'être en présence d'une occupation multiple au sein des LC de la SI (jusqu'à 1,39 molécules de CO par LC). Pour la SII, l'occupation des LC est de 1,59 et 2 au bout de respectivement 5 et 17 semaines de synthèse. La transformation SI-SII de l'hydrate de CO semble être dirigée par le remplissage des LC. En effet, d'après les calculs des énergies d'interactions hôte-invitées (« binding energies ») la double occupation des LC de la SII stabilise l'hydrate. Ainsi, l'augmentation de la concentration en molécules de CO va permettre le passage en SII de l'hydrate. Toujours d'après le travail de Zhu *et al.* [ZHU 14], les SC semblent être totalement ou quasi totalement remplies dans la SI comme dans la SII. Le point important souligné dans ce travail est que l'occupation des cages piloterait le changement de structure SI-SII.

Le travail de Dartois [DAR 11] via l'utilisation de la spectroscopie IR montre la difficulté de définir les signatures spectroscopiques des molécules de CO encapsulées au sein des LC et des SC car la différence entre les deux bandes représentatives de chaque remplissage semble être de l'ordre du nombre d'onde. De plus, l'augmentation de la pression à une température donnée favoriserait la formation de l'hydrate SI.

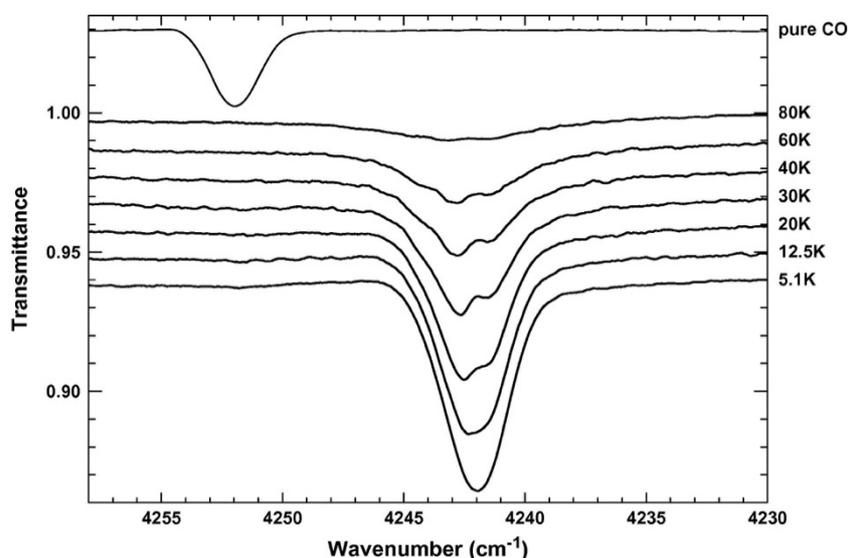


Figure 18: Dépendance en température du spectre IR de la première harmonique de l'hydrate de CO et d'une glace pure de CO [DAR 11].

ii. L'hydrate d'azote N₂

L'hydrate de N₂ a été nettement plus étudié que celui de CO notamment depuis les années 80 grâce au travail de Davidson *et al.* [DAV 84] sur le fait que de petites molécules telles que l'Ar ou le Kr peuvent former des hydrates de structures II. En effet, la capacité de ces molécules à s'insérer dans les SC et le nombre important de ces cages existantes va favoriser la formation d'un hydrate de SII (16). L'hydrate de N₂ se forme préférentiellement en SII et adopte un remplissage (partiel à complet) pour les SC et complet voire double pour les LC en fonction des conditions thermodynamiques. La double occupation des LC est possible en raison de la petite taille des molécules de N₂ et a été montrée notamment grâce à la diffraction des neutrons [KUH 97, CHA 02, HAN 16] et à des calculs théoriques [VAN 01 a, VAN 01 b, KLA 03]. Ainsi, le taux d'occupation des SC et des LC d'un hydrate SII formé à 150 bar et 258 K pendant 20 jours est de 87 % et 120 %, respectivement [HAN 16].

L'hydrate de N₂ peut aussi se former en SI mais cette phase de l'hydrate n'est pas thermodynamiquement stable à l'exception de l'utilisation de pressions supérieures à 1000 bar [QIN 15, VAN 93, SAS 03]. Kuhs *et al.* [KUH 97] et Chazallon *et al.* [CHA 02] ont étudié l'hydrate de N₂ sous sa forme SI. Cependant, pour obtenir l'hydrate SI, il y a toujours au moins 5-10 % de SII présent dans l'échantillon et les mesures sont effectuées à hautes pressions (1311 bar et 750-1000 bar respectivement). De plus, l'hydrate N₂ SI se transforme complètement en SII au bout de plusieurs semaines voire plusieurs mois. La vitesse de transformation serait plus importante à des pressions plus basses (578 bar). Aucune étude détaillée n'a été faite sur la transition entre le SI et la SII. Les SC et les LC de la SI sont simplement et partiellement doublement occupées, respectivement [KUH 97, QIN 15]. En effet, pour un échantillon formé en SI à 1093 bar et 268 K pendant 11 jours, Qin *et al.* [QIN 15] déterminent un taux d'occupation des SC et des LC à 98 % et 112 %, respectivement.

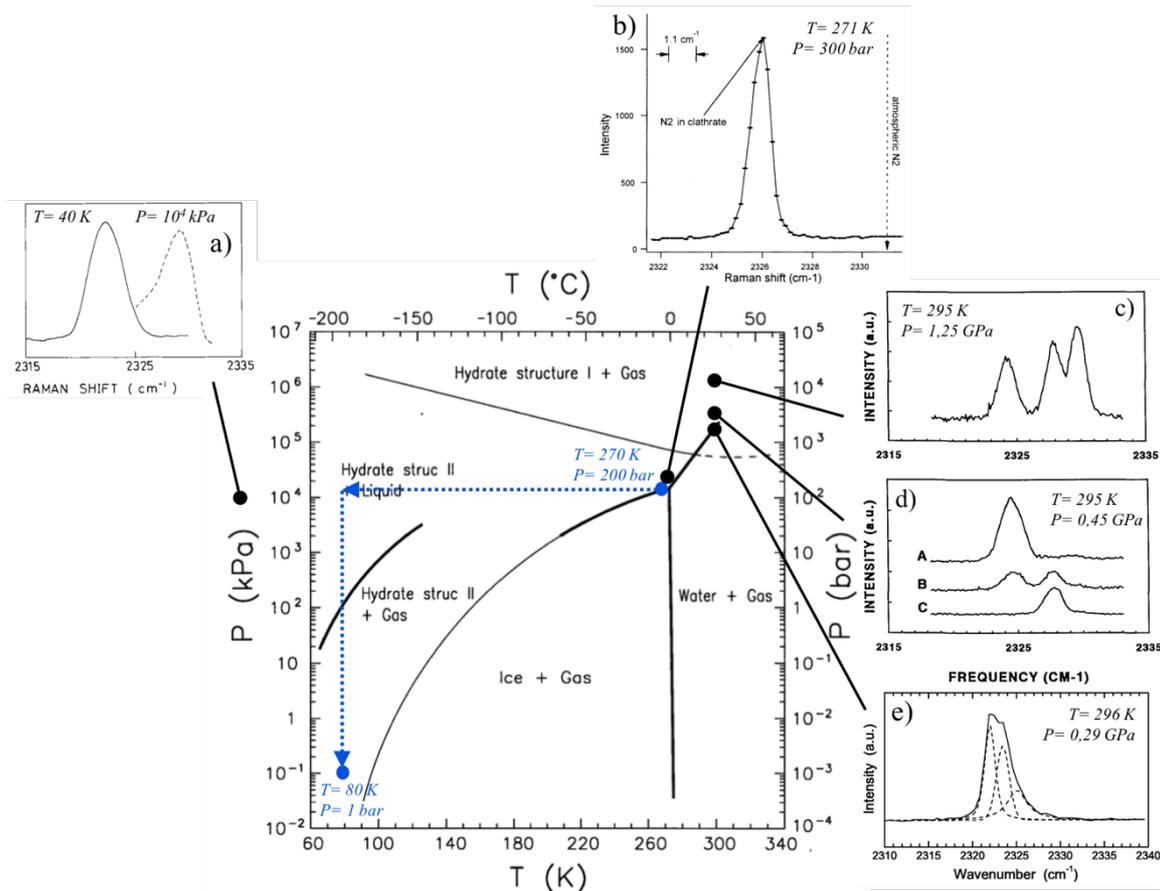


Figure 19: Diagramme de phase de l'hydrate de N_2 (adapté de [LUN 92] avec l'aide du travail de a) Nakahara et al. [NAK 88], b) Chazallon et al. [CHA 98], c,d) Van Hinsberg et al. [VAN 93] et e) Sasaki et al. [SAS 03]) et spectres Raman effectués à différentes conditions thermodynamiques. Les points en bleu représentent les points où les spectres Raman ont été collectés durant cette thèse. Les flèches bleues indiquent l'historique thermodynamique suivi pour passer d'un point à l'autre.

Les premières analyses Raman portant sur l'hydrate de N_2 ont été effectuées dans les années 90 [VAN 93, VAN 94, PAU 95, PAU 96, CHA 97, CHA 98, SAS 03]. Nakahara et al. [NAK 88] sont parmi les premiers à observer la signature des molécules de N_2 encapsulées au sein des cages avec le mode des elongations N-N à 2322 cm^{-1} contre environ 2329 cm^{-1} pour le N_2 gaz à 40 K et 200-400 bar (Figure 19 a)). En effectuant des calculs de permittivités diélectriques et de fréquences via un modèle de cavités sphériques, ils obtiennent un résultat en bon accord avec le Raman. Leur modèle étant validé, ils essayaient de déterminer la taille des cages au sein desquelles les molécules de N_2 sont piégées. Pour ce faire, ils émettent l'hypothèse que les molécules de N_2 ne sont encapsulées que dans un seul type de cage puisque leur spectre Raman ne montre qu'une seule signature de N_2 au sein des cages. La différence entre les résultats expérimentaux et les calculs est plus faible dans le cas de l'hydrate de SII, qui est donc

considéré comme étant celui formé. Cependant, une contradiction subsiste puisque le calcul de densité d'hydrates et la comparaison avec la glace hexagonale indiquent que le SI serait formé.

Le travail de Van Hinsberg *et al.* [VAN 93, VAN 94] permet d'observer pour la première fois un deuxième pic signature de la phase hydrate du N₂ (Figure 19 c). Pour ce faire, il est tout de même nécessaire d'augmenter la pression de 0,45 GPa (Figure 19 d) avec un seul pic comme évoqué précédemment à 1,25 GPa. Ainsi, deux pics à 2324,3 et 2327,9 cm⁻¹ sont détectés comme faisant partie de la phase hydrate. Au vu du décalage en fréquence avec le N₂ libre (2329,8 cm⁻¹), ils en déduisent une interaction importante entre la molécule invitée et la cage. Cette interaction attractive permet un « relâchement » de la liaison intramoléculaire, ce qui décale la fréquence vers des valeurs plus basses.

L'étude de Chazallon *et al.* [CHA 98] à 300 bar et -2°C ne montre pas la distribution des fréquences attendues puisqu'un seul pic est observé (Figure 19 b)) au lieu de deux (occupation des LC et SC), voire trois (double occupation des LC en plus). Cela est probablement dû à la résolution spectrale qui est trop faible (1,1 cm⁻¹) ou bien à la pression qui reste trop basse pour observer une double occupation des LC. Les conditions de pression et température de formation de l'hydrate utilisées par Chazallon *et al.* sont celles qui se rapprochent le plus de notre travail (P=200 bar, T=270 K).

Enfin, Sasaki *et al.* [SAS 03] sont parvenus à déconvoluer trois pics sur un spectre Raman d'un hydrate de N₂ de type SII à 0,29 GPa et 296 K. Les trois pics à 2322, 2323,5 et 2325,1 cm⁻¹ représentent respectivement l'occupation simple et double dans LC et l'occupation simple des SC. Ils se sont notamment basés sur le travail de Van Klaveren *et al.* [VAN 01 b] qui ont réussi à calculer le spectre Raman d'un hydrate de N₂ afin d'obtenir les fréquences (Figure 20) d'un hydrate de type SII dont les SC sont simplement occupées et les LC simplement et doublement occupées.

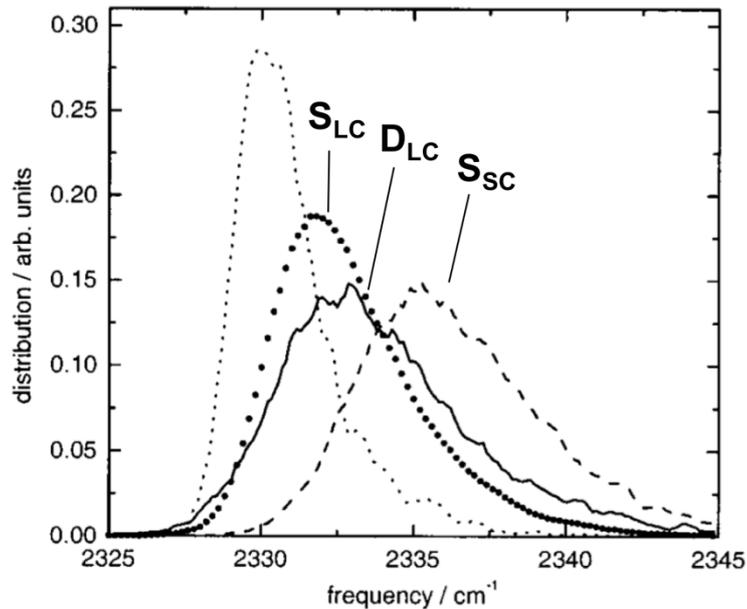


Figure 20: *Calculs de la distribution des fréquences Raman de l'hydrate de N₂. Les pics à 2330 cm⁻¹, 2332.5 cm⁻¹ et 2335 cm⁻¹ représentent respectivement la simple occupation des LC (points), la double occupation des LC (ligne) et la simple occupation des SC (tirets) [VAN 01 b].*

La dépendance en pression et température des fréquences Raman et du remplissage des cages a aussi été étudiée. Dans le cas des fréquences de vibration, la baisse de la température va entraîner un décalage des fréquences vers les basses fréquences [NAK 88] alors que le décalage se fait dans le sens inverse lorsque la pression augmente dans des gammes de quelques milliers de bar [NAK 88, VAN 93, SAS 03]. Ceci est dû à la variation de la force de l'interaction attractive présente entre les molécules invitées et la sous-structure hôte. Cette interaction diminue quand la pression augmente, ce qui renforce la liaison intramoléculaire de la molécule invitée.

Pour le remplissage des cages, il est clair que ce dernier augmente avec la pression jusqu'à la double occupation des LC de la SII [KUH 98] puisqu'en fonction de la pression il va être possible ou pas d'observer la double occupation avec la spectroscopie Raman [VAN 93]. Le nombre de cages doublement occupées peut varier aussi avec la température. En effet, par exemple, à pression équivalente, le nombre de LC doublement occupées serait supérieur à 296 K qu'à 280 K [SAS 03].

Il est important de noter qu'il est nettement plus complexe d'observer la distribution des fréquences dans le cas de l'hydrate de N₂ car les interactions entre les molécules hôtes et la

sous-structure aqueuse sont plus faibles que dans le cas d'autre hydrate de gaz tel que le CH₄ (écart de 10 cm⁻¹ entre la signature des LC et des SC [SUM 97]) [SCH 03].

iii. L'hydrate de dioxyde de carbone CO₂

L'hydrate de CO₂ a été largement étudié dans la littérature. Le diagramme de phase est décrit sur la Figure 21.

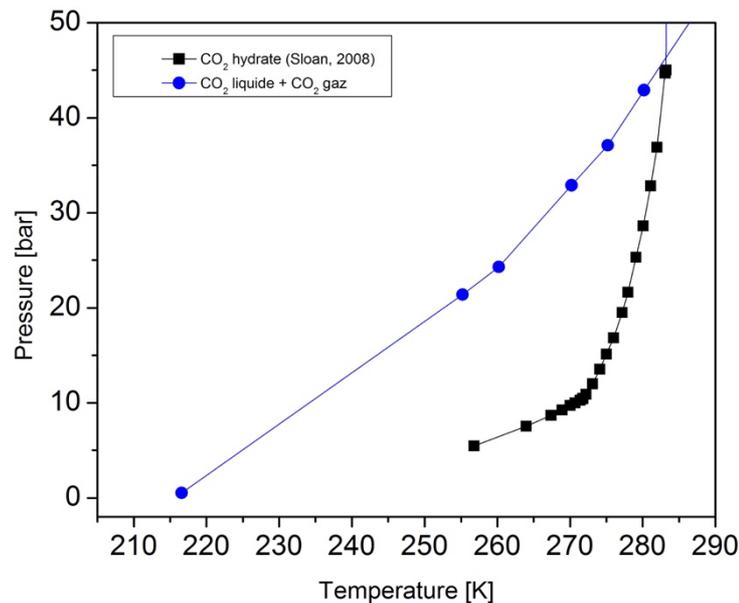


Figure 21: Diagramme de phase de l'hydrate CO₂.

Dans les années 1980, Ratcliffe et Ripmeester [RAT 86] ont d'abord avancé l'hypothèse d'une occupation exclusive des LC de la part des molécules de dioxyde de carbone. Fleyfel et Devlin [FLE 88] ont réussi à détecter la présence de CO₂ dans des SC mais dans un hydrate mixte de type SI de CO₂ et d'éthylène. Le travail de Sum *et al.* [SUM 97] évoqué plus haut ne permet pas de différencier à l'aide de la spectroscopie Raman les LC des SC car ils n'assistent pas au dédoublement de la bande caractéristique du dioxyde de carbone dans la phase gaz (Figure 13). Ils supposent alors que les molécules de CO₂ n'occupent que les LC 5¹²6². Cependant, l'occupation des LC et des SC est confirmée grâce à la spectroscopie FTIR [PRA 06], à la DRX [UDA 01] ainsi que les calculs avec le travail de Cao *et al.* [CAO 14] sur la capacité de stockage de chaque type de cage et les fréquences associées. Il en ressort, une simple occupation de ces cages et une fréquence de vibration plus importante lorsque la molécule invitée se situe dans une SC.

iv. Les hydrates mixtes

Différents hydrates mixtes ont été étudiés durant ce travail de thèse, et plus précisément les hydrates de CO-N₂, CO₂-N₂ et CO-CO₂ afin de mieux comprendre l'impact de chaque gaz sur la formation, la stabilité et la sélectivité moléculaire des hydrates.

Il n'y a que très peu d'articles dans la littérature sur l'hydrate mixte de CO-N₂. L'intérêt de ce système est de voir l'impact du moment dipolaire du CO sur la sélectivité moléculaire dans le cas d'un mélange de gaz non soluble dans l'eau. Le point important est que dans ce cas, l'étude s'affranchit d'une sélectivité due aux conditions thermodynamiques de formation puisque les hydrates purs de CO et de N₂ possèdent des courbes d'équilibres très proches (Figure 22). Le travail sur lequel notre analyse pourra se baser essentiellement est celui de Lectez *et al.* [LEC 15] qui porte sur des simulations Grand Canonique Monte Carlo pour représenter le ratio N₂/CO dans les conditions présentes sur la comète 67 P/Churyumov-Gerasimenko, c'est-à-dire des températures entre 20-100 K et des pressions de $5,2 \times 10^{-10}$ à $2,9 \times 10^{-3}$ bar. Il en ressort une encapsulation préférentielle des molécules de CO au sein de l'hydrate mixte.

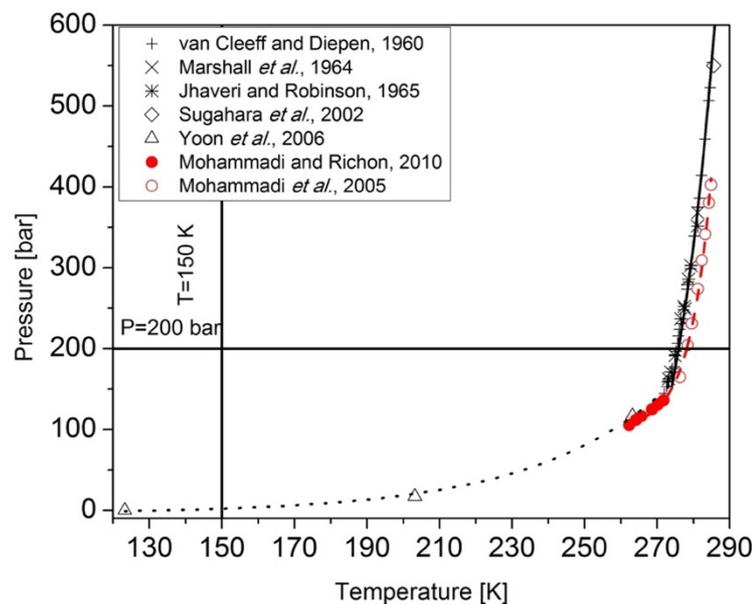


Figure 22: Diagramme de phase des hydrates de CO (en rouge) et de N₂ (en noir). Les lignes à 150 K et 200 bar représentent les historiques thermodynamiques étudiés dans ce travail.

L'hydrate mixte CO₂-N₂ est celui parmi les quatre qui a été le plus étudié dans la littérature. Kang *et al.* [KAN 00] ont développé un concept se basant sur la séparation du CO₂ issu des gaz de combustion des centrales électriques en utilisant la formation de l'hydrate mixte

CO₂-N₂. Pour ce faire, ils ont notamment mesuré les courbes d'équilibre de l'hydrate mixte (Figure 23). Il est alors très clair que la courbe d'équilibre de l'hydrate mixte tend à se rapprocher de celle de l'hydrate pur majoritaire dans le mélange de gaz.

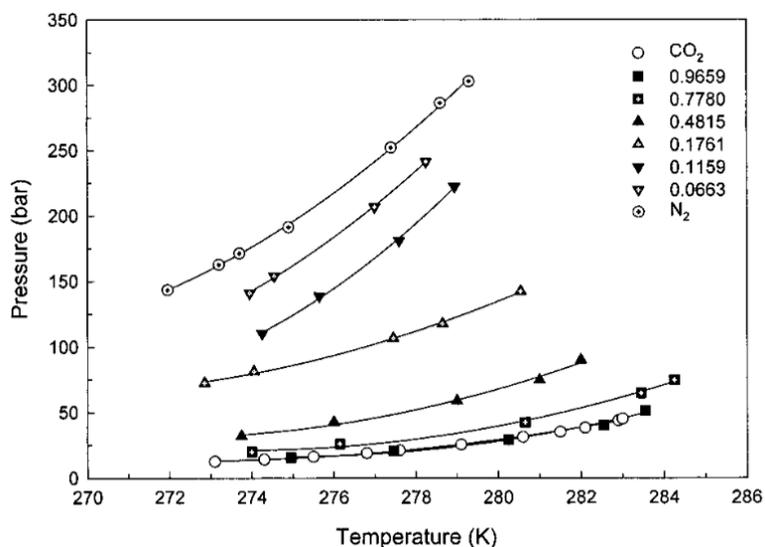


Figure 23: Diagramme de phase de l'hydrate mixte CO₂-N₂ à différentes compositions (le rapport CO₂/N₂ est indiqué dans la légende de la figure) [KAN 00].

La structure et la distribution des molécules invitées ont été mises en évidence par Seo *et al.* [SEO 04] grâce à la DRX et à la RMN ¹³C. Ainsi, l'hydrate mixte se forme essentiellement en SI. Il ne se forme dans la structure SII que lorsque le pourcentage de CO₂ présent dans la phase gaz est de 1 % mol. Ensuite, les molécules de CO₂ semblent dans un premier temps n'occuper que les LC et parviennent à remplir les SC lorsque la quantité de CO₂ atteint les 33,3 % mol. Les molécules de N₂, elles, occupent les LC et les SC jusqu'à une composition de 50 % mol de CO₂ dans le mélange de gaz initial. Au-delà de ce seuil, elles ne remplissent que les SC. Ainsi, une sélectivité préférentielle des molécules de CO₂ lors de la formation de l'hydrate mixte a été mise en avant et confirmée à plus basse température (120 K-270 K) par Yoon *et al.* [YOO 06]. Chazallon [CHA 11] en a fait l'étude en spectroscopie Raman et a obtenu les mêmes conclusions quant à l'encapsulation préférentielle des molécules de CO₂ et à la formation du SII de l'hydrate mixte à partir seulement de 1,9 % mol de CO₂ dans le mélange de gaz.

Plus récemment, l'hydrate mixte CO₂-N₂ est utilisé dans la problématique de récupération du CH₄ au sein des hydrates de CH₄, présents au fond des océans. En effet, l'occupation préférentielle du CO₂ pour les LC et du N₂ pour les SC permet de capter davantage de CH₄ que lorsque seul le CO₂ est employé [QIN 15].

L'analyse de l'hydrate mixte CO-CO₂ dans la littérature est nettement moins détaillée que le précédent, voire quasi inexistante. Néanmoins, leur étude peut être mise en parallèle puisque les hydrates de CO et de N₂ possèdent des conditions thermodynamiques de formation très proches (Figure 22).

L'hydrate mixte de CO₂-N₂O n'a pas du tout été étudié. L'analyse de la sélectivité sera essentiellement faite ici et nous permettra de voir l'impact du moment dipolaire (molécule de N₂O) dans un mélange de gaz où les deux gaz sont solubles dans l'eau et dont les hydrates purs respectifs se forment dans conditions thermodynamiques très proches (Figure 21).

Conclusion :

Le travail bibliographique effectué pour la rédaction de ce chapitre permet de rendre compte des études réalisées sur les hydrates de gaz et, notamment, sur la stabilité thermodynamique de ces systèmes, les interactions entre la sous-structure aqueuse et les molécules invitées, l'occupation des cages et la sélectivité moléculaire. Les hydrates de gaz choisis (CO, N₂, CO₂, CO-N₂, CO₂-N₂, CO-CO₂) pour approfondir ces problématiques ont été en partie étudiés dans la littérature. L'utilisation de la spectroscopie Raman couplée à la diffraction des neutrons va permettre d'apporter de nouvelles données et de nouveaux éléments de réponses quant à la métastabilité, l'occupation des cages et la sélectivité moléculaire des hydrates.

CHAPITRE 2 :

**Techniques expérimentales
et méthode de simulation**

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 2 : Techniques expérimentales et méthode de simulation 47

I-	Approche expérimentale	51
a-	Spectroscopie Raman.....	51
b-	Diffraction des neutrons.....	54
II-	Modélisation quantique.....	56
a-	Calculs par théorie de la fonctionnelle de la densité.....	56
b-	Systèmes étudiés	58
c-	Relaxation structurale	59
d-	Fréquence de vibration.....	60
e-	Dynamique moléculaire « ab initio ».....	60
III-	Formation des échantillons	61
a-	Description des montages	61
b-	Protocole expérimental	64
i.	Echantillons pour les études <i>in situ</i>	64
ii.	Echantillons pour les études <i>ex situ</i>	65
iii.	Courbes d'étalonnage Raman des mélanges de gaz : variation des polarisabilités	65
IV-	Analyse quantitative.....	66
a-	Occupation des cages.....	66
b-	Sélectivité moléculaire.....	67

I- Approche expérimentale

a- Spectroscopie Raman

La spectroscopie Raman se base sur l'expérience de diffusion de la lumière. Ce phénomène provient d'une interaction rayonnement-matière. Ainsi, un photon incident transmet de l'énergie à la molécule, et, est diffusé dans toutes les directions de l'espace avec une intensité totale 10^{-3} à 10^{-4} fois plus faible que l'intensité du rayonnement incident. Une analyse spectrale fine du rayonnement diffusé révèle une composition de 99,99% d'intensité diffusée émise avec la même fréquence : il s'agit de la diffusion Rayleigh (élastique). L'infime partie restante du rayonnement diffusé est polychromatique : il s'agit de la diffusion Raman (inélastique).

Dans le modèle classique, un dipôle induit \vec{P} , est créé par l'application d'un champ électrique \vec{E} à travers le tenseur de polarisabilité moléculaire $\vec{\alpha}$ qui dépend de la géométrie de la molécule :

$$\vec{P} = \vec{\alpha} \vec{E} \quad (1)$$

En effet, un rayonnement incident monochromatique, caractérisé par une fréquence ν_0 , est envoyé sur une molécule et ses électrons tendent à se déplacer dans le même sens que le champ électrique \vec{E} et les noyaux dans le sens opposé. Le milieu est alors polarisé. En considérant le caractère oscillant et un seul mode normal de vibration ν_Q de la molécule, le champ électrique est défini par :

$$E = E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (2)$$

et la polarisabilité par :

$$\alpha(Q) = \alpha_0 + (\partial\alpha/\partial Q)_{Q=Q_0} \quad (3)$$

α_0 étant la polarisabilité statique de la molécule et Q , la coordonnée de vibration définie par :

$$Q = Q_0 \cos(2\pi\nu_Q t) \quad (4)$$

Le dipôle induit s'exprime alors :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + (\partial\alpha/\partial Q)_{Q=Q_0} Q_0 \cos(2\pi\nu_Q t) E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) \quad (5)$$

Dans le modèle quantique, la molécule est excitée par un photon d'énergie $h\nu_0$ vers un niveau virtuel métastable pour retomber, par la suite, vers un niveau permis. Ce niveau permis

peut être identique, supérieur ou inférieur au niveau de départ. On est donc en présence, respectivement de diffusion Rayleigh, Raman Stokes et Raman Anti-Stokes (Figure 24).

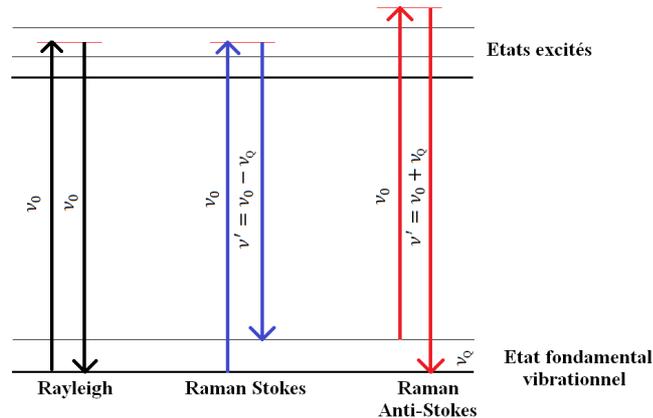


Figure 24 : Phénomène de diffusion de la lumière.

Ainsi, le dipôle induit peut s'exprimer comme suit :

$$P = \alpha_0 E_0 \cos(2\pi\nu_0 t) + 1/2 (\partial\alpha/\partial Q)_{Q=0} Q_0 E_0 [\cos(2\pi(\nu_0 - \nu_Q)t) + \cos(2\pi(\nu_0 + \nu_Q)t)] \quad (6)$$

où chaque partie de l'expression correspond à un type de diffusion, comme indiqué par les couleurs. En général, on travaille avec les raies Stokes car ce sont les plus intenses du fait de la loi de Boltzmann décrivant la population des niveaux vibrationnels.

De plus, il existe des règles de sélection. Ainsi, pour qu'un mode de vibration, ayant une coordonnée normale Q , soit actif en Raman, il est nécessaire qu'au moins une des composantes du tenseur de polarisabilité présente une variation linéaire avec Q autour de la position d'équilibre. Soit :

$$(\partial\alpha/\partial Q)_{Q=0} \neq 0 \quad (7)$$

Enfin, dans le cas d'un spectre de vibration dans l'approximation de l'oscillateur harmonique, il faut que la transition vibrationnelle ait lieu entre deux états vibrationnels tel que $\Delta v = \pm 1$, où v est le nombre quantique de vibration. La coordonnée de vibration doit donc induire une variation de la polarisabilité.

Comme le décrit la Figure 25, un laser Argon (Ar) nous permet d'obtenir une lumière monochromatique d'une longueur d'onde $\lambda_0 = 514$ nm, dans notre cas. Cette lumière est focalisée sur l'échantillon grâce à un microscope optique confocal (détail ci-après) dont le diamètre du trou et l'objectif sont réglés afin de contrôler les résolutions radiale et axiale. Nous

avons choisi un trou confocal de 300 μm de diamètre. Le rayonnement rétrodiffusé est transmis au spectromètre par un filtre Notch qui laisse passer toutes les longueurs d'onde sauf λ_0 . Un réseau composé de 2400 traits assure une haute résolution spectrale ($0,8 \text{ cm}^{-1}$). Enfin, un détecteur CCD (charged coupled device, Andor, Belfast, UK) permet de récupérer les données en transformant le signal lumineux en signal électrique. Il faut souligner que le point de focalisation a une forme de cylindre (« waist ») dont le diamètre d et la longueur L sont fonction de la longueur d'onde incidente λ_0 (514 nm), de la focale f ($= 7 \text{ mm}$) et du diamètre initial D ($=3 \text{ mm}$) suivant :

$$d = \frac{4\lambda_0 f}{\pi D} = 1,5 \mu\text{m} \quad (8)$$

$$L = \frac{\pi d^2}{\lambda_0} = \frac{16 \lambda_0 f^2}{\pi D^2} = 14,3 \text{ mm} \quad (9)$$

Enfin, l'étalonnage du spectromètre est réalisé à l'aide du mode de vibration à $520,7 \text{ cm}^{-1}$ du silicium et de la raie d'émission à $2348,4 \text{ cm}^{-1}$ du néon.

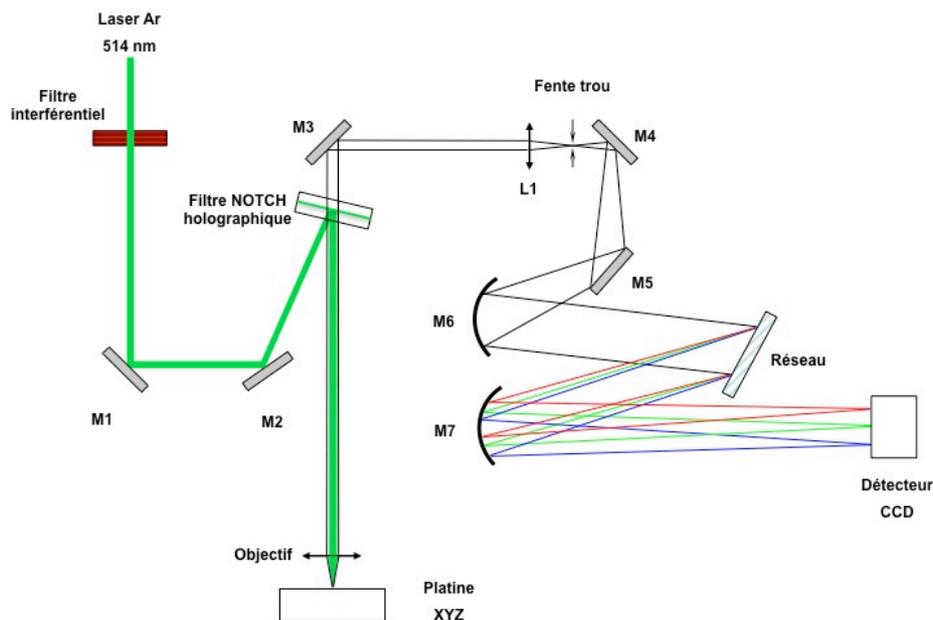


Figure 25 : Schéma du spectromètre Raman Labram UV (Horiba Jobin Yvon, Villeneuve d'Asq, France).

La microspectrométrie Raman peut être utilisée pour étudier des échantillons et des volumes de taille micrométrique. Cependant, l'ajout de la microscopie confocale (Figure 26) permet d'améliorer les résolutions latérale et axiale (profondeur du « waist », $\Delta Z = 1,4 \lambda n / \text{NA}^2$, avec $\text{NA} = n \sin \alpha$, l'ouverture numérique de l'objectif et α , l'angle maximum de demi-ouverture). Ainsi, un diaphragme ajustable est placé dans le plan confocal image pour ne

collecter que la lumière Raman diffusée à travers ce trou confocal. De ce fait, il est possible de choisir différentes zones à analyser dans l'échantillon, à des profondeurs de pénétration variables. Cette configuration confocale permet de s'affranchir de la lumière parasite (background, fluorescence, luminescence...) d'origine extérieure au volume focal. Cependant, lors du choix de l'ouverture confocale, il faut faire un compromis, puisque le but est d'obtenir la meilleure résolution spatiale possible tout en évitant de perdre le signal diffusé.

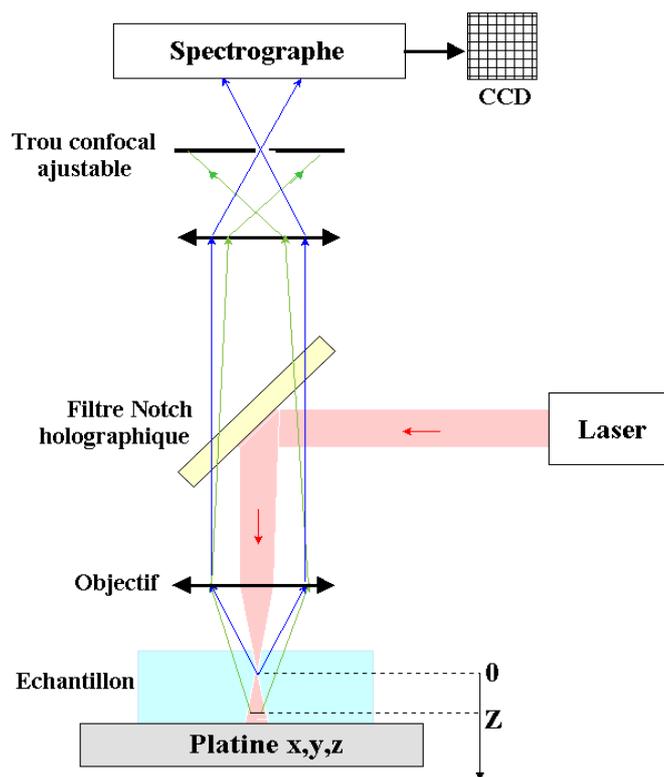


Figure 26 : *Microspectrométrie Raman confocale.*

b- Diffraction des neutrons

La diffraction des neutrons (diffusion élastique cohérente des neutrons, voir Annexe) est une technique expérimentale qui s'applique à des échantillons monocristallins ou polycristallins (poudre) et qui permet, alors, de déterminer leur structure, en utilisant le phénomène bien connu de la diffraction. Elle peut être utilisée en complément de la diffraction des rayons X afin d'améliorer les structures recherchées. En effet, la diffraction des rayons X sondera la densité électronique du système cristallin alors que la diffraction des neutrons sondera la densité de longueur de diffusion (propriété nucléaire). Il en ressort que la diffraction neutronique permettra de sonder des systèmes riches en hydrogène, ou plutôt en deutérium (par

substitution isotopique) du fait de sa longueur de diffusion cohérente, supérieure à celle de l'hydrogène. Enfin, cette différence d'interaction avec la matière permet à la diffraction des neutrons de mettre en œuvre des environnements échantillons « lourds » (en métal par exemple) du fait de la relative transparence de la matière au faisceau neutronique.

Les expériences de diffraction des neutrons ont été effectuées au Laboratoire Léon Brillouin (CEA-Saclay), avec l'aide de Françoise Damay, sur le diffractomètre deux axes G4.1 (Figure 27). La longueur d'onde incidente utilisée est de 2,43 Å. La particularité de cet appareil réside dans sa très bonne résolution aux angles $2\theta < 60^\circ$. Les diffractogrammes seront donc analysés entre 10° et 60° , région dans laquelle suffisamment de pics sont présents pour nous permettre de déterminer le paramètre de maille, puis la structure des hydrates formés. Le détail sur la formation des échantillons se trouve dans la section IV. Cependant, il faut souligner que l'eau deutérée (D_2O) a été utilisée lors de la formation des hydrates à la place de l'eau milli-Q, afin de s'affranchir du fond de diffusion incohérent.

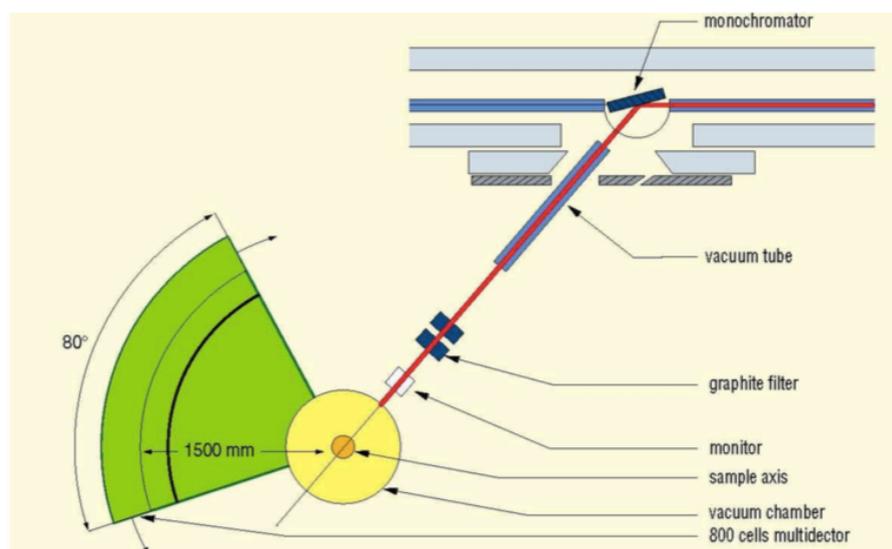


Figure 27 : Schéma général du diffractomètre deux axes G4.1.

Le principal avantage, dans l'utilisation du diffractomètre neutron, repose sur la possibilité d'effectuer les transferts d'échantillons à froid, à température de l'azote liquide. Le cryostat présent sur G4.1 nous a permis de faire des expériences entre 20 K et 260 K.

II-Modélisation quantique

a- Calculs par théorie de la fonctionnelle de la densité

VASP (Vienna Ab initio Simulation Package, [KRE 93 a, KRE 93 b, KRE 96 a, KRE 96 b]) est un programme de chimie quantique pour les modélisations à l'échelle atomique (structures électroniques, dynamique moléculaire...etc). Il se base sur la théorie de la fonctionnelle de la densité (DFT) qui est une méthode de calculs quantiques adaptée à l'étude de systèmes en phase condensée.

Il est nécessaire de rappeler que l'on se trouve dans l'approximation de Born-Oppenheimer qui permet de découpler le mouvement des électrons de celui des noyaux en admettant que ces derniers sont fixes. En effet, le mouvement des noyaux est beaucoup plus lent que celui des électrons. La résolution de l'équation électronique de Schrödinger peut alors se faire grâce à des méthodes de chimie théorique, basées sur la fonction d'onde Ψ (Hartree-Fock, Möller-Plesset...) ou à l'aide de la DFT.

Le principe de la DFT est basé sur les théorèmes de Hohenberg et Kohn qui stipulent que l'énergie totale $E[\rho]$ d'un système d'électrons en interaction est donnée par une fonctionnelle de la densité électronique à l'état fondamental. Ainsi, on passe d'une fonction d'onde à $3N$ variables à une fonction (densité électronique) à 3 variables avec N , le nombre d'électrons du système. Dans sa formulation, la DFT est exacte. Cependant, elle nécessite la connaissance d'une fonctionnelle appelée fonctionnelle d'échange-corrélation (XC) qui n'est pas connue, a priori. L'énergie du système réel est donnée par :

$$E[\rho] = T_s[\rho] + V_{ne}[\rho] + J_{ee}[\rho] + E_{XC}[\rho] \quad (10)$$

Où $T_s[\rho]$ est l'énergie cinétique du système fictif (électrons sans interaction), $V_{ne}[\rho]$ est le potentiel externe, $J_{ee}[\rho]$ représente les interactions électron-électron dans le système fictif et $E_{XC}[\rho]$ est le terme d'échange-corrélation. Ce terme renferme l'erreur faite en utilisant l'énergie cinétique sans interaction et en traitant les interactions électron-électron classiquement. Il s'agit donc de la différence entre l'énergie exacte ($T[\rho]$, énergie cinétique et $V_{ee}[\rho]$, interactions électron-électron) et l'énergie d'un système fictif d'électrons, introduit par Kohn et Sham :

$$E_{XC}[\rho] = (T[\rho] - T_s[\rho]) + (V_{ee}[\rho] - J_{ee}[\rho]) \quad (11)$$

Il existe plusieurs familles de fonctionnelles qui font une approximation sur le potentiel d'échange-corrélation $v_{XC}(\vec{r})$ ($v_{XC}(\vec{r}) = \frac{\delta E_{XC}[\rho]}{\delta \rho}$ (12)) telles que les LDA (Local Density Approximation) qui se basent sur le modèle du gaz d'électrons et supposent une densité

électronique uniforme ou les GGA (Generalized Gradient Approximation) qui prennent en compte la densité électronique $\rho(\vec{r})$ et son gradient $\nabla\rho(\vec{r})$ pour avoir une meilleure description des inhomogénéités de la densité réelle, plus juste dans le cas de systèmes atomiques ou moléculaires. Dans notre cas, l'exploitation d'une fonctionnelle du type GGA sera favorisée car plus intéressante dans l'étude de problèmes solides. Parmi cette famille, on peut évoquer les fonctionnelles PW91 (Perdew-Wang 91), RPBE (Revised Perdew-Burke-Ernzerhof) ou encore PBE (Perdew-Burke-Ernzerhof) [PER 96, PER 97] qui sera celle employée. De plus, la fonctionnelle vdW-DF [DIO 04] va être utilisée pour prendre en compte les forces de dispersion, négligées dans le cas de PBE.

L'exploitation de VASP nécessite de mettre en place, dans un premier temps, les quatre fichiers d'entrée que sont le POSCAR, le POTCAR, le INCAR et le KPOINTS et qui renferment toutes les informations attendues par le logiciel. Le fichier POSCAR contient les données géométriques à savoir : le paramètre de maille, les vecteurs du réseau ainsi que le nombre et les positions de tous les atomes du système étudié. Il permet de générer la « boîte » de simulation, c'est-à-dire la maille élémentaire. Le POTCAR comprend les données de pseudo-potential de chaque atome. En effet, VASP n'est pas une méthode qui traite explicitement de tous les électrons, mais une méthode qui décrit séparément les électrons de valence et les électrons de cœur. De ce fait, l'onde plane doit être capable de décrire même les structures de cœur qui ne nous intéressent pas. Avec les électrons de cœur, il y a de nombreuses oscillations de la densité électronique et il est donc obligatoire d'employer plus d'ondes planes, ce qui alourdit considérablement le calcul. L'usage de pseudo-potential permet de remplacer les effets des électrons de cœur par un potentiel effectif, construit au préalable, qui interagit seulement avec les électrons de valence. Le fichier INCAR regroupe toutes les options du calcul et définit notamment la précision du calcul, la taille de la base ou les conditions d'arrêt. Enfin, le KPOINTS rassemble les coordonnées des points k , qui permettent d'échantillonner la première zone de Brillouin du réseau périodique, avec la fonction d'onde suivante :

$$\Psi_i(r) = \sum_G C_{i,k+G} \exp(i(k + G)r) \quad (13)$$

Avec C_i , les coefficients optimisés au cours du calcul, k le vecteur d'onde et G le vecteur du réseau réciproque contenant la symétrie du système. Plus de points k sont ajoutés dans l'espace réciproque, et, plus l'espace réel est regardé dans le détail. Ainsi, il y a davantage d'informations dans l'onde plane et donc le calcul devient plus lourd. Dans le cas des hydrates, des tests ont été effectués et ont montré qu'il n'était pas nécessaire de prendre plusieurs points k , ce qui est logique au vu de la taille de ce système non métallique. Dans un deuxième temps,

il faut construire un fichier pbs (portable bash system) afin de soumettre les calculs à GAUDI (le cluster de calcul utilisé). Il s'agit d'un script bash au sein duquel plusieurs commandes sont insérées et, notamment, celles définissant le nombre de nœuds, de processeurs, la mémoire à mettre à disposition et le temps de calcul nécessaire.

Une fois le calcul terminé, un dossier contenant les quatre fichiers d'entrée ainsi que plusieurs fichiers de sortie est disponible. Parmi ces fichiers de sortie, le OSZICAR comprend, en particulier, l'évolution de l'énergie du système électronique au cours des différentes itérations nucléaires. Le fichier OUTCAR rassemble tous les détails du calcul ainsi que tous les résultats intermédiaires. Il permet d'observer la convergence des forces sur chaque atome. Le CONTCAR possède la forme d'un POSCAR car il s'agit des nouvelles positions des atomes atteintes à la fin du calcul. Il est très important car c'est à partir de ce fichier que le calcul sera relancé si nécessaire. Le fichier XDATCAR contient tous les POSCAR générés au cours du calcul durant les différentes itérations nucléaires. Il est utile lors de l'étude dynamique pour analyser le mouvement des atomes.

b- Systèmes étudiés

La particularité des systèmes étudiés réside dans le fait qu'une maille élémentaire complète d'hydrate est prise en compte et pas seulement un cluster représentant un type de cage, comme dans la très grande majorité des calculs faits actuellement dans la littérature. De plus, des conditions aux limites périodiques ont été prises en compte pour reproduire la nature cristalline des hydrates étudiés.

Les hydrates de CO et de N₂ purs ont été considérés avec une simple occupation de toutes les cages. Les calculs ont été effectués avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF (prise en compte des forces de dispersion). Les deux types de structure des hydrates (SI et SII) ont été analysées [SLO 08] (Tableau 1). De plus, des calculs avec trois LC doublement occupées ont été faits pour l'hydrate de CO, en SI et en SII, et pour l'hydrate de N₂, seulement en SII.

	Structure SI	Structure SII
Maille élémentaire	Cubique, a=12 Å	Cubique, a=17,2 Å
Groupe d'espace	Pm $\bar{3}$ n	Fd $\bar{3}$ m
Petite cage (n ^b)	5 ¹² (2)	5 ¹² (16)
Grande cage (n ^b)	5 ¹² 6 ² (6)	5 ¹² 6 ⁴ (8)
N ^b de molécule d'eau par maille	46	136

Tableau 1 : Détails sur les mailles cristallines

c- Relaxation structurale

Le but de la relaxation structurale est d'obtenir une structure plus stable et optimisée que la structure initiale obtenue grâce à des données de diffraction des rayons X [SLO 08]. Ces données sont composées des positions des atomes d'oxygène et d'hydrogène formant les cages d'eau. Ainsi, une maille élémentaire cubique est formée. Le paramètre important de ces calculs de relaxation est le critère de convergence qui porte, ici, sur les forces du système nucléaire. Tout au long des différents calculs, une méthode générale est suivie.

Ainsi, dans un premier temps, il faut relaxer la structure aqueuse, notamment, via les atomes d'hydrogène qui composent le système et par lesquels les liaisons forment les cages d'eau. Ensuite, une relaxation des molécules invitées est faite pour trouver les meilleures orientations de ces dernières. Enfin, une relaxation globale est nécessaire pour réorganiser les atomes, les uns en fonction des autres. La deuxième grande étape est une relaxation du volume du système qui permet d'optimiser le paramètre de maille, jusque-là contraint à la valeur expérimentale (12 Å pour la SI, et 17,2 Å pour la SII). Pour ce faire, des relaxations sont faites à plusieurs valeurs du paramètre de maille, centrées autour de la valeur de départ. Par exemple, pour un type I, les relaxations sont faites avec les paramètres de maille égaux à 11,6 Å, 11,8 Å, 12,0 Å, 12,2 Å et 12,4 Å. Ensuite, il faut tracer le graphe de l'énergie potentielle, en fonction du paramètre de maille (Figure 28), pour déterminer le minimum et donc, le paramètre optimum.

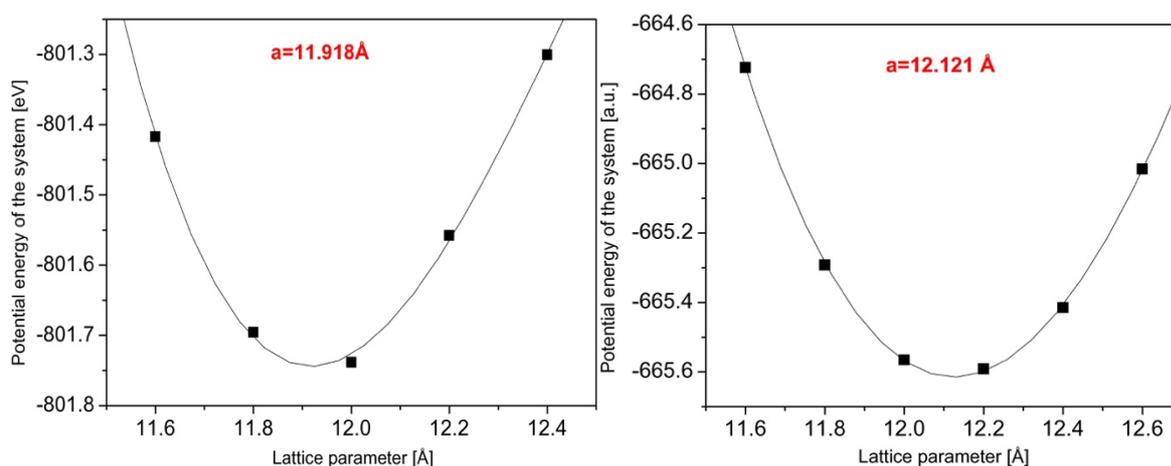


Figure 28 : Energies potentielles de l'hydrate de CO pur en fonction du paramètre de maille dans le cas de l'utilisation des fonctionnelles PBE (à gauche) et vdW-DF (à droite). La ligne continue représente la courbe ajustée à l'aide de l'équation de Birch-Murnaghan [BIR 47]. Le paramètre de maille optimum est écrit sur chaque figure. Il est calculé en résolvant une équation du second degré, obtenue en dérivant l'équation de l'ajustement.

Une fois le paramètre de maille obtenu, une dernière relaxation globale précise, qui tient compte du nouveau paramètre de maille, constitue la dernière grande étape de la relaxation structurale. Une nouvelle structure optimisée est alors obtenue, et servira lors des calculs de fréquence de vibration.

d- Fréquence de vibration

Une fois les structures relaxées, les calculs de fréquence vibrationnelle peuvent être effectués. Ils sont faits dans l'approximation harmonique, et, afin de minimiser les temps de calcul, les degrés de liberté de la sous-structure aqueuse sont gelés. Ainsi, seules les molécules invitées restent libres, c'est-à-dire que les déplacements atomiques ne sont faits que sur les molécules invitées. Une moyenne est, ensuite, faite sur les résultats des deux types de cages afin d'obtenir une fréquence pour les LC et une pour les SC.

e- Dynamique moléculaire « ab initio »

Le dernier type de calcul effectué est une AIMD (Ab Initio Molecular Dynamics) effectuée afin de simuler de nombreuses configurations d'un hydrate de CO de structure SI dont toutes les cages sont simplement remplies. Ainsi, des calculs de fréquences ont été réalisés sur ces différentes configurations (1600 dans le cas des LC et 400 dans le cas des SC).

La dynamique moléculaire classique est une technique de modélisation moléculaire permettant de simuler l'évolution temporelle de systèmes d'atomes en interaction, par intégration des équations de leur mouvement selon les lois de la mécanique classique. Ainsi, le but est de connaître la position et la vitesse des particules à chaque pas de temps. Elles sont calculées à l'aide d'un algorithme de dynamique. La durée maximale de ces MD est de quelques nanosecondes. Cette méthode permet de simuler le comportement dynamique ou thermodynamique des molécules à leur échelle. Les propriétés de phase, de transport, de structure ou de réactivité sont ensuite déterminées grâce aux différents outils de thermodynamique statistique, pour un modèle donné de description des molécules et des interactions.

La différence entre la MD classique et la MD ab initio repose sur le fait que, pour une AIMD, le potentiel est calculé à partir des premiers principes de la mécanique quantique (ici, par DFT) alors que pour une MD classique, les forces dérivent d'un potentiel fixé empiriquement.

Les AIMD lancées ont été effectuées sur la structure d'un hydrate relaxée, avec un pas de temps de 0,02 fs (durée de l'AIMD : 0,01 ns) et à une température de 150 K pour contrebalancer le fait qu'on soit à pression atmosphérique.

III- Formation des échantillons

a- Description des montages

La Figure 29 décrit le montage haute pression utilisé, lors de l'étude *in situ*, notamment, avec la spectroscopie Raman. Ce montage est constitué d'une cellule Linkam modifiée, qui permet de contrôler la température (Linkam Scientific Instruments Ltd, UK), à l'intérieur de laquelle est incluse une cellule optique, développée au laboratoire et équipée d'une fenêtre saphir de 2 mm, rendant possible l'étude *in situ* à haute pression (fenêtre transparente et résistante aux hautes pressions). La Figure 30 montre la cellule Linkam et la cellule optique haute pression. Le contrôleur et la pompe de la cellule Linkam sont connectés à une bonbonne de 60 L dans laquelle l'azote liquide est stocké le temps de l'expérience.

Deux types de pompes sont connectés à la cellule Linkam. La première ($V=28,2 \text{ cm}^3$, $P_{\text{max}}=1000 \text{ bar}$) sert lors de la formation de mélange de gaz, comme volume de stockage. La deuxième ($V=100 \text{ cm}^3$, $P_{\text{max}}=500 \text{ bar}$), dont la « seringue » est contrôlée par un ordinateur, permet, d'une part, de mélanger deux gaz, et, d'autre part, de réguler la pression au sein de la cellule optique haute pression. Deux bouteilles de gaz peuvent être connectées au montage, et donc, à la pompe seringue « automatisée », en même temps.

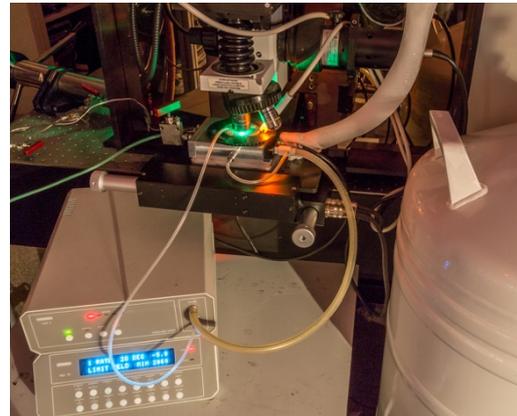
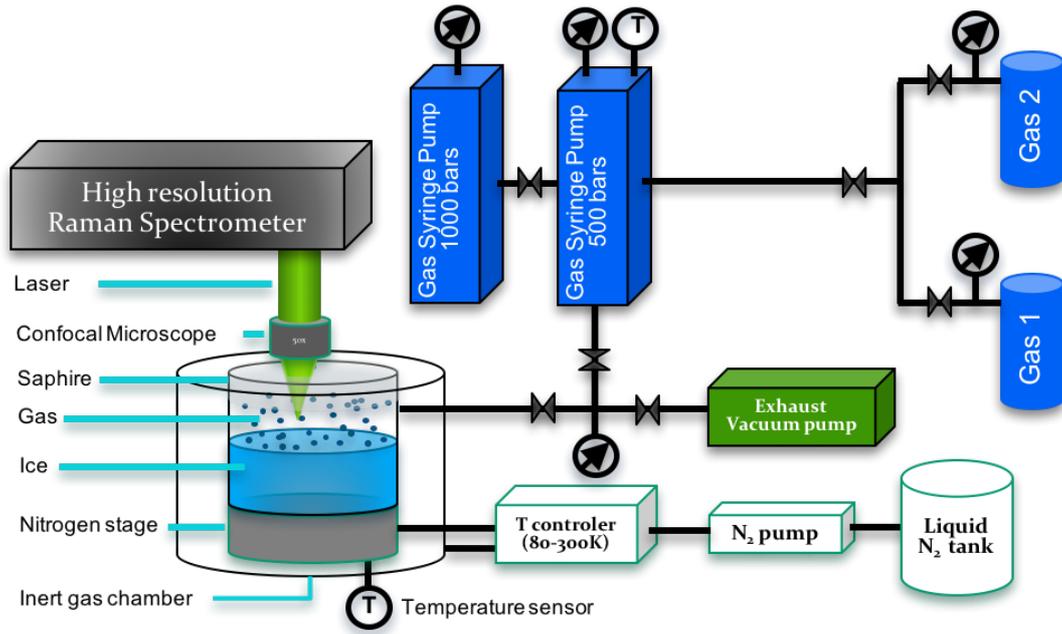


Figure 29: Montage haute pression pour l'étude *in situ*.

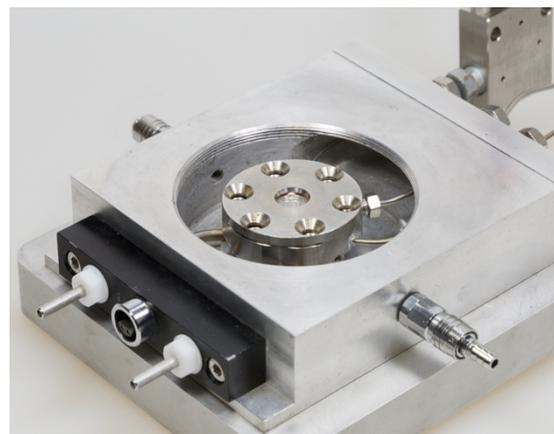
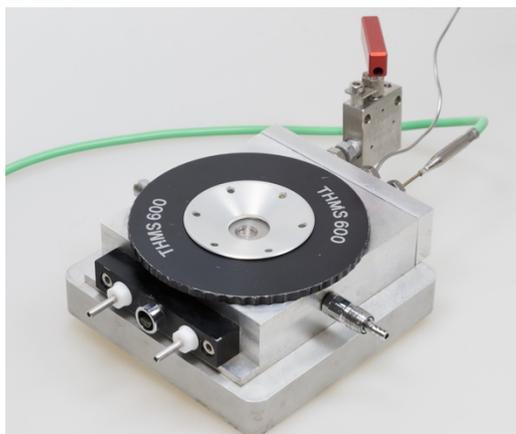


Figure 30 : Cellule Linkam adaptée à l'étude à haute pression.

Une autre cellule Linkam est utilisée pour faire la spectroscopie Raman des échantillons étudiés *ex situ* (Figure 31). En effet, les échantillons (poudres) étant stockés à pression

atmosphérique et à l'azote liquide, le meilleur moyen d'effectuer un transfert à froid est d'utiliser une Linkam adaptée pour les capillaires (Figure 32). La cellule étant maintenue à 77 K, l'échantillon est inséré grâce à un capillaire (refroidi à l'azote liquide), et déposé sur la partie métallique au niveau de la fenêtre optique, qui permet la stabilisation de la température au cours de l'expérience.

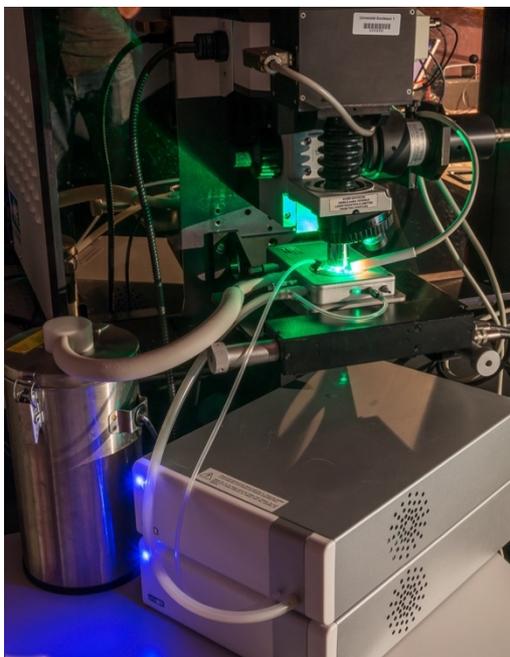


Figure 31 : Montage lors de l'utilisation de la cellule Linkam capillaire, pour l'étude des échantillons *ex situ*.



Figure 32 : Cellule Linkam capillaire.

Le montage utilisé, pour faire les échantillons *ex situ*, est décrit sur la Figure 33. La partie du montage concernant la haute pression est identique au montage précédent. La différence, ici, repose sur la cellule échantillon haute pression. Cette cellule creuse est cylindrique et fabriquée en acier inoxydable qui supporte des pressions jusqu'à 300 bar. La température de la cellule échantillon est réglée grâce à un bain thermostaté à l'huile siliconée,

descendant à 230 K. Il a été possible de mettre jusqu'à 6 cellules échantillons en même temps dans le bain.

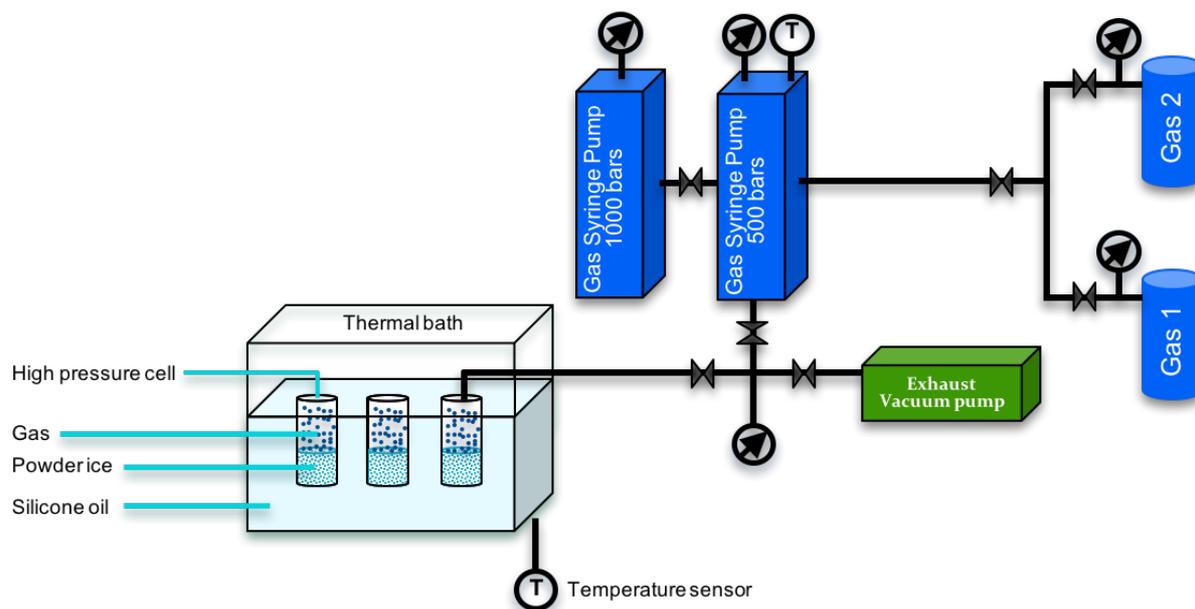


Figure 33 : Montage haute pression pour l'étude *ex situ*.

b- Protocole expérimental

i. Échantillons pour les études in situ

Les échantillons, pour l'étude *in situ*, sont formés dans la cellule Linkam décrite sur la Figure 30. De l'eau déionisée et déminéralisée dite milli-Q est insérée (environ 0,5 mL) dans la cellule grâce à une seringue. L'eau est, ensuite, gelée puis un vide primaire effectué. La température de l'échantillon est maintenue à 270 K tout le long de la formation des hydrates de gaz. Enfin, le gaz est inséré dans la cellule échantillon et la pompe permet de réguler la pression. Ainsi, le volume et la pression de gaz dans la cellule sont constants.

Les échantillons d'hydrate de CO, N₂ et de CO-N₂, sont formés à 270 K et 200 bar pendant 2,5 jours. Les hydrates de CO₂, CO-CO₂ et CO₂-N₂ sont formés à 270 K et 25 bar pendant une nuit, car la formation d'hydrate en présence de CO₂ est plus rapide.

Les mélanges de gaz sont effectués en utilisant les deux pompes évoquées précédemment. Ainsi, un premier gaz est inséré dans la pompe « automatisée », qui permet de connaître le volume et la pression avec précision. Puis, il est transféré dans la deuxième pompe, en prenant en compte le volume de gaz dans les tuyaux intermédiaires. Le deuxième gaz est inséré dans la première pompe. Enfin, les deux gaz sont mis en contact et le premier gaz est

repoussé dans la pompe « automatisée ». Les gaz sont agités, grâce au piston, pendant environ 1 h afin de favoriser le mélange. Des courbes d'étalonnage ont été effectuées afin de vérifier les différents mélanges de gaz étudiés.

ii. Echantillons pour les études *ex situ*

Les échantillons, pour l'étude *ex situ*, sont formés à partir de poudre de glace. La glace est formée dans un mortier, puis pilée pour obtenir une poudre fine (environ 100 μm). Dans le cas de la diffraction des neutrons, de l'eau deutérée est utilisée, et la poudre est formée dans la boîte à gants pour éviter le contact avec l'air. La poudre de glace est, ensuite, injectée dans une cellule haute pression maintenue à froid grâce à de la carboglace (-80°C). Cette cellule est, enfin, connectée à la pompe seringue pour être pressurisée. La cellule est placée dans le bain thermostaté qui régule la température à 255-260 K.

Les échantillons d'hydrate de CO, N₂ et de CO-N₂, sont formés à 255 K et 200 bar pendant environ 4 jours. Les hydrates de CO₂, CO-CO₂ et CO₂-N₂ sont formés à 255 K et 20 bar pendant 3 jours.

Les mélanges de gaz sont effectués de la même manière que pour les échantillons *in situ*.

iii. Courbes d'étalonnage Raman des mélanges de gaz : variation des polarisabilités

Le rapport des intensités Raman d'un mélange de deux gaz 1 et 2 est donné par l'expression suivante :

$$R_X = \frac{I_1}{I_2} = \frac{[1]}{[2]} \left(\frac{\alpha'_1}{\alpha'_2} \right)^2 \quad (14)$$

avec :

- I_x , l'intensité Raman du gaz X
- $[X]$, la concentration initiale en gaz X
- α'_x , la variation de polarisabilité du gaz X

La Figure 34 rassemble les courbes d'étalonnage des mélanges de gaz CO-N₂, CO₂-N₂ et CO-CO₂. A partir de ces courbes, il est possible de déduire le rapport $\left(\frac{\alpha'_1}{\alpha'_2} \right)^2$ qui représente la pente des ajustements effectués. Ces valeurs sont rassemblées dans le Tableau 2. Pour le mélange CO-N₂, il semble que les polarisabilités soient relativement proches puisque la pente est de $1,06 \pm 0,06$. Dans le cas des mélange CO-N₂ et CO-CO₂, la variation du rapport des

intensités Raman est linéaire et augmente avec la composition du mélange de gaz initial. Ce n'est pas le cas pour le mélange CO₂-N₂, notamment, aux compositions avec une majorité de CO₂. Cependant, comme l'observe Chazallon [CHA 11], la courbe d'étalonnage est linéaire jusqu'à des concentrations de [CO₂] / [N₂] = 2.

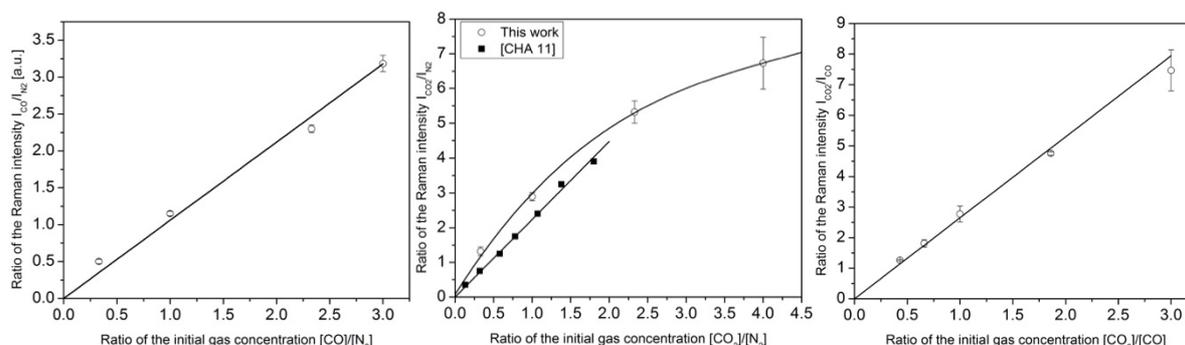


Figure 34: Courbes d'étalonnage des mélanges de gaz CO-N₂, CO₂-N₂ et CO-CO₂ (de gauche à droite).

Mélanges de gaz	CO-N ₂	CO ₂ -N ₂	CO ₂ -CO
Equation	$y = a x$	$y = a x$ [CHA 11] $y = a_1 x + a_2 x^2 + a_3 x^3$	$y = a x$
a	$1,06 \pm 0,06$	$2,24 \pm 0,03$ [CHA 11] $a_1 = 3,52 \pm 0,20$ $a_2 = -0,67 \pm 0,15$ $a_3 = 0,05 \pm 0,03$	$2,65 \pm 0,08$

Tableau 2 : Valeurs des rapports de variation de polarisabilité issues des courbes d'étalonnage des mélanges de gaz.

IV- Analyse quantitative

a- Occupation des cages

Cette partie va permettre de donner des détails sur les ajustements effectués avec le logiciel Origin dans le cas de la décomposition des spectres Raman, représentant l'occupation des cages des LC et de SC. Ces ajustements sont faits à l'aide d'une fonction pseudoVoigt dont l'expression est la suivante :

$$y = y_0 + A \left[m_u \frac{2}{\pi} \frac{w}{4(x-x_c)^2 + w^2} + (1 - m_u) \frac{\sqrt{4 \ln 2}}{\sqrt{\pi w}} e^{-\frac{4 \ln 2}{w^2} (x-x_c)^2} \right] \quad (15)$$

y_0 , le fond de diffusion

A, l'amplitude du pic

w, la largeur à mi-hauteur de la lorentzienne et de la gaussienne

x_c , la position de la lorentzienne et de la gaussienne

m_u , la fraction de lorentzienne dans le pic

Pour démarrer les ajustements, la position des pics est fixée, d'après l'allure du spectre (aide avec LabSpec, logiciel d'acquisition des données). De plus, la largeur à mi-hauteur des spectres est déterminée pour ne pas être inférieure à la résolution spectrale, c'est-à-dire $0,8 \text{ cm}^{-1}$. Ensuite, l'ajustement est fait en fixant les différents paramètres les uns, après les autres, jusqu'à obtenir un résultat qui converge lorsque tous les paramètres sont relâchés. Ainsi, la valeur moyenne des différents paramètres est, sur tous les ajustements effectués, d'environ :

- $w = 1,1 \pm 0,3 \text{ cm}^{-1}$
- $m_u = 0,2 \pm 0,2$

b- Sélectivité moléculaire

Il est nécessaire de distinguer deux points essentiels, à savoir, la compressibilité des gaz et la différence de polarisabilité entre les molécules en phase gaz et en phase hydrate. La compressibilité des gaz est un paramètre à prendre en compte dans la mesure des compositions des mélanges de gaz à partir des volumes. Ainsi, d'après l'équation des gaz parfaits, on a :

$$PV = nZRT \quad (16)$$

où P, la pression du gaz [bar]

V, le volume du gaz [cm^3]

n, le nombre de moles de gaz [mol]

Z, le facteur de compressibilité du gaz

R, la constante des gaz parfaits ($8,314 \text{ J mol}^{-1} \text{ K}^{-1}$)

T, la température [K]

Dans le cas d'un mélange entre les gaz 1 et 2 on a :

$$\frac{P_{Gaz 1} V_{gaz 1}}{P_{Gaz 2} V_{gaz 2}} = \frac{n_{Gaz 1}}{n_{Gaz 2}} \frac{Z_{Gaz 1}}{Z_{Gaz 2}} \frac{R}{R} \frac{T_{Gaz 1}}{T_{Gaz 2}} \quad (17)$$

Les expériences sont réalisées telles que $T_{Gaz 1} = T_{Gaz 2}$ et $P_{Gaz 1} = P_{Gaz 2}$. On en déduit alors,

$$\frac{V_{gaz 1}}{V_{gaz 2}} = \frac{n_{Gaz 1}}{n_{Gaz 2}} \frac{Z_{Gaz 1}}{Z_{Gaz 2}} \quad (18)$$

Les facteurs de compressibilité des gaz étudiés étant très proches ($Z_{CO} = 0,99934$; $Z_{N_2} = 0,99954$; $Z_{CO_2} = 0,99326$), il en ressort :

$$\frac{V_{gaz 1}}{V_{gaz 2}} \approx \frac{n_{Gaz 1}}{n_{Gaz 2}} \quad (19)$$

Ainsi, l'étude faite en fonction des volumes est équivalente à celle des quantités molaires.

Le deuxième point porte sur la variation des polarisabilités. En effet, les polarisabilités sont supposées identiques dans la phase gaz comme dans la phase hydrate, puis, au sein des LC comme au sein des SC.

Pour rappel, l'intensité Raman I_i d'une espèce i est proportionnelle à la variation de la polarisabilité au carré $\alpha'_i{}^2$, à la concentration $[i]$ et au facteur lié à l'instrumentation F_i (objectif, trou confocal, puissance laser, densité optique dans le volume illuminé). Le rapport entre les intensités Raman des espèces 1 et 2 donne l'expression suivante :

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{\alpha'_{i1}}{\alpha'_{i2}}\right)^2 \frac{[1] F_1}{[2] F_2} \quad (20)$$

Etant donné que les conditions expérimentales sont identiques, $F_1=F_2$, et on peut simplifier :

$$R = \frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{\alpha'_{i1}}{\alpha'_{i2}}\right)^2 \frac{[1]}{[2]} \quad (21)$$

Tout d'abord, l'approximation faite sur la variation des polarisabilités au sein des LC et des SC peut être justifiée avec l'exemple de l'hydrate de CH_4 grâce à l'analyse qualitative de Sum *et al.* [SUM 97] et à celle quantitative de Qin *et al.* [QIN 13]. Ces derniers ont mesuré une différence de 4-5 % entre α'_{LC} et α'_{SC} pour une molécule de CH_4 encapsulée dans une LC et dans une SC, respectivement. Ainsi, l'hypothèse $\frac{\alpha'_{LC}}{\alpha'_{SC}} \sim 1$ permet d'obtenir l'équation suivante :

$$\frac{I_{LC}}{I_{SC}} \sim \frac{[LC]}{[SC]} \quad (22)$$

L'équation (8) sera utilisée, lors de l'étude de l'occupation des cages, pour en déduire la concentration en molécules invitées présentes au sein de chaque type de cage.

La deuxième approximation porte sur le fait que la variation des polarisabilités est identique dans la phase gaz et dans la phase hydrate. En effet, les molécules de gaz étant en position excentrée au sein des cages (e.g. cas de l'hydrate de CO [ZHU 14]), elles n'occupent pas de positions cristallographiques de symétrie particulière. Autrement dit, les molécules invitées sont en position dite générale. Elles possèdent un tenseur de polarisabilité de même symétrie en phase gaz et en phase hydrate. Dans ce cas, il est probable qu'il n'y ait que de faibles variations des polarisabilités entre phase hydrate et phase gaz.

Pour illustrer ce propos, on utilise le paramètre β qui est le rapport des intensités Raman entre la phase hydrate et la phase gaz comme suit :

$$\beta = \frac{R_H}{R_G} = \frac{\alpha_H R_{CH}}{\alpha_G R_{CG}} = \beta_\alpha \beta_c \quad (23)$$

avec $\alpha_X = \left(\frac{\alpha'_{\text{Gaz 1}}}{\alpha'_{\text{Gaz 2}}}\right)^2$, le rapport de polarisabilité des gaz 1 et 2

$R_{cX} = \frac{[\text{Gaz 1}]_X}{[\text{Gaz 2}]_X}$, le rapport des concentrations des gaz 1 et 2

X= G ou H pour gaz ou hydrate

β_c , le rapport entre les concentrations des gaz 1 et 2 dans la phase hydrate et la phase gaz,

β_α , le rapport des variations de polarisabilité

Il faut noter, que d'après une communication privée avec Chazallon et Kuhs (2017), il y a une variation de 20-30 % de la polarisabilité entre phase gaz et phase hydrate, soit $0,7 < \beta_\alpha < 1,3$. Il existe peu de travaux sur des mesures quantitatives de différence de polarisabilité entre des molécules libres et des molécules confinées. Cependant, l'influence de la structure des cages sur les modes vibrationnels et l'activité Raman du méthane a été traitée théoriquement dans le cas des clathrasiles (clathrates formés à partir du SiO_2 au lieu de l' H_2O). La polarisabilité moyenne du mode totalement symétrique du méthane confiné dans une structure SI est 26 % plus élevée que celle du méthane à l'état gazeux [KOR 00]. En considérant uniquement le cas limite $\beta_\alpha=1,3$, pour qu'il y ait une encapsulation préférentielle du gaz 1, il faut que $\beta_c > 1$ soit $\beta_\alpha \beta_c > \beta_\alpha$, et $\beta > 1,3$. Dans l'ensemble des travaux réalisés, le rapport β a été mesuré avec une valeur supérieure à 1,3. Il sera assumé, dans la suite, que $\beta \sim \beta_c$ et β_α sera donc négligé.

CHAPITRE 3 :

L'hydrate de CO

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 3 : L'hydrate de CO	71
I- Introduction.....	75
II- Structure et stabilité de l'hydrate de CO.....	75
III- Occupation des cages.....	76
a- Détermination de l'occupation des cages	76
b- Dépendance en pression et température.....	78
IV- Étude théorique de l'hydrate de CO.....	81
a- Propriétés structurales.....	82
b- Calculs de fréquence de vibration.....	85
V- Conclusion	86

I- Introduction

L'hydrate de CO est le premier objet d'étude de ce travail de thèse. Cet hydrate a été très peu étudié au cours des dernières années, mis à part le travail de Zhu *et al.* en 2014 [ZHU 14] qui porte, notamment, sur la métastabilité et l'occupation des cages de l'hydrate de CO ou encore celui de Dartois *et al.* [DAR 11] portant sur la spectroscopie IR dans des conditions astrophysiques (très basses pressions et températures). L'hydrate de CO se forme dans une SI et la structure SII apparaît au bout de 4-5 semaines, car la structure SII est thermodynamiquement plus stable que la SI. De plus, une double occupation des LC a été observée. Cependant, la double occupation des LC de la SII serait énergétiquement plus stable que la double occupation des LC de la structure SI, ce qui expliquerait la formation préférentielle de la SII dans le temps.

Le but, ici, est de trouver les signatures Raman des molécules de CO encapsulées au sein des cages de l'hydrate et d'appréhender la dépendance en pression et température de ces signatures. La diffraction des neutrons sera mise à contribution pour connaître le type de structure formé. Enfin, des résultats de calculs DFT (effectués avec VASP) seront utilisés sur les problématiques de stabilité des systèmes et d'attribution de fréquences de vibration.

II- Structure et stabilité de l'hydrate de CO

Tout d'abord, la structure et la stabilité de l'hydrate de CO vont être étudiées en se basant essentiellement sur les travaux de Zhu *et al.* [ZHU 14]. Expérimentalement, l'hydrate de CO peut adopter les deux types de structures détaillés dans le chapitre 1. Cependant, Zhu *et al.* [ZHU 14] ont démontré par diffraction des neutrons que l'hydrate SI se forme en premier à 243 K et 173 bar, puis coexiste avec la phase SII au bout de 5 semaines de formation, pour finalement, adopter totalement la SII au bout de 17 semaines avec un abaissement de la pression à 100 bar.

Deux échantillons d'hydrate de CO ont été préparés de la même manière (voir chapitre 2) à 200 bar et 255 K, puis stockés à l'azote liquide (77 K, 1 bar) quelques jours pour le premier et 4 semaines pour le second. La Figure 35 montre les diffractogrammes neutrons de ces deux échantillons. Ainsi, les structures de la glace hexagonale Ih (avec $a=4,494 \pm 0,001 \text{ \AA}$ et $c=7,314 \pm 0,001 \text{ \AA}$) et d'un hydrate de structure SI ($a=11,839 \pm 0,001 \text{ \AA}$) sont observées dans les deux cas. La SII n'apparaît qu'au bout de 4 semaines de stockage. Ces résultats sont tout à fait en

accord avec ceux de Zhu *et al.* [ZHU 14] et confirment que la SI est cinétiquement stable et la SII thermodynamiquement stable.

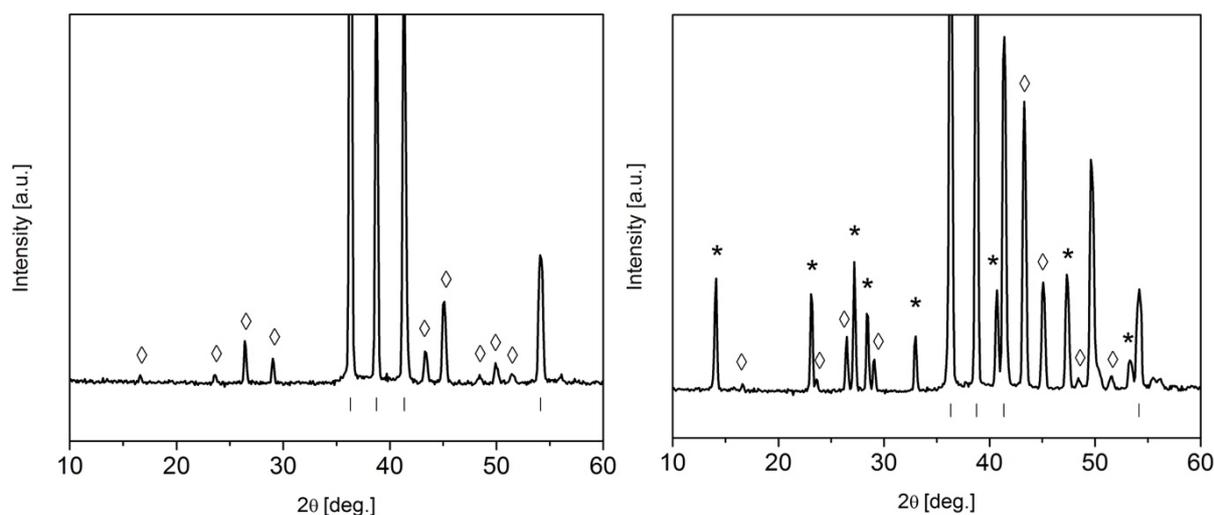


Figure 35 : Diffractogramme de poudre de l'hydrate de CO SI, stocké quelques jours (à gauche) et d'un mélange SI+SII, stocké 4 semaines (à droite) à 1 bar et 80 K. Les tirets, les losanges et les astérisques pointent les pics représentatifs de la glace Ih, d'une SI et d'une SII, respectivement.

III- Occupation des cages

a- Détermination de l'occupation des cages

Pour la suite de l'analyse de l'hydrate de CO, seule la SI a été étudiée. L'échantillon est formé pendant 2,5 jours à 200 bar et 270 K (point 1 sur la Figure 36). Il est ensuite refroidi le long de la ligne 1→2 jusqu'à 150 K et dépressurisé jusqu'à 60 bar le long de la ligne 2→3. Les dépendances en pression et température sont analysées le long de l'isotherme à 150 K (3→2), puis le long de l'isobare à 200 bar (2→1). Il faut noter qu'il y a très peu de données thermodynamiques dans la littérature pour constituer le diagramme de phase de l'hydrate de CO.

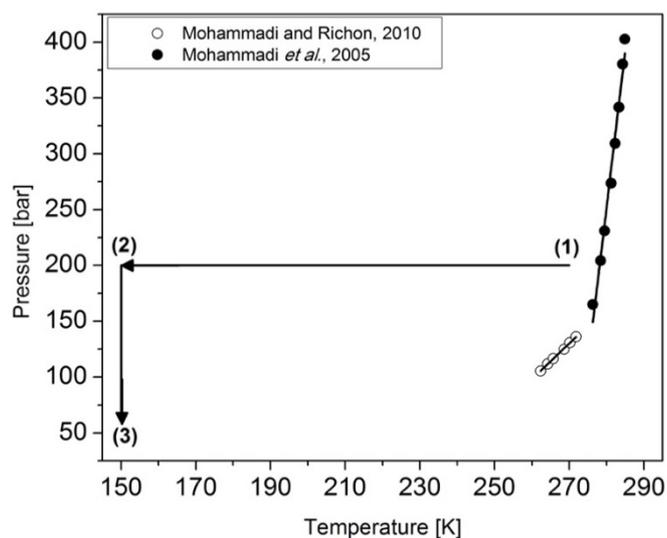


Figure 36 : Diagramme de phase connu de l'hydrate de CO et historique thermique suivi pendant l'expérience. Une fois l'hydrate formé en 1 (200 bar, 270 K), l'échantillon est refroidi jusqu'à 150 K (le long de la ligne 1→2) puis dépressurisé jusqu'à 60 bar (le long de la ligne 2→3). L'expérience de dépendance en P, T suit le chemin inverse.

La Figure 37 montre les modes d'élongation (Raman) des molécules de CO encapsulées au sein des cages d'un hydrate de SI à 190 K et 200 bar. Deux pics séparés de 1 cm^{-1} sont observés à des fréquences nettement plus petites que celles des molécules de CO dans leur forme gaz (2141 cm^{-1}). Une analyse quantitative a été faite en ajustant ces deux contributions. Les bandes de l'élongation CO sont bien déterminées à l'aide de deux pics ($\nu_1=2135,3 \text{ cm}^{-1}$ et $\nu_2=2136,3 \text{ cm}^{-1}$) avec un rapport d'intensité $I(\nu_1)/I(\nu_2) = 3,65 \pm 0,25$ à 200 bars et 190 K (Figure 37). Ces deux bandes sont attribuées aux molécules de CO encapsulées à l'intérieur des deux types de cages. De ce fait, à l'aide des intensités Raman, il est donc possible de distinguer les signatures d'une molécule insérée dans une LC de celle dans une SC. L'intensité Raman est proportionnelle à la concentration des espèces et à la variation de la polarisabilité (détails dans le chapitre 2) [SUM 97, QIN 15]. L'hypothèse est alors faite que les polarisabilités des molécules de CO au sein d'une LC et d'une SC sont identiques au vu de la taille de la molécule invitée (diamètre dynamique est de $4,3 \text{ \AA}$) et du diamètre des cages ($7,8 \text{ \AA}$ pour une SC et $8,7 \text{ \AA}$ pour une LC). Sachant que l'hydrate formé est de structure SI, si l'on part du principe que toutes les cages sont pleines, le rapport des intensités des molécules invitées dans les LC sur les intensités des molécules invitées dans les SC est supposé être de 3 (la SI se compose de 6LC et 2 SC). Les bandes à plus basses et hautes fréquences sont, ainsi, attribuées au remplissage des LC et des SC, respectivement. Cette attribution est analogue à celle faite dans le cas de l'hydrate de méthane [SUM 97].

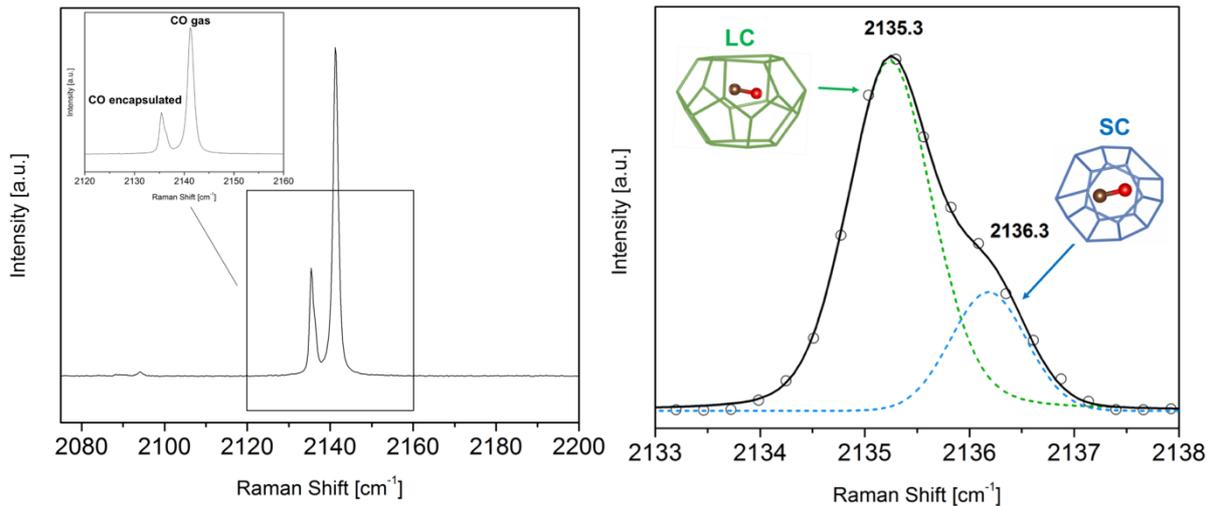


Figure 37 : Mode d'élongation Raman d'une molécule de CO encapsulée dans les cages d'une SI à 190 K et 200 bar (cercles vides). Les lignes en pointillés représentent les ajustements des contributions des molécules de CO dans les LC et les SC. La ligne continue représente l'ajustement total.

b- Dépendance en pression et température

La dépendance en pression et température de cette distribution en fréquence a été étudiée en restant dans la région de stabilité de l'hydrate de CO (Figure 36). Ainsi, deux points importants que sont les fréquences de vibration et les rapports d'intensité sont dépendants des conditions thermodynamiques de l'échantillon (Figure 38).

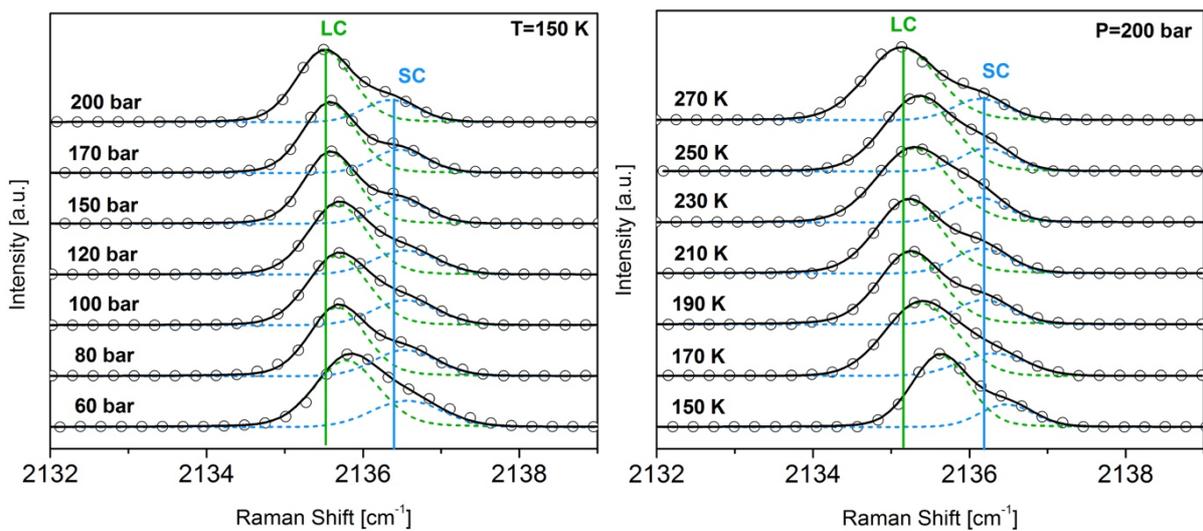


Figure 38 : Dépendance en température et en pression de la distribution en fréquence à température (150 K) et pression fixes (200 bar).

La Figure 39 montre les variations en pression et température des fréquences Raman pour des molécules de CO dans les LC et dans les SC. Ces fréquences diminuent quand la température augmente. Cette dépendance est en très bon accord avec le modèle « loose cage » « tight cage » qui sera noté LCTC [SUB 02, SCH 03]. Dans ce modèle, l'expansion thermique provoque une augmentation du diamètre des SC et des LC. L'environnement « loose cage » induit des fréquences de vibration des molécules invitées amorties (par rapport au gaz), du fait des interactions attractives entre la sous-structure hôte et la molécule invitée. Cependant, la problématique se complique lorsqu'on s'attarde sur la dépendance en pression. La position des pics représentant les molécules invitées diminue légèrement lorsque la pression augmente. Une telle dépendance est contre intuitive dans le cadre du modèle LCTC : la compression des cages devrait entraîner une augmentation des fréquences de vibration. Deux explications peuvent être envisagées. La première concerne la compression de la maille avec la pression qui n'est peut-être pas suffisante pour expliquer le décalage en fréquence du mode d'élongation CO. La deuxième porte sur la taille de la molécule de CO. En effet, si le rapprochement avec la molécule de N₂ est fait (voir chapitre 4), il en ressort que ces molécules sont trop petites pour « subir » la contraction des cages sous l'effet de la pression. Par conséquent, la dépendance en pression de ces modes est très faible, comme Sugahara *et al.* [SUG 02] l'ont montré pour l'hydrate de N₂. De plus, comme suggéré dans le cas de l'hydrate de CH₄ (structure SI), le paramètre qui pilote la dépendance en pression se situerait plutôt au niveau du rapport entre la taille des molécules invitées et la taille des cages [NAK 99].

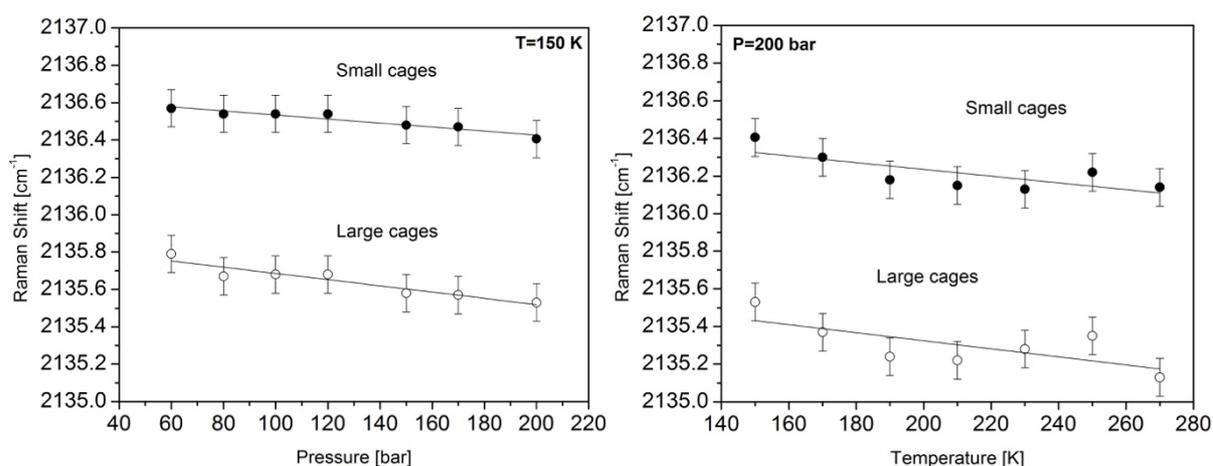


Figure 39 : Dépendance en pression et température des fréquences Raman des molécules de CO encapsulées au sein des SC (cercles noirs) et LC (cercles vides).

Comme évoqué précédemment, la polarisabilité des molécules de CO est supposée identique dans les LC et dans les SC. Ainsi, il est possible de relier le rapport des intensités des bandes Raman $I(\nu_1)/I(\nu_2)$ avec le rapport des occupations des cages des LC sur les SC (noté A_{LC} et A_{SC} respectivement) via la relation $I(\nu_1)/I(\nu_2) = 3 A_{LC}/A_{SC} = I_{LC}/I_{SC}$ (il y a trois fois plus de LC que de SC). En considérant que les SC sont toutes simplement occupées ($I_{SC}=1$), comme Zhu *et al.* [ZHU 14] l'ont déterminé grâce à la résolution des structures par diffraction des neutrons, trois cas peuvent être mis en avant : (i) les LC sont partiellement occupées quand $I_{LC}/I_{SC} < 3$, (ii) les LC sont simplement occupées quand $I_{LC}/I_{SC} = 3$ et (iii) certaines LC sont doublement occupées quand $I_{LC}/I_{SC} > 3$.

D'après la Figure 40, le rapport I_{LC}/I_{SC} augmente de manière linéaire avec la pression et la température. Il semble donc que les LC possèdent une capacité à se vider et à se remplir en fonction des conditions P-T. Lorsque l'hydrate de CO SI est formé (200 bar et 270 K), le rapport $I_{LC}/I_{SC} = 3,55$, avec une occupation des LC de 1,18. En abaissant la pression (jusqu'à 60 bar) et la température (jusqu'à 150 K), le rapport atteint des valeurs en dessous de 3. A température constante (150 K, Figure 40), I_{LC}/I_{SC} augmente de 2,55 à 3,53 avec la pression. Ainsi, les LC sont partiellement remplies pour des pressions en dessous de 130 bar. Au-dessus de ce seuil, les LC seront toutes occupées. Dans ce cas-là, l'occupation maximale des LC est atteinte à 200 bar et $I_{LC}/I_{SC} = 3,53$. A pression constante (200 bar, Figure 40), l'augmentation de la température entraîne une augmentation du taux de remplissage des LC jusqu'à $I_{LC}/I_{SC} = 4,82$ à 270 K.

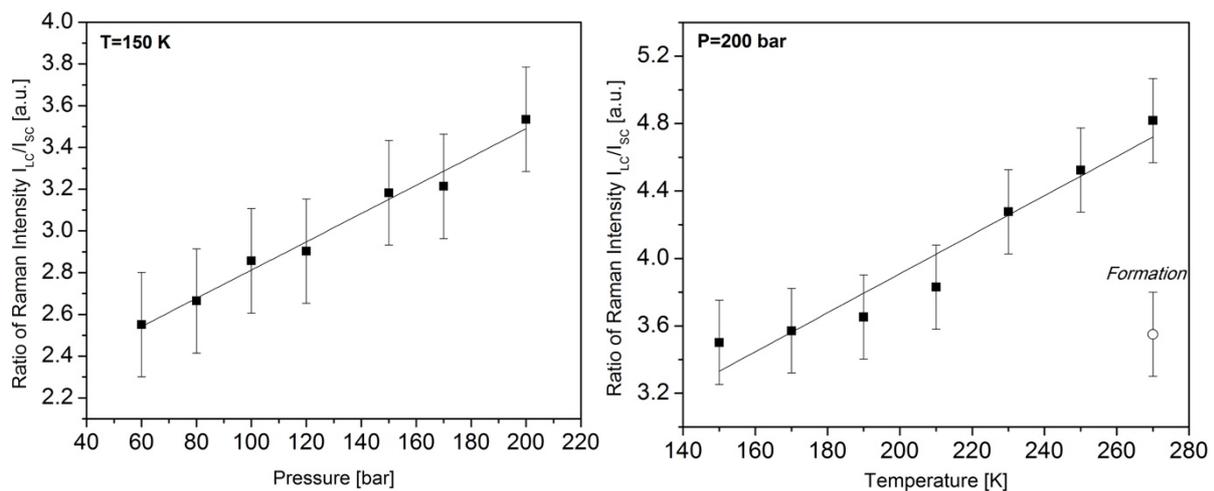


Figure 40 : Dépendance en pression et température du taux de remplissage des cages dans l'hydrate. Le cercle vide correspond au remplissage des cages juste après la formation de l'hydrate.

Cette capacité des LC à se vider et à se remplir peut être due au fait que la barrière d'énergie à franchir pour traverser une face hexagonale (les LC sont composées de deux faces hexagonales) est plus faible que celle d'une face pentagonale (les SC possèdent uniquement des faces pentagonales). Cela a été mis en évidence (par des calculs d'énergie potentielle) dans le cas de l'hydrogène qui migre plus facilement au sein des LC que des SC [ALA 07].

Les différentes variations avec la pression et la température des fréquences de vibration peuvent être rattachées au remplissage des LC. En effet, dans le cas des mesures à pression constante, les fréquences de vibration diminuent lorsque la température augmente. Cela se justifie par le fait que, lorsque la température augmente, les cages sont moins comprimées (le paramètre de maille augmente, voir section III-a) donc les distances entre la sous-structure hôte et la molécule invitée augmentent, relâchant les contraintes sur la molécule invitée. Ainsi, la constante de force et, par conséquent, la fréquence de vibration diminue. Cependant, dans le cas des mesures à température constante, l'inverse devrait être observé puisque l'augmentation de la pression comprime la maille et les fréquences devraient devenir plus importantes. Ce n'est pas le cas, ici. Cela peut être dû au fait que le taux d'occupation des LC est proche de 1 ($I_{LC}/I_{SC} \approx 3$), ce qui permet au volume vacant contenu dans ces LC (dû à la taille des molécules de CO) de compenser la compression des cages lors de l'augmentation de la pression.

IV- Étude théorique de l'hydrate de CO

La méthodologie employée pour effectuer ces calculs de DFT via le programme VASP est détaillée dans le chapitre 2. L'exemple de l'hydrate de CO a été choisi pour illustrer l'utilisation de ces calculs. En effet, de réelles difficultés quant à l'interprétation des résultats ont été mises en évidence, notamment, à cause des contradictions avec les données de la littérature et du manque de temps pour finaliser ces calculs, particulièrement, dans l'analyse des fréquences de vibration. Le point important, et plutôt original ici, vient du fait que les calculs sont effectués sur une maille entière d'hydrate de CO et pas seulement sur des cages, comme c'est souvent le cas dans la littérature. L'hydrate de CO de type I et de type II (dont toutes les cages sont simplement occupées) seront étudiés avec l'utilisation de la fonctionnelle PBE et d'une fonctionnelle prenant en compte les forces de dispersion vdW-DF.

a- Propriétés structurales

Dans un premier temps, les résultats sur les propriétés structurales ont été obtenus. Comme évoqué dans le chapitre 2, lors de la relaxation structurale, le paramètre de maille est optimisé avant de lancer la relaxation globale du système et d'obtenir, ainsi, la structure la plus stable de l'hydrate.

La Figure 41 montre l'expansivité thermique du paramètre de maille de l'hydrate de CO sous sa forme SI (à gauche) et SII (à droite), mesurée par diffraction des neutrons. Les points calculés avec les fonctionnelles PBE (cercles) et vdW-DF (losanges) ont été ajoutés sur les figures pour comparer avec les résultats expérimentaux extrapolés. Les calculs ont été faits sans prendre en compte l'énergie cinétique, ce qui implique que les configurations sont optimisées à T=0 K. Pour faciliter la comparaison entre les calculs DFT et les résultats de diffraction des neutrons, une extrapolation à partir des points expérimentaux est faite en se basant sur les travaux de Hester *et al.* [HES 07]. L'équation (1) est utilisée pour extrapoler l'expansion thermique :

$$a = a_0 \exp \left(a_1(x - T_0) + \frac{a_2}{2}(x - T_0)^2 + \frac{a_3}{3}(x - T_0)^3 \right) \quad (1)$$

Structure	a_0 [Å]	a_1	a_2	a_3	T_0 [K]
SI	11,828	1,78 E-05	1,7 E-07	2,1 E-09	40
<i>Erreurs</i>	$\pm 0,005$	$\pm 0,3$ E-16	$\pm 0,2$ E-17	$\pm 0,4$ E-19	$\pm 0,1$
SII	17,075	1,8 E-5	7,9 E-08	2,3 E-09	40
<i>Erreurs</i>	$\pm 0,005$	$\pm 0,2$ E-05	$\pm 0,2$ E-08	$\pm 2,2$ E-09	$\pm 0,1$

Tableau 2: Valeur des coefficients de l'équation ci-dessus pour la SI (1^{ère} ligne) et la SII (2^{ème} ligne).

A 0 K, les valeurs calculées ($a_{\text{PBE}}(\text{SI}) = 11,918$ Å, $a_{\text{vdW-DF}}(\text{SI}) = 12,121$ Å ; $a_{\text{PBE}}(\text{SII}) = 17,082$ Å, $a_{\text{vdW-DF}}(\text{SII}) = 17,455$ Å) sont plus hautes que les valeurs expérimentales. Le point calculé, avec la fonctionnelle PBE, est nettement plus proche de la valeur mesurée par diffraction des neutrons. Cela suggère que l'utilisation de PBE est suffisante pour décrire les propriétés structurales de l'hydrate de CO et plus particulièrement celles concernant le réseau de liaison H. De plus, il est intéressant de remarquer que, dans le cas de l'hydrate de SII, la valeur calculée avec PBE est très proche de la valeur expérimentale. La question se pose de savoir si le lien

provient du fait que l'hydrate de SII est thermodynamiquement stable et qu'il est donc mieux représenté par les calculs DFT à 0 K que l'hydrate de SI, cinétiquement stable.

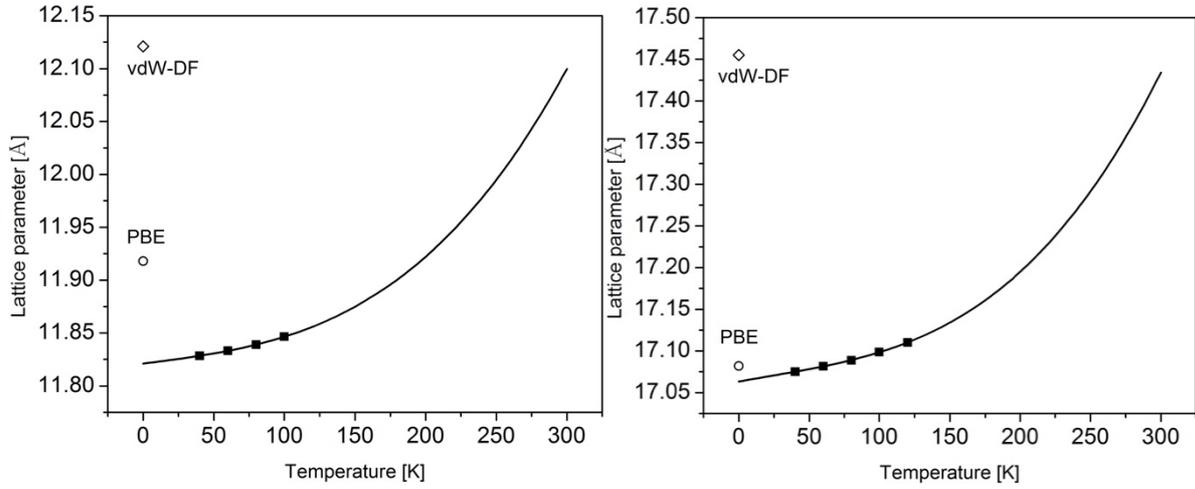


Figure 41 : *Expansivité thermique du paramètre de maille de l'hydrate de CO en SI (à gauche) et en SII (à droite). La courbe est tracée à partir des points obtenus en diffraction des neutrons et extrapolée via l'équation proposée par Hester et al. [HES 07]. Le cercle et le losange représentent les paramètres de maille optimum obtenus lors du calcul de relaxation structurale avec les fonctionnelles PBE et vdW-DF, respectivement.*

A la fin des relaxations structurales, il ressort des énergies potentielles que l'on souhaite comparer pour conclure quant aux systèmes préférentiellement formés. Pour ce faire, deux types d'énergies vont être calculés. L'énergie dite « non bonding » reflète les interactions intermoléculaires, c'est-à-dire la somme des interactions hôte-hôte et des interactions hôte-invitées, comme décrit dans l'équation 2 et dans le travail de Desmedt *et al.* [DES 15]. L'énergie dite « binding » porte sur les interactions hôte-invitées uniquement (équation 3). Les équations 2 et 3 sont composées de $N_{invitée}$ et $N_{hôte}$ qui sont respectivement le nombre de molécules invitées (CO) et de molécules hôtes (H_2O), $E_{invitée}$ et $E_{hôte}$ qui sont respectivement les énergies potentielles d'une molécule invitée et d'une molécule hôte isolée, $E_{clathvide}$ est l'énergie de la sous-structure hôte sans molécule invitée.

$$E_{nonbonding} = \frac{(E_{clath} - N_{invitée}E_{invitée} - N_{hôte}E_{hôte})}{N_{invitée} + N_{hôte}} \quad (2)$$

$$E_{binding} = \frac{(E_{clath} - E_{clathvide} - N_{invitée}E_{invitée})}{N_{invitée}} \quad (3)$$

Ces énergies potentielles calculées à partir des structures stabilisées sont reportées dans le Tableau 3. Les calculs ont été faits pour un hydrate de CO SI et SII, toujours en utilisant les deux fonctionnelles. Le problème principal, ici, est de parvenir à comparer les résultats entre eux à cause de la différence entre les types de structures et de la précision des calculs qui est de l'ordre de 100 meV (sur l'énergie totale d'une maille cristalline de l'ordre du millier d'eV). Seuls les calculs d'énergies non bonding sont en accord avec les données expérimentales puisque le type II est toujours plus stable que le type I quelle que soit la fonctionnelle utilisée. De plus, des calculs ont été effectués avec 3 LC doublement occupées en utilisant la fonctionnelle PBE. Il en ressort que les énergies non bonding pour la SI et pour la SII sont de -0,362 eV et -0,495 eV, respectivement. Ainsi, la double occupation des LC de la SII est plus stable que la double occupation des LC de la SI. Cependant, ce n'est pas le cas avec le calcul des énergies binding (-1,053 eV pour la SI, et -0,811 eV pour la SII). Les énergies obtenues pour une double occupation présentent donc les mêmes tendances que celles pour une simple occupation. Il est donc préférable de comparer les résultats d'énergies potentielles des structures stabilisées avec le calcul de ces interactions intermoléculaires (non bonding energies), plutôt qu'avec le calcul des interactions hôte-invitées (binding energies) comme dans le travail de Zhu *et al.* [ZHU 14]. En effet, ces derniers ont effectué des calculs d'énergie binding pour comprendre l'impact de l'occupation des cages sur la stabilité de l'hydrate de CO. Ils ont déduit que les LC étaient doublement occupées et que la double occupation des LC du SII était énergétiquement favorable par rapport à la double occupation des LC du SI. La principale différence avec leurs calculs réside dans le fait qu'ils utilisent des clusters représentant uniquement une cage, que ce soit 5^{12} , $5^{12}6^2$ ou $5^{12}6^4$, alors que, dans notre cas, la maille entière de l'hydrate est considérée. Les interactions hôte-invitées n'étant pas les seules à être importantes, il semble plus cohérent de prendre aussi en compte les interactions intermoléculaires qui décrivent en plus les interactions au sein de la sous-structure hôte.

Potential Energy (eV/mol)	PBE		vdW-DF	
	SI	SII	SI	SII
Nonbonding E_{nb}	-0,513	-0,520	-0,515	-0,518
Binding E_b	-0,052	-0,038	-0,423	-0,392

Tableau 3 : Calculs théoriques d'énergies par molécule avec (vdW-DF) ou sans (PBE) tenir compte des forces de dispersion.

b- Calculs de fréquences de vibration

A la suite de la relaxation structurale, des calculs de fréquence de vibration ont été effectués en gelant les degrés de liberté de la sous-structure hôte (diminution du temps de calcul) et en moyennant les résultats obtenus au sein des LC et des SC (Tableau 4). Dans un premier temps, les fréquences des molécules de CO dans leur phase gaz ont été faites et il se trouve que le résultat obtenu avec PBE est en accord parfait avec nos données expérimentales, comme évoqué plus tôt dans le chapitre. La prise en compte des forces de dispersion dégrade cet accord, ce qui nous permet d'affirmer, encore une fois, que l'utilisation de la fonctionnelle PBE suffit amplement pour ce type de calcul. La comparaison entre les fréquences des molécules de CO encapsulées au sein des LC et des SC confirme nos résultats expérimentaux. En effet, la fréquence dans une SC est plus haute que dans une LC, avec ou sans l'utilisation des forces de dispersion. Le réel problème réside, ici, dans le fait que la fréquence du gaz, bien qu'à la bonne valeur, n'est pas supérieure aux fréquences de la phase hydrate, comme observé expérimentalement. Cela peut être dû au fait que l'anharmonicité n'est pas prise en compte dans nos calculs ou au désordre dynamique des molécules invitées au sein des cages.

	ν (PBE) [cm^{-1}]	ν (vdW-DF) [cm^{-1}]
Gas phase	2141	2122
SC 5^{12}	2157	2128
LC $5^{12}6^2$	2150	2113

Tableau 4 : *Calculs de fréquences de vibration pour la phase gaz et au sein des LC et des SC avec (vdW-DF) et sans (PBE) prendre en compte les forces de dispersion.*

Ainsi, des calculs d'AIMD ont été lancés (détails dans le chapitre 2) afin de générer un jeu de configurations des molécules invitées au sein des cages. Nous avons lancé un calcul à « grande échelle » de fréquences de vibration sur quelques configurations parmi environ 90 000 générées par une AIMD afin d'obtenir une distribution des fréquences (Figure 42). Dans le cas des SC, le calcul de 400 configurations seulement permet de tendre vers une distribution relativement homogène alors que pour les LC, 1600 configurations ne suffisent pas à représenter correctement le nombre important de configurations possibles d'une molécule de

CO au sein d'une LC (orientation, position). Nous n'avons pas eu le temps nécessaire pour achever ces calculs de fréquences.

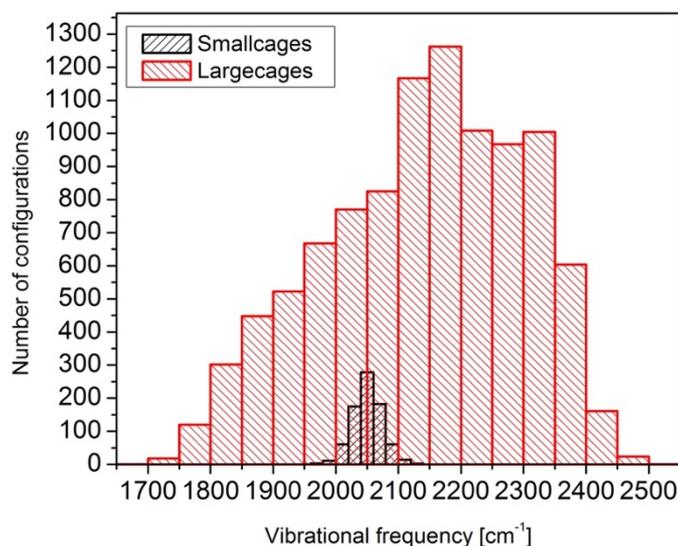


Figure 42 : Distribution des fréquences calculées à partir d'une AIMD représentant un hydrate de CO de SI. Le calcul des SC (en noir) porte sur 400 configurations alors que celui des LC (en rouge) concerne 1600 configurations.

V- Conclusion

Ce chapitre a mis exclusivement l'accent sur l'hydrate de CO puisqu'il fait partie des deux hydrates (avec l'hydrate de N₂) particulièrement étudiés durant ce travail de thèse. Il a été, tout d'abord, important d'appréhender la structure de cet hydrate dont la structure SI est cinétiquement favorisée et la structure SII est la forme thermodynamiquement stable (apparition au bout de 4 semaines). Nous avons donc pu analyser, en spectroscopie Raman, uniquement l'hydrate de structure SI, plus aisé à synthétiser que l'hydrate de N₂ évoqué dans le chapitre suivant. Ainsi, la principale nouveauté de cette thèse porte sur l'observation de la distribution en fréquence des molécules de CO. En effet, les signatures Raman de l'encapsulation des molécules de CO au sein des LC et des SC n'ont jamais été montrées, expérimentalement, à l'exception d'une étude en spectroscopie IR suggérant une séparation de l'ordre du cm⁻¹ entre les fréquences du CO dans les LC et les SC [DAR 11]. De plus, l'impact des conditions P-T sur la fréquence nous permet d'émettre une hypothèse concernant le fait que les molécules de CO seraient trop petites pour « subir » la compression des cages due à l'augmentation de la pression.

L'étude du taux de remplissage des cages montre que, selon les conditions P-T, les LC se remplissent et se vident assez facilement jusqu'à adopter une double occupation des LC dans ces gammes de pressions (relativement basses en comparaison avec les données de la littérature lorsque la double occupation des LC est mise en œuvre) [PET 17].

Enfin, le dernier point porte sur les calculs DFT qui nous offrent des données sur les propriétés structurales et confirment la meilleure stabilité de la structure SII de l'hydrate de CO. Il reste, cependant, la problématique du calcul des fréquences qui est très complexe à élucider. Il aurait été intéressant d'effectuer ce type de calculs sur un hydrate très connu tel que l'hydrate de CH₄ dont les signatures spectroscopiques des molécules invitées au sein des deux types de cages sont très bien connues et surtout plus aisément distinguables (10 cm⁻¹ d'écart). La méthodologie aurait, ainsi, pu être « étalonnée ». De plus, dans le cas de l'AIMD, des calculs sur les fonctions d'auto-corrélation des vitesses auraient pu apporter des informations complémentaires.

CHAPITRE 4 :

L'hydrate de N₂

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 4 : L'hydrate de N₂	89
I- Introduction.....	93
II- L'hydrate pur de SI.....	93
a- Structure et stabilité	93
b- Distribution en fréquences et occupation des cages	96
III- L'hydrate pur de SII.....	98
a- Structure et signatures Raman de la SII.....	98
b- Dépendance en pression et température de la structure II	100
c- Expansivité thermique du paramètre de maille.....	103
IV- Transition de structure SI-SII.....	104
a- Détermination de la transition structurale.....	105
b- Complémentarité de la spectroscopie Raman.....	106
c- Evolution de l'occupation des cages dans le temps	109
d- Etude théorique de la stabilité des structures SI et SII.....	111
V- Conclusion	113

I- Introduction

L'hydrate de N₂ est le deuxième objet principal d'étude de ce travail de recherche. En effet, bien que relativement bien connu, cet hydrate possède encore quelques points d'ombre que nous allons tenter d'élucider dans ce chapitre. En effet, comme évoqué dans le chapitre 1, l'hydrate de N₂, malgré la formation cinétiquement favorable de la structure SI, dans un premier temps, semble se former préférentiellement en SII. Les molécules de N₂ occuperaient à la fois les LC et les SC mais la distribution n'a été observée, grâce à la spectroscopie Raman, que lors de l'utilisation de très hautes pressions (GPa). Le but, ici, est d'étudier l'hydrate de N₂ dans des conditions de pression plus douces (200 bar) afin de déterminer l'impact des conditions de formation sur la métastabilité de la structure et l'occupation des cages de l'hydrate.

Pour ce faire, la spectroscopie Raman et la diffraction des neutrons seront combinées afin d'obtenir des preuves supplémentaires concernant les conclusions avancées. Dans un premier temps, l'examen inédit (dans ces conditions de pression) de la structure SI de l'hydrate de N₂ sera fait, suivi par une analyse détaillée de la transition SI-SII. L'hydrate pur de SII sera, par la suite, mis en avant notamment par l'étude de la dépendance avec le temps, la pression et la température de l'occupation des cages.

II-L'hydrate pur de SI

a- Structure et stabilité

Les conditions de formation de l'hydrate de N₂ sont déterminées grâce au diagramme de phase (Figure 36) établi à partir de la recherche bibliographique. Comme précisé dans le chapitre 2, l'hydrate est formé à partir d'une poudre de glace pressurisée à 200 bar et maintenu à 255 K pendant 4 h. L'échantillon est ensuite refroidi à l'azote liquide et dépressurisé pour être stocké à 77K et à pression atmosphérique. L'échantillon est stocké 2-3 jours.

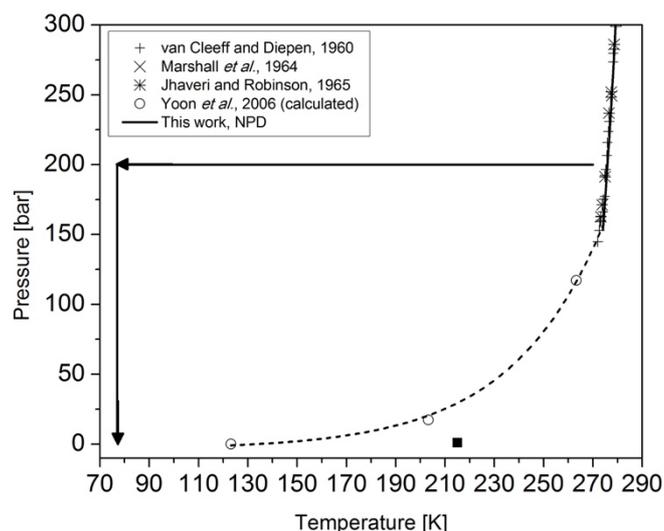


Figure 43 : Diagramme de phase de l'hydrate de N_2 . Le point représenté par un carré plein a été effectué durant ce travail par diffraction des neutrons lors de la décomposition d'un échantillon d'hydrate de N_2 SII à $P=1$ bar.

Le premier point important ici se trouve dans le temps de pressurisation (4 h), relativement court, mais qui permet d'obtenir uniquement un hydrate de SI, comme l'indique le diffractogramme de poudre réalisé en diffraction des neutrons à 80 K et 1 bar (Figure 35). En effet, comme le montre la Figure 35, deux phases sont en présence dans l'échantillon, à savoir la glace hexagonale Ih (matérialisée par les traits bleus) et la SI de l'hydrate de gaz (matérialisée par les traits verts). Ceci constitue un point crucial de l'étude structurale de l'hydrate de N_2 , puisque la structure SI pure n'a jamais été observée dans cette gamme de pression et pour une formation à partir de la glace. En effet, bien que Kuhs *et al.* [KUH 97] et Chazallon *et al.* [CHA 02] aient mis en œuvre l'hydrate de type SI, un pourcentage de l'ordre de 5-10 % (minimum) de SII est toujours présent dans leurs échantillons. Il faut, toutefois, souligner l'importante quantité de glace au sein de l'échantillon (pics très intenses), essentiellement due au faible temps d'exposition à la pression de N_2 . Seule une petite quantité de la poudre de glace a pu se transformer en hydrate. Le taux de transformation de glace en hydrate dépend de plusieurs paramètres tels que les conditions thermodynamiques de formation et la qualité de la poudre (taille et forme des grains). Ainsi, il semble que, même après plusieurs semaines, il reste toujours une part de glace et notamment dans le cas des hydrates formés près du point de décomposition [CHA 98].

Le deuxième point à souligner n'est autre que l'ordre de grandeur des pressions utilisées pour former cet hydrate SI. En effet, dans la littérature, (voir chapitre 1, Figure 18) peu de travaux sont effectués à de telles pressions puisque des pressions de l'ordre du GPa (10^3 - 10^4

bar) sont plus régulièrement employées. Chazallon *et al.* [CHA 98] a formé l'hydrate de N₂ à 300 bar et 271 K, mais la structure de l'hydrate était celle d'une SII.

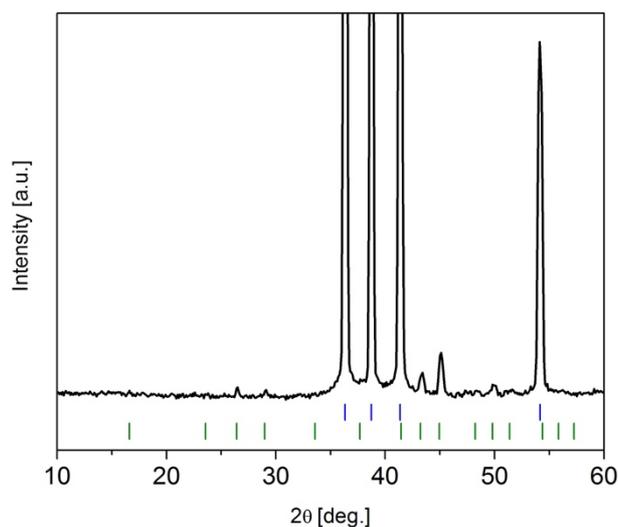


Figure 44 : Diffractogramme de poudre de l'hydrate SI (pressurisé 4 h ($P=200$ bar, $T=255$ K) et stocké 3 jours à l'azote liquide) à $T=80$ K et $P=1$ bar. Les traits bleus et verts représentent respectivement les pics de la glace Ih et la SI.

La diffraction des neutrons permet de définir de manière certaine la structure de l'échantillon formé. Ainsi, nous sommes parvenus à synthétiser un hydrate de N₂ pur de structure SI à des pressions relativement douces (200 bar) par rapport aux résultats de la littérature.

La décomposition de l'hydrate de N₂ SI a été effectuée grâce à la diffraction des neutrons mais en utilisant un échantillon pressurisé 12 h (voir section II-a) possédant une très faible fraction de SII. La Figure 45 montre l'expansivité thermique du paramètre de maille de l'hydrate SI. Le paramètre de maille augmente avec la température, comme dans de nombreux cas étudiés dans la littérature [HES 07, IKE 00]. L'ajustement de la Figure 45 est tracé en utilisant l'équation (1) donnée par Hester *et al* [HES 07] en fixant a_0 et T_0 déterminés directement avec les données expérimentales de diffraction des neutrons :

$$a = a_0 \exp \left(a_1(x - T_0) + \frac{a_2}{2}(x - T_0)^2 + \frac{a_3}{3}(x - T_0)^3 \right) \quad (1)$$

Les coefficients obtenus sont rassemblés dans le Tableau 2. Le point de décomposition se situe entre 210 K et 220 K et a été reporté sur la Figure 43 (carré plein). Un point peut, ici, être évoqué, concernant les calculs de relaxation effectués sur la SII de l'hydrate de N₂. En effet, suite à cette optimisation du système, le paramètre de maille optimum a été calculé, en prenant ou non en compte les forces de dispersion. Ainsi, la valeur calculée sans les forces de dispersion

($a_{\text{PBE}}=11,802 \text{ \AA}$) est en meilleur accord avec la diffraction des neutrons que celle calculée avec les forces de dispersion ($a_{\text{vdW-DF}}=12,120 \text{ \AA}$). Ce type de calculs ne nécessite donc pas forcément l'utilisation d'une fonctionnelle prenant en compte les forces de dispersion, d'autant plus que l'emploi de ces fonctionnelles est plus coûteux en terme de temps de calculs.

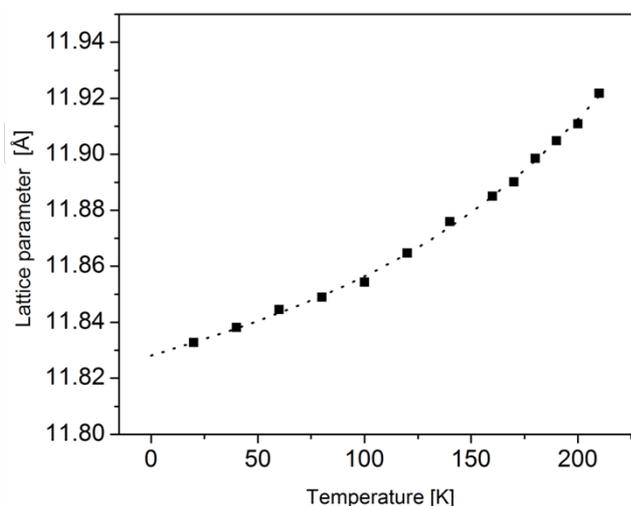


Figure 45: Expansivité thermique du paramètre de maille de l'hydrate de N_2 SI, à $P=1$ bar.

a_0 [Å]	a_1	a_2	a_3	T_0 [K]
11,833	2,0 E-05	5 E-08	1,1 E-09	20
$\pm 0,001$	$\pm 0,3$ E-05	± 8 E-08	$\pm 0,5$ E-9	$\pm 0,1$

Tableau 5: Valeur des coefficients de l'Équation 1.

b- Distribution en fréquences et occupation des cages

En utilisant le même protocole de formation de l'hydrate de N_2 de structure SI, l'étude en spectroscopie Raman de cet échantillon est faite afin, notamment, d'observer la distribution en fréquences et le taux d'occupation des cages.

La Figure 46 montre le spectre Raman des élongations N-N à 77K et 1 bar de l'hydrate de N_2 en SI. Une bande asymétrique est observée. Il est possible, grâce à l'ajustement d'une fonction pseudoVoigt (combinaison d'une gaussienne et d'une lorentzienne), de décomposer deux pics décalés de $1,1 \text{ cm}^{-1}$, la résolution spectrale étant de $0,8 \text{ cm}^{-1}$ (les détails de l'acquisition sont évoqués dans le chapitre 2). Ces pics sont attribués, grâce aux données présentes dans la littérature (hautes pressions) [VAN 93, SAS 03], à des molécules de N_2

encapsulées au sein des LC ($\nu_{LC}=2323,3 \text{ cm}^{-1}$) et des SC ($\nu_{SC}=2324,4 \text{ cm}^{-1}$). Une analogie peut être faite avec l'hydrate de CH_4 dont les deux pics sont décalés en fréquence de 10 cm^{-1} [SUM 97]. En effet, l'environnement de ces molécules étant différent, et, notamment les interactions entre la sous-structure hôte et la molécule invitée, les fréquences de vibration diffèrent. Dans le cas de l'hydrate de N_2 , la distribution de ces fréquences est complexe à observer car elle nécessite l'utilisation de la haute résolution, comme l'a souligné Chazallon *et al.* [CHA 98]. Ce n'est, par exemple, pas le cas pour l'hydrate de CH_4 puisque le décalage en fréquence des deux pics est beaucoup plus important (10 cm^{-1}) [SUM 97]. Cela serait dû au fait que les interactions hôte-invitées sont plus faibles dans le cas présent [SCH 03]. En effet, la force de ces interactions serait liée à la contraction subie par les cages et les molécules invitées, sous l'effet de la pression. Dans le cas de l'hydrate de N_2 , la molécule invitée serait trop petite pour subir la compression de la cage [SUG 02].

Ainsi, il semble que ce soit la première fois que cette distribution est déterminée, à la fois dans le cas de l'hydrate de structure SI, mais aussi dans ces gammes de pressions. De plus, il faut noter que l'écart en fréquence entre les deux pics est de $1,1 \text{ cm}^{-1}$. La comparaison serait faite avec l'hydrate de N_2 pur dans sa structure SII, dans la section suivante.

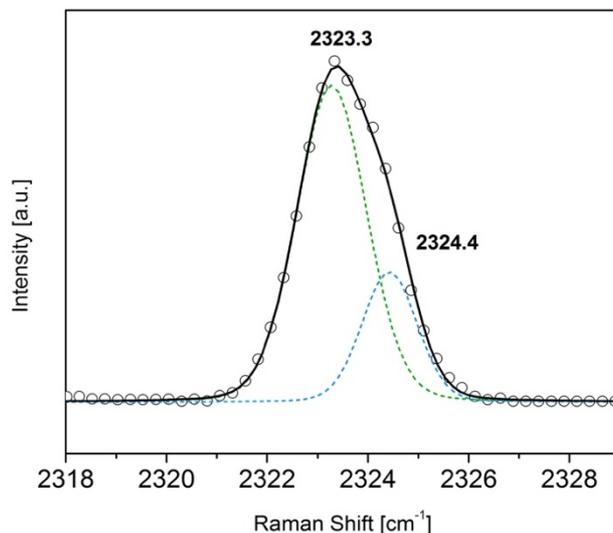


Figure 46 : Spectre Raman des elongations N-N ($T=77 \text{ K}$, $P=1 \text{ bar}$) d'un échantillon pressurisé 4 h ($P=200 \text{ bar}$, $T=255 \text{ K}$) et stocké 2 jours dans de l'azote liquide à $P=1 \text{ bar}$.

Le dernier point à évoquer ici se situe au niveau du taux de remplissage. Comme expliqué dans le chapitre 2, l'intensité Raman est proportionnelle à la concentration des espèces présentes et à la variation des polarisabilités. De même que pour l'hydrate de CO , nous faisons l'hypothèse que les polarisabilités des molécules de N_2 au sein des LC et des SC sont les mêmes

afin de déterminer le rapport des intensités $I(\nu_{LC})/I(\nu_{SC})$ (noté I_{LC}/I_{SC}) des occupations des LC/SC. Sachant que l'hydrate formé est de type SI et que ce type d'hydrate possède 6 LC et 2 SC, le rapport du taux de remplissage doit être de l'ordre de 3 lorsque toutes les cages sont remplies. Dans le cas présent, le rapport $I_{LC}/I_{SC} = 3A_{LC}/A_{SC}$ est de $3,06 \pm 0,25$. Ce résultat confirme la simple occupation des LC et des SC. Contrairement à l'hydrate de CO, la double occupation des LC n'est pas observée pour cet hydrate de structure SI pressurisé seulement 4 h à 200 bar. Ceci peut être dû au fait que, dans le cas de l'hydrate de CO, l'échantillon est formé pendant plusieurs jours et que les acquisitions des données sont faites dans les conditions thermodynamiques de formation. Ce type d'acquisition est possible pour l'hydrate de CO étant donné que ce dernier possède une stabilité autre, à savoir que la SI reste stable durant au moins 4 semaines alors que ce temps est nettement plus court dans le cas de l'hydrate de N₂, comme nous allons le voir dans la partie suivante.

III- L'hydrate pur de SII

a- Structure et signatures Raman de la SII

La Figure 47 représente le diffractogramme de poudre de l'hydrate de N₂ pur de structure SII. Cet échantillon a été formé dans les mêmes conditions que celui de SI (255 K, 200 bar) mais pendant 3,5 jours de pressurisation, puis stocké à l'azote liquide pendant 4 semaines. L'échantillon formé est donc uniquement de structure SII. La transition SI-SII est complète (détails dans la section IV).

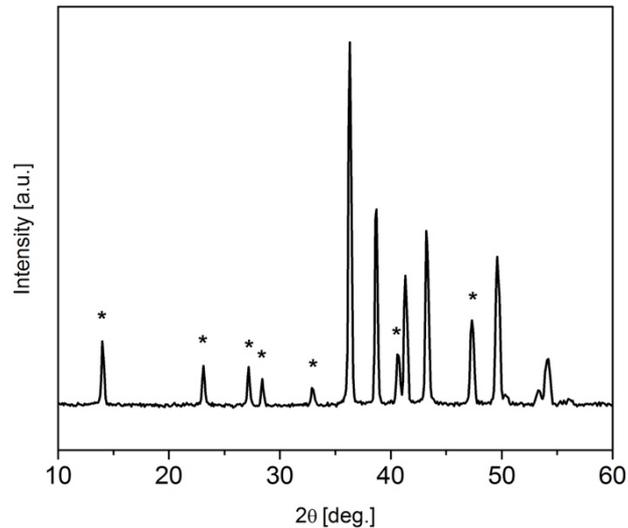


Figure 47: Diffractogramme de poudre de l'hydrate SII (pressurisé 4 h ($P=200$ bar, $T=255$ K) et stocké 4 semaines à l'azote liquide) à $T=100$ K et $P=1$ bar. Les astérisques représentent les pics caractéristiques de la SII.

Dans le cas de l'étude en spectroscopie Raman, l'hydrate pur de N_2 de structure SII a aussi été pressurisé pendant 3,5 jours à 255 K et 200 bar. Cependant, l'échantillon a été stocké à l'azote liquide pendant 8 semaines (formation à partir de poudre de glace). La Figure 48 montre le spectre Raman des elongations N-N à 77K et 1 bar de l'hydrate de N_2 en SII. Comme dans le cas de la SI, une bande asymétrique est observée et ajustée à l'aide de deux pics représentant le remplissage des LC ($\nu_{LC}=2323,6$ cm^{-1}) et des SC ($\nu_{SC}=2324,4$ cm^{-1}). Il se trouve que la valeur de la fréquence des LC dans la SI et dans la SII sont identiques alors que les valeurs des fréquences des SC diffèrent de $0,3$ cm^{-1} . Ainsi, dans ce cas-là l'écart en fréquence est réduit ($0,8$ cm^{-1}) par rapport à celui dans le cas de la SI ($1,1$ cm^{-1}). Cette différence d'écart en fréquence est bien connue et à, notamment, était observée dans le cas de l'hydrate de CH_4 . En effet, l'écart en fréquence entre les pics dans le cas de la SI est de 11 cm^{-1} , contre 5 cm^{-1} dans le cas de la SII (voir Figure 4, chapitre 1). L'étude de cet écart en fréquence peut être une aide dans la détermination du type de structure formée.

Enfin, il faut s'attarder sur la valeur du rapport I_{LC}/I_{SC} qui représente le remplissage des cages de l'hydrate. Pour rappel, dans le cas d'une SII, le nombre de LC est de 8 et le nombre de SC est de 16. Ainsi, le rapport I_{LC}/I_{SC} possède une valeur d'environ 0,5 lorsque toutes les cages sont occupées par une seule molécule invitée. Dans ce cas présent, le rapport I_{LC}/I_{SC} est $0,30 \pm 0,1$, ce qui est en accord avec le fait que l'hydrate formé soit de structure SII. D'après le travail de Hansen *et al.* [HAN 16], les SC d'un hydrate de N_2 pur SII formé à 150 bar et 258 K sont remplies seulement à 87 %. Dans ce cas-là, le rapport I_{LC}/I_{SC} est de 0,57 lorsque toutes les LC

sont simplement occupées. Notre rapport étant inférieur, il semble que les LC ne soient que partiellement occupées (environ la moitié des LC).

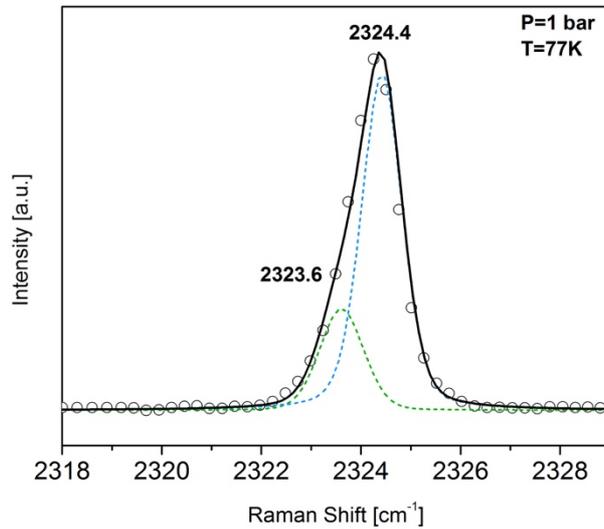


Figure 48 : Spectre Raman des élongations N-N ($T=77\text{ K}$, $P=1\text{ bar}$) d'un échantillon pressurisé 3,5 jours ($P=200\text{ bar}$, $T=255\text{ K}$) et stocké 8 semaines dans de l'azote liquide à $P=1\text{ bar}$.

b- Dépendance en pression et température de la structure II

Comme dans le cas de l'hydrate de CO, la dépendance en pression et température a été étudiée. Pour ce faire, un échantillon de glace a été pressurisé à 200 bar et 270 K pendant 2,5 jours puis l'historique thermique inscrit sur la Figure 49 a été suivi. Ainsi, la température est d'abord abaissée à 150 K et les mesures de dépendance en pression collectées, avant celles de dépendance en température (P fixée à 200 bar).

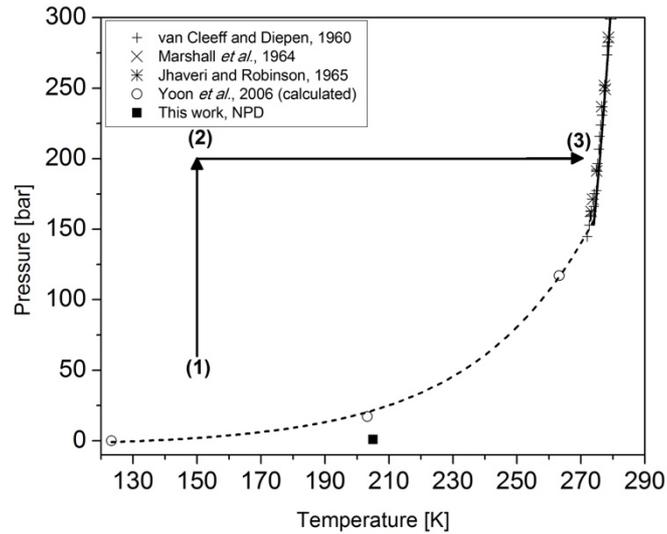


Figure 49 : Historique thermodynamique de l'étude de la dépendance en P (le long de la ligne $1 \rightarrow 2$), T (le long de la ligne $2 \rightarrow 3$) de la SII.

La Figure 50 montre la variation du mode d'élongation N-N, et, plus particulièrement, de la distribution en fréquence, en fonction de la pression (à gauche) et de la température (à droite). Comme précédemment, il est possible de décomposer deux pics au sein de cette large bande asymétrique. Nous allons nous intéresser, tout d'abord, à la variation en fréquence de chaque pic et ensuite à la variation du rapport d'intensité entre ces deux pics.

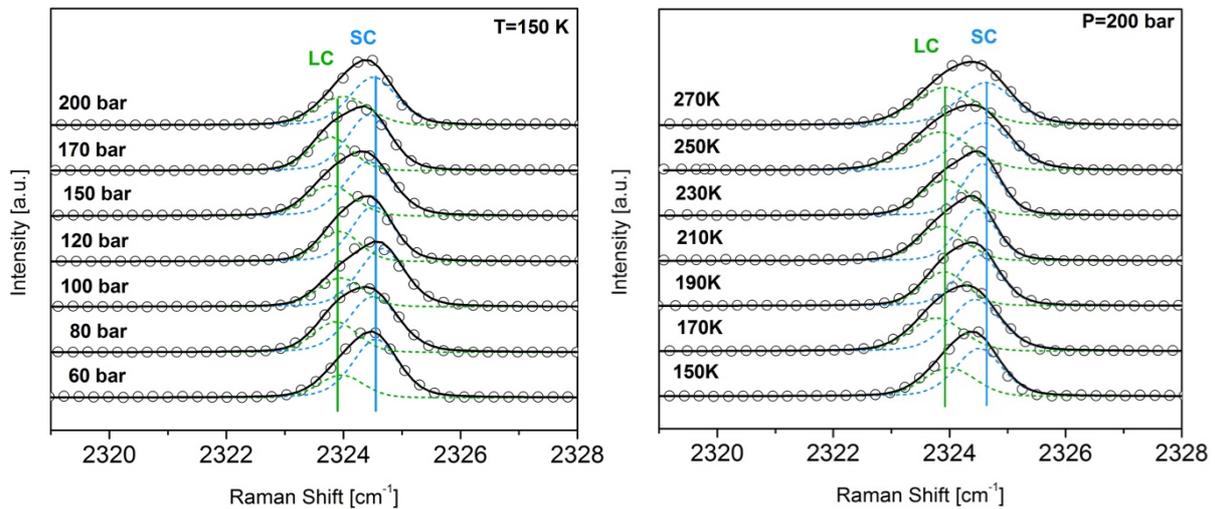


Figure 50 : Spectres Raman de l'élongation N-N à T et P constantes ($P=200$ bar, $T=150$ K)

La Figure 51 permet de mieux appréhender la variation de la position des pics. Dans le cas des LC, il est clair, autant pour la dépendance en pression que pour la dépendance en température, que la fréquence de vibration reste constante. Pour les SC, la dépendance en pression et température est très faible. La position des pics diminue quand la pression augmente

et augmente avec la température. Ces variations restent dans les barres d'erreur. D'après Sugahara *et al.* [SUG 02], la faible dépendance en pression du mode d'élongation N-N est due au fait que la molécule de N_2 est trop petite pour « subir » la compression de la cage, même dans la SC. On retrouve cette même dépendance en pression, relativement faible, pour l'hydrate de CO. De plus, il faut noter que l'écart en fréquence reste caractéristique d'un hydrate de SII ($\leq 1 \text{ cm}^{-1}$).

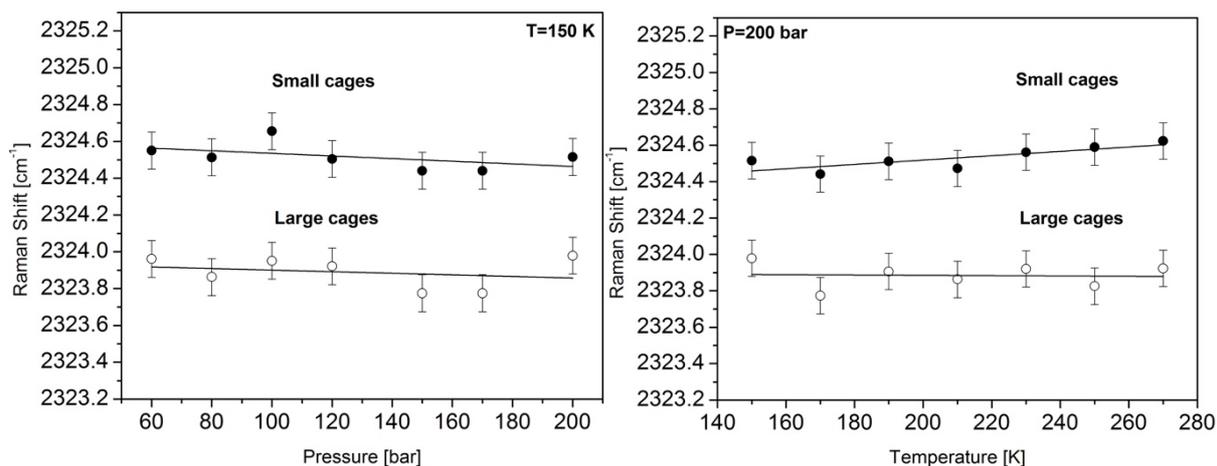


Figure 51 : Variation de la position des pics en fonction de la pression (à $T=150 \text{ K}$) et de la température (à $P=200 \text{ bar}$).

La Figure 52 montre la variation du taux d'occupation des cages avec la pression et la température toujours via l'étude du rapport d'intensité I_{LC}/I_{SC} . Bien que l'erreur due aux ajustements soit non négligeable, le taux d'occupation des cages augmente avec la pression et la température. L'augmentation est plus conséquente avec la température, comme c'est le cas pour l'hydrate de CO. Les conditions P, T semblent, comme pour l'hydrate de CO, contrôler le remplissage des cages. L'hydrate formé étant de SII, le remplissage simple de toutes les cages donne un rapport $I_{LC}/I_{SC} = 0,5$. De ce fait, lorsque ce rapport $I_{LC}/I_{SC} < 0,5$, soit les LC ne sont pas totalement remplies, soit les SC sont doublement occupées. Les SC étant au maximum simplement occupées [KUH 97], il semble que les LC ne soient pas complètement pleines à basse pression (40-100 bar) et à 150 K. Lorsque $I_{LC}/I_{SC} > 0,5$, soit les LC seraient doublement occupées, soit les SC se videraient pour n'être que partiellement occupées. Le remplissage des SC étant stabilisant pour un hydrate de SII [DAV 84, DAV 86], il est plus probable que les LC soient doublement occupées. Encore une fois, l'analogie peut être faite avec l'hydrate de CO dans lequel une double occupation des LC est observée aux plus hautes pressions (150-200 bar) et températures (170-270 K). A 270 K (200 bar), le rapport étant proche de 1, toutes les LC sont

quasiment doublement occupées et toutes les SC sont simplement remplies. La même conclusion que dans le cas de l'hydrate de CO peut être faite par rapport au fait que les LC se vident et se remplissent plus facilement que les SC, en raison de la barrière d'énergie à franchir, qui est plus faible pour une face hexagonale que pour une face pentagonale, comme calculé pour l'hydrogène [ALA 07].

Il s'agit donc de la première fois que serait observée une double occupation des LC pour l'hydrate de N₂ dans cette gamme de pression. Cependant, il faut souligner qu'il est très complexe de déterminer la signature Raman de cette double occupation. Une meilleure résolution serait nécessaire. Cette signature a pu être déterminée dans le cas d'une étude à plus haute pression (0,29 GPa) par Sasaki *et al.* [SAS 03].

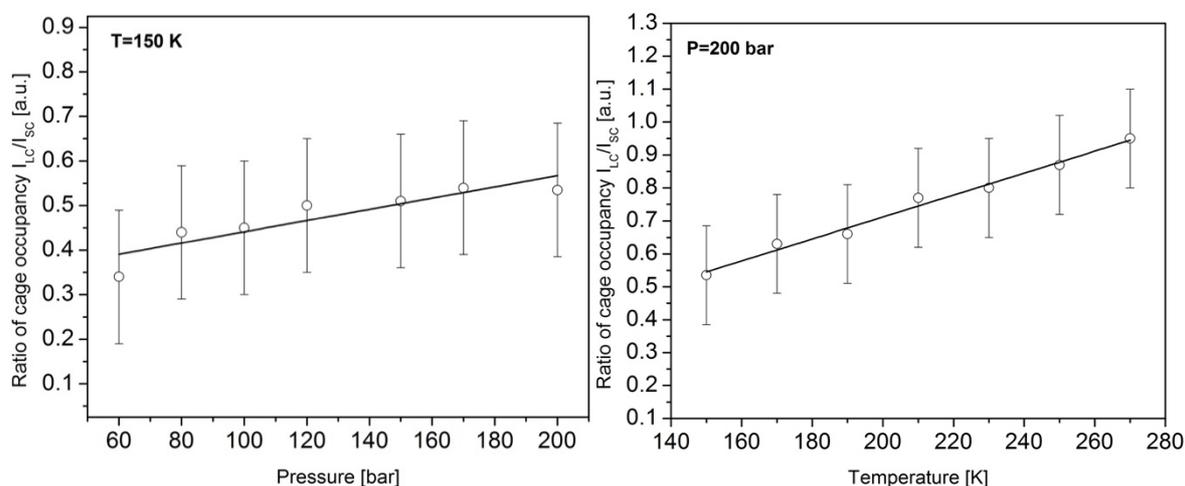


Figure 52 : Variation du taux d'occupation des cages en fonction de la pression (à $T=150$ K) et de la température (à $P=200$ bar).

c- Expansivité thermique du paramètre de maille

Grâce à la diffraction des neutrons, l'analyse de l'expansivité thermique du paramètre de maille de l'hydrate de N₂ type II a été faite (Figure 53). Le paramètre de maille augmente donc avec la température comme pour les autres hydrates [HES 07, IKE 00]. Il est alors possible d'obtenir un point de dissociation de l'hydrate de N₂ SII par suivi in situ de la structure en fonction de la température. Ce point se situe entre 200 K et 210 K. Ainsi, ce point est ajouté sur le diagramme de phase de l'hydrate (carré plein, Figure 49). L'ajustement de la Figure 53 est tracé en utilisant l'équation (1) donnée par Hester *et al* [HES 07] et en fixant a_0 et T_0 déterminés directement avec les données expérimentales de diffraction des neutrons. Les coefficients

obtenus sont rassemblés dans le Tableau 6. Il est intéressant de noter que, dans le cas de l'hydrate SI, la transition se situe entre 210 K et 220 K.

a_0 [Å]	a_1	a_2	a_3	T_0 [K]
17,068	1,0 E-05	2,5 E-07	1 E-10	20
$\pm 0,005$	$\pm 0,1$ E-05	$\pm 0,4$ E-07	± 1 E-10	$\pm 0,1$

Tableau 6 : Valeur des coefficients de l'Équation 1.

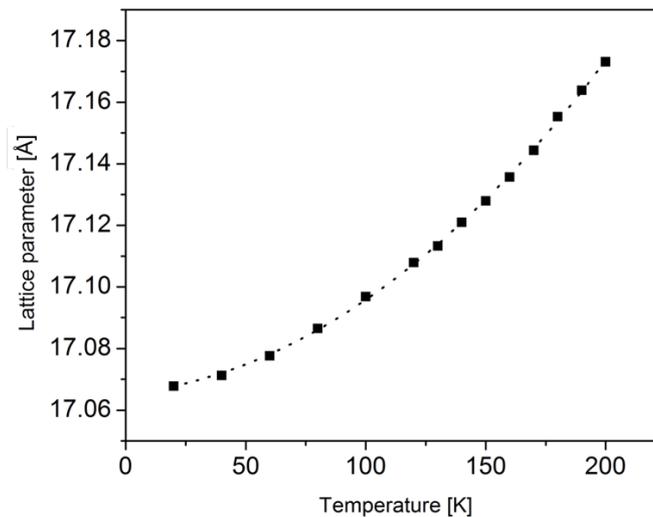


Figure 53 : Expansivité thermique du paramètre de maille de l'hydrate de N_2 SII à $P=1$ bar.

Un dernier point peut, ici, être évoqué, concernant les calculs de relaxation effectués sur la SII de l'hydrate de N_2 . En effet, de même que pour le SI, le paramètre de maille optimum a été calculé, en prenant ou non en compte les forces de dispersion. Encore une fois, la valeur calculée sans les forces de dispersion ($a_{PBE}=17,050$ Å) est plus proche des résultats de diffraction des neutrons que celle calculée avec les forces de dispersion ($a_{vdW-DF}=17,446$ Å). Cela confirme, une nouvelle fois, que l'utilisation de la fonctionnelle PBE est suffisante pour appréhender les problématiques de paramètres de maille.

IV- Transition de structure SI-SII

Dans cette section, la transition SI-SII sera évoquée. En effet, l'hydrate de N_2 se forme d'abord en SI mais la forme thermodynamiquement stable qu'il adopte, *in fine*, est celle d'une SII. Cette transition est, notamment, caractérisée à l'aide de la diffraction des neutrons. La comparaison est, ensuite, faite en spectroscopie Raman entre un hydrate de N_2 SI vu

précédemment (4 h sous pression et 3 jours de stockage) et un hydrate de N₂ SII formé, dans les mêmes conditions que la SI, mais pressurisé 3,5 jours et stocké 6 h ou 4 semaines. Une étude de la stabilité structurale a été faite à l'aide des calculs DFT (VASP).

a- Détermination de la transition structurale

La transition entre la SI et la SII de l'hydrate de N₂ a été étudiée grâce à la diffraction des neutrons. Plusieurs échantillons ont été formés à différents temps de pressurisation allant de 4 h jusqu'à 3,5 jours (P=200 bar, T=255 K). La Figure 54 décrit la structure de chaque échantillon et permet d'évaluer le temps de transition entre la SI et la SII. Deux pics de Bragg caractéristiques, un pour la SI (321) à 45,02° (noté I_{SI}) et un pour la SII (111) à 14,1° (noté I_{SII}), ont été intégrés afin de déterminer le pourcentage de chaque structure présente dans chaque échantillon. La fraction de SI a été déterminée en normalisant les intensités diffractées :

$$y_{SI} = \frac{I_{SI}}{I_{SI} + I_{SII}} \quad (2)$$

Comme évoqué précédemment, la SI pure de l'hydrate de N₂ est formée au bout de 4h de pressurisation. Cependant, cette structure est cinétiquement stable puisque la SII apparaît un peu avant 12 h de pressurisation, soit un temps vraiment très court. Ainsi, entre 12 h et 3,5 jours sous pression (inclus) l'hydrate de N₂ possède une structure mixte SI+SII, avec une très faible proportion de SI dans l'échantillon pressurisé 3,5 jours (4,63 %). Enfin, au bout de 3,5 jours de pressurisation et 4 semaines de stockage, l'échantillon est complètement formé en SII. La cinétique de ces deux types de structure est représentée sur la figure de droite de la Figure 54. Cette cinétique de transformation est très rapide en comparaison avec celle de l'hydrate de CO (apparition de la SII au bout de 4-5 semaines et transformation totale après 17 semaines [ZHU 14]).

La transformation SI-SII présente un temps d'induction durant lequel la SI est toujours présente, suivi d'une évolution en décomposition de la fraction SI. La fraction SI, y_{SI} , peut être ajustée à l'aide d'une simple fonction exponentielle décroissante :

$$y_{SI} = \exp [-k(t - t_0)] \quad (3)$$

Avec t_0 , le temps d'induction de la transformation SI-SII qui peut être assimilé au temps de vie de la SI, et k , le taux de transformation SI-SII. L'ajustement des données expérimentales avec l'équation (3) donne un très bon accord. Le temps d'induction mesuré est de 0,49 jours (représenté par la ligne en pointillé, Figure 54) et le taux de transformation est de $1,37 \pm 0,17 \cdot 10^5 \text{ s}^{-1}$ à 100 K. Cette valeur (correspondant à $0,63 \pm 0,08$ jours) est du même ordre de grandeur

que l'estimation faite précédemment à partir de la diffraction des neutrons de la SI dans le travail de Chazallon *et al.* [CHA 02].

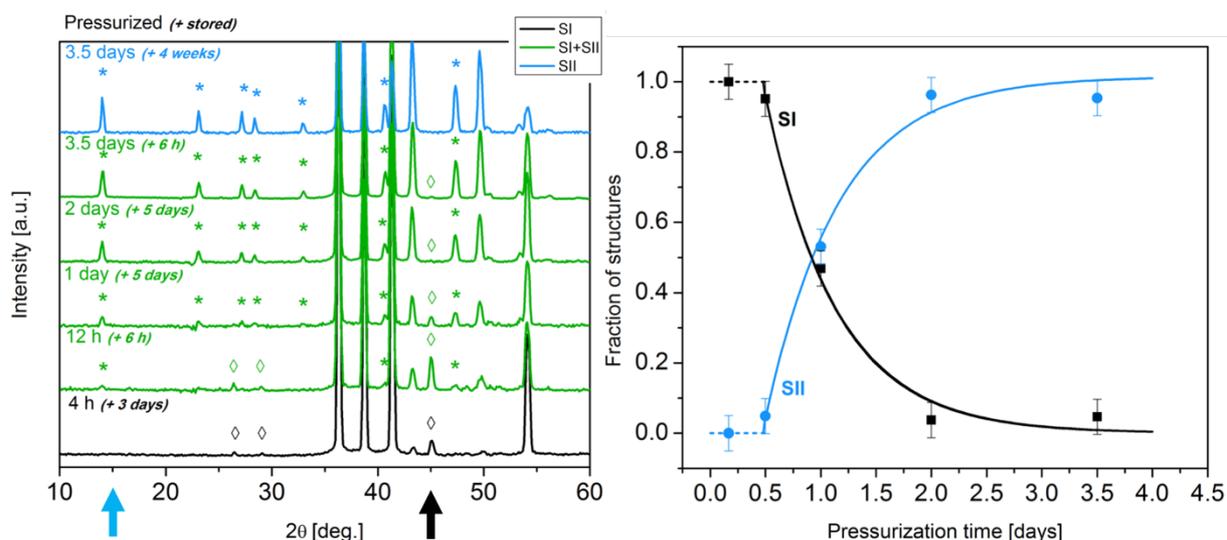


Figure 54: Evolution de la structure de l'hydrate de N_2 avec le temps de pressurisation (à gauche) à 100 K et 1 bar. Les flèches bleue et noire pointent un pic caractéristique de la SII et de la SI, respectivement. Ces pics ont été intégrés pour déterminer les fractions de chaque structure présentes dans chaque échantillon (Figure de droite).

b- Complémentarité de la spectroscopie Raman

Dans un premier temps, il est nécessaire de souligner que la spectroscopie Raman peut aussi nous permettre de déterminer la structure des hydrates, grâce à l'étude des modes de la sous-structure aqueuse. Ainsi, la Figure 55 compare les modes de réseau et les elongations O-H de la glace Ih (en bleu) et des hydrates de N_2 de SI (en noir) et de SII (en rouge). Comme évoqué dans le chapitre 1, ces résultats sont en accord avec la littérature [NAK 98] [SUG 02] puisque la fréquence du mode de réseau de la glace est supérieure à celle du mode de réseau des hydrates (et inversement pour le mode elongation). De plus, le mode de réseau d'une SI est plus bas en fréquence que celui d'une SII (et toujours inversement pour le mode elongation) notamment en raison de la différence de taille des cages 5^{12} , légèrement plus petites dans une SII que dans une SI [SUG 05]. Enfin, en raison de la grande quantité de glace dans nos échantillons, nous avons particulièrement fait attention à collecter les spectres Raman dans des zones où la présence de glace était plus faible. Pour ce faire, le pic à environ 315 cm^{-1} est observé en détail car il est caractéristique de la glace comme le montre le spectre de la glace pure où ce pic est plus intense [GIA 08].

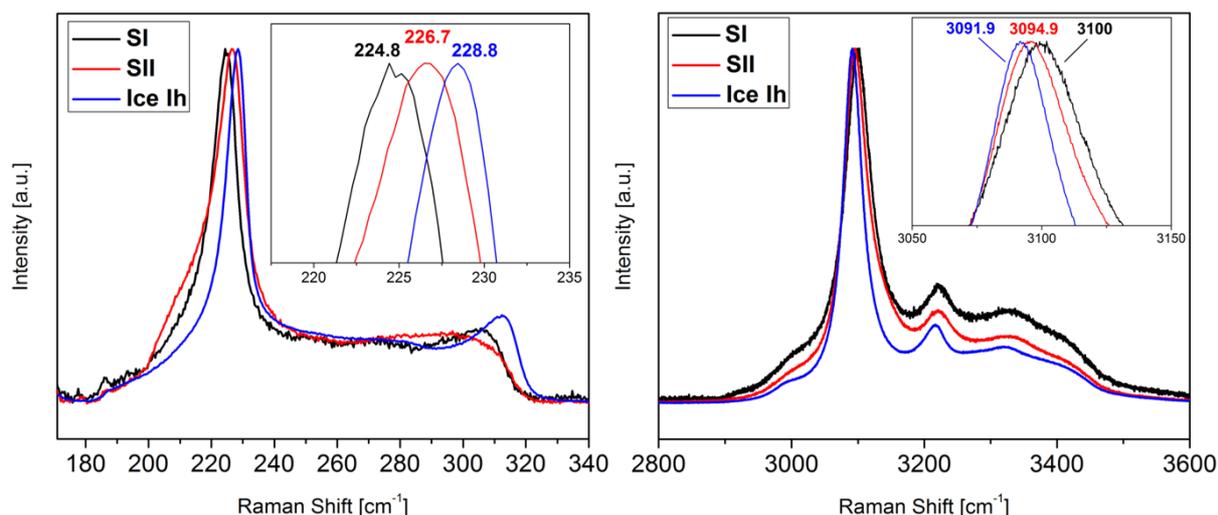


Figure 55 : Modes de réseau (à gauche) et modes d'élongation O-H (à droite) de la glace hexagonale Ih (en bleu), d'un hydrate de N₂ SI (en noir) et d'un hydrate de N₂ SII (en rouge) à T=77 K et P=1 bar.

Dans un second temps, nous avons étudié plus particulièrement la transition SI-SII à l'aide de la diffraction des neutrons et de la spectroscopie Raman (Figure 56). La mise en parallèle de ces deux techniques permet d'analyser les spectres Raman en connaissant le type de structure formé. En effet, nous allons voir que le raisonnement usuel pour déterminer le type de structure en Raman et utilisé par de nombreux chercheurs depuis des années, est à prendre avec précaution. Nombre de considérations tendent à montrer que, pour déterminer par spectroscopie Raman, le type de structure d'un hydrate de gaz, il suffit de se baser sur le rapport I_{LC}/I_{SC} d'intensité Raman évoqué précédemment (détails dans le chapitre 2). Ainsi, lorsqu'il est proche de 3, il s'agit d'une SI puisqu'elle possède 6 LC et 2 SC, et, lorsqu'il est de l'ordre de 0,5 c'est une SII constituée de 8 LC et 16 SC (voir chapitre 2).

La Figure 56 contient, d'une part, une analyse faite en diffraction des neutrons (à gauche) et, d'autre part, les spectres Raman (à droite) d'échantillons équivalents (utilisation du D₂O pour l'analyse en diffraction des neutrons et de l'H₂O milli-Q, pour les échantillons étudiés en Raman). Les échantillons formés sont l'hydrate de SI détaillé dans la première partie (C) et deux échantillons pressurisés 3,5 jours et des durées de stockage différentes (6h (B) et 4 semaines (C)). Les deux échantillons pressurisés sont donc des hydrates de N₂ de SII. Ainsi, le temps de transformation entre la SI et la SII est très court et, notamment, en comparaison avec l'hydrate de CO qui ne se transforme complètement qu'au bout de 17 semaines [ZHU 14]. En effet, en seulement 2-3 jours de pressurisation, tout l'hydrate est devenu de type SII. De ce fait, l'étude de l'hydrate de N₂ dans sa forme SI est complexe en raison de son instabilité thermodynamique.

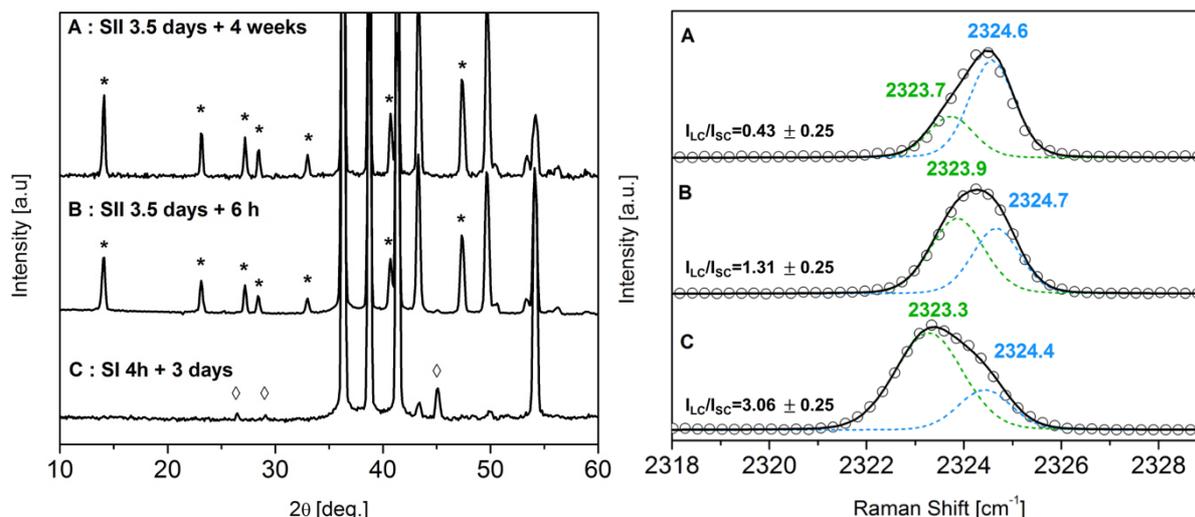


Figure 56 : Observation de la transition SI-SII à l'aide de la spectroscopie Raman et de la diffraction des neutrons. Les échantillons A, B, C ont été pressurisés 4h, 3,5 jours et 3,5 jours ($P=200$ bar, $T=255$ K) puis stockés à l'azote liquide 2-3 jours, 6 heures et 4 semaines, respectivement à $P=1$ bar. Les losanges représentent les pics caractéristiques de la SI et les astérisques ceux de la SII.

Maintenant que l'analyse structurale est faite, il faut regarder en détail les résultats donnés par la spectroscopie Raman. Le premier point à souligner porte sur le spectre de l'hydrate de N_2 SII, stocké seulement 6 h (B). En effet, sans la diffraction des neutrons, et au vu du rapport I_{LC}/I_{SC} , il aurait pu s'agir d'un hydrate de SI, puisque ce rapport est nettement plus proche de 3 que de 0,5. Il est préférable d'utiliser une autre technique pouvant confirmer la structure de l'hydrate formée. Le deuxième point concerne l'occupation des cages du spectre de l'échantillon A (stocké 4 semaines). Dans ce cas-là, le rapport I_{LC}/I_{SC} se rapproche nettement plus de celui attribué aux hydrates de SII ($I_{LC}/I_{SC} = 0,5$). Une variation de ce rapport dans le temps est alors mise en évidence puisque ce dernier a clairement évolué en 4 semaines. Cette problématique sera détaillée dans la prochaine partie concernant l'hydrate de N_2 de SII. Le dernier point porte sur la position des pics qui varie selon le type d'hydrate formé, ce qui est normal étant donné que les molécules de N_2 ne possèdent pas les mêmes environnements au sein d'une SI ou d'une SII. De plus, la position des pics pour la SI est plus basse que pour la SII, ce qui est en contradiction avec le travail de Sum *et al.* sur l'hydrate de CH_4 [SUM 97]. En effet, il montre que l'encapsulation des molécules de CH_4 au sein des LC du SII ($5^{12}6^4$) provoque un décalage du pic vers les basses fréquences d' 1 cm^{-1} .

c- Evolution de l'occupation des cages dans le temps

Cette partie va traiter de l'étude dans le temps d'un même échantillon formé à 200 bar et 255 K pendant 3,5 jours puis stocké à différents temps, indiqués sur la Figure 57. Il ressort deux idées principales de cette figure concernant l'occupation des cages et la variation de la position des pics.

Comme évoqué dans le chapitre 3, la polarisabilité des molécules de N₂ est supposée identique dans les LC et dans les SC. Ainsi, il est possible de relier le rapport des intensités des bandes Raman I_{LC}/I_{SC} avec le rapport des taux d'occupation des cages des LC sur les SC (noté A_{LC} et A_{SC} respectivement) via la relation $I_{LC}/I_{SC} = 0,5 A_{LC}/A_{SC}$ (il y a moitié moins de LC que de SC).

Il est clair, d'après la Figure 57, que l'occupation des cages change au cours du temps puisque les intensités des pics varient nettement. Ainsi, le pic représentatif des SC (plus haute fréquence) augmente dans le temps alors que celui des LC (plus basse fréquence) diminue. La Figure 58 (gauche) montre la variation du taux d'occupation des cages en fonction du temps. Comme souligné précédemment, dans les temps de stockage les plus courts, le taux de remplissage est proche de celui adopté par un hydrate de SI (I_{LC}/I_{SC} entre 1 et 1,5). Cela confirme davantage la précaution à prendre lors de la détermination du type de structure d'un hydrate en spectroscopie Raman. Etant en présence d'un hydrate de SII, et, au vu des valeurs du taux d'occupation ($I_{LC}/I_{SC} > 0,5$), les LC seraient doublement occupées lorsque l'hydrate est formé et jusqu'à environ 2,5 semaines de stockage à l'azote liquide. D'après Kuhs *et al.* [KUH 97], les SC sont, au minimum, à moitié remplies ($P < 2,5$ kbar) et, au maximum, toutes simplement remplies ($P > 2,5$ kbar). De plus, Hansen *et al.* [HAN 16], ont déterminé les taux d'occupation des SC (~87 %) et des LC (~120 %) au bout de 20 jours de formation d'un hydrate de N₂ à 258 K et 150 bar. Les SC étant partiellement pleines (~87 %), la double occupation des LC est nécessaire pour justifier les valeurs du taux de remplissage supérieures à 1 (8 LC/8 SC=1). Ainsi, les LC semblent se vider au cours du temps pour tendre vers un palier proche du remplissage simple de toutes les cages. Ce résultat est en accord avec le calcul effectué section II-c (trois LC doublement occupées) qui montre que la SII reste plus stable lorsque toutes les cages sont simplement occupées.

En définitive, et de même que pour l'hydrate de CO, la double occupation des LC est observée dans des pressions de formation autour de 200 bar et les LC semblent pouvoir se vider aussi facilement que dans le cas de l'hydrate de CO (chapitre 3).

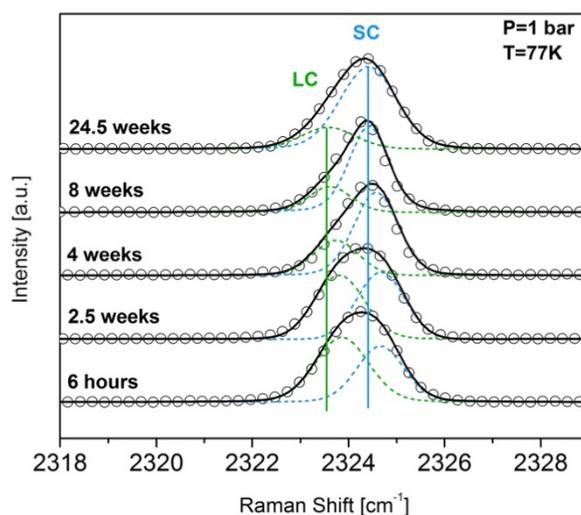


Figure 57 : Variation dans le temps du mode d'élongation N-N pour un échantillon pressurisé 3,5 jours ($P=200$ bar, $T=255$ K) et stocké à l'azote liquide le temps indiqué sur la figure. L'acquisition des données est faite à 1 bar et 77 K.

Le dernier point à détailler porte sur la variation des fréquences de vibration des pics au cours du temps (Figure 58, droite). En effet, la position des pics diminue légèrement au cours du temps. Cependant, l'écart en fréquence ne varie pas avec le temps, et reste caractéristique d'un hydrate SII (< 1 cm⁻¹). Une telle évolution peut être due à la constante de force du N₂ qui diminue et reflète, ainsi, une modification de l'interaction hôte-invité. Cette variation peut, alors, être corrélée avec l'occupation de la cage : le rapport d'intensité Raman diminue également avec le temps. Une telle évolution est caractéristique de l'occupation LC, puisque les SC sont presque toutes occupées, selon la diffraction neutronique, soit 86,7 % [HAN16]. En d'autres termes, les LC se vident avec le temps, laissant plus de volume libre dans la LC, comme observé dans le cas de l'hydrate de CO [PET 17]. Dans le cadre du modèle de « loose-cage tight-cage » (chapitre 1), cette modification induirait un cas évoluant avec le temps vers le « loose-cage » et donc un ramollissement de l'interaction hôte-invité conduisant à la diminution de la fréquence d'élongation pour le N₂ confiné dans la structure SII de l'hydrate.

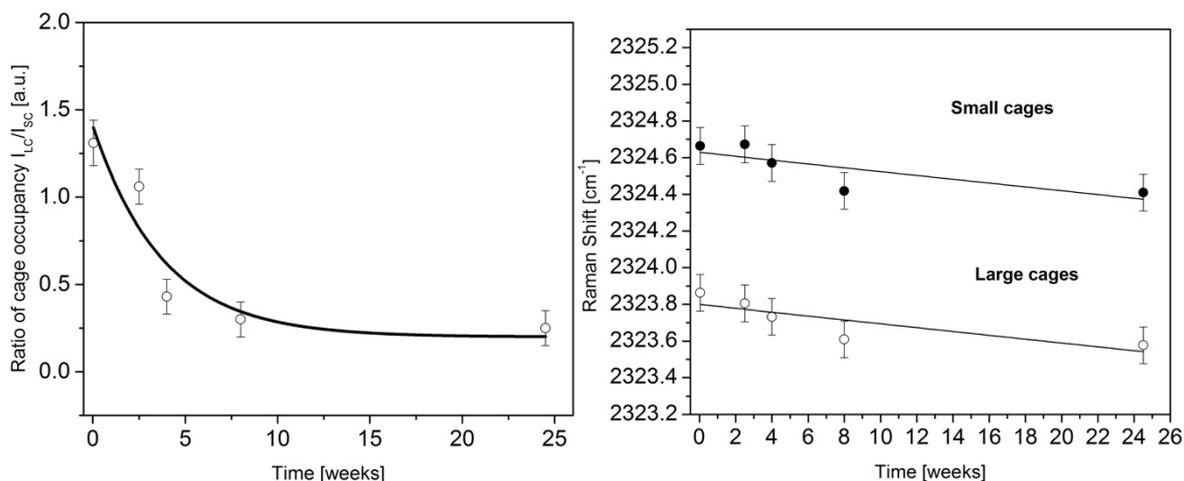


Figure 58 : Dépendance dans le temps du taux d'occupation des cages (à gauche) de l'hydrate de N_2 SII et des fréquences de vibration (à droite) à 77 K et 1 bar.

d- Etude théorique de la stabilité des structures SI et SII

Les calculs DFT ont été effectués, notamment, afin de déterminer la stabilité des SI et SII. Comme évoqué dans le chapitre 3 sur l'hydrate de CO, deux types d'énergie ont été calculés à partir des énergies potentielles obtenues à la fin des relaxations structurales. Pour rappel, l'énergie « non bonding » décrit les interactions intermoléculaires, c'est-à-dire la somme des interactions hôte-hôte et des interactions hôte-invitées et l'énergie « binding » porte sur les interactions hôte-invitées uniquement. Ces données sont rassemblées dans le Tableau 7. Les valeurs obtenues ne sont pas en accord avec les résultats expérimentaux qui montrent que la SII est thermodynamiquement stable. En effet, dans 3 cas sur 4, ces calculs d'énergie tendent à déterminer que la SI est la plus stable. Seule l'énergie non bonding calculée avec la fonctionnelle PBE donne un résultat où la stabilité des deux structures serait identique. Contrairement au cas de l'hydrate de CO, il est relativement difficile de conclure quant à la stabilité structurale de l'hydrate de N_2 à partir de ces calculs.

Potential Energy (eV/mol)	PBE		vdW-DF	
	SI	SII	SI	SII
Nonbonding E_{nb}	-0,529	-0,529	-0,516	-0,512
Binding E_b	-0,032	-0,011	-0,394	-0,378

Tableau 7 : Calculs théorique d'énergies par molécule avec (vdW-DF) ou sans (PBE) tenir compte des forces de dispersion.

Un dernier calcul a été fait pour déterminer la stabilité des structures de l'hydrate de N_2 . Ce calcul porte sur une triple double occupation des LC d'un hydrate de SII. Trois LC ont été prises au hasard et une deuxième molécule de N_2 a été ajoutée avant de lancer la relaxation de la structure avec la fonctionnelle PBE. Les autres cages (LC et SC) sont restées simplement occupées. A la fin de la relaxation, les résultats d'énergies « Nonbonding » et « Binding » calculées sont de -0,516 eV et 0,008 eV, respectivement. Il en ressort que la SII avec des LC doublement remplies est moins stable que la SII où toutes les cages sont simplement occupées.

Des calculs de fréquences de vibration ont été effectués et sont rassemblés dans le Tableau 8. Tout d'abord, il est nécessaire de souligner que l'ordre de grandeur des fréquences calculées est assez loin de celui obtenu avec la spectroscopie Raman (plus de 120 cm^{-1} de plus avec les calculs DFT). Ensuite, dans le cas de l'utilisation de la fonctionnelle PBE, il n'est clairement pas possible de distinguer l'occupation de LC de celle des SC. Cependant, lorsque les forces de dispersion sont prises en compte (vdW-DF), les fréquences de vibration au sein des SC sont plus hautes que celles au sein des LC, dans le SI comme dans le SII. Comme pour l'hydrate de CO, il serait nécessaire d'effectuer des calculs d'AIMD afin de déterminer des fréquences de vibration à partir des configurations générées par l'AIMD et d'obtenir une distribution.

	v (PBE) [cm ⁻¹]		v (vdW-DF) [cm ⁻¹]	
Gas phase	2411		2398	
Structure	SI	SII	SI	SII
SC	2454	2453	2430	2428
LC	2454	2454	2427	2425

Tableau 8 : *Calculs de fréquences de vibration pour la phase gaz et au sein des LC et des SC avec (vdW-DF) et sans (PBE) prendre en compte les forces de dispersion.*

V- Conclusion

Tout au long de ce chapitre, l'hydrate de N₂ a été étudié, tant sous sa forme SI, que SII, à l'aide de la diffraction des neutrons et de la spectroscopie Raman. Ainsi, pour la première fois, l'hydrate de N₂ SI pur a été synthétisé dans des gammes de pression relativement douces. Le deuxième point important porte sur la distribution en fréquence puisque le dédoublement du pic des elongations N-N a été observé pour la structure SI ainsi que pour la structure SII et la nouveauté réside aussi dans les gammes de pression employées pour former les hydrates. En effet, il est complexe de distinguer les deux pics de l'occupation des cages en raison de la faiblesse des interactions hôte-invitées [SCH 03] due à la petite taille de ces molécules [SUG 02] ou se reflétant par la faible solubilité dans l'eau [JAC 10b]. L'analyse de cette distribution en fréquence a permis de déterminer le taux d'occupation des cages et d'observer la présence d'une double occupation des LC et une simple occupation de toutes les SC. Le dernier point, concernant l'hydrate pur de N₂, porte sur la transition SI-SII. En effet, le temps de transition entre la SI et la SII est nettement plus court (quelques jours) que dans le cas de l'hydrate de CO (plusieurs semaines). Il s'agit d'ailleurs de la principale différence entre ces deux hydrates purs dont les molécules invitées possédant des propriétés physico-chimiques très proches, à l'exception de leur moment dipolaire.

CHAPITRE 5 :
L'hydrate mixte de CO-N₂

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 5 : L'hydrate mixte de CO-N₂	115
I- Introduction.....	119
II- Sélectivité moléculaire.....	120
a- Encapsulation préférentielle du CO	120
b- Dépendance en pression et température.....	122
c- Quantification	123
III- Structure des hydrates mixtes	124
IV- Occupation des cages.....	130
a- Signatures Raman	130
b- Dépendance en pression et température des occupations	131
c- Quantification	140
V- Conclusion	143

I- Introduction

Après avoir évoqué les hydrates purs de CO et de N₂ dans les chapitres 3 et 4, respectivement, l'hydrate mixte CO-N₂ va être étudié dans ce chapitre, et, en particulier les propriétés de sélectivité moléculaire, de structure et d'occupation des cages. Cet hydrate mixte a été relativement peu étudié, notamment, dans ces gammes de pressions (60-200 bar) et températures (150-270 K). En effet, le principal travail effectué est une étude théorique (simulations Monte Carlo Grand Canonique) qui porte sur la formation de l'hydrate mixte dans des températures de 32 K à 70 K et dans des conditions atmosphériques ($P = 5,2 \times 10^{-10} - 2,9 \times 10^{-3}$) proches de celles de la comète 67 P/Churyumo-Gerasimenko [LEC 15]. Dans ces conditions, il semble que les molécules de CO soient préférentiellement encapsulées lors de la formation de l'hydrate mixte.

Il sera, notamment, intéressant de comparer les propriétés des hydrates mixtes (sélectivité moléculaire, structure, occupation des cages) avec celles des hydrates purs afin de comprendre l'influence de chaque hydrate pur. Tout d'abord, les molécules de CO et de N₂ peuvent s'encapsuler, à la fois, au sein des LC et des SC. Dans le cas de l'hydrate de CO, la capacité qu'ont les LC à se remplir et à se vider en fonction de la pression et de la température, risque d'avoir un impact sur l'occupation des cages des hydrates mixtes. De plus, la cinétique de transformation SI-SII très rapide (transformation en SII en quelques jours) de l'hydrate de N₂ va influencer la cinétique de formation des hydrates mixtes, puisque celle de l'hydrate de CO est nettement plus lente (apparition de la SII au bout de 4-5 semaines). Ces paramètres vont, aussi, être dépendants de la sélectivité moléculaire au sein des hydrates mixtes formés.

Dans un premier temps, la sélectivité moléculaire sera étudiée, ainsi que la dépendance en pression et en température de cette sélectivité. Ensuite, il sera nécessaire de détailler les données collectées par diffraction des neutrons, sur la structure des hydrates mixtes formés et sur la cinétique de formation de chaque hydrate mixte. Enfin, une analyse approfondie sera faite sur l'occupation des cages pour comprendre l'impact de la cinétique et des conditions thermodynamiques de formation.

II-Sélectivité moléculaire

a- Encapsulation préférentielle du CO

La formation de l'hydrate mixte se fait dans les mêmes conditions que celle des hydrates de CO et de N₂, étant donné que leurs courbes d'équilibre sont très proches (point (1), Figure 59), c'est-à-dire à 200 bar et 270 K pendant 2,5 jours. Une fois l'échantillon formé, la température et la pression, ensuite, sont abaissées jusqu'à 150 K (le long de la ligne 1→2, Figure 59) et 60 bar (le long de la ligne 2→3, Figure 59), respectivement. Les données sont collectées le long de l'isotherme 3→2 (dépendance en pression) et de l'isobare 2→1 (dépendance en température). Il n'existe pas, dans la littérature, de courbe d'équilibre de l'hydrate mixte CO-N₂. Il est, aussi, important de souligner que le type de structure formée de l'hydrate mixte n'est pas connu (voir section II).

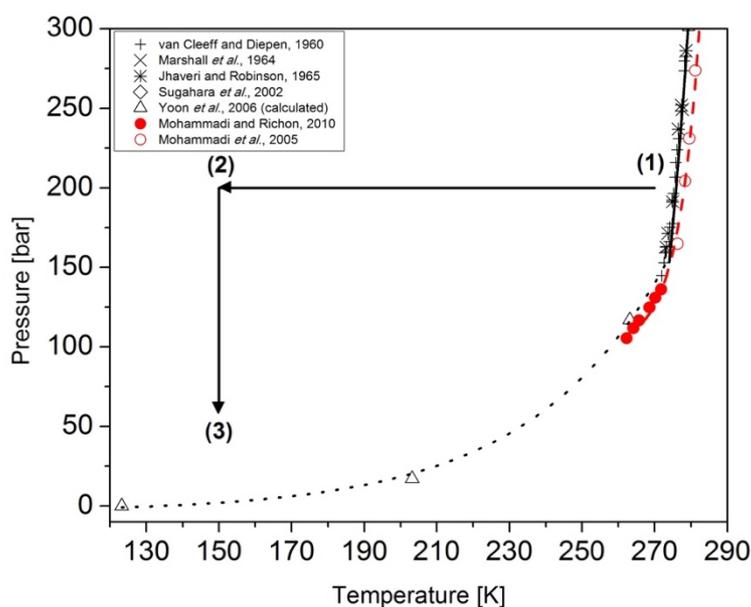


Figure 59: Diagramme de phase des hydrates de CO (en rouge) et N₂ (en noir). Les lignes à 150 K et 200 bar représentent les historiques thermodynamiques étudiés.

Une courbe d'étalonnage (Figure 60) des mélanges de gaz a été effectuée entre le rapport initial des compositions [CO]/[N₂] et le rapport des intensités Raman I_{CO}/I_{N_2} afin, notamment, d'obtenir le rapport de la variation des polarisabilités $\left(\frac{\alpha'_{COgaz}}{\alpha'_{N_2gaz}}\right)^2$ et de connaître les différences de polarisabilité entre le CO et le N₂. En effet, l'intensité Raman est proportionnelle à la

variation des polarisabilités au carré α'_{YX} (Y=espèce chimique et X=gaz ou hydrate) et à la concentration suivant l'équation (1) suivante :

$$R_X = \frac{I_{COX}}{I_{N_2X}} = \frac{[CO]_X}{[N_2]_X} \left(\frac{\alpha'_{COX}}{\alpha'_{N_2X}} \right)^2 \quad (1)$$

Comme détaillé dans le chapitre 2, l'aire d'une bande Raman est déterminée après soustraction d'une ligne de base et grâce à l'outil « ajustement » (*fit*) disponible dans LabSpec. Le rapport de la contribution du CO sur celle du N₂ (I_{CO}/I_{N_2}) est, ensuite calculé, puis tracé, en fonction du rapport des compositions initiales du mélange de gaz.

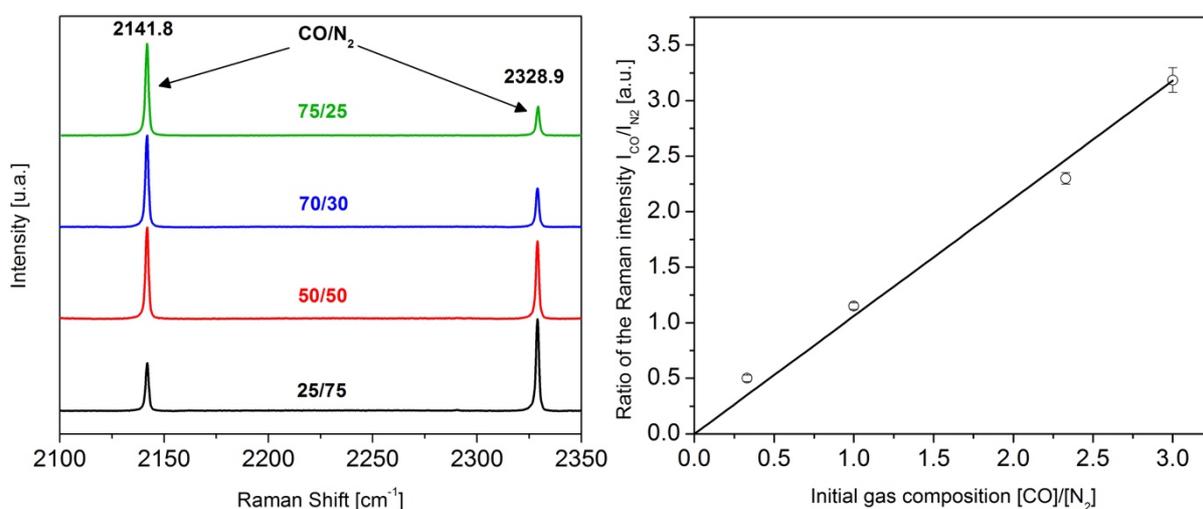


Figure 60: Courbe d'étalonnage (à droite) du rapport des compositions initiales du mélange de gaz $[CO]/[N_2]$ avec le rapport des intensités Raman I_{CO}/I_{N_2} . La figure de gauche représente les spectres Raman de la phase gaz aux différentes concentrations qui ont permis d'obtenir les points de la courbe d'étalonnage à 200 bar et 298 K.

Dans le cas de la phase hydrate, l'aire de chaque contribution Raman est déterminée à l'aide d'un ajustement effectué avec LabSpec dont les détails sont donnés dans le chapitre 2. La Figure 61 montre l'évolution de ce rapport des contributions I_{CO}/I_{N_2} avec le rapport des concentrations initiales dans le mélange de gaz $[CO]/[N_2]$. Les différents points représentent les pressions et les températures auxquelles les spectres ont été faits (voir section suivante). La variation de polarisabilité est supposée être identique dans la phase gaz et dans la phase hydrate

comme suit :

$$\left(\frac{\alpha'_{CO_{gaz}}}{\alpha'_{N_2_{gaz}}} \right)^2 \approx \left(\frac{\alpha'_{CO_{hyd}}}{\alpha'_{N_2_{hyd}}} \right)^2 \quad (2)$$

En effet, bien que les molécules n'aient pas le même environnement chimique dans les deux phases (molécules libres dans la phase gaz et confinées dans la phase hydrate), il se trouve que l'interaction principale entre les molécules de gaz, ou entre le gaz et les molécules d'eau, est de

type van der Waals (les modes de rotation et de vibration ne sont pas restreints de manière significative à l'intérieur des cages) [SUM 97].

Ainsi, l'augmentation de la pente dans le cas de la phase hydrate, par rapport à celle de la phase gaz, est attribuée à l'augmentation du rapport I_{CO}/I_{N_2} . Cela signifie que la contribution du CO dans la phase hydrate devient plus importante que dans la phase gaz. Les molécules de CO sont donc préférentiellement encapsulées au sein de l'hydrate mixte. Ce résultat est en accord avec le travail théorique de Lectez *et al.* [LEC 15].

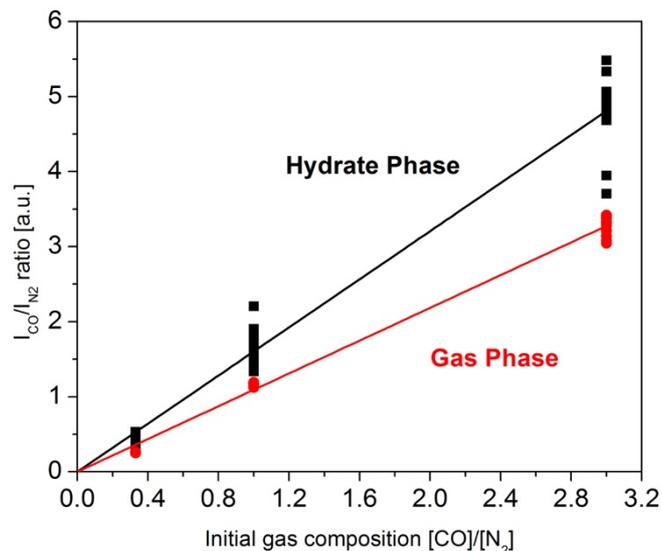


Figure 61: Variation du rapport des intensités Raman I_{CO}/I_{N_2} avec le rapport des concentrations initiales $[CO]/[N_2]$ en phase gaz (en rouge) et en phase hydrate (en noir).

b- Dépendance en pression et température

Comme énoncé précédemment, des mesures de dépendance en pression et en température ont été faites et les résultats, quant à la sélectivité, sont donnés par la Figure 62. Dans un premier temps, il est intéressant d'étudier uniquement la phase gaz. En effet, le rapport des contributions I_{CO}/I_{N_2} varie peu ou très peu selon la pression et la température. Cela semble cohérent étant donné que le mélange de gaz reste identique le long de la prise de données. Les variations semblent être de l'ordre de celles observées lors de la construction des courbes d'étalonnage (barres d'erreur sur la Figure 60). Dans le cas de la phase hydrate, il semble que l'encapsulation du CO augmente légèrement avec la pression et la température. Cela est en accord avec le fait que, dans le cas de l'hydrate de CO pur (chapitre 3), les LC ont tendance à se remplir lorsque la pression et la température augmentent. Cependant, il faut noter que la

même tendance est observée dans le cas de l'hydrate de N₂ pur, mais qu'elle est nettement moins importante que pour le CO. De plus, l'hydrate de CO pur étudié est SI alors que celui de N₂ est SII. Le type de structure formé dans le cas de l'hydrate mixte est donc une donnée importante de la problématique et sera traité dans la section II de ce chapitre.

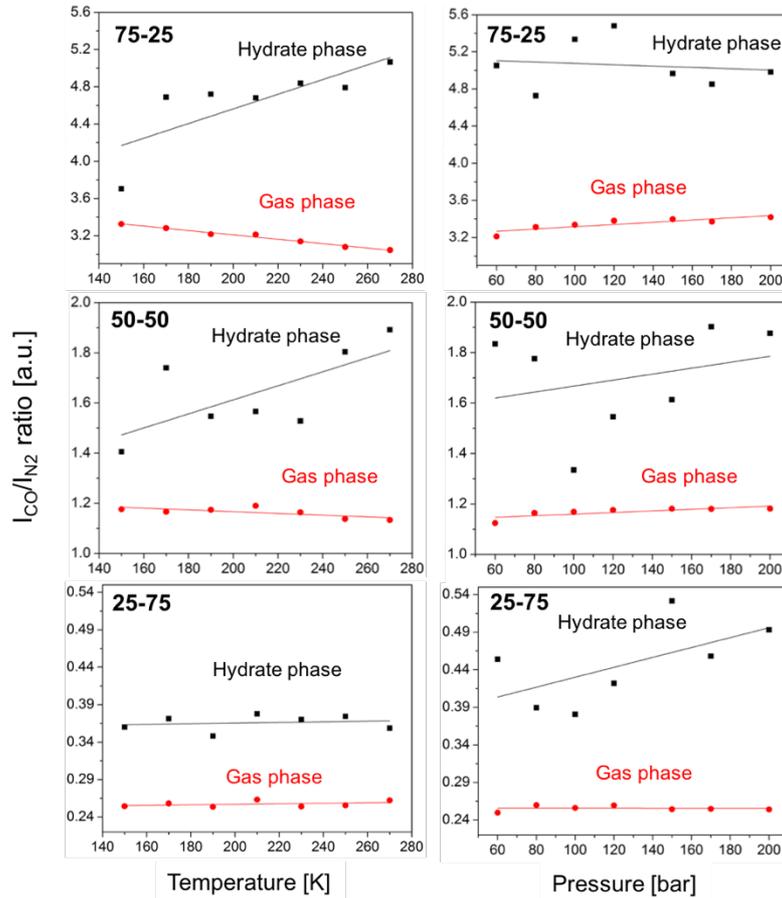


Figure 62: Variation du rapport des intensités Raman I_{CO}/I_{N_2} avec la pression (à droite) et la température (à gauche) dans le cas des trois mélanges.

c- Quantification

Pour rappel, l'intensité Raman est proportionnelle à la variation des polarisabilités et à la concentration des espèces selon l'équation (1) et les variations des polarisabilités sont supposées identiques en phase gaz et en phase hydrate. L'équation (3) représente le rapport entre les deux courbes de la Figure 61 (reportées en Figure 63). Cette équation permet de définir le paramètre β .

$$\frac{R_{hyd}}{R_{gaz}} = \frac{[CO]_{hyd} [N_2]_{gaz}}{[CO]_{gaz} [N_2]_{hyd}} = \beta \quad (3)$$

Trois cas sont possible :

- $\beta = 1$, la composition est identique (la quantité de CO et N₂ est la même)
- $\beta > 1$, [CO] préférentiellement encapsulé
- $\beta < 1$, [N₂] préférentiellement encapsulé

Comme représenté sur la Figure 61, il faut noter que le β est toujours supérieur à 1 (voire supérieur à 1,3, comme évoqué dans le chapitre 2, pour appréhender la différence, d'environ 20-30 %, de polarisabilité entre phase gaz et phase hydrate) : les molécules de CO sont préférentiellement encapsulées au sein de l'hydrate mixte. Cependant, β diminue très légèrement lorsque la quantité de CO dans le mélange de gaz initial augmente. Cela est quelque peu contradictoire, puisque le CO serait moins encapsulé lorsque le mélange est majoritairement constitué de CO. Ici encore, la section II va nous aider à émettre des hypothèses.

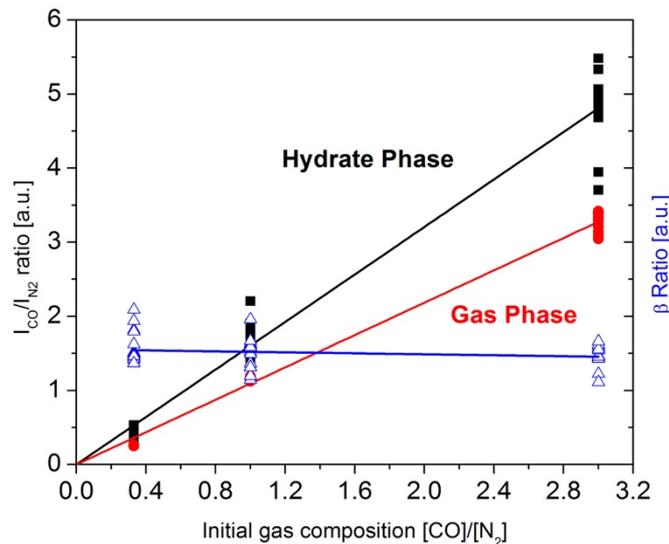


Figure 63 : Variation du rapport β avec le rapport des concentrations initiales $[CO]/[N_2]$.

III- Structure des hydrates mixtes

A ce stade de notre analyse, il devient crucial de déterminer la structure de l'hydrate mixte formée. En effet, après une étude approfondie des hydrates purs de CO et de N₂, il est clair que la principale différence, entre ces deux hydrates, réside dans leur cinétique de formation. En effet, bien que, dans les deux cas, la SI est la structure cinétiquement favorisée, la SII apparaît au bout de quelques jours dans le cas de l'hydrate de N₂ et, au bout de 17 semaines,

dans le cas de l'hydrate de CO [ZHU 14]. Cette différence engendre de nombreuses questions quant à la structure de l'hydrate mixte formé.

Deux séries d'échantillons ont été synthétisés, à savoir une série pressurisée, pendant seulement 4 h (Figure 64) et une autre pendant 4 jours (Figure 65). La série de 4 h a été mise en place pour appréhender l'influence potentielle du N₂ (l'hydrate de N₂ pur de SI a été formé en pressurant 4 h la glace, voir chapitre 4 section I) dans la formation de l'hydrate mixte. Dans le cas des échantillons pressurisés pendant 4 h, les trois hydrates mixtes formés (mélange CO/N₂ : 75/25, 50/50, 25/75) sont de SI. L'hydrate mixte se forme, dans un premier temps, en SI puisque comme dans le cas des hydrates purs de CO et N₂, cette structure est cinétiquement stable.

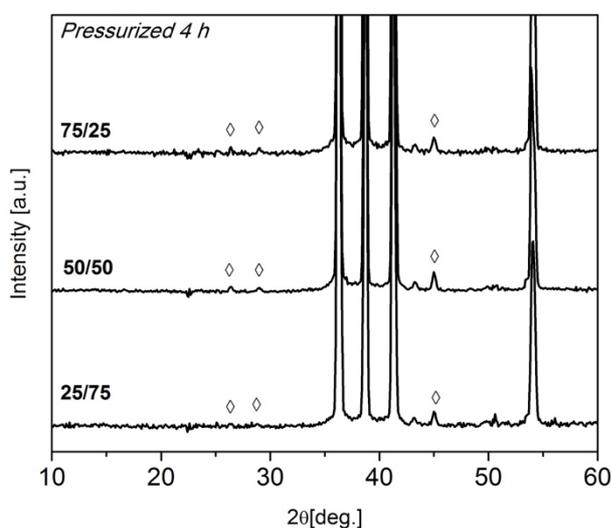


Figure 64: *Diffraction patterns of neutron powder (100 K and 1 bar) of three CO-N₂ pressurized samples for 4 h at 255 K and 200 bar. The diamonds point to the characteristic peaks of the SI.*

L'analyse des échantillons pressurisés environ 4 jours (Figure 65) est plus complexe. En effet, les molécules de CO étant préférentiellement encapsulées, le résultat attendu serait que la cinétique de la structure suive celle de l'hydrate de CO pur. Cependant, ce n'est pas le cas ici, notamment, en raison de résultats contradictoires sur l'échantillon composé de 75 % de CO. En effet, lors d'une expérience de diffraction des neutrons, la structure observée de cet hydrate était la SII, ce qui est tout à fait contre intuitif étant donné la quantité majeure de CO présente. La structure de plusieurs échantillons formés à différents temps de pressurisation et de stockage à l'azote liquide a été étudiée. La Figure 65 montre deux séries d'échantillons caractéristiques de la contradiction du résultat de l'échantillon constitué de 75 % de CO

puisque, à gauche, le diffractogramme représente une SI pure alors qu'à droite, il s'agit d'une SII pure.

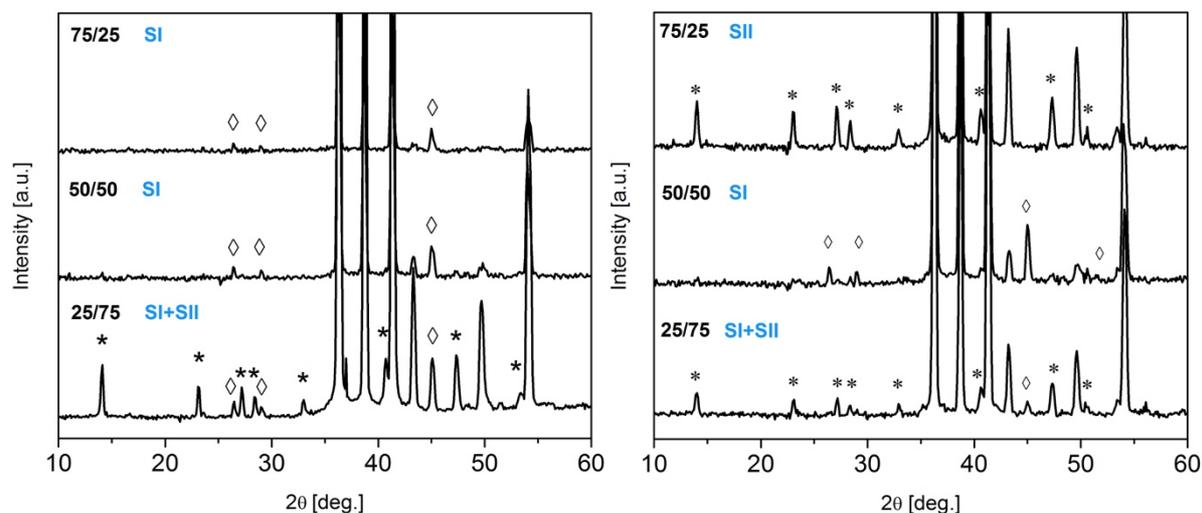


Figure 65: *Diffractogrammes de poudre neutron (100 K et 1 bar) des trois échantillons CO-N₂ pressurisés pendant environ 4 jours à 255 K et 200 bar. Les losanges et les astérisques pointent les pics caractéristiques de la SI et de la SII, respectivement. Les deux figures représentent deux séries d'échantillons différents faits au cours de la thèse. A gauche, les échantillons ont été stockés 15, 18 et 11 jours (de bas en haut). A droite, ils ont été stockés 1 jour.*

Comme dans le cas de l'hydrate de N₂ pur, les pics caractéristiques de la SI et de la SII ont été intégrés pour obtenir la proportion de chaque structure au sein de l'hydrate mixte CO-N₂. Les résultats sont récapitulés dans le Tableau 9 et le Tableau 10, en fonction du temps de pressurisation et de stockage, respectivement. Le but est de comprendre la cinétique de formation des hydrates mixtes et de voir l'impact du temps de pressurisation et du temps de stockage.

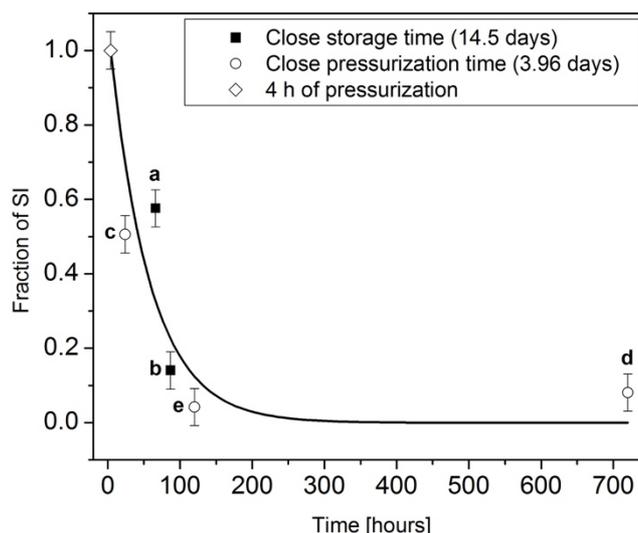


Figure 66 : Evolution de la fraction de SI en fonction du temps de pressurisation et du temps de stockage des échantillons de l'hydrate mixte 25/75 (mesures effectuées à $T=100$ K et $P=1$ bar). Les lettres désignent les échantillons évoqués dans le Tableau 9 et le Tableau 10.

Dans le cas du mélange de gaz composé de 25 % de CO, il est possible de comparer plusieurs échantillons entre eux, proches par leur temps de pressurisation ou par leur temps de stockage (Figure 66). Ainsi, les échantillons c et d, pressurisés 93 h et 94 h (en bleu, dans les Tableaux 9 et 10) ont été stockés 1 jour et 30 jours, respectivement. Le deuxième possède une fraction de SII (91,9 %) nettement plus importante que le premier (49,4 %), et, inversement pour la fraction de SI. Il en est de même si l'on compare les échantillons d et e, pressurisés 94 h (91,9 % de SII) et 97,25 h (95,8 % de SII) qui ont été stockés 30 jours et 5 jours, respectivement. De ce fait, il semble que le temps de stockage augmente la proportion de SII dans l'échantillon. La transformation SI-SII continue d'avoir lieu malgré l'absence de pression. Pour considérer l'impact du temps de pressurisation, les échantillons b et a, stockés 14 et 15 jours, ont été étudiés. En effet, ces échantillons ont été pressurisés 86,75 h et 66 h (en rouge, dans les Tableaux 9 et 10), respectivement. La fraction de SII est de 85,95 % dans le premier échantillon et de 42,4 % dans le second échantillon. Plus l'échantillon est pressurisé et plus la proportion de SII présente est grande. En résumé, dans le cas de l'hydrate mixte composé de 25 % de CO, la transformation SI-SII se fait avec l'augmentation du temps de pressurisation et de stockage. La Figure 66 représente l'évolution de la fraction SI avec le temps de pressurisation et de stockage. La loi qui ajuste ces données est la même que dans le chapitre 4 du N₂. Il s'agit d'une fonction exponentielle décroissante :

$$y_{SI} = \exp [-k(t - t_0)] \quad (4)$$

avec t_0 , le temps d'induction de la transformation SI-SII qui peut être assimilé au temps de vie de la SI, et, k , le taux de transformation SI-SII. Le temps d'induction mesuré est de $4,00 \text{ h} \pm 5,98$, et le taux de transformation est de $5,56 \pm 15,89 \cdot 10^6 \text{ s}^{-1}$, soit 0,016 jours. Le taux de transformation est nettement plus faible que celui de l'hydrate pur de N_2 (0,63 jours). La cinétique de transformation est plus lente que dans le cas de l'hydrate de N_2 pur : dans ce cas, au bout de 66 h de pressurisation, l'échantillon est déjà formé d'environ 95 % de SII. De plus, les 42,4 % de fraction de SII sont atteints au bout de moins d'un jour ($\sim 20 \text{ h}$). En résumé, il faudrait attendre au moins 5 jours sous pression pour atteindre l'équilibre thermodynamique. Le fait que la cinétique soit plus lente serait dû au fait que les molécules de CO sont préférentiellement encapsulées et que, par conséquent, il y a moins de N_2 encapsulés que dans le cas de l'hydrate de N_2 pur. Il faut, cependant, noter qu'il manque des points pour avoir une valeur de temps d'induction cohérente, puisque l'erreur sur ce paramètre est supérieure à cette même valeur.

Dans le cas du mélange constitué de 50 % de CO, deux échantillons, parmi les trois, sont une SI à 100 %. Le troisième possède une fraction faible de SII (1,1 %) qu'il faut inclure dans l'erreur due à la qualité du diffractogramme collecté. L'hydrate mixte 50/50 se forme donc en SI et, ni le temps de pressurisation supplémentaire (relativement faible, 4 h de plus) ni le temps de stockage (18 jours d'écart entre deux échantillons pressurisés environ 90 h), ne semblent changer la structure formée. La cinétique de transformation SI-SII est donc beaucoup plus lente que pour l'hydrate mixte 25/75.

Temps Pression	25/75		Temps Pression	50/50		Temps Pression	75/25	
	Proportion (%)			Proportion (%)			Proportion (%)	
[Heures]	SI	SII	[Heures]	SI	SII	[Heures]	SI	SII
a 66	57,6	42,4	87	98,9	1,1	A 90	0	100
b 86,75	14,05	85,95	89,5	100	0	B 90	95,5	4,5
c 93	50,6	49,4	91	100	0	C 93,5	97,6	2,4
d 94	8,1	91,9				D 103	0	100
e 97,25	4,2	95,8						

Tableau 9 : Proportion de SI et de SII au sein de chaque échantillon, en fonction du temps de pressurisation.

Temps Stockage		25/75		Temps Stockage		50/50		Temps Stockage		75/25	
[Jours]		Proportion (%)		[Jours]		Proportion (%)		[Jours]		Proportion (%)	
		SI	SII			SI	SII			SI	SII
c	1	50,6	49,4	1	100	0	A	1	0	100	
e	5	4,2	95,8	14	98,9	1,1	D	5	0	100	
b	14	14,05	85,95	18	100	0	B	11	95,5	4,5	
a	15	57,6	42,4				C	30	97,6	2,4	
d	30	8,1	91,9								

Tableau 10 : Proportion de SI et de SII au sein de chaque échantillon, en fonction du temps de stockage à l'azote liquide et pression atmosphérique.

Le cas du mélange composé de 75 % de CO est très particulier. En effet, comme évoqué précédemment, la quantité de CO dans le mélange initial étant majoritaire, et, le CO étant préférentiellement encapsulé, il semblerait plus cohérent que la cinétique de formation de l'hydrate mixte suive celle de l'hydrate de CO pur. L'analogie peut être faite avec l'hydrate mixte composé de 75 % de N₂ qui suit la cinétique de formation de l'hydrate de N₂ pur, bien que l'encapsulation préférentielle des molécules de CO la ralentisse. Comme le montre la Figure 65, il s'avère que la structure du premier échantillon, déterminée à l'aide de la diffraction des neutrons, est de type SI. Cependant, le résultat n'est pas le même avec la deuxième série d'échantillon puisque la SII est formée. Il faut noter que les deux échantillons n'ont pas été formés strictement dans les mêmes conditions. En effet, l'échantillon B (SI, pressurisé 90 h et stocké 11 jours) est resté sous pression constante pendant environ 4 jours, alors que l'échantillon A (SII, pressurisé 90 h et stocké 1 jour) n'est pas resté en contact avec la pompe car la cellule a été refermée. La pression, au bout des 4 jours, n'a pas été mesurée et il y a donc des possibilités de fuites qui ont pu abaisser la pression de formation (il en est de même pour les échantillons C et D, évoqués dans le Tableau 9 et le Tableau 10). De plus, dans le cas de l'échantillon A, il se trouve que le gaz injecté dans la cellule haute pression était plus chaud (environ 30°C contre 25°C en temps normal) à cause des conditions climatiques extérieures. Ainsi, le contact avec la glace à environ -20°C a pu créer une fine couche d'eau liquide et perturber la formation de l'hydrate. Si l'équilibre thermodynamique, à l'isobare, entre la formation de la SI et de la SII est très proche, les conditions de formation seraient plus critiques que dans les autres mélanges. Il se peut que ce soit la raison de ces résultats contradictoires. Ainsi, seul le premier échantillon (SI) va être pris en considération car la formation a été plus rigoureuse et est similaire à la formation d'échantillon lors de l'étude en spectroscopie Raman.

IV- Occupation des cages

a- Signatures Raman

Le dernier point à évoquer, dans ce chapitre, reste celui de l'occupation des cages. La Figure 67 montre les spectres des elongations C-O et N-N (respectivement à gauche et à droite) dans le cas des trois mélanges étudiés, lors de la formation à 270 K et 200 bar, au bout de 2,5 jours. Les rapports I_{LC}/I_{SC} sont inscrits sur chaque spectre. Pour rappel, le rapport I_{LC}/I_{SC} dans le cas d'un hydrate de SI (SII) doit être égal à 3 (0,5) si toutes les cages sont remplies par une molécule invitée (SI : 6 LC/2 SC = 3 ; SII : 8 LC/16 SC = 0,5). Ainsi, la valeur des rapports I_{LC}/I_{SC} semble confirmer les résultats obtenus en diffraction des neutrons. Les hydrates mixtes composés de 75 % de CO ($I_{LC}/I_{SC}^{(CO)} = 2,59$; $I_{LC}/I_{SC}^{(N_2)} = 2,82$) et de 50 % ($I_{LC}/I_{SC}^{(CO)} = 9,10$; $I_{LC}/I_{SC}^{(N_2)} = 4,53$) de CO seraient de type I alors que celui avec 25 % de CO serait un mélange de structures avec une fraction plus importante de SII ($I_{LC}/I_{SC}^{(CO)} = 0,41$; $I_{LC}/I_{SC}^{(N_2)} = 0,85$). Dans le cas de l'hydrate mixte, constitué de 50 % de CO, il semble qu'il y ait une double occupation des molécules de CO et de N₂ dans les LC (le rapport I_{LC}/I_{SC} est supérieur à 3), comme c'est le cas pour les hydrates purs respectifs. Cependant, il est difficile de déterminer si les LC sont occupées uniquement par un type de gaz, ou bien, si une molécule de CO et une molécule de N₂ peuvent être encapsulées au sein d'une même LC. Cet aspect sera traité dans la partie « quantification » de cette section.

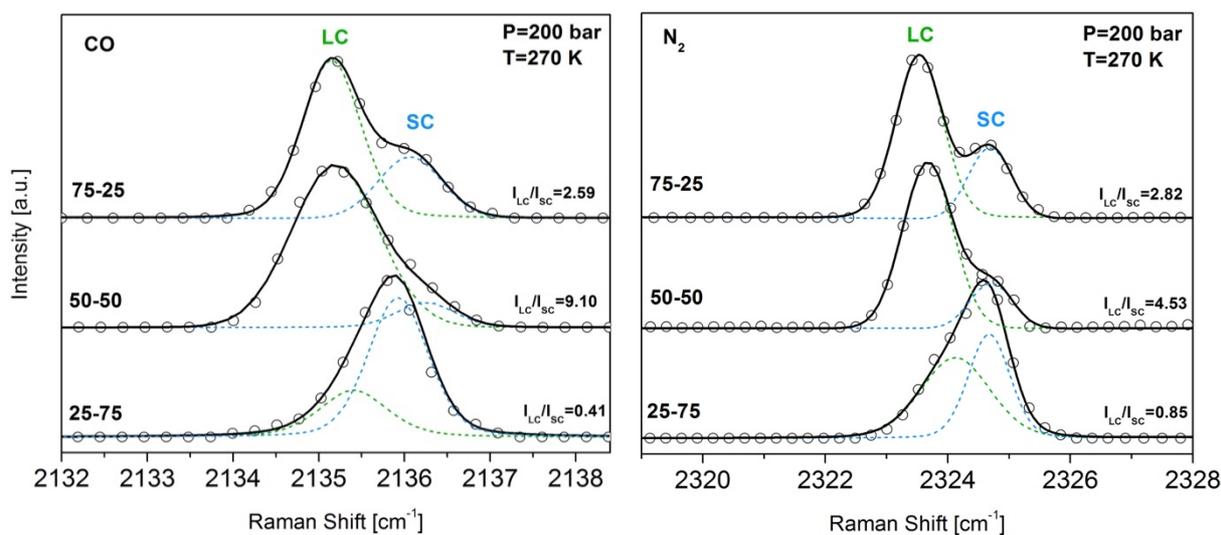


Figure 67 : Signatures Raman des elongations C-O (à gauche) et N-N (à droite) lors de la formation de l'hydrate mixte CO-N₂ (200 bar, 270 K).

b- Dépendance en pression et température des occupations

Mélange 75-25.

D'après la spectroscopie Raman, l'hydrate mixte 75-25 se forme dans une SI pure, comme évoqué précédemment. En effet, les résultats contradictoires, en diffraction des neutrons, sont attribués à des erreurs de manipulation changeant les conditions thermodynamiques de formation. La Figure 68 montre les spectres Raman des molécules de CO (à gauche) et de N₂ (à droite) encapsulées au sein des LC et des SC de l'hydrate mixte en fonction de la pression et de la température. En effet, tous les spectres permettent de définir la signature des deux gaz au sein des deux types de cage. Cependant, ces spectres varient en fonction de la pression (T=150 K) et de la température (P=200 bar) notamment au niveau de l'occupation des cages.

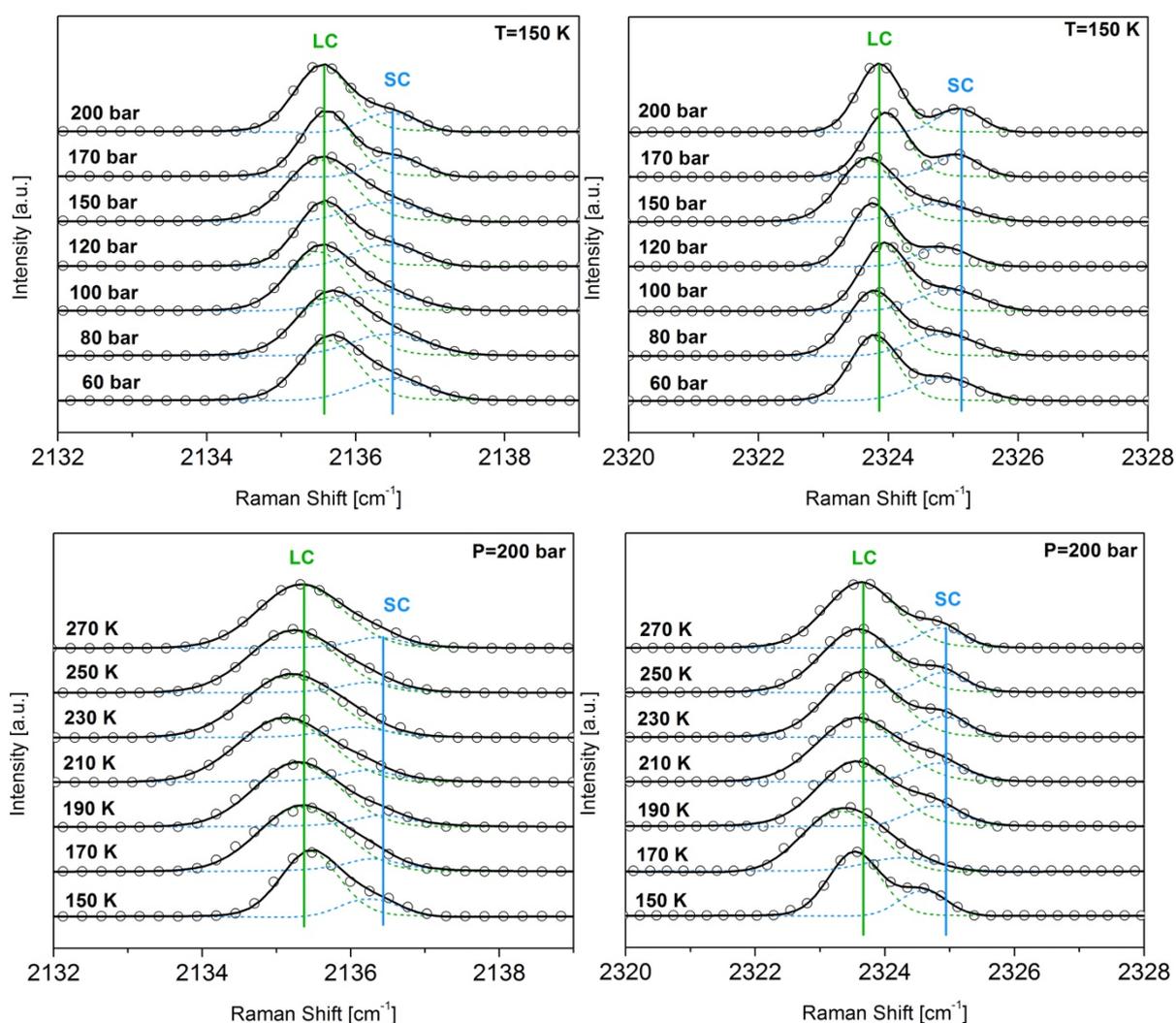


Figure 68 : Dépendance en pression et en température du décalage en fréquence Raman des élongations C-O (à gauche) et N-N (à droite) à température fixe (en haut) et à pression fixe (en bas) dans l'hydrate mixte 75CO-25N₂.

En effet, la position des pics ne varie que très peu (Figure 69). Seul, le spectre à 170 K et 200 bar de la partie représentant les elongations N-N, semble être décalé vers les plus basses fréquences d'environ $0,3 \text{ cm}^{-1}$.

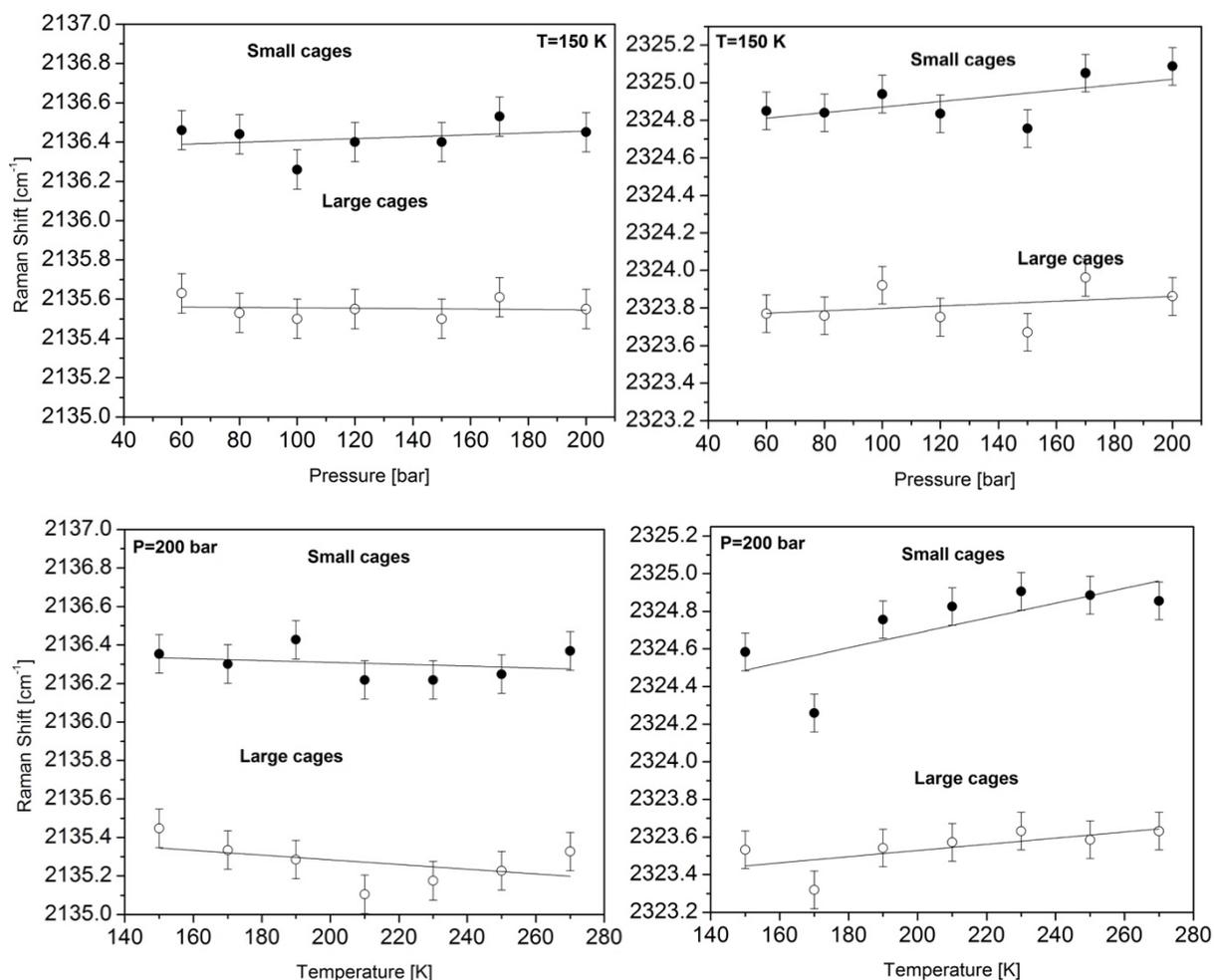


Figure 69 : Dépendance en pression et en température des fréquences Raman des molécules de CO (à gauche) et N₂ (à droite) encapsulées au sein des LC (cercles vides) et des SC (cercles pleins), à température fixe (en haut) et à pression fixe (en bas) dans l'hydrate mixte 75CO-25N₂.

L'occupation des cages tient une place importante puisqu'elle varie au moindre changement de pression ou de température. Le rapport I_{LC}/I_{SC} , lié à cette occupation, est présenté sur la Figure 70 pour l'isotherme à 150 K et l'isobare à 200 bar.

Dans le cas de l'étude à température fixe ($T=150 \text{ K}$), l'occupation des cages augmente avec la pression, pour les molécules de CO comme pour les molécules de N₂. De plus, le remplissage des cages par les deux gaz semble être similaire jusqu'à 120 bar ($I_{LC}/I_{SC}^{(CO)} = 3,28 \pm 0,25$; $I_{LC}/I_{SC}^{(N_2)} = 3,09 \pm 0,25$), puis, l'occupation des molécules de N₂ atteint un palier aux alentours de 3,20, alors que l'occupation des molécules de CO continue d'augmenter jusqu'à $5,10 \pm 0,25$.

En partant de l'hypothèse que les SC sont toutes simplement occupées (les molécules de CO occupent toutes les SC [ZHU 14] et les molécules de N₂ occupent jusqu'à environ 85 % des SC [KUH 97] dans ces conditions thermodynamiques), les LC sont doublement occupées par des molécules de CO et de N₂ (voire les deux) lorsque le rapport I_{LC}/I_{SC} est supérieur à 3, c'est-à-dire à partir de 120 bar. De plus, la double occupation des molécules de CO augmente, au-delà de 120 bar, jusqu'à atteindre une double occupation quasi complète des LC (I_{LC}/I_{SC} proche de 6).

Pour l'étude à pression fixe (P=200 bar), l'occupation des cages augmente, de manière relativement linéaire avec la température, tant pour les molécules de CO que pour celles de N₂. Il faut, cependant, souligner que le rapport I_{LC}/I_{SC} est toujours supérieur à 3, impliquant une double occupation des LC, comme évoqué précédemment. De plus, le remplissage des cages par les molécules de CO reste au-dessus de celui des molécules de N₂. Toutefois, le rapport $I_{LC}/I_{SC}^{(N_2)}$ ne dépasse pas 5,50 alors que $I_{LC}/I_{SC}^{(CO)}$ dépasse le seuil de 6 à partir de 220 K. Au-delà de cette valeur, une occupation triple des LC semble peu probable et n'a jamais été observée. Il est donc envisagé une déplétion en molécules de CO au sein des SC, au profit des molécules de N₂.

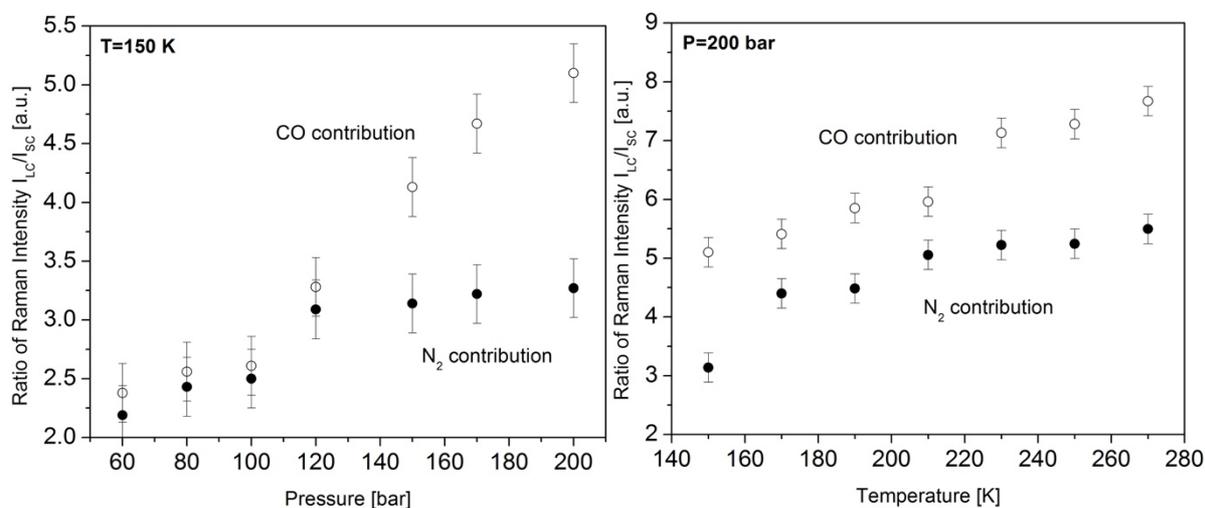


Figure 70 : Dépendance en pression et en température du rapport I_{LC}/I_{SC} , à température fixe (en gauche) et à pression fixe (en droite) dans l'hydrate mixte 75CO-25N₂. Les cercles vides correspondent à la contribution des molécules CO et les cercles pleins à celle des molécules N₂.

Mélange 50-50.

L'hydrate mixte composé de 50 % de CO se forme, lui aussi, dans une SI. De même que pour le mélange précédent, la Figure 71 montre l'évolution des spectres des elongations C-O (à

gauche) et N-N (à droite) dans la phase hydrate en fonction de la pression ($T=150$ K) et de la température ($P=200$ bar). Le long de l'isobare à 200 bar, il faut noter que les spectres à 150 K et 200 bar sont nettement différents de ceux effectués à plus haute température. Les rapports I_{LC}/I_{SC} pour les molécules de CO et de N_2 sont présentés sur la Figure 72. Le rapport I_{LC}/I_{SC} est de $4,58 \pm 0,25$, pour la partie représentant les molécules de CO encapsulées, et de $3,66 \pm 0,25$, pour la partie représentant les molécules de N_2 , pour le spectre à 150 K et 200 bar (en bas de la Figure 72). L'hydrate mixte formé serait bien de type I à 150 K et 200 bar. Cependant, il serait de type II pour les autres températures puisque le rapport I_{LC}/I_{SC} reste aux alentours de $0,5 \pm 0,25$.

De plus, il est étonnant de ne pas retrouver un spectre (et un rapport d'occupation) à 270 K et 200 bar, similaire à celui fait lors de la formation de l'hydrate (Figure 67) : l'hydrate se forme en structure SI (2,5 jours de formation) et se transforme en SII, après les mesures faites en pression et température (4 jours de formation). Cela peut être dû au fait que le deuxième spectre est fait presque deux jours après le premier. Ainsi, la transition SI-SII aurait lieu et serait favorisée par la variation en température effectuée sur la journée. Sans cette variation de température, l'hydrate mixte resterait de SI. C'est ce que l'on observe quand on fait la diffraction des neutrons, puisque l'hydrate mixte formé est de SI et qu'aucune variation de température n'a eu lieu dans le processus de formation.

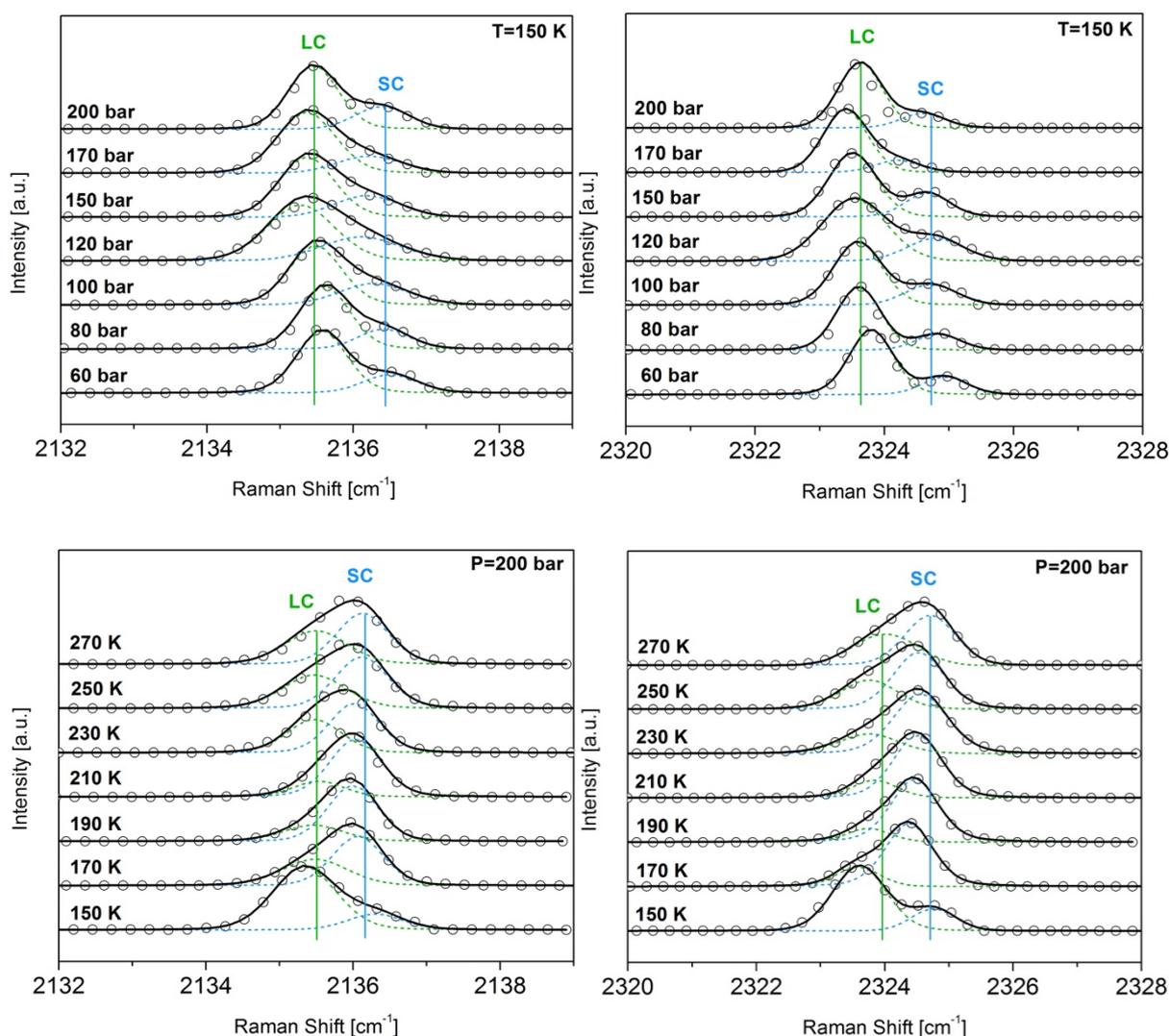


Figure 71 : Dépendance en pression et en température du décalage en fréquence Raman des élongations C-O (à gauche) et N-N (à droite) à température fixe (en haut) et à pression fixe (en bas) dans l'hydrate mixte 50CO-50N₂.

L'occupation des cages a déjà été évoquée pour comprendre le changement de structure, dans le cas de l'étude en fonction de la température (P=200 bar). Mise à part le point représentant une SI, l'occupation des cages varie très peu. Le rapport I_{LC}/I_{SC} est au niveau de 0,5, ce qui est caractéristique d'une SII dont toutes les LC et les SC sont simplement occupées. Pour l'étude de la dépendance en pression (T=150 K), il semble que le taux d'occupation des molécules de N₂ soit supérieur à celui des molécules de CO, bien que le CO soit préférentiellement encapsulé. La variation est relativement linéaire et se fait autour du seuil de $I_{LC}/I_{SC}=3$ où toutes les cages sont simplement occupées pour une SI. Lorsque le rapport est supérieur à ce seuil, une double occupation des LC est à envisager, alors que, lorsque le rapport

est en dessous de ce seuil, une occupation partielle des LC a lieu. L'hypothèse sur les SC reste qu'elles peuvent être toutes simplement occupées (les molécules de CO occupent toutes les SC [ZHU 14] et les molécules de N₂ occupent jusqu'à environ 85 % des SC [KUH 97] dans ces conditions thermodynamiques).

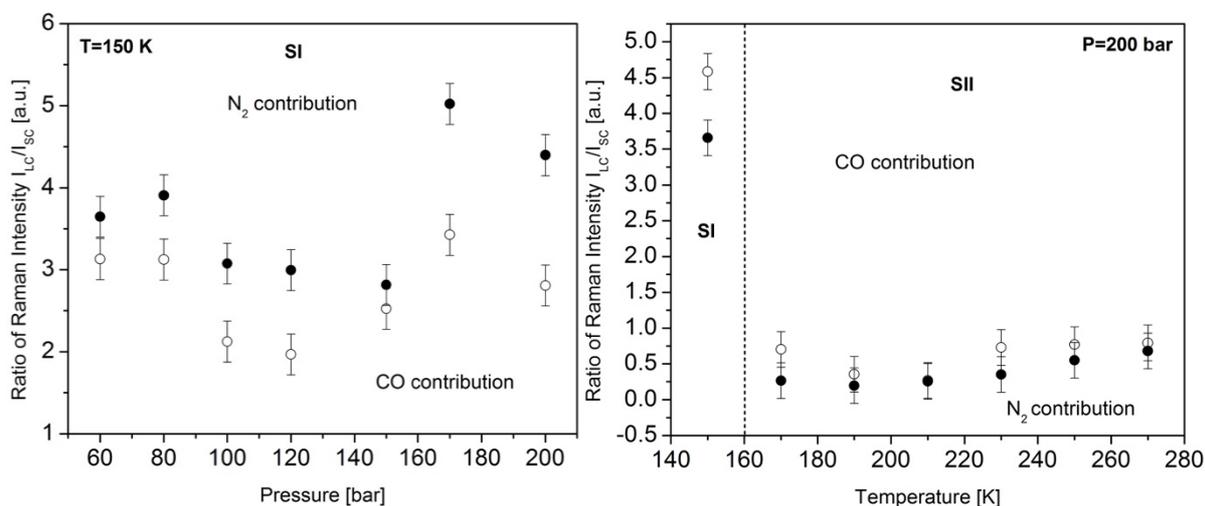


Figure 72 : Dépendance en pression et en température du rapport I_{LC}/I_{SC} , à température fixe (en gauche) et à pression fixe (en droite) dans l'hydrate mixte 50CO-50N₂. Les cercles vides correspondent à la contribution des molécules CO et les cercles pleins à celle des molécules N₂.

D'après la Figure 73, la variation des fréquences de vibration est relativement faible, notamment, dans le cas de la dépendance en température. Cependant, la position des pics diminue lorsque la pression augmente. Cette diminution est tout à fait contre intuitive dans le cadre du modèle LCTC (loose-cage tight-cage), comme dans le cas de l'hydrate de CO pur puisque la compression des cages entraîne la « mise en place » d'un environnement « tight cage » et donc une distance entre la sous-structure hôte et la molécule invitée réduite. Ainsi, les contraintes sur les molécules invitées devraient être plus fortes, augmentant la constante de force et donc la fréquence de vibration. Ce n'est pas le cas, ici, ce qui peut être dû au fait que ces molécules sont trop petites pour « subir » la compression de la cage. Il est important de noter que l'écart en fréquences de vibration entre les molécules encapsulées dans les LC et celles dans les SC confirme l'hypothèse concernant la transformation SI-SII. Les mesures, le long de l'isotherme, laissent apparaître un écart de l'ordre du cm^{-1} , comme attendu dans la structure SI (voir chapitre 4 sur l'hydrate de N₂). Pour les mesures le long de l'isobare, il apparaît clairement une diminution de cet écart en fréquence à partir de 170 K. Dans la SII, il

est, effectivement, observé un écart inférieur au cm^{-1} dans le cas de l'hydrate de N_2 pur (chapitre 4).

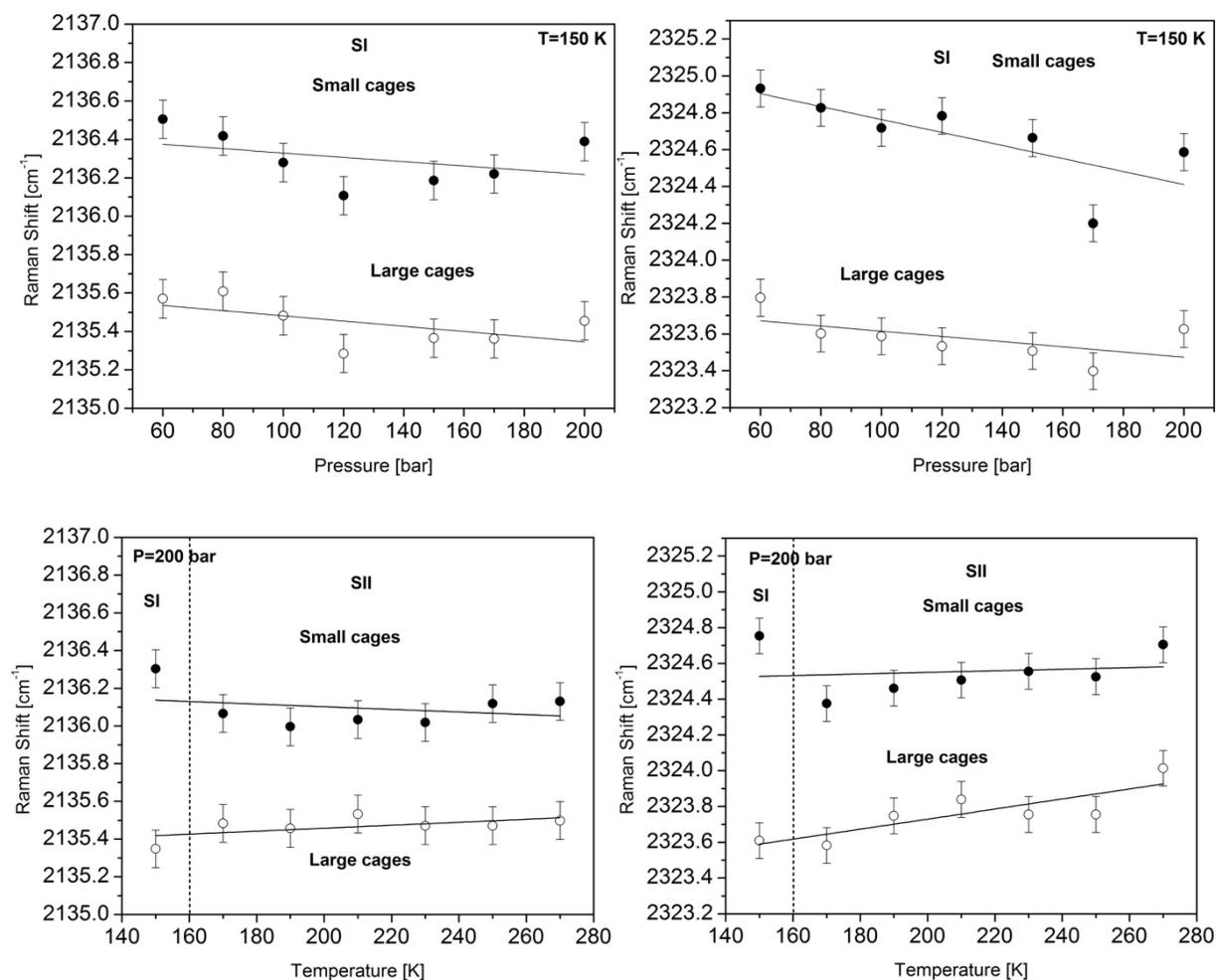


Figure 73 : Dépendance en pression et en température des fréquences Raman des molécules de CO (à gauche) et N_2 (à droite) encapsulées au sein des LC (cercles vides) et des SC (cercles pleins), à température fixe (en haut) et à pression fixe (en bas) dans l'hydrate mixte $50\text{CO}-50\text{N}_2$.

Mélange 25-75.

L'hydrate mixte 25/75 est complexe à interpréter car il s'agit d'un mélange de structure SI+SII, selon la diffraction des neutrons, et que la résolution ne nous permet pas de distinguer les quatre pics représentant les SC et les LC de la SI, ainsi que les SC et les LC de la SII. Cependant, il faut noter des variations d'allure des spectres (Figure 74), de position des pics (Figure 75) et d'occupation des cages (Figure 76) dues aux changements de conditions thermodynamiques.

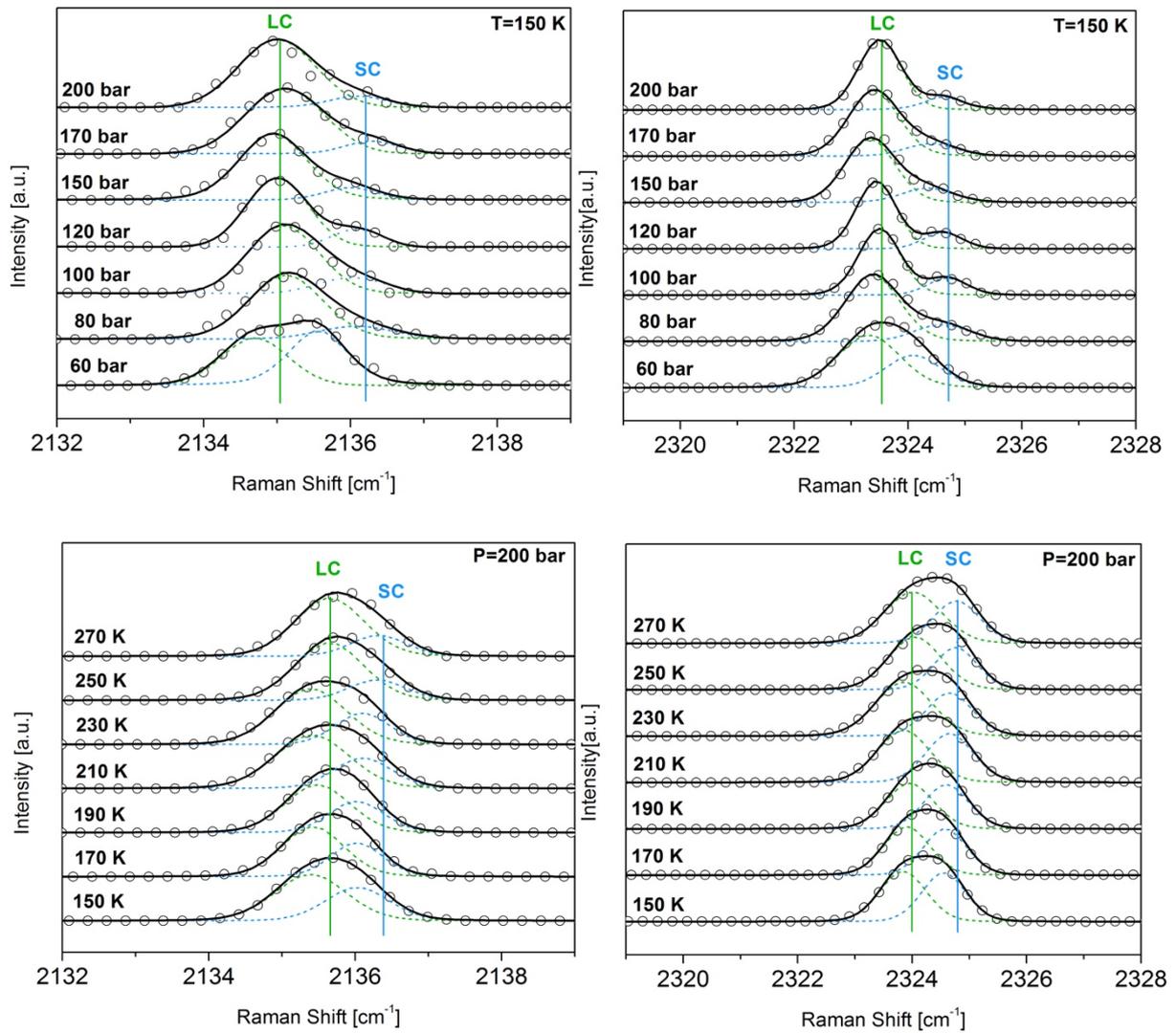


Figure 74 : Dépendance en pression et en température du décalage en fréquence Raman des élongations C-O (à gauche) et N-N (à droite) à température fixe (en haut) et à pression fixe (en bas) dans l'hydrate mixte 25CO-75N₂.

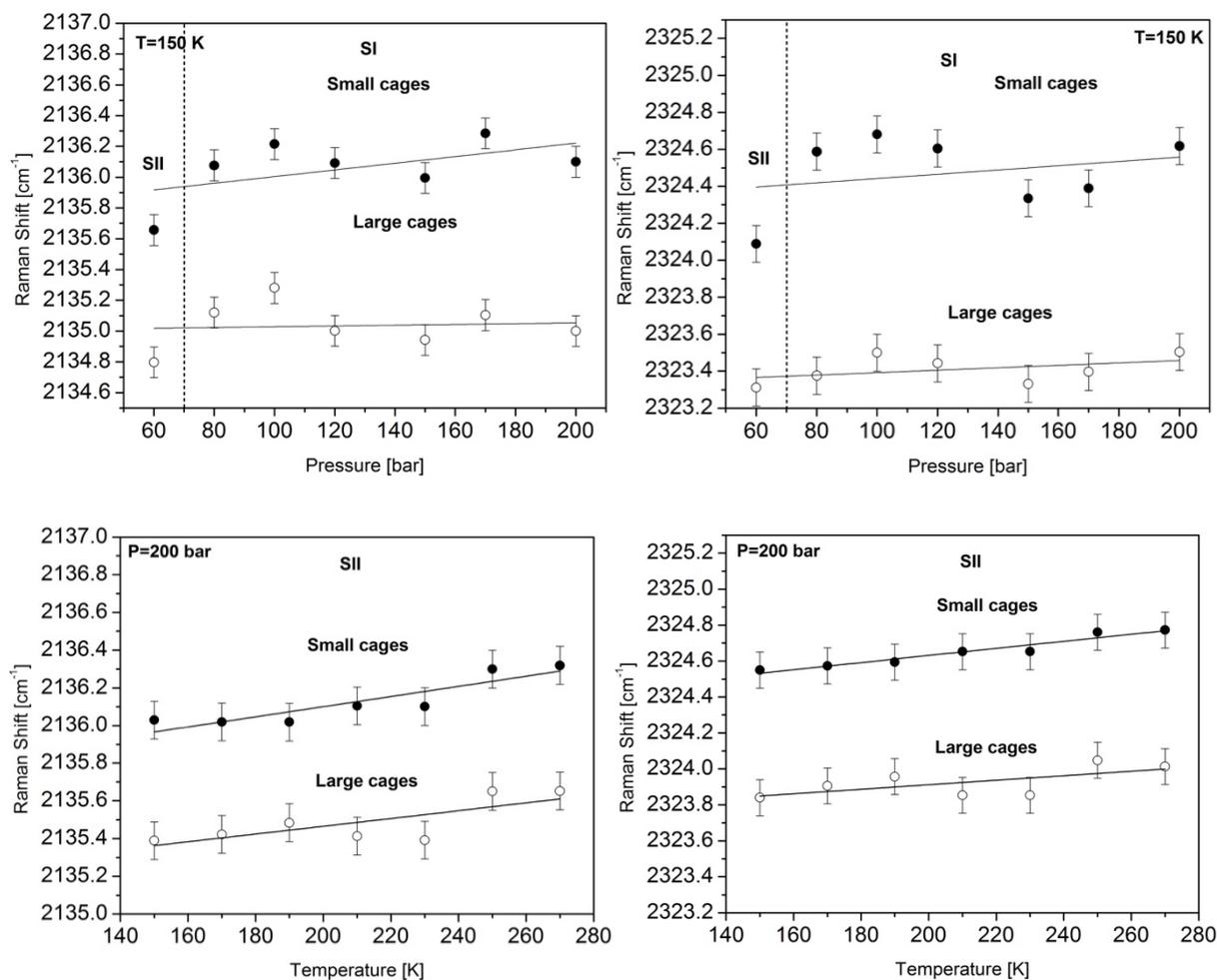


Figure 75 : Dépendance en pression et en température des fréquences Raman des molécules de CO (à gauche) et N₂ (à droite) encapsulées au sein des LC (cercles vides) et des SC (cercles pleins), à température fixe (en haut) et à pression fixe (en bas) dans l'hydrate mixte 25CO-75N₂.

Dans le cas de la dépendance en pression, il semble que l'échantillon soit constitué d'une fraction plus importante voire majoritaire de SI, exception faite du spectre à 60 bar. En effet, l'écart en fréquence est caractéristique d'un hydrate de SI, sauf à 60 bar, où l'écart est inférieur au cm^{-1} . De plus, le rapport I_{LC}/I_{SC} de l'occupation des cages (Figure 76) reste nettement au-dessus de 3 à partir de 80 bar ($I_{LC}/I_{SC}^{(\text{CO})} = 4,84 \pm 0,25$; $I_{LC}/I_{SC}^{(\text{N}_2)} = 4,10 \pm 0,25$) pour les molécules de CO comme pour les molécules de N₂. De plus, il augmente avec la pression, comme dans le cas de l'hydrate mixte composé de 75 % de CO. A 60 bar, l'occupation des cages est de $0,85 \pm 0,25$ pour les molécules de CO et de $1,81 \pm 0,25$ pour les molécules de N₂, ce qui reste encore trop élevé pour être en présence d'un hydrate mixte de SII pur. La position des pics varie très peu en fonction de la pression (Figure 75).

Dans le cas de la dépendance en température, l'hydrate mixte semble composé d'une plus grande proportion de SII que dans le cas précédent. En effet, l'écart en fréquence est caractéristique de celui d'un hydrate de SII (inférieur au cm^{-1}). Ceci peut être dû au fait que le temps de pressurisation est plus long (données collectées un jour après celles pour la dépendance en pression) ou bien au changement de température. En effet, l'occupation des cages est plus faible et reste autour de $1,5 \pm 0,25$ pour les molécules de CO et de $1 \pm 0,25$ pour les molécules de N_2 jusqu'à 210 K. Ensuite, l'augmentation avec la température devient plus importante, notamment pour les molécules de CO à 250 K ($I_{LC}/I_{SC}^{(\text{CO})} = 3,39 \pm 0,25$) et 270 K ($I_{LC}/I_{SC}^{(\text{CO})} = 3,43 \pm 0,25$). Le rapport I_{LC}/I_{SC} atteint un plateau à environ 1,5 dans le cas des molécules de N_2 .

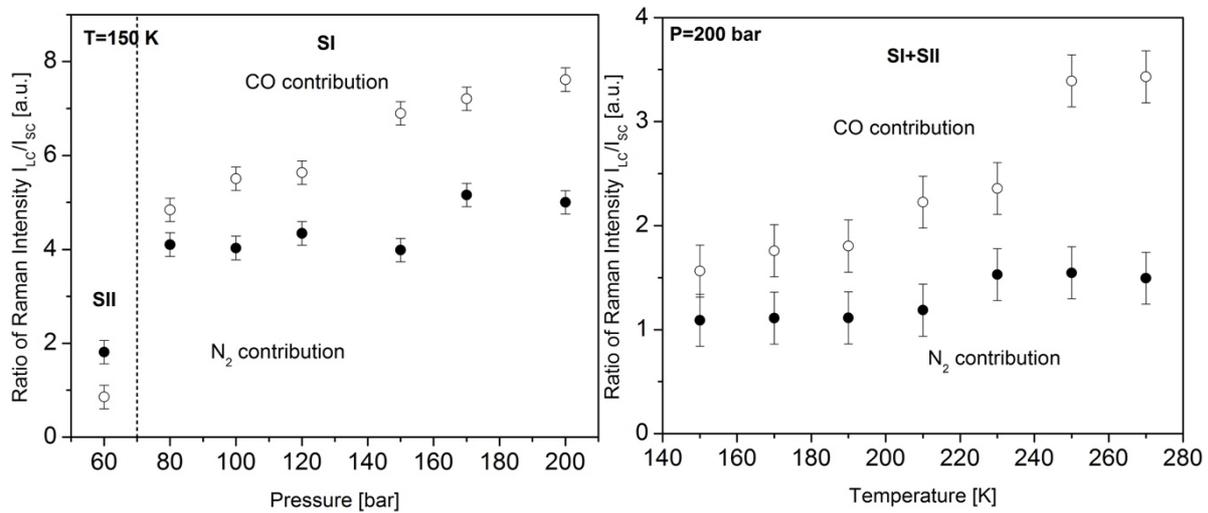


Figure 76 : Dépendance en pression et en température du rapport I_{LC}/I_{SC} , à température fixe (en gauche) et à pression fixe (en droite) dans l'hydrate mixte 25CO-75N₂. Les cercles vides correspondent à la contribution des molécules CO et les cercles pleins à celle des molécules N₂.

c- Quantification

Le but, à présent, est de quantifier les quantités de CO et de N₂ encapsulées au sein des LC et des SC. Pour ce faire, il faut reprendre l'équation (2) qui fait le rapport des concentrations entre la phase hydrate et la phase gaz, évoquée dans la section I-c. On a :

$$\frac{[\text{CO}]_{hyd}}{[\text{N}_2]_{hyd}} = \beta \frac{[\text{CO}]_{gaz}}{[\text{N}_2]_{gaz}} \quad (5)$$

où β est le paramètre associé à la sélectivité (voir Figure 63)

On pose :

$$\frac{[CO]_{gaz}}{[N_2]_{gaz}} = \varepsilon \quad (6)$$

Soit,

$$\varepsilon\beta = \frac{[CO]_{hyd}}{[N_2]_{hyd}} = \frac{n_{CO}^{SC} + n_{CO}^{LC}}{n_{N_2}^{SC} + n_{N_2}^{LC}} \quad (7)$$

Où n_X^Y est le nombre de molécules X dans les cages Y.

$$\beta = \frac{1}{\varepsilon} \frac{n_{CO}^{SC}}{n_{N_2}^{SC}} \frac{1 + n_{CO}^{LC}/n_{CO}^{SC}}{1 + n_{N_2}^{LC}/n_{N_2}^{SC}} \quad (8)$$

On obtient :

$$\frac{n_{N_2}^{SC}}{n_{CO}^{SC}} = \frac{1}{\varepsilon\beta} \frac{1 + n_{CO}^{LC}/n_{CO}^{SC}}{1 + n_{N_2}^{LC}/n_{N_2}^{SC}} \quad (9)$$

A partir des rapports I_{LC}/I_{SC} mesurés pour le CO et le N_2 dans l'hydrate mixte et du paramètre β de la sélectivité, il est donc possible de remonter au fractionnement N_2/CO au sein des SC.

On sait que

$$\frac{n_{CO}^{LC}}{n_{CO}^{SC}} \frac{n_{N_2}^{SC}}{n_{N_2}^{LC}} = \frac{n_{CO}^{LC}}{n_{N_2}^{LC}} \frac{n_{N_2}^{SC}}{n_{CO}^{SC}} \quad (10)$$

On en déduit :

$$\frac{n_{N_2}^{LC}}{n_{CO}^{LC}} = \frac{n_{N_2}^{LC}}{n_{N_2}^{SC}} \frac{n_{CO}^{SC}}{n_{CO}^{LC}} \frac{n_{N_2}^{SC}}{n_{CO}^{SC}} \quad (11)$$

avec les rapports $\frac{n_{N_2}^{LC}}{n_{N_2}^{SC}}$ et $\frac{n_{CO}^{LC}}{n_{CO}^{SC}}$ qui sont issus de l'exploitation des données Raman (section III-b)

et le rapport $\frac{n_{N_2}^{SC}}{n_{CO}^{SC}}$ qui est calculé à partir de l'équation (9).

Trois cas se présentent dans le cas de l'équation (9) :

- Mélange 25/75, $\varepsilon = 0,33$
- Mélange 50/50, $\varepsilon = 1$
- Mélange 75/25, $\varepsilon = 3$

Les résultats des calculs de rapport des taux d'occupation sont rassemblés dans le Tableau 11. Dans un premier temps, il faut noter que tous ces rapports (phase hydrate) sont bien supérieurs aux rapports de concentration des mélanges de gaz initiaux (0,33 pour le mélange 25/75, 1 pour le mélange 50/50 et 3 pour le mélange 75/25), ce qui confirme l'encapsulation préférentielle des molécules de CO au sein des hydrates mixtes formés. Cependant, il est nécessaire de souligner que dans le cas de l'hydrate mixte composé de 25 % de CO (75 % de N_2), il y a plus de molécules de N_2 encapsulées dans les cages que de molécules de CO (rapport

$\frac{n_{CO}^{LC}}{n_{N_2}^{LC}}$ et $\frac{n_{CO}^{SC}}{n_{N_2}^{SC}}$ inférieur à 1), bien que la quantité de CO captée lors de la formation de l'hydrate soit supérieure à la quantité de CO présente dans le mélange initial.

La moyenne générale de chaque rapport pour les trois mélanges montre que le taux d'occupation des molécules de CO est plus important dans les LC que dans les SC. Les molécules de N_2 s'encapsuleraient préférentiellement dans les SC. Il se pourrait que la sélectivité des molécules de CO soit moins bonne dans le cas d'un hydrate mixte de SII, puisqu'il est formé de 8 fois plus de SC qu'un hydrate mixte de SI. Sur ce point, il est important de noter que l'hydrate mixte formé à partir du mélange 25/75 est constitué des structures SI et SII. Dans ce cas, les fractionnements LC/SC correspondent à des moyennes sur les 2 types de structure. Une comparaison peut être faite entre les moyennes à température fixe et à pression fixe puisque la deuxième mesure est faite un jour après la première. Ainsi, il semble que ces rapports soient supérieurs lors de la première mesure (T fixe), sauf le rapport des LC dans le cas du mélange 50/50. Ces variations sont, toutefois, relativement faibles (erreur sur les rapports de $\pm 0,25$), ce qui peut être dû à la variation des conditions thermodynamiques. De plus, la cinétique d'encapsulation peut être influencée par les variations de pression et de température. Il est donc complexe de conclure, quant à cette cinétique, à partir des rapports I_{LC}/I_{SC} pour chaque type de cage et chaque type de molécule.

Enfin, les rapports obtenus à la formation des hydrates mixtes, c'est-à-dire à 270 K et 200 bar et au bout de 2,5 jours de formation, montrent une encapsulation préférentielle des molécules de CO sauf dans le cas des SC pour le mélange composé de seulement 25 % de CO (le rapport est inférieur à 0,33). Dans le cas du mélange 75/25, l'occupation des LC par le CO augmente dans le temps ($3,59 \pm 0,25$ à la formation et $5,22 \pm 0,25$ à la fin du jour suivant à 270 K, 200 bar). L'occupation des SC reste, à peu près, constante dans le temps ($3,91 \pm 0,25$ à la formation et $3,74 \pm 0,25$ à la fin du jour suivant à 270 K 200 bar). Dans le cas du mélange 50/50, l'occupation des LC par CO diminue légèrement dans le temps ($2,16 \pm 0,25$ à la formation et $1,83 \pm 0,25$ à la fin du jour suivant à 270 K 200 bar) alors que celle des SC augmente ($1,07 \pm 0,25$ à la formation et $1,56 \pm 0,25$ à la fin du jour suivant à 270 K 200 bar). Cette propriété de remplissage « facilité » du CO dans les LC est similaire à celle rencontrée dans le cas de l'hydrate de CO pur (voir chapitre 3). En effet, pour ce dernier, il se trouve que les molécules de CO ont une importante capacité à remplir ou à vider les LC en fonction des conditions de pression et de température. Dans le cas du mélange 25/75, l'occupation des LC diminue légèrement dans le temps ($0,80 \pm 0,25$ à la formation et $0,58 \pm 0,25$ à la fin du jour suivant à 270 K 200 bar) et celle des SC reste constante ($0,25 \pm 0,25$ à la formation et $0,25 \pm 0,25$ à la

fin du jour suivant à 270 K 200 bar). Il n'y a pas de réelle tendance, dans l'évolution de ce rapport, au cours du temps (comparaison avec les moyennes à T fixe et à P fixe).

Conditions thermodynamiques		Mélange 25/75 ^(b)			Mélange 50/50			Mélange 75/25		
T [K]	P [bar]	Struc.	$\frac{n_{CO}^{LC}}{n_{N_2}^{LC}}$	$\frac{n_{CO}^{SC}}{n_{N_2}^{SC}}$	Struc.	$\frac{n_{CO}^{LC}}{n_{N_2}^{LC}}$	$\frac{n_{CO}^{SC}}{n_{N_2}^{SC}}$	Struc.	$\frac{n_{CO}^{LC}}{n_{N_2}^{LC}}$	$\frac{n_{CO}^{SC}}{n_{N_2}^{SC}}$
270 ^(a)	200	II	0,80	0,25	I	2,16	1,07	I	3,59	3,91
150	60	I+II	0,43	0,91	I	1,57	1,84	I	4,84	4,45
	80	I	0,51	0,43	I	1,45	1,82	I	4,35	4,12
	100	I	0,52	0,38	I	1,03	1,49	I	4,85	4,65
	120	I	0,56	0,43	I	1,16	1,77	I	4,94	4,65
	150	I	0,75	0,44	I	1,33	1,48	I	4,65	3,54
	170	I	0,62	0,44	I	1,50	2,19	I	4,66	3,21
	200	I	0,68	0,45	I	1,44	2,25	I	4,77	3,06
Moyenne à T fixe			0,58	0,50		1,35	1,83		4,72	3,96
150	200	I	0,55	0,38	I	1,25	1,00	I	3,68	2,27
170		I+II	0,58	0,36	II	2,98	1,11	I	4,44	3,61
190		I+II	0,55	0,34	II	2,05	1,17	I	4,60	3,52
210		I+II	0,60	0,32	II	1,36	1,31	I	4,48	3,81
230		I+II	0,56	0,36	II	2,14	1,02	I	4,83	3,54
250		I+II	0,61	0,28	II	1,94	1,39	I	4,89	3,52
270		I+II	0,58	0,25	II	1,83	1,56	I	5,22	3,74
Moyenne à P fixe			0,58	0,33		1,94	1,22		4,59	3,43
Moyenne Générale			0,59	0,40		1,68	1,50		4,59	3,71
Ecart type			0,09	0,16		0,51	0,41		0,44	0,62

Tableau 11 : Calculs des rapports d'occupation des LC et des SC en fonction de la pression et de la température. (a) Fractionnement mesuré à la formation de l'hydrate mixte. (b) L'hydrate mixte formé à partir de ce mélange est constitué des structures SI et SII. Il s'en suit que les fractionnements LC/SC correspondent à des moyennes.

V- Conclusion

Le premier point abordé lors de l'étude de l'hydrate mixte de CO-N₂ est la sélectivité moléculaire. L'étude de l'intensité Raman a permis de déterminer une encapsulation préférentielle des molécules de CO au sein de l'hydrate mixte. Ainsi, la quantité de CO présente au sein de l'hydrate mixte formé sera supérieure à celle présente dans la composition du mélange de gaz initial. Ce résultat est en accord avec l'étude théorique faite par Lectez *et al.*

[LEC 15], réalisée dans une gamme de pression/température plus basse que dans ce travail ($P=5,2 \cdot 10^{-10}$ - $2,9 \cdot 10^{-3}$ bar ; $T=32$ - 70 K). De plus, le calcul des rapports des taux d'occupation des LC et des SC par les molécules de CO et de N_2 montre bien l'encapsulation préférentielle des molécules de CO lors de la formation des hydrates mixtes. Les molécules de CO semblent occuper davantage les LC, alors que les SC sont préférentiellement occupées par les molécules de N_2 . Ensuite, la diffraction des neutrons a permis d'analyser la structure des hydrates mixtes. Ces hydrates mixtes se forment tous en structure SI, dans un premier temps, soit après 4 h de pressurisation. Au bout de plusieurs jours de pressurisation, les hydrates mixtes composés de 75 % et de 50 % de CO vont rester de type SI, alors que, celui constitué de 25 % de CO est un mélange de SI et de SII. Dans ce dernier cas, la cinétique de transformation SI-SII est nettement plus rapide que pour les deux autres. Cette cinétique peut être associée à la présence d'une plus grande fraction de N_2 au sein de l'hydrate mixte formé, même si la quantité de CO encapsulée est supérieure à celle présente dans le mélange de gaz initial. Le doute (formation des structures SI et/ou SII) qui subsistait, quant à la structure formée de l'hydrate mixte de 75 % de CO, est levé grâce à la spectroscopie Raman et à l'étude de l'occupation. En effet, tous les spectres sont caractéristiques d'un hydrate de SI pur car le rapport d'occupation des cages I_{LC}/I_{SC} pour les molécules de CO comme pour les molécules de N_2 reste au-dessus de 2-3 (valeur attendue pour une SI). Cependant, il est intéressant de comprendre comment un tel échantillon a pu former un hydrate de SII pur. Les conditions de pression et de température n'ont pas été correctement contrôlées lors de la formation de deux séries d'échantillons, comme évoqué dans la section II. Ainsi, d'une part la pression a pu légèrement varier puisque la cellule haute pression n'est pas en contact permanent avec le mélange de gaz de la pompe seringue. De plus, ces expériences ont été faites en période de forte chaleur, augmentant la température du gaz d'environ 5°C . Le contact entre le gaz chaud et la poudre de glace a, peut-être, modifié la morphologie de la poudre elle-même, voire liquéfié la partie en contact avec le gaz, qui est refroidie, à nouveau, formant, ainsi, une fine « croûte » à l'interface gaz/glace. Il faut, cependant, noter que la variation de ces conditions thermodynamiques de formation sont critiques dans le cas du mélange 75/25 mais ont relativement peu d'impact pour les deux autres mélanges. Ainsi, il existe, probablement, une courbe d'équilibre SI-SII pour ces hydrates mixtes qui dépend de la pression, de la température mais aussi de la composition du mélange de gaz initial. Cette transition SI-SII étant reconstructive, elle présente un caractère fortement premier ordre. Une hystérèse importante et, donc, une zone de métastabilité sont à considérer autour de la transition SI-SII. Il serait nécessaire, par la suite, d'étudier la cinétique de formation des hydrates mixtes de CO-N_2 avec des expériences de diffraction des neutrons *in situ*, afin d'appréhender, notamment,

l'évolution du temps d'induction SI-SII en fonction de la composition du mélange de gaz initial. La Figure 77 permet de faire la comparaison avec la cinétique de transition SI-SII de l'hydrate de N_2 , qui est plus rapide que celle de l'hydrate mixte composé de 75 % de N_2 . Il serait nécessaire de compléter cette figure, à l'aide, d'une part, de l'étude de nouveaux mélanges de gaz, et, d'autre part, de l'analyse sur des temps de pressurisation et de stockage plus longs pour appréhender la transformation en SII, notamment, dans les cages des hydrates 50/50 et 75/25.

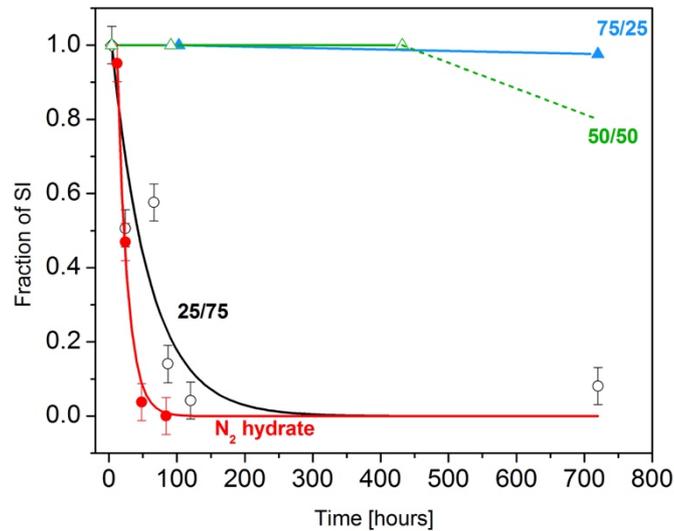


Figure 77 : Evolution de la transition SI-SII au cours du temps d'un hydrate mixte CO- N_2 , formé avec différentes compositions du mélange de gaz initial (indiquées sur la figure) et de l'hydrate de N_2 pur. La cinétique de la transition dépend de la composition du mélange initial. Plus la concentration en N_2 est importante, plus la cinétique de formation est proche de celle de l'hydrate de N_2 pur. La partie en pointillée de la courbe du mélange 50/50 est suggérée d'après les résultats obtenus.

CHAPITRE 6 :
Les hydrates mixtes de
CO₂-N₂ et CO-CO₂

SOMMAIRE DU CHAPITRE

CHAPITRE 6 : Les hydrates mixtes de CO₂-N₂ et CO-CO₂ 147

I-	Introduction.....	151
II.	L'hydrate pur de CO ₂	151
a-	Structure de l'hydrate.....	151
b-	Signatures Raman de l'occupation des cages	152
III-	L'hydrate mixte de CO ₂ -N ₂	153
a-	Structure de l'hydrate mixte.....	153
b-	Occupation des cages.....	156
c-	Sélectivité moléculaire.....	158
IV-	L'hydrate mixte de CO-CO ₂	159
a-	Structure de l'hydrate mixte.....	159
b-	Occupation des cages.....	162
c-	Formation de l'hydrate mixte à partir de la phase liquide	163
d-	Sélectivité moléculaire.....	165
V-	Conclusion	166

I- Introduction

Ce dernier chapitre porte sur l'étude des hydrates mixtes $\text{CO}_2\text{-N}_2$ et CO-CO_2 . Ainsi, la structure, l'occupation des cages et la sélectivité moléculaire vont être analysées afin d'observer les différences entre ces deux mélanges et afin de comprendre l'impact du moment dipolaire du CO sur la formation des hydrates mixtes. En effet, ce moment dipolaire représente la principale différence entre les molécules de CO et de N_2 , puisque seul CO en possède un. La formation de ces hydrates mixtes pourra différer si le CO_2 est mélangé avec du CO ou avec du N_2 . Le premier mélange de gaz évoqué est celui constitué de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ car il s'agit d'un hydrate mixte bien étudié dans la littérature. En effet, cet hydrate se forme dans une structure SI jusqu'à une composition possédant environ 2 % de CO_2 , limite en dessous de laquelle la structure SII est formée. De plus, les molécules de CO_2 sont préférentiellement encapsulées, et notamment, dans les LC, qui sont toutes simplement occupées, alors que, les SC ne se rempliraient qu'à partir d'une quantité de 33 % mol de CO_2 présent au sein du mélange de gaz initial [SEO 04]. D'après la littérature, les molécules de N_2 occuperaient à la fois les LC et les SC jusqu'à 50 % mol de CO_2 , puis seulement les SC. Le deuxième hydrate mixte étudié est celui de CO-CO_2 . Il n'existe pas d'étude similaire à l'hydrate de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ dans la littérature. Le but est d'effectuer le même type d'analyse sur ces deux hydrates mixtes afin de comparer les différences d'interactions entre les molécules de CO et de N_2 , très similaires (taille, solubilité dans l'eau, conditions thermodynamiques de formation des hydrates purs...), avec une troisième molécule, le CO_2 , lors de la formation hydrates mixtes de gaz. Il est, alors, nécessaire de commencer l'étude de ces hydrates mixtes par quelques rappels et résultats sur l'hydrate de CO_2 pur.

II-L'hydrate pur de CO_2

a- Structure de l'hydrate

La Figure 78 montre le diffractogramme de poudre, effectué en diffraction des neutrons, d'un échantillon d'hydrate de CO_2 formé à 255 K et 20 bar pendant 3 jours, à partir de la poudre de glace. Cet hydrate se forme dans une SI, comme l'attribution des pics le montre [SUM 97], et comme cela est déjà établi dans la littérature (voir chapitre 1 section III-b-iii). Le point à souligner, dans ce cas, reste la quantité de glace transformée en hydrate. En effet, bien que la formation de l'hydrate de CO_2 soit favorisée à partir de l'eau liquide, grâce à sa bonne solubilité dans l'eau, il se trouve que la cinétique de formation de l'hydrate à partir de la glace est nettement meilleure que celle dont les molécules invitées sont des gaz peu solubles dans l'eau

(CO, N₂...) [FAL 11, FAL 13]. Dans le cas des hydrates de CO ou de N₂, la proportion de glace ne descend pas en dessous de 70-80 % alors que dans le cas de l'hydrate de CO₂ elle est d'environ 25 %.

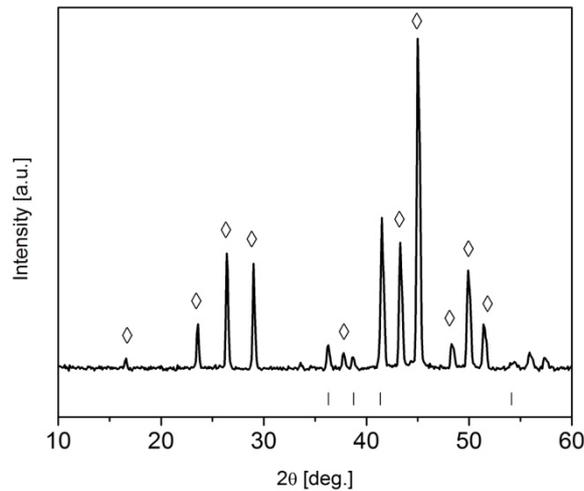


Figure 78: *Diffractogramme de poudre de diffraction des neutrons de l'hydrate de CO₂ à 100 K et 1 bar. Les losanges et les tirets pointent les pics de Bragg représentant la SI et la glace Ih, respectivement.*

b- Signatures Raman de l'occupation des cages

L'hydrate de CO₂ a été formé à 270 K et 25 bar pendant quelques heures. Le seul mode de fréquence du CO₂ actif en Raman est le mode d'élongation symétrique ν_1 . Cependant, expérimentalement, deux bandes sont observées à environ 1286 cm⁻¹ et 1389 cm⁻¹. Ces deux pics proviennent d'une résonance de Fermi entre la transition fondamentale ν_1 théoriquement située à 1354 cm⁻¹ et l'harmonique du mode ν_2 située à 667 cm⁻¹ [LAL 01]. Comme dans le travail de Sum *et al.* [SUM 97], l'encapsulation des molécules de CO₂ est observée en spectroscopie Raman par un décalage vers les basses fréquences (1382 cm⁻¹ et 1277 cm⁻¹, respectivement) et l'encapsulation se traduit, également, par un élargissement des bandes Raman.

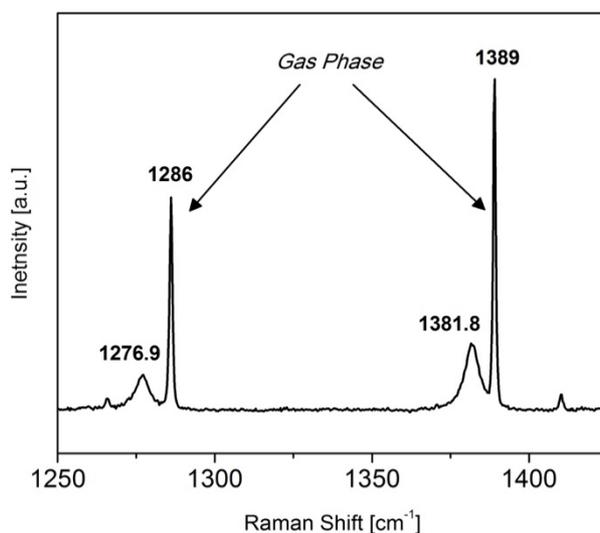


Figure 79: Spectre Raman de la résonance de Fermi du CO₂ gaz et du CO₂ encapsulé au sein de l'hydrate à 25 bar et 270 K.

III- L'hydrate mixte de CO₂-N₂

a- Structure de l'hydrate mixte

Le premier point important à évoquer, concernant l'hydrate mixte de CO₂-N₂, porte sur la structure de cet hydrate mixte. En effet, l'hydrate pur de CO₂ se forme uniquement en SI [RAT 86, FLE 88, SUM 97] alors que la structure stable de l'hydrate de N₂ est la SII, comme souligné précédemment. La diffraction des neutrons a été effectuée sur 3 échantillons possédant des compositions différentes (25 % de CO₂, 50 % de CO₂, 80 % de CO₂), formés à 255 K et 20 bar pendant 3 jours. D'après la Figure 80, les trois échantillons formés sont de type SI. Cela vient confirmer les données de la littérature [SEO 04], soulignées dans le chapitre 1. Ainsi, il se trouve que l'hydrate mixte ne se forme en SII que lorsque la quantité de CO₂ est très faible (de l'ordre de 1-2 % mol) [SEO 04, CHA 11].

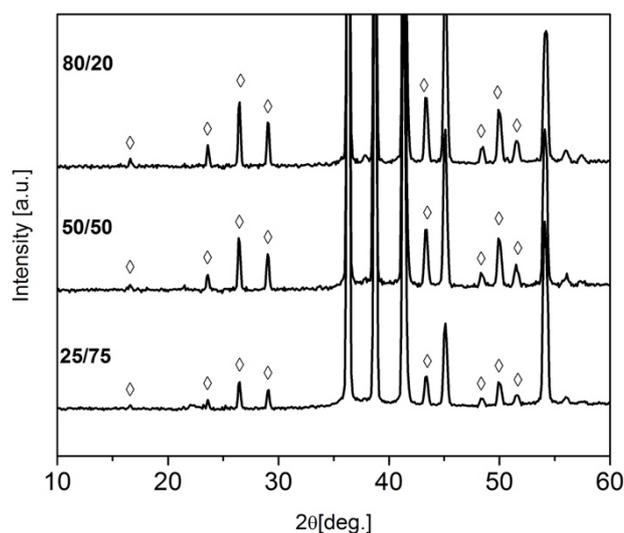


Figure 80 : Diffractogrammes de poudre des différents mélanges $\text{CO}_2\text{-N}_2$ à 100 K et 1 bar. Les losanges pointent les pics caractéristiques d'une SI.

Nous avons effectué une étude quant au vieillissement de l'échantillon de l'hydrate mixte étant donné la rapidité de changement de structure de l'hydrate de N_2 . Pour ce faire, nous avons effectué le même type d'échantillon que précédemment mais certains ont été stockés à l'azote liquide. Trois jeux d'échantillons ont été préparés dans les mêmes conditions ($P=20$ bar, $T=255\text{K}$ pendant 3 jours) puis stockés 4, 15 et 30 jours. La Figure 81 montre les diffractogrammes de poudre effectués en diffraction des neutrons. Il semblerait alors que seule la SI soit formée, même au bout de 30 jours de stockage, et même lorsque l'espèce majoritaire dans le mélange de gaz initiale est le N_2 . La question est de savoir si la quantité de N_2 était suffisante pour avoir la possibilité d'observer une transformation en SII dans ce laps de temps, puisque l'hydrate mixte SII n'a été observé que pour des concentrations de CO_2 de 1-2 % mol [SEO 04, CHA 11].

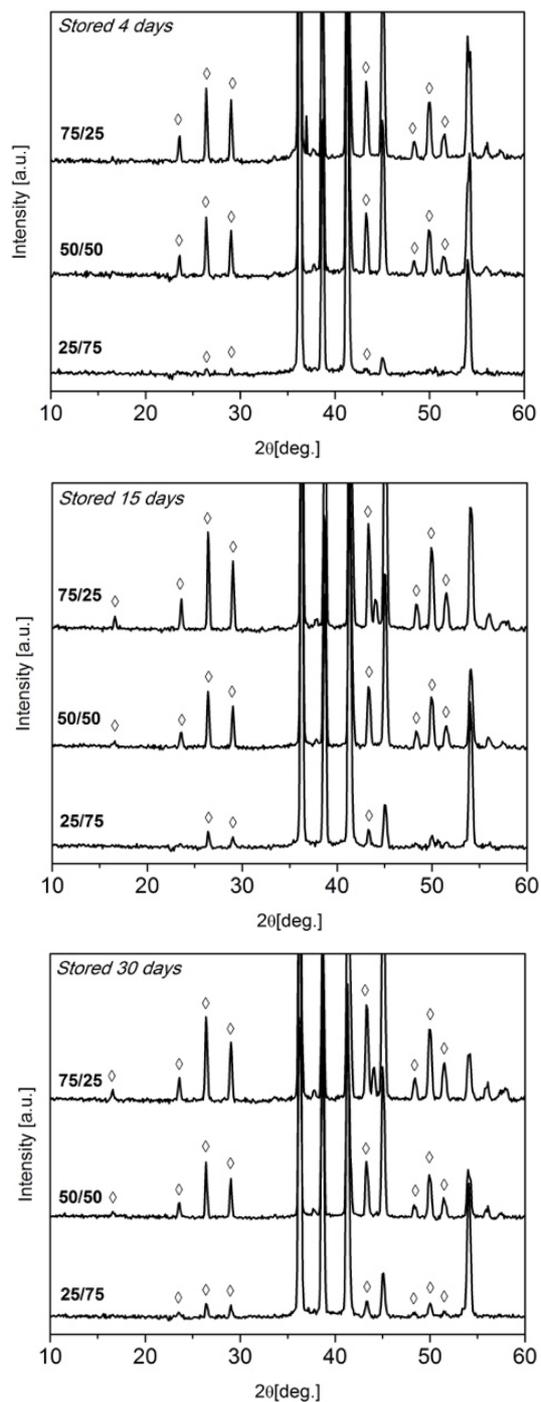


Figure 81 : Diffractogrammes de poudre des différents mélanges CO₂-N₂ à 100 K et 1 bar. Les 3 figures représentent les échantillons à 4, 15 et 30 jours de stockage à l'azote liquide (de haut en bas). Les losanges pointent les pics représentant une SI.

b- Occupation des cages

Dans ce cas précis, nous allons nous intéresser, uniquement à l'occupation des cages des molécules de N_2 . En effet, comme vu dans le chapitre 1, pour les molécules de CO_2 , seule la signature des LC est observée en spectroscopie Raman [SUM 97]. Cependant, connaître la variation du remplissage des cages des molécules de N_2 permet d'en déduire celle des molécules de CO_2 .

La Figure 82 (gauche) compare les spectres Raman de l'élongation N-N en fonction de la quantité de N_2 . Dans un premier temps, il est nécessaire d'observer que les molécules de N_2 occupent les deux types de cage même lorsque le CO_2 est largement majoritaire (80 %). Ce premier résultat est important à souligner puisque le travail de Seo *et al.* [SEO 04] définit seulement une occupation des LC pour les molécules de N_2 . De plus, d'après la littérature, les molécules de CO_2 occupent d'abord les LC et ensuite les SC lorsque le pourcentage de CO_2 atteint 33 % mol [SEO 04]. Ici, les molécules de N_2 semblent occuper les deux types de cage lorsque le N_2 est présent à 75 % dans le mélange de gaz initial. Ensuite, l'intensité du pic des LC diminue quand le pourcentage de CO_2 augmente. Les LC se vident des molécules de N_2 et se remplissent avec des molécules de CO_2 . Les SC doivent aussi quelque peu se vider puisque les molécules de CO_2 s'y insèrent à partir de 33 % mol de CO_2 présents dans le mélange de gaz initial, mais moins rapidement que les LC [SEO 04]. La figure de droite de la Figure 82 montre l'évolution du rapport I_{LC}/I_{SC} correspondant aux spectres Raman de gauche en fonction du rapport de concentration initial de gaz. Le rapport diminue bien lorsque la présence de CO_2 est plus importante. Les deux types de cage sont occupées partiellement par les molécules de N_2 . Il est relativement complexe de conclure avec certitude et précision quant à la variation de l'occupation des cages par les molécules de N_2 et notamment des SC.

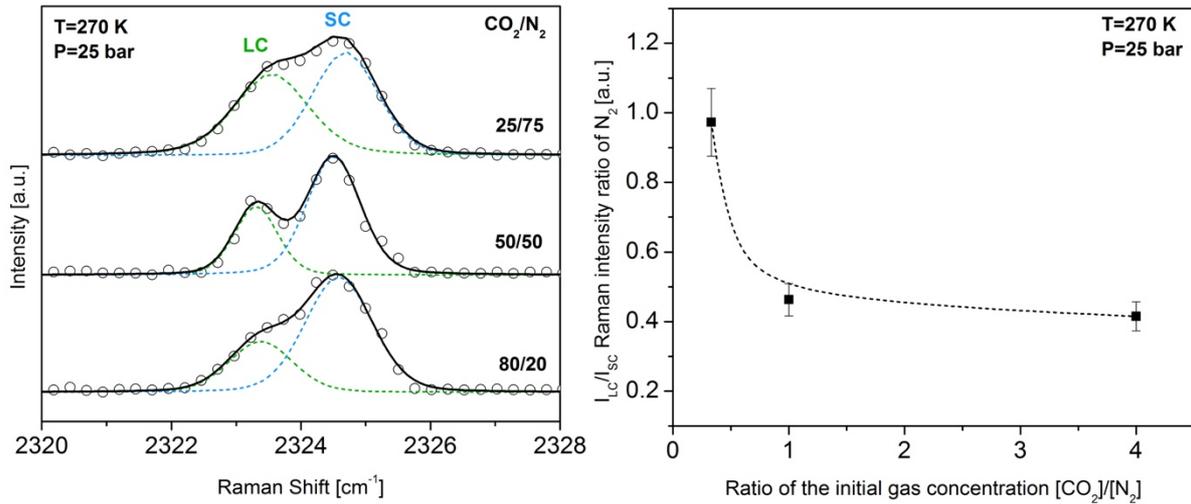


Figure 82 : Variation du rapport I_{LC}/I_{SC} pour les molécules de N_2 avec la composition (à droite). Le tracé en pointillé est une aide pour les yeux. A gauche sont présentés les spectres Raman de l'élongation N-N.

La Figure 83 montre la signature Raman de l'encapsulation des molécules de CO₂ au sein de l'hydrate mixte. Comme dans le cas de l'hydrate pur de CO₂, les pics à plus basse fréquence (1276,9 cm⁻¹ et 1381,8 cm⁻¹) représentent la phase hydrate et ceux à plus haute fréquence la phase gaz (1286 cm⁻¹ et 1389 cm⁻¹). L'analyse est très similaire à celle de l'hydrate pur puisqu'il n'est pas possible de différencier l'occupation des LC de celle des SC. Cependant, il faut noter que la position des pics ne varie pas en fonction de la composition initiale du mélange de gaz.

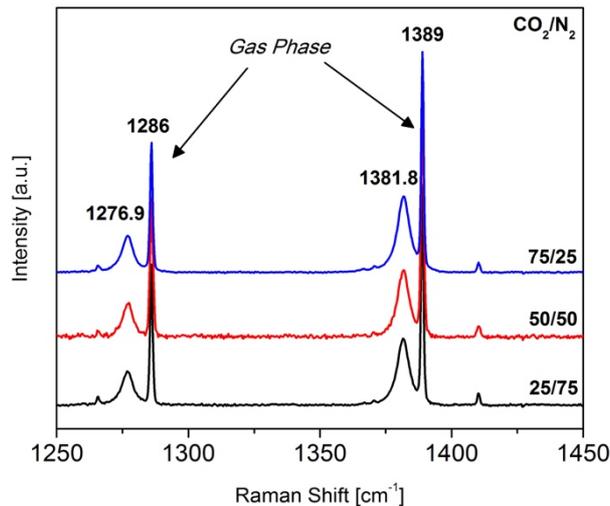


Figure 83 : Spectres Raman de la résonance de Fermi du CO₂ gaz et du CO₂ encapsulé au sein des hydrates mixtes CO₂-N₂ à 25 bar et 270 K.

c- Sélectivité moléculaire

L'analyse de ce mélange de gaz relativement connu nous permet d'« étalonner » notre méthode d'étude de la problématique de la sélectivité moléculaire. Le but, ici, est de savoir lequel du gaz de CO_2 ou de N_2 est préférentiellement encapsulé au sein de l'hydrate mixte. Pour ce faire, les mesures des intensités Raman des pics représentant les molécules de CO_2 et de N_2 dans la phase gaz, d'une part, et dans la phase hydrate, d'autre part, ont été effectués. Une courbe d'étalonnage des mélanges de gaz a, tout d'abord, été réalisée (Figure 84). Ainsi, il se trouve que la variation du rapport des intensités Raman $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{N}_2}$ n'est pas linéaire avec la composition initiale des gaz, contrairement à ce que présente le travail de Chazallon [CHA 11]. Cependant, une légère déviation a lieu aux plus fortes concentrations en CO_2 . Chazallon [CHA 11] ne présente que des points jusqu'à $[\text{CO}_2] / [\text{N}_2] = 2$. La comparaison n'est possible que dans cette gamme de concentration. Nos valeurs de rapport des intensités Raman $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{N}_2}$ sont légèrement au-dessus de celle de Chazallon [CHA 11] mais la tendance reste linéaire aux rapports de concentrations inférieures à $[\text{CO}_2] / [\text{N}_2] = 2$.

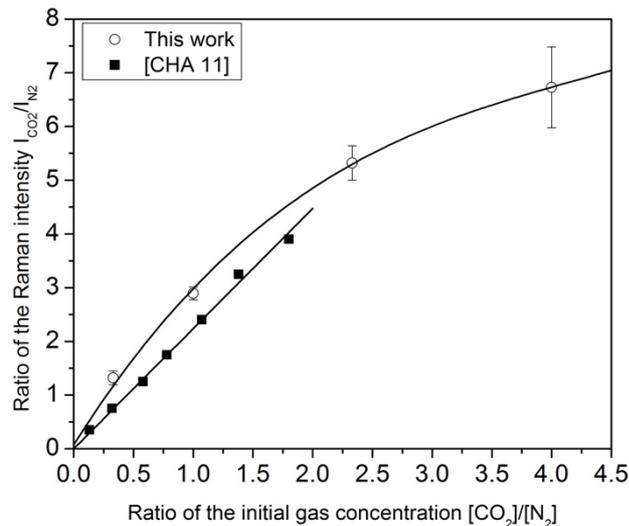


Figure 84: Courbes d'étalonnage du mélange de gaz CO_2 - N_2 à 298 K et 25 bar. La courbe tracée à partir de ce travail est une fonction polynôme de 4^{ème} degré.

La Figure 85 montre l'évolution du rapport des intensités Raman CO_2/N_2 en phase gaz et en phase hydrate en fonction du rapport des concentrations initiales, c'est-à-dire, en fonction de la quantité de CO_2 . La courbe (A), représentant la phase hydrate, possède une pente nettement plus élevée que celle de la phase gaz. La méthodologie pour tracer cette courbe est décrite dans le chapitre 2. Ainsi, les molécules de CO_2 sont préférentiellement encapsulées au

sein de l'hydrate mixte. Ce résultat est en accord avec les nombreux travaux déjà effectués [SEO 04, YOO 06, CHA 11]. La courbe (B) a été tracée afin de trouver un meilleur accord avec les données brutes que celui de la courbe (A). Elle représente une fonction puissance, toujours passant par l'origine, dont l'expression est la suivante :

$$\frac{I_{CO_2}}{I_{N_2}} = A \left(\frac{[CO_2]}{[N_2]} \right)^\alpha \quad (1)$$

avec $\alpha=0,425$; $A=17,1$

Cette évolution non linéaire traduit une importante capacité du CO_2 à être sélectivement encapsulé, même pour une faible concentration dans le mélange de gaz initial.

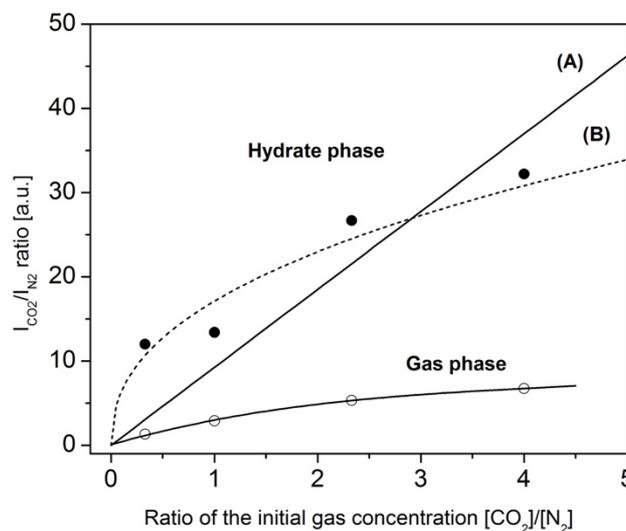


Figure 85 : Variation du rapport I_{CO_2}/I_{N_2} avec le rapport initial des concentrations des gaz à 25 bar et 270 K. La courbe (A) représente une droite passant par 0 alors que la courbe (B) se base sur une fonction puissance déterminée par l'expression $y = A^x$ (avec $x=0,425$; $A=17,1$). Les cercles pleins représentent les données dans la phase hydrate et les cercles vides, celles de la phase gaz.

IV- L'hydrate mixte de CO-CO₂

a- Structure de l'hydrate mixte

Dans un premier temps, la structure de l'hydrate mixte a été étudiée, comme dans le cas précédent de l'hydrate mixte de CO_2-N_2 . La Figure 86 montre les diffractogrammes effectués à l'aide de la diffraction des neutrons. Trois compositions de mélanges de gaz ont été utilisées et les hydrates ont été formés à 20 bar et 255 K pendant 4 jours, puis stockés à pression

atmosphérique et à l'azote liquide pendant 7 jours, 13 jours et 37 jours (de gauche à droite, respectivement) afin d'appréhender un éventuel changement de structure avec le temps.

Les mélanges composés de 75 % CO₂ et 50 % CO₂ forment uniquement des hydrates mixtes de SI. De plus, la structure de ces hydrates reste stable dans le temps puisqu'au bout de 37 jours de stockage, l'hydrate conserve sa structure SI. Comme dans le cas de l'hydrate mixte CO₂-N₂, le changement de structure de l'hydrate pur (ici l'hydrate de CO, dont la SII apparaît au bout de 4-5 semaines) n'impacte pas le type de structure formé de l'hydrate mixte. Ceci peut être dû au fait que ni le CO ni le N₂, dans leur hydrate mixte respectif, ne sont préférentiellement encapsulés par rapport au CO₂. Cependant, dans le cas précédent du CO-N₂, la structure de l'hydrate mixte formée ne suit pas celle de l'hydrate pur formée par le gaz préférentiellement encapsulé. En effet, pour un mélange composé d'une grande majorité de CO, la structure formée est celle de l'hydrate pur de N₂ (SII) alors que les molécules de CO sont préférentiellement encapsulées (voir chapitre 5).

Il est important de souligner que dans le cas du mélange 25 % CO₂, l'hydrate mixte n'a jamais été formé. En effet, sur les trois diffractogrammes, les seuls pics détectables sont ceux attribués à la glace. Il semble que lorsque la quantité de CO est relativement importante, l'hydrate mixte ne se forme pas aussi facilement que pour les autres mélanges. Les conditions de formation utilisées sont trop éloignées de celle de l'hydrate de CO. En effet, Mohammadi *et al.* [MOH 05] a fait le diagramme de phase pour un hydrate mixte composé de 90 % de CO et la courbe d'équilibre se situe nettement plus proche de celle de l'hydrate de CO pur. Cependant, c'est aussi le cas pour l'hydrate mixte de CO₂-N₂ alors que ce dernier se forme avec une grande quantité de N₂ dans des gammes de pression et de température identiques (20 bar, 255 K). Cela peut être dû au fait que les interactions entre les molécules de CO₂ et de N₂ et celles entre les molécules de CO et de CO₂ ne sont pas identiques à cause du moment dipolaire du CO.

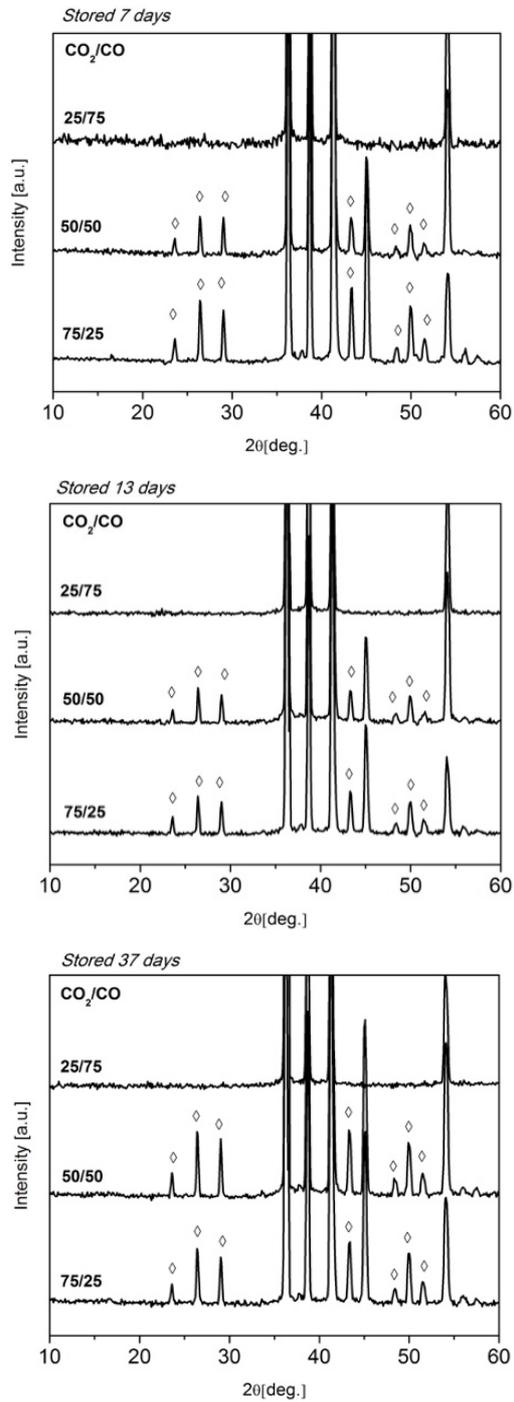


Figure 86 : Diffractogrammes de poudre des différents mélanges $\text{CO}_2\text{-CO}$ à 100 K. Les 3 figures représentent les échantillons (formés à 255 K et 20 bar) à 7, 13 et 37 jours de stockage à l'azote liquide (de haut en bas). Les losanges pointent les pics représentant la structure SI.

b- Occupation des cages

Par analogie avec l'hydrate mixte de $\text{CO}_2\text{-N}_2$, seule l'occupation des cages des molécules de CO sera étudiée puisque dans le cas du CO_2 , le Raman ne permet de considérer que le remplissage des LC. La Figure 87 représente le mode d'élongation C-O dans la phase hydrate (à gauche) et la variation du rapport I_{LC}/I_{SC} en fonction de la composition initiale du mélange de gaz (à droite). Il est possible de décomposer les spectres pour avoir la signature des molécules de CO encapsulées au sein des LC (basse fréquence) et des SC (haute fréquence). Cinq mélanges de gaz ont été étudiés de 30 % de CO_2 à 75 % de CO_2 à la formation de l'hydrate à 270 K et 25 bar (2,5 jours de formation). Comme dans le cas de l'hydrate mixte de $\text{CO}_2\text{-N}_2$, les molécules de CO occupent à la fois les LC et les SC. De plus, l'occupation des LC varie avec la quantité de CO_2 . Ainsi, plus la quantité de CO est importante et plus les molécules de CO vont occuper les LC (le rapport I_{LC}/I_{SC} augmente de 0,49 à $1,50 \pm 0,25$). Les LC se vident alors des molécules de CO_2 . Lorsque la quantité de CO est faible (de 25 % à 50 % de CO), les SC sont préférentiellement occupées par les molécules de CO.

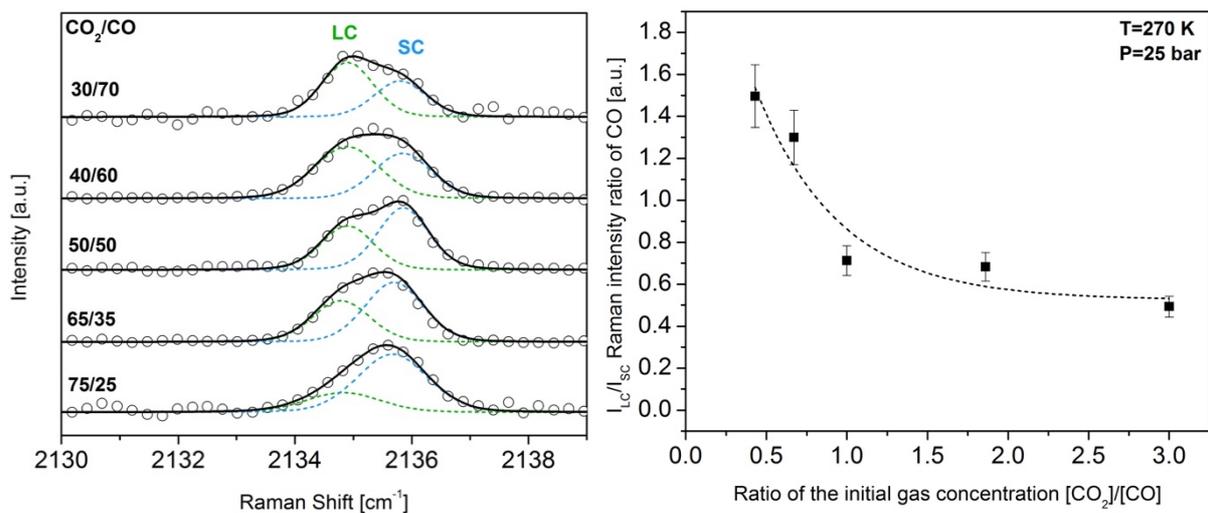


Figure 87 : Variation du rapport I_{LC}/I_{SC} pour les molécules de CO avec la composition. La ligne en pointillé représente une fonction exponentielle décroissante. À gauche sont présentés les spectres Raman de l'élongation C-O en fonction de la composition.

Comme dans le cas de l'hydrate de $\text{CO}_2\text{-N}_2$, l'occupation des cages par les molécules de CO_2 a aussi été étudiée. Cependant, il semble, de nouveau, plus complexe de déterminer l'évolution du remplissage des cages étant donné que seul un pic est observé, et qu'il n'est donc pas possible de distinguer l'occupation des LC et des SC. Comme précédemment, nous

pouvons, toutefois, observer que les spectres et, notamment, la position des pics ne varie pas avec la composition du mélange de gaz initial (Figure 88). Il est intéressant de noter que le spectre de l'hydrate mixte composé de seulement 30 % de CO₂ a un signal de moins bonne qualité que les autres alors que toutes les conditions de formation de l'échantillon et d'acquisition sont strictement identiques. Cela peut être un nouvel élément concernant le fait que l'hydrate mixte se forme plus difficilement, voire pas du tout, lorsque le mélange initial de gaz est constitué d'une grande quantité de CO (ici, 70 % de CO mais avec 75 % de CO, l'hydrate mixte ne se forme pas). Encore une fois, ce n'est pas le cas dans le mélange CO₂-N₂ avec une grande quantité de N₂ (Figure 83).

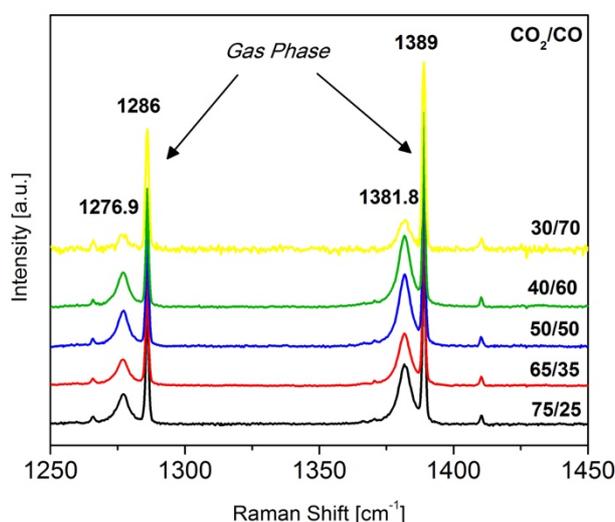


Figure 88 : Spectres Raman de la résonance de Fermi du CO₂ gaz et du CO₂ encapsulé au sein des hydrates mixtes CO-CO₂ à 25 bar et 270 K.

c- Formation de l'hydrate mixte à partir de la phase liquide

Bien que la formation à partir de la glace de l'hydrate mixte composé à 75 % de CO n'ait été observée, ni en diffraction des neutrons, ni en spectroscopie Raman, il se trouve qu'il a été possible de former un hydrate mixte constitué en grande majorité de CO à partir de la phase liquide. Cela signifie qu'un échantillon d'eau liquide a, d'abord, été pressurisé (25 bar) puis refroidi (à 250 K pendant 1h puis à 270 K). Il faut noter que, grâce à la courbe d'étalonnage (Figure 90, gauche) et au spectre collecté de la phase gaz, nous avons pu remonter à la composition du mélange de gaz initial. Ainsi, dans ce cas-là, le mélange de gaz initial était composé de 90 % de CO et de 10 % de CO₂ ($I_{CO_2} / I_{CO}(\text{gaz})=0,28$, ce qui correspond à un rapport $[CO_2] / [CO]=0,11$ sur la courbe d'étalonnage). Les spectres de la Figure 89 permettent de calculer le rapport des concentrations dans la phase gaz $I_{CO_2} / I_{CO}(\text{hydrate})=11,64$.

L'augmentation du rapport entre la phase gaz et la phase hydrate montre une concentration en CO_2 supérieure dans la phase hydrate et, par conséquent, une encapsulation préférentielle des molécules de CO_2 . Une comparaison peut être faite avec les données analogues des échantillons formés à partir de la glace qui sont rassemblés sur la Figure 90 (à droite). Ces deux points (phase gaz et phase hydrate) ont été ajoutés sur la Figure 90, en bleu. Il en ressort que l'encapsulation préférentielle des molécules de CO_2 est favorisée lorsque l'échantillon d'hydrate mixte est formé à partir de l'eau liquide. En effet, la valeur du rapport $I_{\text{CO}_2} / I_{\text{CO}} (\text{hydrate}) = 11,64$ correspond à un rapport $I_{\text{CO}_2} / I_{\text{CO}} (\text{gaz}) = 0,76$, dans le cas des échantillons formés à partir de la glace. Cela correspond à un mélange de gaz initial composé de 57 % de CO et 43% de CO_2 . En résumé, pour obtenir le même rapport de concentration dans la phase hydrate, il faut que le mélange de gaz initial soit composé d'environ 4 fois plus de CO_2 lorsque la formation de l'hydrate mixte est faite à partir de la phase glace. Le CO_2 s'encapsulerait 4 fois plus à partir de la phase liquide, notamment en raison de sa solubilité dans l'eau liquide. Cela est en accord avec le fait que l'hydrate pur de CO_2 se forme plus « facilement » à partir de l'eau liquide en raison de sa bonne solubilité dans l'eau.

Ce n'est, en principe, pas le cas pour l'hydrate de CO puisque ce gaz possède une faible solubilité dans l'eau. Ainsi, il semble que le CO ait une interaction bien différente avec la glace et l'eau liquide puisque les molécules de CO semblent s'encapsulées au sein des cages (Figure 89) lors de la formation de l'hydrate mixte à partir de l'eau liquide alors que l'hydrate ne se forme pas à partir de la glace lorsque la composition du mélange de gaz initial est de 75 % de CO (voir section III-a).

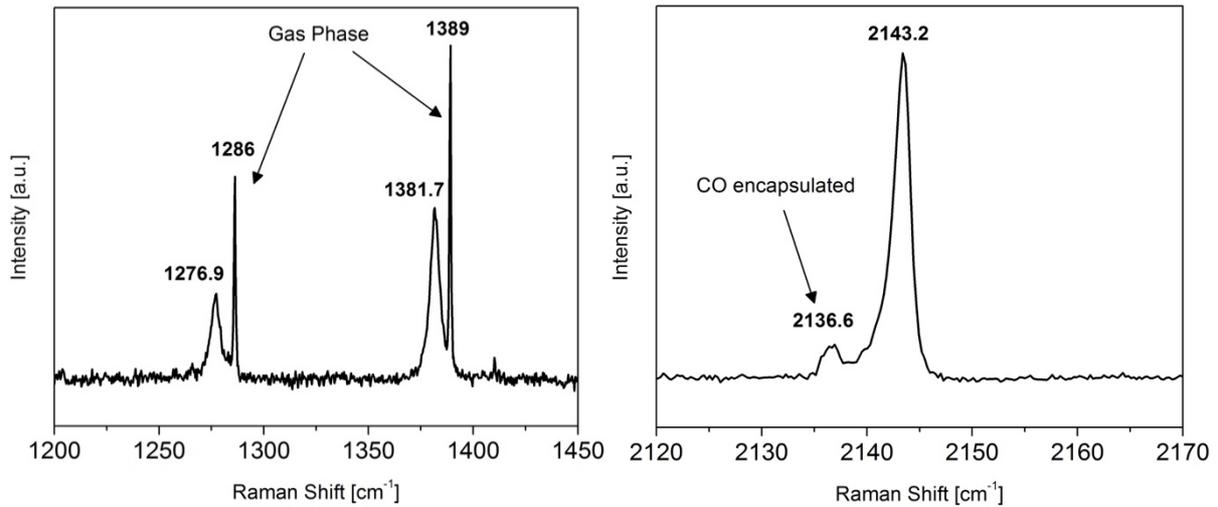


Figure 89: Spectres Raman de la résonance de Fermi du CO_2 (à gauche) et des élongations C-O (à droite) à 270 K et 25 bar (conditions de formation).

d- Sélectivité moléculaire

Enfin, la sélectivité moléculaire au sein de l'hydrate mixte CO-CO_2 a été étudiée, comme dans le cas précédent. La Figure 90 montre la courbe d'étalonnage des mélanges de gaz, évoquée dans le chapitre 2, ainsi que la variation du rapport $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{CO}}$ en fonction du rapport des concentrations de gaz initial dans la phase gaz ainsi que dans la phase hydrate.

Comme pour le mélange précédent, la courbe (B) a été tracée afin de trouver un meilleur accord avec les données que celui de la courbe (A). Elle représente une fonction puissance, toujours passant par l'origine, dont l'expression est la suivante :

$$\frac{I_{\text{CO}_2}}{I_{\text{CO}}} = A \left(\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]} \right)^\alpha \quad (2)$$

avec $\alpha=0,576$; $A=14,0$

Cependant, dans les deux cas, la pente de la courbe représentant la phase hydrate est nettement supérieure à celle de la courbe en phase gaz. Ainsi, le rapport des concentrations $[\text{CO}_2] / [\text{CO}]$ est nettement supérieur dans la phase hydrate par rapport à celui de la phase gaz. Il est alors possible de déduire une encapsulation préférentielle des molécules de CO_2 lors de la formation de l'hydrate mixte. Comme dans le cas du mélange précédent, cette sélectivité moléculaire préférentielle est, probablement, due au fait que les conditions de formation de l'hydrate mixte sont nettement plus proches de celles de l'hydrate pur de CO_2 (25 bar, 270 K) que de celles de l'hydrate pur de CO (200 bar, 270 K).

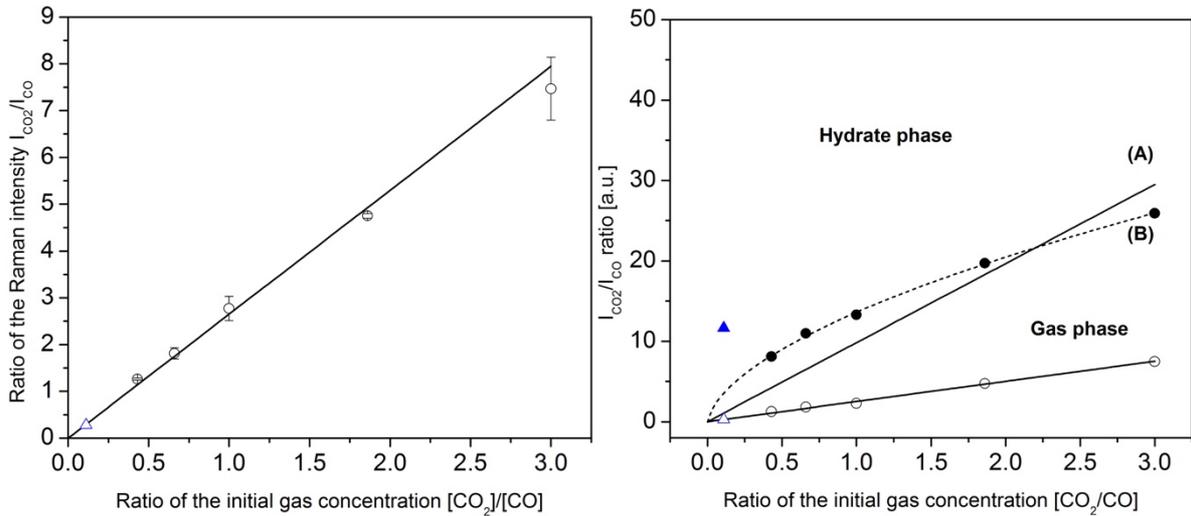


Figure 90: Courbes d'étalonnage du mélange de gaz $\text{CO}_2\text{-CO}$ à 298 K et 25 bar (à gauche). Variation du rapport $I_{\text{CO}_2}/I_{\text{CO}}$ avec le rapport initial des concentrations des gaz à 270 K et 25 bar. La courbe (A) représente une droite passant par 0 alors que la courbe (B) se base sur une fonction puissance déterminée par l'expression $\frac{I_{\text{CO}_2}}{I_{\text{CO}}} = A \left(\frac{[\text{CO}_2]}{[\text{CO}]}\right)^\alpha$ (avec $\alpha=0,576$; $A=14,0$). Les cercles pleins représentent les données dans la phase hydrate et les cercles vides, celles de la phase gaz. Les points bleus décrivent les données du mélange formé à partir de la phase liquide (90 % de CO).

V- Conclusion

Dans un premier temps, l'exemple de l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$, bien connu de la littérature a été étudié. D'après les résultats obtenus, les molécules de CO_2 s'insèrent préférentiellement au sein des cages de l'hydrate mixte $\text{CO}_2\text{-N}_2$, même lorsque l'espèce majoritaire dans le mélange de gaz est le N_2 . La structure de l'hydrate mixte reste toujours une SI même lorsque le vieillissement de l'échantillon atteint la trentaine de jours. Cependant, étant donné que la structure SII est observée à partir de 1-2 % mol de CO_2 [SEO 04, CHA 11], il aurait été intéressant d'étudier le vieillissement de l'échantillon dans cette gamme de concentration en gaz de CO_2 . Concernant l'occupation des cages des molécules de N_2 au sein de l'hydrate mixte, il semble que ces dernières puissent occuper partiellement les LC mais aussi les SC même lorsque la quantité de CO_2 est plus importante. L'analyse de cette distribution du N_2 révèle, également, l'encapsulation du CO_2 au sein des LC.

Ensuite, l'hydrate mixte de CO-CO_2 a été considéré. La structure de l'hydrate mixte reste de type SI, comme dans le cas précédent. Cependant, contrairement au $\text{CO}_2\text{-N}_2$, l'hydrate

mixte composé de 75 % de CO ne se forme pas à partir de la glace. Plusieurs hypothèses peuvent être envisagées. Les molécules de CO rendraient plus complexe la formation de l'hydrate mixte, à cause du moment dipolaire qui interagit avec celui de la glace (Figure 91, a)). A partir de la phase liquide, il semblerait plus facile aux molécules de CO₂ de former l'hydrate grâce à la bonne solubilité du gaz dans l'eau (Figure 91, b) et c)). Une fois l'hydrate formé, les molécules de CO peuvent s'encapsuler à leur tour. Il semble qu'une forte concentration en CO empêche la formation de l'hydrate à partir de la glace. L'occupation des cages et la sélectivité moléculaire de l'hydrate mixte vont dans le même sens que pour le cas du mélange précédent, à savoir, une encapsulation préférentielle des molécules de CO₂, même lorsque la quantité de CO est majoritaire dans le mélange de gaz initial, et, une occupation croissante des molécules de CO au sein des LC lorsque la quantité de ce gaz augmente dans le mélange initial.

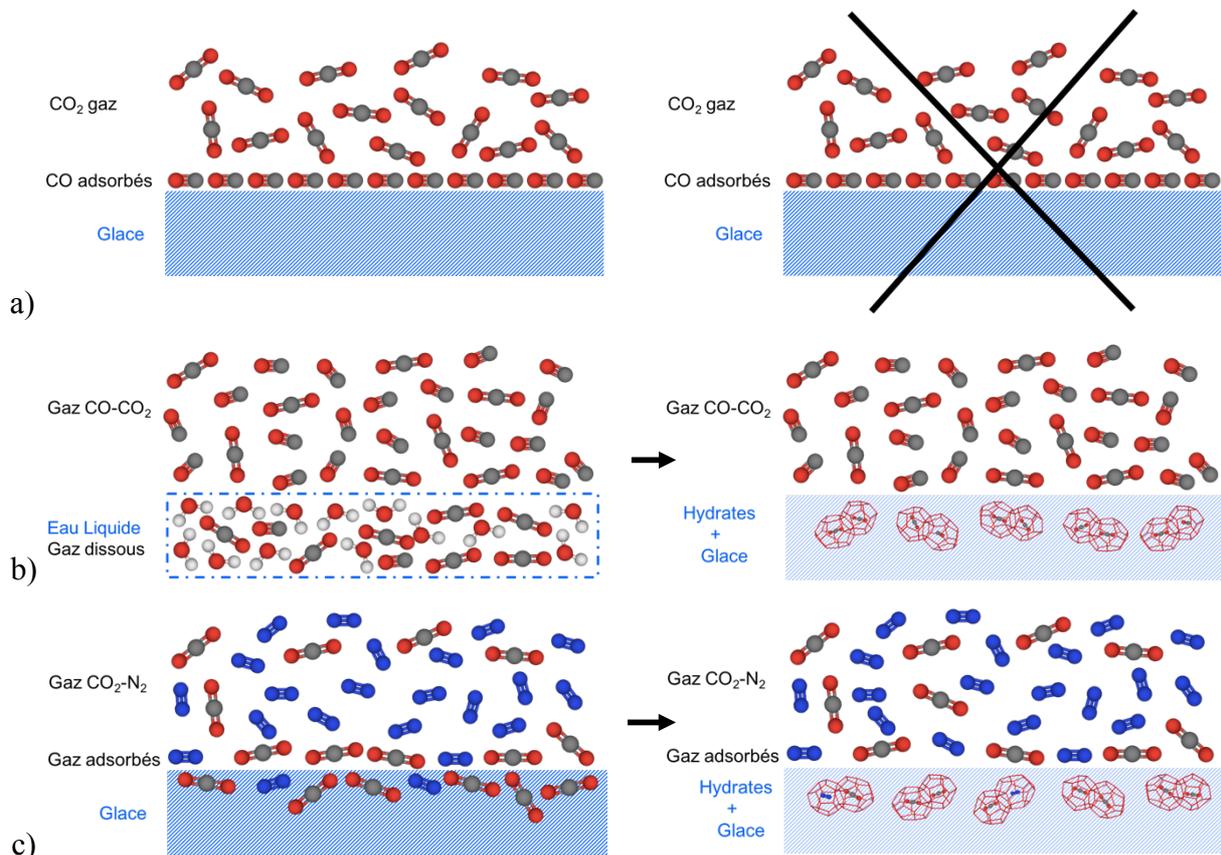


Figure 91: Schématisation de la formation des hydrates mixtes CO-CO₂ et CO₂-N₂ dont le mélange de gaz initial est composé d'une majorité de CO ou de N₂. Les figures a) et b) décrivent la formation de l'hydrate mixte CO-CO₂ à partir de la glace et de l'eau liquide. A partir de la glace, les molécules de CO forment une « barrière » qui empêche l'adsorption des molécules de CO₂ et, par conséquent, la formation de l'hydrate mixte. A partir de l'eau liquide, les molécules de gaz sont dissoutes dans l'eau (figure b), le CO₂ possède une meilleure solubilité que le CO), ce qui va entraîner la formation de l'hydrate lors du refroidissement du mélange.

Dans le cas de l'hydrate mixte CO₂-N₂, les molécules de gaz s'adsorbent à la surface de la glace (figure c)), ce qui permet la formation de l'hydrate mixte.

La Figure 92 décrit la variation du paramètre β , évoquée dans les chapitres 2 et 5, en fonction de la composition du mélange de gaz initial. Ce paramètre représente le rapport des intensités Raman de la phase hydrate sur les intensités Raman de la phase gaz. Dans le cas de l'hydrate mixte de CO₂-N₂, il a déjà été évoqué que les molécules de CO₂ remplissent, d'abord, les LC, puis les SC, à partir d'une concentration de 33 % mol de CO₂ dans le mélange de gaz initial [SEO 04]. Ainsi, les molécules de N₂ occupent les SC mais aussi les LC, comme cela a été montré dans la section II-b, grâce à la spectroscopie Raman, pour un mélange composé de 25 % de CO₂. Au-delà de 33 % mol de CO₂, ces molécules occupent les SC. Cette augmentation de l'occupation des cages est une conséquence de l'encapsulation préférentielle des molécules de CO₂ et de la brusque variation de β observée sur la Figure 92. Afin d'illustrer cette variation de β , prenons deux cas limites, à savoir, une fraction gazeuse de CO₂ inférieure ou supérieure à 33 %.

Pour une concentration inférieure à 33 % mol de CO₂ (exemple avec le mélange 25/75, $I_{CO_2}/I_{N_2}^{(gaz)} = 0,33$), on a alors au maximum une occupation simple de toutes les LC (x 6) par du CO₂ et une occupation simple de toutes les SC (x 2) par du N₂. Soit un rapport $I_{CO_2}/I_{N_2}^{(hyd)}$ de 3 et, donc, un paramètre $\beta = \frac{I_{CO_2}/I_{N_2}^{hyd}}{I_{CO_2}/I_{N_2}^{gaz}} \approx \frac{3}{0,33} = 9$.

Pour une concentration supérieure à 33 % mol de CO₂ (exemple avec le mélange 80/20, $I_{CO_2}/I_{N_2}^{(gaz)} = 4$), supposons une occupation simple de toutes les LC (x 6) par du CO₂ et une occupation partielle des SC (50 % par du CO₂ et 50 % par du N₂). Dans cette hypothèse, on obtient un rapport $I_{CO_2}/I_{N_2}^{(hyd)}$ de 7 et, donc, un paramètre $\beta = \frac{I_{CO_2}/I_{N_2}^{hyd}}{I_{CO_2}/I_{N_2}^{gaz}} \approx \frac{7}{4} = 1,75$. Le paramètre β diminue quand la quantité de CO₂ dans le mélange de gaz initial augmente, et donc, lors de l'encapsulation préférentielle des molécules de CO₂. Ce résultat est en accord avec nos données expérimentales, comme le montre la Figure 92. Ainsi, la variation du paramètre β est relativement brutale après le point représentant le mélange composé de 25 % de CO₂. Ceci est dû au début de l'occupation des SC par les molécules de CO₂ (à partir de 33 % de CO₂).

Dans le cas de l'hydrate mixte de CO-CO₂, la diminution de β est nettement plus régulière voire quasi linéaire. Le remplissage des SC se ferait plus progressivement dans ce cas-là. L'encapsulation au sein des SC par les molécules de CO₂ serait légèrement moins importante que dans le cas de l'hydrate mixte CO₂-N₂.

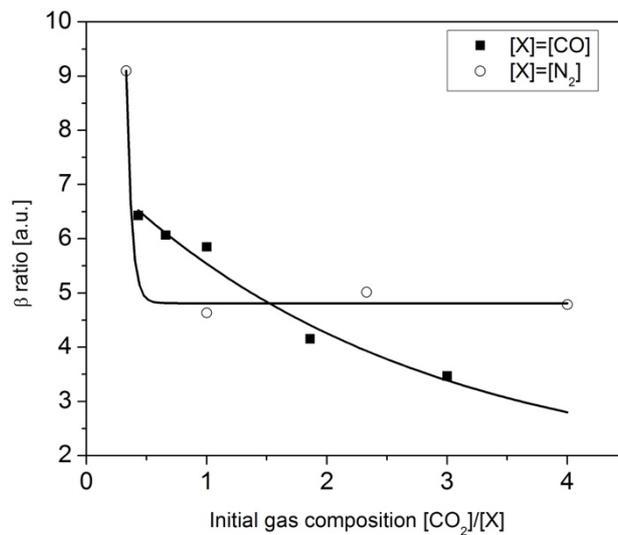


Figure 92 : Variation du paramètre β en fonction de la composition du mélange de gaz initial des hydrates mixtes CO_2-N_2 (ronds vides) et $CO-CO_2$ (carrés pleins) à 25 bar et 270 K. Les données sont ajustées à l'aide d'une fonction exponentielle décroissante.

Il est alors intéressant de comparer ces deux mélanges qui ont comme point commun le gaz de CO_2 . De plus, les molécules de CO et de N_2 sont très similaires (taille, solubilité dans l'eau, conditions thermodynamiques de formation des hydrates purs...). La principale différence entre ces deux gaz réside dans le fait que seul le CO possède un moment dipolaire. Ainsi, le moment dipolaire serait la cause de cette interaction particulière avec la glace qui « bloquerait » la formation de l'hydrate mixte et, donc, qui empêcherait les molécules de CO_2 de s'adsorber sur la glace pour des mélanges gazeux riches en CO (Figure 91, a)). En effet, l'hydrate pur de CO ne pouvant pas se former dans ces conditions de pression et de température (25 bar, 270 K), les molécules peuvent s'adsorber à la surface de la glace sans que l'énergie cinétique soit suffisante pour déclencher la formation de l'hydrate. Dans le cas du CO_2-N_2 , le N_2 ne doit pas former pas cette « barrière » et le CO_2 peut déclencher la formation de l'hydrate mixte (Figure 91, c)). Ces hypothèses dépendent des énergies d'adsorption de chaque molécule invitée à la surface de la glace. Les mesures des isothermes d'adsorption des molécules de CO et de N_2 sur la glace [NAI 70] confirment ces hypothèses : les molécules de CO possèdent une constante d'adsorption BET ($c=183$) 2,15 fois plus importante que celle du N_2 ($c=85$).

**CONCLUSION
GÉNÉRALE
ET
PERSPECTIVES**

La stabilité thermodynamique, les interactions entre la sous-structure aqueuse hôte et les molécules invitées, l'occupation des cages et la sélectivité moléculaire font partie des enjeux majeurs à prendre en compte dans la compréhension des propriétés physico-chimiques des hydrates de gaz. L'utilisation de la spectroscopie Raman, couplée à la diffraction des neutrons et à des calculs de chimie quantique (DFT), a permis d'apporter de nouvelles données et de nouveaux éléments de réponse dans l'étude de ces propriétés physico-chimiques.

L'analyse des hydrates purs de CO et de N₂ a montré que, malgré les nombreuses similarités de ces deux molécules de gaz (encombrement stérique, taille, etc.), les propriétés physico-chimiques de leur hydrate respectif diffèrent. Tout d'abord, au niveau des propriétés structurales, la structure SII est la phase thermodynamiquement stable bien que la structure SI soit cinétiquement favorable dans les deux cas. Pour l'hydrate de CO, la structure SII apparaît au bout de 4-5 semaines, puis se forme complètement au bout de 17 semaines, alors que la transformation SI-SII a lieu en quelques jours, dans le cas de l'hydrate de N₂. Des calculs des énergies de stabilisation ont été réalisés sur ces deux systèmes dans l'approximation de la théorie de la fonctionnelle de densité sur des mailles élémentaires complètes (SI et SII). Les résultats théoriques obtenus confirment la stabilité thermodynamique de la structure SII. Quant à l'occupation des cages, les deux molécules de gaz remplissent à la fois les petites et les grandes cages. De plus, le CO a une bonne capacité à diffuser au sein des grandes cages en variant les conditions de pression et de température : le remplissage de celles-ci est fortement dépendant des conditions P-T de formation. On retrouve la même tendance dans le cas de l'hydrate de N₂ de structure SII, et l'occupation en molécules invitées évolue au cours du temps pour atteindre un remplissage partiel des grandes cages à la stabilité thermodynamique (au bout de 12 semaines). L'un des points les plus marquants de ce travail reste l'observation des signatures vibrationnelles de l'occupation des deux types de cage, dans des gammes de pression relativement douces (200 bar), grâce à la spectroscopie Raman haute résolution. En terme de perspectives dans le cas de l'hydrate de CO, il serait intéressant d'effectuer une étude similaire à celle de l'hydrate de N₂ afin d'analyser quantitativement la cinétique de transformation SI-SII (en quantifiant dans le temps les proportions des structures SI et de SII par diffraction), ainsi que d'étudier les signatures spectroscopiques dans sa structure SII. Cependant, la cinétique de transformation SI-SII, plus longue, limite cette étude, bien qu'elle soit réalisable avec des échantillons formés *ex situ*, et donc, stockés à l'azote liquide. En effet, il est actuellement complexe de stocker un échantillon sous pression et à 270 K pendant plus

d'une semaine (nécessité d'un système de refroidissement en fonctionnement pendant plusieurs mois). Dans le cas de l'hydrate de N₂, il serait intéressant d'analyser la transition structurale SI-SII fait en Raman et en diffraction des neutrons, en ajoutant des points intermédiaires de temps de pressurisation. De plus, l'étude en fonction de la pression et de la température de l'occupation des cages pour la structure SI est difficilement envisageable, dans les conditions thermodynamiques de ce travail de recherche ; la « durée de vie » de la structure SI est de 12 h sous pression, alors que les mesures par spectroscopie Raman le long d'isobares ou d'isothermes nécessitent quelques jours. Cependant, une étude par diffraction des neutrons *in situ* (sous pression) serait souhaitable.

Les propriétés des hydrates purs de CO et de N₂ ayant été détaillées, les hydrates mixtes formés de ces deux espèces chimiques ont été étudiés, par diffraction des neutrons et spectroscopie Raman. Ainsi, le premier point abordé lors de l'étude de l'hydrate mixte de CO-N₂ concerne la sélectivité moléculaire. L'étude de l'intensité Raman a permis de déterminer une encapsulation préférentielle des molécules de CO au sein de l'hydrate mixte. Ainsi, la quantité de CO présente au sein de l'hydrate mixte formé, sera supérieure à celle présente dans la composition du mélange de gaz utilisé pour former l'hydrate. Ce résultat est en accord avec l'étude théorique faite par Lectez *et al.* [LEC 15], réalisée dans une gamme de pression/température plus basse que dans ce travail ($P = 10^{-10} - 10^{-3}$ bar ; $T=32-70$ K). De plus, le calcul des rapports des taux d'occupation des grandes cages et des petites cages par les molécules de CO et de N₂ montre bien l'encapsulation préférentielle des molécules de CO, lors de la formation des hydrates mixtes. Les molécules de CO s'encapsulent préférentiellement dans les grandes cages, et les petites cages sont préférentiellement occupées par les molécules de N₂. Ensuite, la diffraction des neutrons a permis d'analyser la structure des hydrates mixtes. Ces hydrates mixtes se forment tous en SI dans un premier temps (mesures de diffraction faites après 4 h de pressurisation). Au bout de plusieurs jours de pressurisation, les hydrates mixtes, composés de 75 % et de 50 % de CO, vont adopter la structure SI alors que celui constitué de 25 % de CO est un mélange de structures SI et SII. Dans ce dernier cas, la cinétique de transformation SI-SII est nettement plus rapide que pour les deux autres. Cette observation peut être associée à une plus grande fraction de N₂ présente au sein de l'hydrate mixte formé (avec une quantité de CO encapsulée supérieure à celle présente dans le mélange de gaz initial). Autrement dit, la fraction de N₂ présente dans le mélange de gaz utilisé piloterait la cinétique de transformation SI-SII. Sur la base des données de diffraction des neutrons, l'hydrate mixte de 75 % de CO se formerait en structure SI et/ou SII. Grâce à la spectroscopie Raman et à

l'étude de l'occupation, il a été possible de lever cette incertitude. En effet, tous les spectres sont caractéristiques d'un hydrate de type SI pur car le rapport d'occupation grandes cages / petites cages (I_{LC}/I_{SC}) pour les molécules de CO comme pour les molécules de N₂ prend une valeur de l'ordre de 3, soit la valeur attendue pour la structure SI. Cependant, cette incertitude sur la structure formée permet d'émettre des hypothèses quant à l'équilibre thermodynamique des hydrates mixtes. Pour les études réalisées, plusieurs séries d'échantillons ont été préparées. Les conditions de pression et de température ont légèrement varié lors de la formation de deux séries d'échantillons (voir section II du chapitre 5). De par le montage utilisé, la pression a pu évoluer lors de la formation (pressurisation d'une poudre de glace), puisque la cellule haute pression n'était pas en contact permanent avec le réservoir de mélange de gaz contenu dans le système de régulation de la pression (les échantillons ont été pressurisés à l'aide d'une pompe seringue, puis déconnectés de celle-ci). De plus, ces deux séries ont été faites en période de forte chaleur, augmentant la température du gaz jusqu'à environ 30°C. Le contact entre le gaz chaud et la poudre de glace a peut-être modifié la morphologie de la poudre elle-même, voire liquéfié la partie en contact avec le gaz. Ces variations des conditions de formation sont probablement à l'origine d'une fine « croûte » observée à l'interface gaz/glace. Cependant, il faut noter que la variation de ces conditions thermodynamiques de formation ne sont critiques que dans le cas du mélange 75/25, et ont peu d'impact pour les deux autres mélanges (50/50 et 25/75). Cette observation suggère l'existence d'une courbe d'équilibre SI-SII pour ces hydrates mixtes qui dépend de la pression, de la température et également de la composition du mélange de gaz initial. Cette transition SI-SII étant de type reconstructive, elle présente un caractère fortement premier ordre et donc une hystérèse importante. Une zone de métastabilité de la structure SI serait, ainsi, à considérer autour de la transition SI-SII et cette zone pourrait varier en fonction de la composition du mélange. Un autre point est à prendre en compte dans cette perspective : il serait nécessaire d'étudier la cinétique de formation des hydrates mixtes de CO-N₂ avec des expériences de diffraction des neutrons *in situ* afin d'appréhender, notamment, l'évolution du temps d'induction SI-SII en fonction de la composition du mélange de gaz initial.

Enfin, les hydrates mixtes de CO₂-N₂ et CO-CO₂ ont été étudiés afin d'évaluer l'impact des molécules de CO et de N₂ sur la sélectivité au sein d'un hydrate mixte composé de CO₂. Après un rappel des propriétés structurales et vibrationnelles de l'hydrate de CO₂ pur, les résultats de diffraction des neutrons et de spectroscopie Raman obtenus sur les hydrates mixtes sont exposés. Dans les deux cas, les molécules de CO₂ s'encapsulent préférentiellement au sein des cages des hydrates mixtes. De plus, la structure des hydrates reste de type SI, sur une échelle

de temps de l'ordre du mois. Les molécules de N_2 et de CO occupent à la fois les grandes cages et les petites cages, même lorsque la quantité en CO_2 présente dans le mélange de gaz initial est majoritaire. L'occupation des grandes cages de l'hydrate mixte par du CO_2 a pu être mise en évidence à travers l'analyse des signatures vibrationnelles de la molécule co-incluse (CO ou N_2). La principale différence entre ces deux hydrates mixtes réside dans le fait que, dans le cas de l'hydrate mixte de CO- CO_2 , l'hydrate ne se forme pas à partir de la glace, lorsque les concentrations en CO sont égales ou supérieures à 75 % du mélange de gaz initial. Le CO, qui s'adsorbe à la surface de la glace plus facilement que le N_2 d'après des mesures d'isothermes d'adsorption [NAI 70], formerait une couche, bloquant la formation de l'hydrate à partir de la glace dans les conditions de pression et température utilisées (à savoir quelques dizaines de bar à 270K, alors que l'hydrate de CO se forme pour des pressions de quelques centaines de bar à cette température). Cela se confirme lorsqu'on a formé un hydrate mixte composé de 90 % de CO, à partir de la phase liquide. Dans ce cas, la solubilité dans l'eau du CO_2 étant meilleure que celle du CO, la formation de l'hydrate est possible en refroidissant le mélange eau liquide - gaz. Le moment dipolaire du CO favoriserait, de ce fait, son adsorption à la surface de la glace [NAI 70], et impacterait de ce fait la formation des hydrates.

Les résultats obtenus lors de ce travail de recherche ouvrent de nombreuses perspectives tant appliquées (séparation des gaz, par exemple) que fondamentales. Sur ce dernier point, deux points principaux seraient à développer. Le premier concerne la détermination des diagrammes de phase des hydrates mixtes en intégrant les phases SI et SII. Un second point concerne l'extension des systèmes étudiés afin de mieux comprendre l'impact du moment dipolaire, et donc, de la solubilité dans l'eau ou de l'adsorption à la surface de la glace sur la sélectivité.

Une étude approfondie des courbes d'équilibre serait à envisager. Les résultats obtenus sur les hydrates purs de CO et de N_2 et sur les hydrates mixtes associés permettent d'émettre des hypothèses sur ce point. La Figure 93, ci-contre, montre les zones de métastabilité SI-SII dans le cas des hydrates purs de CO et de N_2 . Dans le cas de l'hydrate de N_2 , la courbe d'équilibre SI-SII a été calculée par Lungaard et Mollerup [LUN 92] et se situe aux alentours de 1000 bar. La zone de métastabilité serait, par conséquent, sous cette courbe d'équilibre : l'hydrate de N_2 formé à 200 bar (soit 800 bar sous la ligne d'équilibre SI-SII) se transforme de la structure SI à la structure SII en quelques heures. Par analogie, la courbe d'équilibre et la zone de métastabilité ont été placées à plus basse pression dans le cas de l'hydrate de CO : dans ce cas, la structure SI est métastable sur une échelle de temps plus longue que dans le cas de l'hydrate de N_2 . Il est donc probable que la ligne d'équilibre SI-SII soit plus proche des

conditions de formation utilisées dans ce travail (soit 200 bar). Il faut noter qu'aucune donnée n'existe sur cette ligne d'équilibre SI-SII pour l'hydrate de CO. Il en ressort que, dans le cas de l'hydrate mixte de CO-N₂, un mélange de composition initiale riche en CO va adopter un comportement plus proche de l'hydrate de CO, c'est-à-dire avec une zone de métastabilité SI-SII plus basse en pression, et inversement pour un mélange riche en N₂. En effet, il a été observé que dans le cas d'un hydrate mixte, dont la composition du mélange de gaz initial était de 75 % de N₂, la cinétique de transformation était plus lente que pour un hydrate de N₂ pur, mais nettement plus rapide que celle d'un hydrate de CO pur. La composition du mélange de gaz utilisée pour former l'hydrate aurait donc un fort impact sur la cinétique de formation des hydrates mixtes. L'azote jouerait ainsi le rôle d'un promoteur cinétique de la structure SII et le monoxyde de carbone, celui d'un inhibiteur cinétique de la structure SII.

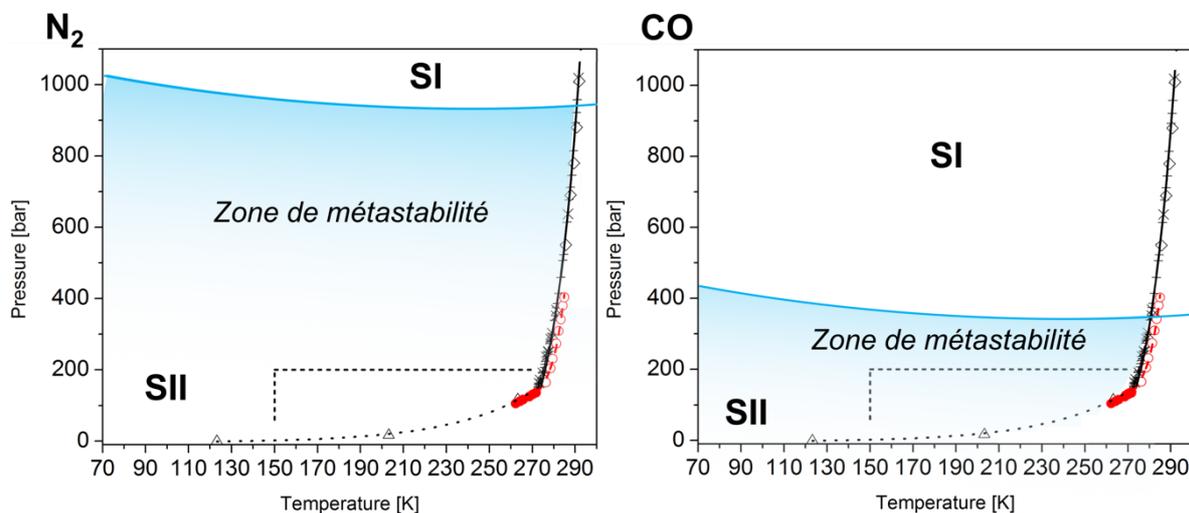


Figure 93 : Schématisation des diagrammes de phase des hydrates purs de CO (à droite) et de N₂ (à gauche). La courbe d'équilibre SI-SII est issue de calculs thermodynamiques pour l'azote [LUN 92]. Pour le monoxyde de carbone, elle est donnée, à titre indicatif, en terme de pression (aucune donnée dans la littérature) : elle serait plus basse en pression dans le cas de l'hydrate de CO que dans le cas de l'hydrate de N₂ d'après les résultats obtenus.

L'influence du moment dipolaire a été étudiée dans le cas de gaz non solubles dans l'eau (CO et N₂). Il serait, donc, pertinent de faire le même type d'étude sur des hydrates mixtes formés avec deux gaz solubles dans l'eau et dont la courbe d'équilibre serait proche de celle du CO₂. L'hydrate de N₂O a fait l'objet d'une étude préliminaire, lors de ce travail de doctorat. En effet, les hydrates de CO₂ et de N₂O sont des hydrates possédant des propriétés physico-chimiques similaires (masse moléculaire, diamètre de van der Waals), à l'exception du moment dipolaire. Alors que l'hydrate de CO₂ a été largement étudié, peu de données sont disponibles

sur celui de N_2O . Leurs diagrammes de phase sont très semblables (Figure 94). Les molécules de CO_2 et de N_2O sont connues pour occuper les grandes cages et les petites cages de la structure SI. Pour l'hydrate de N_2O , Sugahara *et al.* [SUG 09] ont confirmé par spectroscopie Raman que ce dernier se comportait comme l'hydrate de CO_2 notamment au niveau du remplissage des cages. Le même type d'étude a été mené par Yang *et al.* [YAN 2016] très récemment, mais uniquement à des pressions plus basses (40 bar contre 400 bar), et ils ont formé un hydrate mixte THF- N_2O afin de connaître l'occupation des cages dans le cas d'un hydrate de type SII : les molécules de N_2O n'occupent que les petites cages.

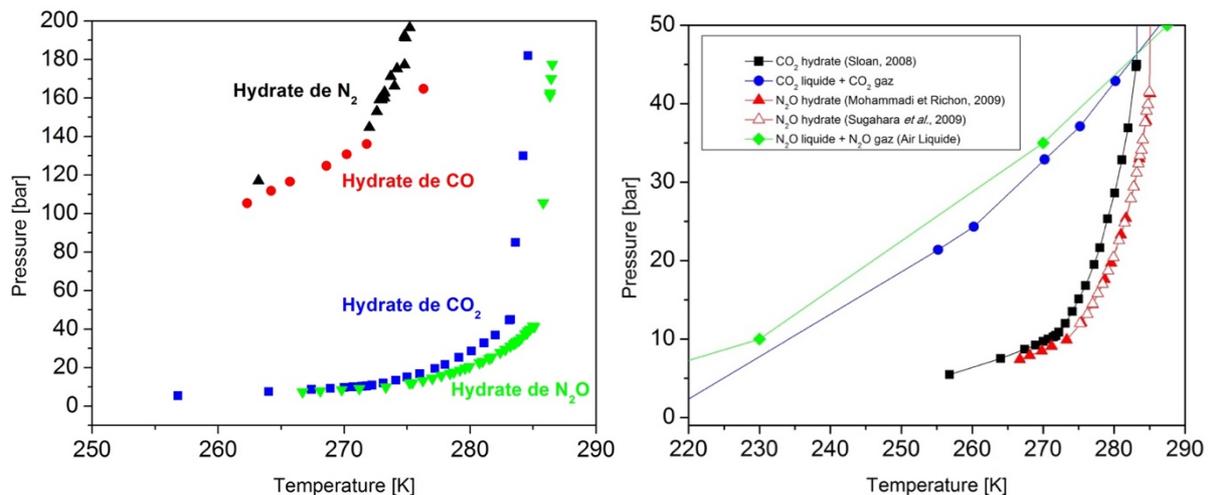


Figure 94: Diagramme de phase des hydrates purs étudiés. Adapté de [VAN 60, MAR 64, JHA 65, SUG 02, YOO 06, MOH 10, MOH 05, MOH 09, SUG 09, SLO 08].

Enfin, et ce afin d'obtenir des éléments nouveaux sur l'impact du moment dipolaire, nous avons commencé à étudier l'hydrate mixte CO_2 - N_2O puisque les deux molécules sont solubles dans l'eau et que les diagrammes de phase des hydrates purs sont très proches, comme dans le cas de CO - N_2 . Pour des raisons de risques chimiques (mélange explosif), il ne sera toutefois pas envisageable d'étudier le mélange CO - N_2O . Par contre, l'étude de l'hydrate mixte N_2 - N_2O pourra, aussi, être faite afin, tout d'abord, d'observer la différence de comportement du N_2 par rapport au mélange CO_2 - N_2 , et, ensuite, de comparer l'impact de l'affinité aqueuse (solubilité, adsorption à la surface de glace) sur la formation de l'hydrate mixte en comparaison avec l'hydrate mixte CO - N_2 .

BIBLIOGRAPHIE

- [ADI 91] ADISASMITO S., FRANK R.J., SLOAN E.D., « Hydrates of carbon dioxide and methane mixtures », *J. Chem. Eng. Data* **1991**; 36; 68-71.
- [ALA 07] ALAVI S., RIPMEESTER J.A., « Hydrogen-gas migration through clathrate hydrate cages », *Angew. Chem.* **2007**; 119; 6214-6217.
- [BIR 47] BIRCH F., « Finite elastic strain of cubic crystals », *Phys. Rev.* **1947**, 71, 809-824.
- [BRO 17] BROSETA D., RUFINE L. DESMEDT A., « Gas hydrates: from characterization and modeling to applications », Wiley-ISTE, London, **2017**.
- [BUA 06] BUANES T., KVAMME B., SVANDAL A., « Computer simulation of CO₂ hydrate growth », *J. Cryst. Growth* **2006**; 287; 491-.
- [BUR 12] BURKE K., « Perspective on density functional theory », *J. Chem. Phys.* **2012**, 136, 150901.
- [CAO 14] CAO X., SU Y., LIU Y., ZHAO J., LIU C., « Storage capacity and vibration frequencies of guest molecules in CH₄ and CO₂ hydrates by first-principles calculations », *J. Phys. Chem. A*, **2014**, 118, 215-222.
- [CHA 03] CHAKOUMAKOS B.C., RAWN C.J., RONDINONE A.J., STERN L.A., CIRONE S., KIRBY S.H., ISHII Y., JONES C.Y., TOBY B.H., « Temperature dependence of polyhedral cage volumes in clathrate hydrates », *Can. J. Phys.* **2003**; 81; 183-189.
- [CHA 97] CHAMPAGNON B., PANCZER G., CHAZALLON B., ARNAUD L., DUVAL P., LIPENKOV V., « Nitrogen and oxygen guest molecules in clathrate hydrates: different sites revealed by Raman spectroscopy », *J. Raman Spectrosc.* **1997**; 28; 711-715.
- [CHA 07] CHASTAIN B.K., CHEVRIER V., « Methane clathrate hydrate as a potential source for martian atmospheric methane », *Planet. Space Sci.* **2007**; 55; 1246-1256.
- [CHA 05] CHATTI I., DELAHAYE A., FOURNAISON L., PETITET J.-P., « Benefits and drawbacks of clathrate hydrates: a review of their areas of interest », *Energy Convers. Manage.* **2005**; 46; 1333-1343.
- [CHA 98] CHAZALLON B., CHAMPAGNON B., PANCZER G., PAUER F., KLAPPROTH A., KUHS W.F., « Micro-Raman analysis of synthetic air clathrates », *Eur. J. Mineral.* **1998**; 10; 1125-1134.
- [CHA 02] CHAZALLON B., KUHS W.F., « In Situ structural properties of N₂-, O₂- and air-clathrates by neutron diffraction », *J. Chem. Phys.* **2002**; 117; 308-320.
- [CHA 11] CHAZALLON B., « CO₂ Capture by Gas Hydrate Crystallization: Investigation of Equilibrium and Compositional Properties of CO₂-N₂ Hydrates by Micro-Raman Spectroscopy », *Physics and Chemistry of Ice. Hokkaido University Press, Sapporo*, **2011**; 173-181.
- [CHO 00] CHOU I.M., SHARMA A., BURRUSS R.C., SHU J., MAO H., HEMLEY R.J., GONCHAROV A.F., STER L.A., KIRBY S.H., « Transformations in methane hydrates », *PNAS* **2000**, 97, 13485-13487.

[CHR 94] CHRISTIANSEN R.L., SLOAN E.D., « Mechanism and kinetics of hydrate formation », *Ann. N.Y. Acad. Sci.* **1994**; 715; 283-305.

[COX 14] COX S. J., TOWLER M.D., ALFÈ D., MICHAELIDES A., « Benchmarking the performance of density functional theory and point charge force fields in their description of sl methane hydrate against diffusion Monte Carlo », *J. Chem. Phys.* **2014**, 140, 174703

[DAR 09] DARTOIS E., SCHMITT B., « Carbon dioxide clathrate hydrate FTIR spectrum- Near infrared combination modes for astrophysical remote detection », *Astron. Astrophys.* **2009**; 504; 869-873.

[DAR 10] DARTOIS E., DEBOFFLE D., BOUZIT M., « Methane clathrate hydrate infrared spectrum-II. Near-infrared overtones, combination modes and cages assignments », *Astron. Astrophys.* **2010**; 514; A49.

[DAR 11] DARTOIS E., « CO Clathrate Hydrate: Near to Mid-IR Spectroscopic Signatures » *Icarus* **2011**, 212, 950-956.

[DAV 71] DAVIDSON D.W., « The motion of guest molecules in clathrate hydrates », *Can. J. Chem.* **1971**; 49; 1224-1242.

[DAV 84] DAVIDSON D.W., HANDA Y.P., RATCLIFFE C.I., TSE J.S., « The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II », *Nature* **1984**; 311; 142-143.

[DAV 86] DAVIDSON D.W., HANDA Y.P., RATCLIFFE C.I., RIPMEESTER J.A., TSE J.S., DAHN J.R., LEE F., CALVERT L.D., « Crystallographic studies of clathrate hydrates. Part I », *Mol. Cryst. Liq. Cryst* **1986**; 141; 141-149.

[DAV 87] DAVIDSON D.W., DESANDO M.A., GOUGH S.R., HANDA Y.P., RATCLIFFE C.L., RIPMEESTER J.A., TSE J.S., « A Clathrate Hydrate of Carbon Monoxide », *Nature* **1987**, 328, 418-419.

[DEA 46] DEATON W.M., FROST E.M. Jr., « Gas hydrates and their relation to the operation of natural-gas pipe lines » **1946**; U.S. Bureau of Mines Monograph 8, 101.

[DES 90] DESANDO M.A., HANDA Y.P., HAWKINS R.E., RATCLIFFE C.I., RIPMEESTER J.A., « Dielectric and ¹³C NMR Studies of the Carbon Monoxide Clathrate Hydrate », *J. Inclus. Phenom. Mol. Recogn. Chem.* **1990**, 8, 3-16.

[DES 10] DESMEDT A., « Diffusion inélastique des neutrons », *EDP Sciences* **2010**; 10; 545-562.

[DES 12] DESMEDT A., BEDOURET L., PEFOUTE E., POUVREAU M., SAY-LIANG-FAT S., ALVAREZ M., « Energy landscape of clathrate hydrates », *Eur. Phys. J. Special Topics* **2012**; 213; 103-127.

[DES 15] DESMEDT A., MARTIN-GONDRE L., NGUYEN T.T., PETUYA C., BARANDIARAN L., BABOT O., TOUPANCE T., GRIM R.G., SUM A.K., « Modifying the

flexibility of water cages by co-including acidic species within clathrate hydrate », *J. Phys. Chem. C* **2015**; *119*; 8904-8911.

[DES 17] DESMEDT A., BEDOURET L., OLLIVER J., PETUYA C., « Neutron scattering of semi-clathrate and clathrate hydrates », in « Gas hydrates: from characterization and modeling to applications », *Vol. 1*, Chap. 1 (Eds Daniel Broseta, Livio Ruffine, Arnaud Desmedt), Wiley-ISTE, London, **2017**.

[DIO 04] DION M., RYDBERG H., SCHRODER E., LANGRETH D.C., LUNDQVIST B.I., « Van der Waals density functional for general geometries », *Phys. Rev. Lett.* **2004**, *92*, 246401.

[ENG 87 a] ENGLEZOS P., KALOGERAKIS N., DHOLABHAI P.D., BISHNOI P.R., « Kinetics of formation of methane and ethane gas hydrates », *Chem. Eng. Sci.* **1987**; *42*; 2647-2658.

[ENG 87 b] ENGLEZOS P., KALOGERAKIS N., DHOLABHAI P.D., BISHNOI P.R., « Kinetics of gas hydrate formation from mixtures of methane and ethane », *Chem. Eng. Sci.* **1987**; *42*; 2659-2666.

[ENG 15] ENGLISH N.J. MACELROY J.M.D., « Perspectives on molecular simulation of clathrate hydrates: Progress, prospects and challenges », *Chem. Eng. Sci.* **2015**, *121*, 133-156

[FAL 11] FALENTY A., GENOV G.Y., HANSEN T.C., KUHS W.F., SALAMATIN A.N., « Kinetics of CO₂ hydrate formation from water frost at low temperatures: experimental results and theoretical model », *J. Phys. Chem. C* **2011**; *115*; 4022-4032.

[FAL 13] FALENTY A., SALAMATIN A.N., KUHS A.F., « Kinetics of CO₂-hydrate formation from ice powders: data summary and modeling extended to low temperature », *J. Phys. Chem. C* **2013**; *117*; 8443-8457.

[FLE 88] FLEYFEL F., DEVLIN J.O., « FT-IR spectra of 90 K films of simple, mixed, double clathrate hydrates of trimethylene oxide, methyl chloride, carbon dioxide, tetrahydrofuran, and ethylene oxide containing decoupled D₂O », *J. Phys. Chem.* **1988**; *92*; 631-635.

[FLO 04] FLORUSSE L.J., PETERS C.J., SCHOONMAN J., HESTER K.C., KOH C.A., DEC S.F., MARSH K.N., SLOAN E.D., « Stable low-pressure hydrogen cluster stored in binary clathrate hydrate », *Science* **2004**; *306*; 469-471.

[FRE 01] FREER E., SELIM M.S., SLOAN E.D., « Methane hydrate film growth kinetics », *Fluid Phase Equilib.* **2001**; *185*; 65-75.

[GEN 04] GENOV G., KUHS W.F., STAYKOVA D.K., GORESHNIK E., SALAMATIN A.N., « Experimental studies on the formation of porous gas hydrates », *Am. Mineral.* **2004**; *89*; 1228-1239.

[GIA 08] GIANNASI A., CELLI M., ULIVI L., ZOPPI M., « Low temperature Raman spectra of hydrogen in simple and binary clathrate hydrates », *J. Chem. Phys.* **2008**; *129*; 084705.

- [GOE 06] GOEL N., « In situ methane hydrate dissociation with carbon dioxide sequestration: current knowledge and issues », *J. Petrol. Sci. Eng.* **2006**; *51*; 169-184.
- [HAF 69] HAFEMANN D.R., MILLER S.L., « Clathrate hydrates of cyclopropane », *J. Phys. Chem.* **1969**; *73*; 1392-1397.
- [HAN 16] HANSEN T.C., FALENTY A., KUHS W.F., « Lattice constants and expansivities of gas hydrates from 10 K up to the stability limit », *J. Phys. Chem.* **2016**; *144*; 0554301.
- [HAS 06] HASHIMOTO S., MURAYAMA S., SUGAHARA T., SATO H., OHGAKI K., « Thermodynamic and Raman spectroscopic studies on H₂+tetrahydrofuran+water+tetra-n – butylammonium bromide+water mixtures containing gas », *Chem. Eng. Sci.* **2006**; *61*; 7884-7888.
- [HAY 82] HAYDUK W., IUPAC *Solubility Data Series* **1982**, *9*, Ethane, Pergamon Press, Oxford, England.
- [HAY 86] HAYDUK W., IUPAC *Solubility Data Series* **1986**, *24*, Propane, butane and 2-methylpropane, Pergamon Press, Oxford, England.
- [HEN 96] HENDRICKS E.M., EDMONDS B., MOORWOOD R.A.S, SZCEPANSKI R., « Hydrate structure stability in simple and mixed hydrates », *Fluid. Phase Equilib.* **1996**; *117*; 193-200.
- [HEN 00] HENNING R.W., SCHULTZ A.J., THIEU V., HALPERN Y., « Neutron diffraction studies of CO₂ clathrate hydrate: Formation from deuterated ice », *J. Phys. Chem. A* **2000**; *104*; 5066-5071.
- [HER 11] HERRI J.-M. *et al.*, *Proceedings of the 7th International Conference on Gas Hydrates (ICGH 2011)*, Edinburgh, Scotland, United Kingdom, July 17-21, **2011**.
- [HES 07] HESTER K.C., HUO Z., BALLARD A.L., KOH C.A., MILLER K.T., SLOAN E.D., « Thermal expansivity for sI and sII clathrate hydrates », *J. Phys. Chem. B* **2007**; *111*; 8830-8835.
- [HIR 12] HIRATSUKA M., OHMURA R., SUM A.K., YASUOKA K., « Molecular vibrations of methane molecules in the structure I clathrate hydrate from ab initio molecular dynamics simulation », *J. Chem. Phys.* **2012**; *136*; 1-6.
- [HIR 15] HIRATSUKA M., OHMURA R., SUM A. K., ALAVI S., YASUKOA K., « A molecular dynamics study of guest-host hydrogen bonding in alcohol clathrate hydrates », *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 12639-12647.
- [IKE 00] IKEDA T., MAE S., YAMAMURO O., MATSUOA T., IKEDA S., IBBERSON R.M., « Distortion of host lattice in clathrate hydrate as a function of guest molecule and temperature », *J. Phys. Chem. A* **2000**; *104*; 10623-10630.
- [ITO 01] ITOH H., TSE J.S., KAWAMURA K., « The structure and dynamics of doubly occupied Ar hydrate. », *J. Chem. Phys.* **2001**; *115*; 9414-9420.

[JAC 10 a] JACOBSON L.C., HUJO W., MOLINERO V., « Amorphous precursors in the nucleation of clathrate hydrates », *J. Am. Chem. Soc.* **2010**; *132*; 11806-11811.

[JAC 10 b] JACOBSON L.C., HUJO W., MOLINERO V., « Nucleation pathways of clathrate hydrates: effect of guest size and solubility », *J. Phys. Chem. B* **2010**; *114*; 13796-13807.

[JHA 65] JAHVERI J., ROBINSON D.B., « Hydrates in the methane-nitrogen system », *Can. J. Chem. Eng.* **1965**; *43*; 75-78.

[KAN 00] KANG S.-P., LEE H., « Recovery of CO₂ from flue gas using gas hydrates: thermodynamic verification through phase equilibrium measurements », *Environ. Sci. Technol.* **2000**; *34*; 4397-4400.

[KAY 86] KAYE G.W.C., LABY T.H., « Tables of Physical and Chemical constants », 15th ed., Longman, NY **1986**, p. 219.

[KAL 03] KLAUDA J.B., SANDLER S.I., « Phase behavior of clathrate hydrates: a model for single and multiple gas component hydrates », *Chem. Eng. Sci.* **2003**; *58*; 27-41.

[KLI 12] KLIMES J. MICHAELIDES A., « Perspective: Advances and challenges in treating van der Waals dispersion forces in density functional theory », *J. Chem. Phys.* **2012**, *137*, 120901.

[KLO 13] KLOBES B., DESMEDT A., SERGUEEV I., SCHMALZL K., HERMANN R.P., « ¹²⁹Xe nuclear resonance scattering on solid Xe and ¹²⁹Xe clathrate hydrate », *EuroPhys. Lett.* **2013**; *103*; 36001.

[KOH 07] KOH C.A., SLOAN E.D., « Natural gas hydrates: recent advances and challenges in energy and environmental applications », *AIChE Journal* **2007**; *53*; 1636-1643.

[KOH 11] KOH C.A., SLOAN A.D., SUM A., WU D., « Fundamentals and Applications of Gas Hydrates », *Annu. Rev. Chem. Biomol. Eng.* **2011**; *2*; 237-257.

[KOR 00] KORTUS J., IRMER G., MONECKER J., PEDERSON M.R., « Influence of cages structures on the vibrational modes and Raman activity of methane », *Modelling Simul. Sci. Eng.* **2000**; *8*; 403-411.

[KRE 93 a] KRESSE G., HAFNER J., « Ab initio molecular dynamics for liquid metals », *Phys. Rev. B* **1993**, *47*, 558-561.

[KRE 93 b] KRESSE G., HAFNER J., « Ab initio molecular dynamics for open-shell transition metals », *Phys. Rev. B* **1993**, *48*, 13115-13118.

[KRE 96 a] KRESSE G., FURTHMULLER J., « Efficiency of ab-initio total energy calculations for metals and semiconductors using a plane-wave basis set », *Comput. Mater. Sci.* **1996**, *6*, 15-50.

[KRE 96 b] KRESSE G. FURTHMULLER J., « Efficient iterative schemes for ab initio total-energy calculations using a plane-wave basis set », *Phys. Rev. B* **1996**, *54*, 11169-11186.

[KUH 97] KUHS W.F., CHAZALLON B., RADAELLI P.G., PAUER F., « Cage occupancy and compressibility of deuterated N₂ clathrate hydrate by neutron diffraction », *J. Inclusion Phenom. Mol.* **1997**; 29; 65-77.

[KUH 98] KUHS W.F., CHAZALLON B., KLAPPROTH A., PAUER F., « Filling-isotherms in clathrate hydrates », *Rev. High Pressure Sci. Technol.* **1998**; 7; 1147-1149.

[KUH 06b] KUHS W.F., STAYKOVA D.K., SALAMATIN A.N., « Formation of methane hydrate from polydisperse ice powders », *J. Phys. Chem. B* **2006**; 110; 13283-13295.

[KUM 08] KUMAR R., LINGA P., MOUDRAKOVSKI I., RIPMEESTER J.A., ENGLEZOS P., « Structure and kinetics of gas hydrates from methane/ethane/propane mixtures relevant to the design of natural gas hydrate storage and transport facilities », *AIChE Journal* **2008**; 54; 2132-2144.

[KUM 09] KUMAR R., ENGLEZOS P., MOUDRAKOVSKI I., RIPMEESTER J.A., « Structure and composition of CO₂/H₂ and CO₂/H₂/C₃H₈ hydrate in relation to simultaneous CO₂ capture and H₂ production », *AIChE J.* **2009**; 55; 1584-1594.

[KUM 11] KUMAR P., SATHYAMURTHY N., « Theoretical studies of host-guest interaction in gas hydrates », *J. Phys. Chem. A* **2011**; 115; 14276-14281.

[LAL 01] LALANNE P., « Etude par spectrométrie de vibration des interactions moléculaires dans le solvant supercritique universel CO₂/éthanol », Thèse de l'Université de Bordeaux 1, **2001**.

[LEC 15] LECTEZ S., SIMON J.-M., MOUSIS O. PICAUD S., ALTWEGG K., RUBIN M., SALAZAR J. M., « A ~32-70 K formation temperature range for the ice grains agglomerated by comet 67P/Churyumov-Gerasimenko », *Astrophys. J. Lett.* **2015**; 805: L1.

[LEE 05] LEE H., LEE J.-W., KIM Y.D., PARK J., SEO Y.T., ZENG H., MOUDRAKOVSKI I.L., RATCLIFFE C.I., RIPMEESTER J.A., « Tuning clathrate hydrates for hydrogen storage », *Nature* **2005** ; 434 ; 743-746.

[LEE 07] LEE J.Y., YUN T.S., SANTMARINA J.C., RUPPEL C., « Observations related to tetrahydrofuran and methane hydrates for laboratory studies of hydrate-bearing sediments », *Geochem. Geophys. Geosyst.* **2007**; 8; 1-10.

[LEW 80] LEWIS J.S., PRINN R.G., « Kinetic Inhibition of CO and N₂ Reduction in the Solar Nebula », *Astrophys. J.* **1980**, 238, 357-364.

[LON 94] LONG J.P., « Gas hydrate formation mechanism and its kinetic inhibition », *Ph.D Thesis Colorado School of Mines, Golden, CO* **1994**.

[LUN 92] LUNDGAARD L., MOLLERUP J., « Calculation of phase diagrams of gas hydrates », *Fluid Phase Equilib.* **1992**; 76; 141-149.

- [LUN 85] LUNINE J.I., STEVENSON D.J., « Thermodynamics of Clathrate Hydrate at Low and High Pressures with Application to the Outer Solar System » *Astrophys. J.* **1985**, 58, 493-531.
- [MAK 05] MAKINO T, SUGAHARA S., OHGAKI K., In *Proc. Fifth International Conference on Gas Hydrate 2005*, Trondheim, Norway, June 13-16, Paper 5026.
- [MAL 97] MALEGAONKAR M.B., DHOLABHAI P.D., BISHNOI P.R., « Kinetics of carbon dioxide and methane hydrate formation », *Can. J. Chem. Eng.* **1997**; 75; 1090-1099.
- [MAR 10] MARBOEUF U., MOUSIS O., PETIT J.-M., SCHMITT B., « Clathrate hydrates formation in short-period comets », *Astrophys. J.* **2010**; 708; 812-816.
- [MAR 11] MARBOEUF U., MOUSIS O., PETIT J.-M., SCHMITT B., COCHRAN A.L., WEAVER H.A., « On the stability of clathrate hydrates in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko and 46P/Wirtanen », *Astron. Astrophys.* **2011**, 525, A144-148.
- [MAR 64] MARSHALL D.R., SAITO S., KOBAYASHI R., « Hydrates at high pressures: Part I. Methane-water, argon-water, and nitrogen-water systems », *AIChE J.* **1964**; 10; 202-205.
- [MIL 61] MILLER S.L., *Chemistry* **1961**; 47; 1798-1808.
- [MIL 85] MILLER S.L., « Clathrate hydrates in the solar system », In *Ices in the solar system*. (Eds. Jürgen Klinger, Daniel Benest, Audouin Dollfus, Roman Smoluchowski), Springer, Netherlands **1985**, p.59-79.
- [MOC 05] MOCHOZUKI T., MORI Y.H., In *Proc. Fifth International Conference on Gas Hydrate 2005*, Trondheim, Norway, June 13-16, Paper 1009.
- [MOC 06] MOCHIZUKI T., MORI Y.H., « Clathrate-hydrate film growth along water/hydrate-former phase boundaries-numerical heat-transfer study », *J. Cryst. Growth* **2006**; 290; 642-652.
- [MOH 05] MOHAMMADI A.H., ANDERSON R., TOHIDI B., « Carbon monoxide clathrate hydrates: equilibrium data and thermodynamic modeling », *AIChE Journal* **2005**; 51; 2825-2833.
- [MOH 09] MOHAMMADI A.H., RICHON D., « Equilibrium data of nitrous oxide and carbon dioxide clathrate hydrates », *J. Chem. Eng. Data* **2009**; 54; 279-281.
- [MOH 10] MOHAMMADI A.H., RICHON D., « Ice-clathrate hydrate-gas phase equilibria for air, oxygen, nitrogen, carbon monoxide, methane or ethane+water system », *Ind. Eng. Chem. Res.* **2010**; 49; 3976-3979.
- [MOR 01] MORI Y.H., « Estimating the thickness of hydrate films from their lateral growth rates: application of simplified heat transfer model », *J. Cryst. Growth* **2001**; 223; 206-212.
- [MOR 00] MORITA K., NAKANO S., OHGAKI K., « Structure and stability of ethane hydrate crystal », *Fluid Phase Equilib.* **2000**; 169; 167-175.

[MOU 00] MOUSIS O., « Constraints on the formation of comets from D/H ratios measured in H₂O and HCN », *Icarus* **2000**; 148; 513-525.

[MUL 93] MULLIN J.W., *Crystallization, 3rd Edition*, Butterworth-Heinmann, Oxford, U.K., **1993**.

[NAI 70] NAIR N.K., ADAMSON A.W., « Physical adsorption of vapors on ice. III. Argon, nitrogen and carbon monoxide », *J. Phys. Chem.* **1970**, 74, 2229-2230.

[NAK 88] NAKAHARA J., SHIGESATO Y., HIGASHI A., HONDOH T., LANGWAY C.C. Jr, « Raman spectra of natural clathrates in deep ice cores », *Philos. Mag. B* **1988**; 57; 421-430.

[NAK 98] NAKANO S., MORITOKI M., OHGAKI K., « High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the CO₂ hydrate system », *J. Chem. Eng. Data* **1998**; 43; 807-810.

[NAK 99] NAKANO S., MORITOKI M., OHGAKI K., « High-pressure phase equilibrium and Raman microprobe spectroscopic studies on the methane hydrate system », *J. Chem. Eng. Data* **1999**; 44; 254-257.

[OCA 82] OCAMPO J., KLINGER J., « Adsorption of N₂ and CO₂ on Ice », *J. of Colloid Interf. Sci.* **1982**, 86, 377-383.

[OUA 92] OUAR H., CHA S.B., WILDEMAN T.R., SLOAN E.D., «The formation of natural gas hydrates in water-based drilling fluids », *Trans I Chem. E.* **1992**, 70A, 48-54.

[PAU 95] PAUER F., KIPFSTUHL J., KUHS W.F., « Raman spectroscopic study on the nitrogen ratio in natural ice clathrates in the GRIP ice core », *Geophys. Res. Lett.* **1995**; 22; 969-071.

[PAU 96] PAUER F., KIPFSTUHL J., KUHS W.F., « Raman spectroscopic study on the spatial distribution of nitrogen and oxygen in natural ice clathrates and their decomposition to air bubbles », *Geophys. Res. Lett.* **1996**; 23; 177-180.

[PER 96] PERDEW J.P., BURKE K., ERNZERHOF M., « Generalized gradient approximation made simple », *Phys Rev. Lett.* **1996**, 77, 3865-3868.

[PER 97] PERDEW J.P., BURKE K., ERNZERHOF M., « Generalized gradient approximation made simple », *Phys Rev. Lett.* **1997**, 78, 1396.

[PET 17] PETUYA C., DAMAY F., TALAGA D., DESMEDT A., « Guest partitioning in carbon monoxide hydrate by Raman spectroscopy », *J. Phys. Chem. C* **2017**; 121; 13798-13802.

[PIM 63] PIMENTEL G.C., CHARLES S.W., « Infrared spectral perturbations in matrix experiments », *Pure Appl. Chem.* **1963**; 7; 111-123.

[PRA 06] PRASAD P.S.R., PRASAD K.S., THAKUR N.K., « FTIR signatures of type-II clathrates of carbon dioxide in natural quartz veins », *Curr. Sci.* **2006**; 90; 1544-1547.

[PRA 07] PRASAD P.S.R., PRASAD K.S., THAKUR N.K., « Laser Raman spectroscopy of THF clathrate hydrate in the temperature range 90-300 K », *Spectrochimica Acta Part A* **2007**; *68*; 1096-1100.

[QIN 13] QIN J., KUHS W.F., « Quantitative analysis of gas hydrates using Raman spectroscopy », *AIChE Journal* **2013**; *59*; 2155-2167.

[QIN 15] QIN J., KUHS W.F., « Calibration of Raman quantification factors of guest molecules in gas hydrates and their application to gas exchange processes involving N₂ », *J. Chem. Eng. Data* **2015**; *60*; 369-375.

[RAD 02] RADHAKRISHNAN R., TROUT B.L., « A new approach for studying nucleation phenomena using molecular simulations: application to CO₂ hydrate clathrates », *J. Chem. Phys.* **2002**, *117*, 1786-1796.

[RAT 86] RATCLIFFE C.I., RIPMEESTER J.A., « ¹H and ¹³C NMR studies on carbon dioxide hydrate », *J. Phys. Chem.* **1986**; *90*; 1259-1263.

[ROD 90] RODGER P.M., Gas Hydrates, **1990**; *22*; 6080-6089.

[ROE 07] ROEX T., NASSIMBENI L.R., WEBER E., « Clathrates with mixed guests », *Chem. Commun.* **2007**; *11*; 1124-1126.

[ROM 10] ROMÀN-PÉREZ G., MOAIED M., SOLER J.M., YNDURAIN F., « Stability, adsorption, and diffusion of CH₄, CO₂ and H₂ in clathrate hydrates », *Phys. Rev. Lett.* **2010**, *105*, 145901.

[SAS 03] SASAKI S., HORI S., KUME T., SHIMIZU H., « Microscopic observation and in situ Raman scattering studies on high-pressure phase transformations of a synthetic nitrogen hydrate », *J. Chem. Phys.* **2003**; *118*; 7892-7897.

[SEO 04] SEO Y.-T., LEE H., « Structure and guest distribution of the mixed carbon dioxide and nitrogen hydrates as revealed by x-rays diffraction and ¹³C NMR spectroscopy », *J. Phys. Chem. B* **2004**; *108*; 530-534.

[SCH 03] SCHOBER H., ITOH H., KLAPPROTH A., KUHS W.F., « Guest-host coupling and anharmonicity in clathrate hydrates », *Eur. Phys. J. E* **2003**; *12*; 41-49.

[SHI 02] SHIMIZU H., KUMAZAKI T., KUME T., SASAKI S., « In situ observations of high-pressure phase transformations in a synthetic methane hydrate », *J. Phys. Chem. B* **2002**; *106*; 30-33.

[SHI 03] SHIMIZU H., « High-pressure Raman and Brillouin studies of single crystalline gas hydrates », *Can. J. Phys.* **2003**; *81*; 127-133.

[SKO 94] SKOVBORG P., RASMUSSEN P., « A mass transport limited model for the growth of methane and ethane gas hydrates », *Chem. Eng. Sci.* **1994**; *49*; 1131-1143.

[SLO 91] SLOAN E.D., FLEYFEL F., « A molecular mechanism for gas hydrate nucleation from ice », *AIChE J.* **1991**; *37*; 1281-1292.

[SLO 08] SLOAN E.D., KOH C.A., « Clathrate Hydrates of natural gases », 3rd ed.; Taylor & Francis-CRC Press: Boca Raton, FL, **2008**.

[STA 03] STAYKOVA D. K., KUHS W. F., SALAMATIN A. N., HANSEN T., « Formation of porous gas hydrates from ice powders: Diffraction experiments and multi-stage model », *J. Phys. Chem. B*; **2003**; *107*; 10299-10311.

[SUB 99] SUBRAMANIAN S., SLOAN E.D., « Molecular measurements of methane hydrate formation », *Fluid Phase Equilib.* **1999**; *158-160*; 813-820.

[SUB 00] SUBRAMANIAN S., KINI R.A., DEC S.F., SLOAN E.D., « Structural transition studies in methane + ethane hydrates using Raman and NMR », in *Proc. Gas hydrates, Challenges for the Future, Annals of the New York Academy of Sciences* **2000**; *912*; 873-886.

[SUB 02] SUBRAMANIAN S., SLOAN E.D., « Trends in vibrational frequencies of guests trapped in clathrate hydrate cages », *J. Phys. Chem. B* **2002**; *106*; 4348-4355.

[SUG 00] SUGAHARA T., MORITA K., OHGAKI K., « Stability boundaries and small hydrate-cage occupancy of ethylene hydrate system », *Chem. Eng. Sci* **2000**; *55*; 6015-6020.

[SUG 02] SUGAHARA K., TANAKA Y., SUGAHARA T., OHGAKI K., « Thermodynamic stability and structure of nitrogen hydrate crystal », *J. Supramol. Chem.* **2002**; *2*; 365-368.

[SUG 05] SUGAHARA K., SUGAHARA T., OHGAKI K., « Thermodynamic and Raman spectroscopic studies of Xe and Kr hydrates », *J. Chem. Eng. Data* **2005**; *50*; 274-277.

[SUG 09] SUGAHARA K., SUGAHARA T., OHGAKI K., « High-pressure phase equilibrium and Raman spectroscopic studies on the nitrous oxide hydrate system », *J. Chem. Eng. Data* **2009**; *54*; 2301-2303.

[SUM 97] SUM A.K., BURRUSS R.C., SLOAN E.D., « Measurement of clathrate hydrates via Raman spectroscopy », *J. Phys. Chem. B* **1997**; *101*; 7371-7377.

[SUZ 01] SUZUKI M., TANAKA Y., SUGAHARA T., OHGAKI K., « Pressure dependence of small-cage occupancy in the cyclopropane hydrate system », *Chem. Eng. Sci* **2001**; *56*; 2063-2067.

[SVA 05] SVANDAL A. KVAMME B., GRANASY L., PUSZTAI T., « The influence of diffusion on hydrate growth », *J. Phase Equilib. Diffusion* **2005**; *26*; 534-538.

[THO 07] THOMAS C., MOUSIS O., BALLENEGGER V., PICAUD S., Clathrate hydrates as a sink of noble gases in Titan's atmosphere, *Astron. Astrophys.* **2007**, *474*, L17-L20.

[TOB 06] TOBIE G., LUNINE J.I., SOTIN C., « Episodic outgassing as the origin of atmospheric methane on Titan », *Nature* **2006**; *440*; 61-64.

[UDA 01] UDACHIN K.A., RATCLIFFE C.I, RIPMEESTER J.A., « Structure, composition and thermal expansion on CO₂ hydrate from single crystal x-rays diffraction measurements », *J. Phys. Chem. B* **2001**; *105*; 4200-4204.

[UCH 99] UCHIDA T., EBINUMA T., KAWABATA J., NARITA H.J., « Microscopic observations of formation processes of clathrate-hydrate films at an interface between water and carbon dioxide », *J. Cryst. Growth* **1999**; *204*, 348-356.

[UCH 05] UCHIDA T., IKEDA I.Y., TAKEYA S., KAMATA Y., OHMURA R., NAGAO J., ZATSEPINA O.Y., BUFFETT B.A., « Kinetics and stability of CH₄-CO₂ mixed gas hydrates during formation and long-term storage », *Chem. Phys. Chem.* **2005**; *6*; 646-654.

[VAN 60] VAN CLEEFF A., DIEPEN G.A.M., «Gas Hydrates of Nitrogen and Oxygen», *Recueil* **1960**, *79*, 582-586.

[VAN 65] VAN CLEEFF A., DIEPEN G.A.M., «Gas Hydrates of Nitrogen and Oxygen II», *Recueil* **1965**, *84*, 1085-1093.

[VAN 93] VAN HINSBERG M.G.E., SCHERBOOM M.I.M., SCHOUTEN J.A., « The vibrational spectra of N₂ in clathrate hydrates: a new high pressure phase transition », *J. Chem. Phys.* **1993**; *99*; 752-754.

[VAN 94] VAN HINSBERG M.G.E., SCHOUTEN J.A., « The phase diagram of nitrogen clathrate hydrate », *AIP Proceedings* **1994**; *309*; 271-274.

[VAN 01 a] VAN KLAVEREN E.P., MICHELS P.J., SCHOUTEN J.A., KLUG D.D, TSE J.S., « Stability of doubly occupied N₂ clathrate hydrates investigated by molecular dynamics simulations », *J. Chem. Phys.* **2001**; *114*; 5745-5754.

[VAN 01 b] VAN KLAVEREN E.P., MICHELS J.P.J., SCHOUTEN J.A., KLUG D.D., TSE J.S., « Molecular dynamics simulation study of the properties of doubly occupied N₂ clathrate hydrates », *J. Chem. Phys.* **2001**; *115*; 10500-10508.

[VIL 88] VILLARD M., « Sur quelques nouveaux hydrates de gaz », *Compt. Rend.* **1888** ; *11* ; 289-394.

[WAN 02] WANG X., SCHULTZ A.J., Y. HALPERN Y., « Kinetics of methane hydrate formation from polycrystalline deuterated ice », *J. Phys. Chem. A* **2002**; *106*; 7304-7309.

[WEI 80] WEISS R.F., PRICE B.A., « Nitrous oxide solubility in water and seawater », *Marine Chem.* **1980**; *8*; 347-359.

[YAN 16] YANG Y., SHIN D., CHOI S., LEE J.-W., CHA M., KIM D., « Cage occupancy and stability of N₂O-encaged structure I and II clathrate hydrates », *Energy Fuels* **2016**; *30*; 9628-9634.

[YOO 06] YOON J.-H., KAWAMURA T., OHTAKE M., TAKEYA S., KOMAI T., YAMAMOTO Y., EMI H., KOHARA M., TANAKA S., TAKANO O., UCHIDA K., « Highly selective encaging of carbon dioxide molecules in the mixed carbon dioxide and nitrogen hydrate at low temperatures », *J. Phys. Chem. B* **2006**; *110*; 17595-17599.

[ZHA 12] ZHAO J., XU K., SONG Y., LIU W., LAM W., LIU Y., XUE K., ZHU Y., YU X., LI Q., « A review on research on replacement of CH₄ in natural gas hydrates by use of CO₂ », *Energies* **2012**; 5; 399-419.

[ZUH 14] ZUH J., DU S., YU X., ZHANG J., XU H., VOGEL S.C., GERMANN T.C., FRANCISCO J.S., IZUMI F., MOMMA K., YUKIHIKO K., KAWAMURA Y., JIN C., ZHAO Y., « Encapsulation kinetics and dynamics of carbon monoxide in clathrate hydrate », *Nat. Commun.* **2014**; 5; 1-9.

