



HAL
open science

Étude par DFT statique et dynamique de l'adsorption de H₂O/O₂/H₂ dans une zéolithe LTA, en vue de la recombinaison des gaz issus de la radiolyse de l'eau tritiée en entreposage.

Joharimanitra Randrianandraina

► **To cite this version:**

Joharimanitra Randrianandraina. Étude par DFT statique et dynamique de l'adsorption de H₂O/O₂/H₂ dans une zéolithe LTA, en vue de la recombinaison des gaz issus de la radiolyse de l'eau tritiée en entreposage.. Radiochimie. Université Bourgogne Franche-Comté, 2021. Français. NNT : 2021UBFCD037 . tel-03702600

HAL Id: tel-03702600

<https://theses.hal.science/tel-03702600>

Submitted on 23 Jun 2022

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 de DOCTORAT DE L'UNIVERSITÉ DE
BOURGOGNE FRANCHE-COMTÉ
PRÉPARÉE AU LABORATOIRE CHRONO-ENVIRONNEMENT

École Doctorale n°553
Carnot-Pasteur

Doctorat de Chimie-Physique

Par
Mr Randrianandrana Joharimanitra

Étude par DFT statique et dynamique de l'adsorption de $H_2O/O_2/H_2$ dans
une zéolithe LTA, en vue de la recombinaison des gaz issus de la radiolyse de
l'eau tritiée en entreposage.

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 23 septembre 2021

Composition du Jury :

Mme VALLET Valérie	Directrice de recherche, Université de Lille	Présidente du Jury
Mme CALATAYUD Monica	Professeure, Sorbonne Université	Rapporteure
Mme GUILLAUMONT Dominique	Directrice de recherche, CEA centre de Marcoule	Rapporteure
Mr GROETZ Jean-Emmanuel	Maître de conférences, Université de Bourgogne - Franche-Comté	Directeur de thèse
Mr GRIVET Manuel	Maître de conférences, Université de Bourgogne - Franche-Comté	Co-directeur de thèse
Mr HAUDEBOURG Raphaël	Ingénieur-chercheur, CEA centre de Valduc	Co-encadrant de thèse
Mr BADAWI Michael	Maître de conférences, Université de Lorraine	Invité
Mr RAMSEYER Christophe	Professeur, Université de Bourgogne - Franche-Comté	Invité

Remerciements

JE tiens à remercier ici toutes les personnes qui ont contribué, de près ou de loin, à l'accomplissement et au succès de cette thèse.

Mes premiers remerciements vont naturellement à l'équipe d'encadrement qui était d'un grand soutien à toutes les étapes. Merci à Manuel Grivet de m'avoir fait confiance pour la réalisation de ces travaux dont le sujet est le plus souvent qualifié d'ambitieux. Depuis la mise en place du projet de thèse jusqu'au jour de la soutenance, il a su voir et mettre en avant le potentiel que j'avais et dont je n'étais pas forcément conscient. Il m'a laissé travailler avec beaucoup d'autonomie et a su intervenir quand il le fallait. Je remercie également Jean-Emmanuel Groetz qui a été présent à tous les moments clés de cette thèse, il s'est toujours assuré que je travaille dans les meilleures conditions possibles et avec les meilleurs moyens à disposition (L^AT_EX en fait partie et est devenue incontournable depuis). Merci à Christophe Ramseyer qui a été d'une aide importante dans la compréhension du système par sa grande expertise du côté théorique. Il a contribué à la définition d'étapes de calculs clairs pour une étude complète et détaillée en pointant là où il fallait regarder sans se dissiper. Je remercie également Bruno Cardey pour avoir partagé ses connaissances en DFT et ses qualités de chimiste théoricien. Il a toujours su apporter un débat pertinent et intéressant là où des discussions étaient nécessaires. Je remercie Michael Badawi qui a beaucoup aidé dans les calculs AIMD et au lancement des calculs sur le TGCC. Je ne le remercierai jamais assez pour sa contribution importante dans la partie technique, dans la rédaction et la soumission des articles. Je dis merci à Freddy Torrealba Anzola pour ses conseils toujours avisés notamment sur la façon d'aborder un problème lorsque les résultats obtenus semblent incohérents. J'exprime également toute ma reconnaissance à Caroline Chambelland qui a été notre interface avec le centre de Valduc. Elle a toujours réussi gérer les sollicitations provenant des deux côtés avec beaucoup de maîtrise et de professionnalisme et ce malgré un emploi du temps bien rempli. L'emploi du temps était sans doute chargé aussi pour Didier Ducret, mais il a su dégager du temps pour le suivi de ma thèse. Ses interventions étaient particulièrement opportunes pour rappeler l'importance de lier les échelles micro et macro alors que les résultats des calculs s'enchaînaient

les uns à la suite des autres. Pour tout ce là je le remercie très chaleureusement. Enfin je remercie Raphaël Haudebourg qui s'est pleinement investi dans la compréhension de mon sujet dès son arrivée dans l'encadrement pour assurer un bon suivi de cette thèse et de la suivante. Toutes ces personnes, provenant de spécialités différentes, ont participé à l'encadrement de ma thèse et ont partagé avec moi une grande partie de leurs connaissances. Ceci illustre la richesse du savoir auquel j'ai pu profiter durant ces quelques années.

Je remercie les membres du jury qui ont montré leur intérêt pour mes travaux en acceptant de les lire et d'avoir pris le temps de partager leurs appréciations. Je remercie notamment Valérie Vallet d'avoir accepté de présider le jury ainsi que Monica Calatayud et Dominique Guillaumont pour avoir été les rapporteuses de mon manuscrit.

Au-delà de l'équipe encadrante, j'ai pu jouir d'un environnement de travail très agréable grâce à l'ambiance toujours conviviale qui régnait au K3 (et K4). Je remercie ainsi Sarah Foley-Meyer, Michel Fromm et Christophe Mavon qui étaient les seuls de l'étage à ne pas encadrer ma thèse (hahaha!) mais qui m'ont apporté énormément d'un point de vue humain par leur disponibilité et leur gentillesse. Je savais que je pouvais compter sur eux si j'avais besoin d'une aide quelconque et c'était rassurant. Il y a également ceux qui passent pour partager des moments sympathiques : Philippe Seguin (Phiphi), Ana Aviles, Estelle Franc et beaucoup d'autres encore.

Enfin je remercie et souhaite la bienvenue à Laura Le Bras qui, à peine arrivée, m'a fait profiter de son expérience pendant les répétitions de la soutenance.

Merci aux doctorants et doctorantes ainsi qu'aux stagiaires que j'ai rencontré tout au long de cette aventure. Plus que des collègues, ils ont été de vrais amis sur lesquels je pouvais m'appuyer. Merci à Thibault Minervini qui a réussi à retenir mon nom par coeur et avec la bonne prononciation. Merci à Timothée Rivel dont le savoir en géopolitique semble sans limite. Merci à Mariia Savenko qui était toujours partante pour nous inviter à manger chez elle (et chez Timothée R. par la même occasion). Merci à Florentin Allemand qui s'est sacrifié pour que nous puissions nous nourrir pendant le pot de thèse, ça a toujours été un plaisir de discuter avec lui pendant le "tea time" et le regarder se battre avec la machine à café. Et merci à Fatemeh Haghighi pour ses questions toujours pertinentes et ses conseils très pratiques qui facilitent la vie. Merci à Chloé Richet (et ses gâteaux) qui est toujours pleine d'énergie et dont la motivation est contagieuse, elle ne le sait pas encore mais elle fera une thèse (on espère). Merci à ceux qui ont partagé le même bureau (310K) que moi pendant ce temps de séjour de quelques années, je pense notamment à Nicolas Schmitt, un passionné de la mesure nucléaire et grand défenseur de l'énergie propre. Il n'a pas hésité à partager avec moi ses astuces pour une thèse bien réussie "n'attends pas que quelqu'un vienne te dire quoi faire" (un très bon conseil qui m'a beaucoup servi). Merci également à Norhan Omar, une vraie ambassadrice du Liban qui m'a fait découvrir

les merveilles de la cuisine libanaise. Elle a toujours été d'une grande générosité dès le premier jour où elle est arrivée dans le bureau. Je lui souhaite beaucoup de courage en ce moment où elle se lance dans cette étape éprouvante qu'est la rédaction!!! Merci à Antoine Baudiquez qui a toujours répondu présent quelque soit le travail demandé, il m'a beaucoup aidé pour mes calculs notamment pour régler son compte à l'oxygène, puis il est parti étudier le temps, j'espère qu'il en passe de bons. Merci à Rihab Elhouda Djabou, sa présence a toujours apporté de la douceur par son caractère calme et apaisant. J'espère que tu as bien apprécié tes visites à la Citadelle de Besançon :D. Enfin je termine mon tour du 310K en remerciant Noah Perreau qui parle Python en langue maternelle. Il a su partager sa passion de la physique théorique " un graphe à tracer ? un calcul à faire ? un script à écrire ? tout ça rapidement ? pas de problème Noah es là". Je le félicite d'avoir trouvé un sujet de thèse qui a presque été fait pour lui et lui souhaite beaucoup de plaisir dans la réalisation de ses travaux. Je remercie également les doctorants (et anciens doctorants) qui viennent d'autres départements et même d'autres laboratoires : Anthony Abi Nader, Ayman Hoblos (le docteur), Abdullah Al Abiad, qui sont les illustrations parfaites d'une amitié chaleureuse.

Je remercie les personnes qui ont fait en sorte que mes travaux se passent sans encombre notamment le service informatique et le personnel technique du laboratoire, le mésocentre de Franche-Comté, la hotline du TGCC ainsi que l'ensemble du département tritium du centre de Valduc.

Je tiens à remercier les membres de l'axe Simulations Numériques Multi-échelles de l'IS2M à Mulhouse qui m'ont beaucoup appris en m'accueillant chez eux lors de mes stages M1 et M2, tout ceci n'aurait pas été possible sans eux. Merci à Irena Déroche, Marie-Christine Hanf, Philippe Sonnet et Regis Stephan.

Mes derniers mots de remerciements sont pour ma famille : mes parents, mon frère et ma soeur qui ont toujours été présents, de près ou de loin, et ont été de grands soutiens tout au long de cette thèse. Je remercie l'ensemble de ma famille à Madagascar et en France qui ont toujours été là physiquement ou par la prière.

Il y a encore beaucoup de monde qui mérite amplement d'être cité ici mais ma mémoire est courte et mes écrits sont déjà trop longs. J'ai quelques personnes en tête mais je ne les nommerai pas ici au risque de repartir pour deux nouvelles pages. À toutes ces personnes qui m'ont aidé à mener cette thèse jusqu'au bout, et j'espère qu'elles se reconnaîtront, je leur adresse toute ma reconnaissance et mes remerciements.

Johary

Table des matières

INTRODUCTION GÉNÉRALE	17
CHAPITRE 1 LA RADIOLYSE DE L'EAU CONFINÉE.	21
I La radiolyse de l'eau	23
I.1 Historique	23
I.2 Mécanismes de la radiolyse	23
I.2.1 L'étape physique	24
I.2.2 L'étape physico-chimique	24
I.2.3 L'étape chimique	26
I.3 Les rendements radiolytiques	27
I.3.1 Effet du Transfert d'Énergie Linéique (TEL)	27
I.3.2 Effet du pH	28
I.3.3 Influence de la température	29
I.3.4 Influence du débit de dose	29
I.4 Conclusion	30
II Cas de l'eau adsorbée dans la zéolithe 4A	31
II.1 Propriétés de l'eau en milieux confinés	31
II.1.1 Mobilité de l'eau	31
II.1.2 La structure de l'eau	32
II.1.3 Les propriétés physico-chimiques	32
II.2 Conséquences sur la radiolyse de l'eau	32
II.2.1 Effets sur la production de O ₂ et H ₂	32
II.3 Conséquences sur la recombinaison de O ₂ et H ₂	37
II.3.1 Cas des irradiations externes	38
II.3.2 Cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée	38
II.3.3 Conclusion sur la recombinaison de O ₂ et H ₂	41

CHAPITRE 2 OUTILS NUMÉRIQUES	47
I La mécanique moléculaire (MM)	49
I.1 Le code General Utility Lattice Program (GULP)	50
I.1.1 L'interaction de Coulomb et la sommation d'Ewald	51
I.1.2 Optimisation de structures par la méthode de minimisation de Newton-Raphson	51
II Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)	53
II.1 Le Hamiltonien et l'approximation de Born-Oppenheimer	53
II.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn	54
II.3 L'approche de Kohn-Sham	55
II.4 Les approximations pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation	56
II.4.1 L'approximation LDA	57
II.4.2 L'approximation GGA	57
II.5 Application aux solides cristallins : Théorème de Bloch et base d'ondes planes	58
II.6 Le code Vienna ab-initio Simulation Package (VASP)	59
II.6.1 Points k dans la zone de Brillouin	60
II.6.2 Les pseudopotentiels	61
II.6.3 Description des forces de vdW : méthode de Grimme (DFT-D2)	62
III La méthode Monte-Carlo (MC)	64
III.1 L'algorithme de Metropolis	65
III.2 Les différents ensembles	66
III.2.1 L'ensemble canonique	66
III.2.2 L'ensemble Grand-Canonique	67
III.3 Les champs de force	67
III.4 Le code Monte Carlo for Complex Chemical Systems (MCCCS)	68
III.4.1 Le générateur de nombre aléatoire RANLUX	68
III.4.2 L'ensemble de Gibbs	69
CHAPITRE 3 ÉTUDE DES COMPOSANTS DU SYSTÈME	75
I La structure LTA	77
II Optimisation des mailles	78
II.1 La maille Z4A	79
II.1.1 Optimisation selon la méthode classique	81
II.1.2 Optimisation selon la méthode quantique	83
II.1.3 Conclusion	86

II.2	Substitution de Z4A par ZK4 pour les calculs AIMD	87
II.2.1	Différences et similitudes ZK4/Z4A	87
II.2.2	Intérêt de la ZK4	90
III	Modélisation des adsorbats	91
III.1	La molécule H ₂ O	91
III.1.1	Le modèle SPC/E	93
III.1.2	Le modèle TIP3P	93
III.1.3	le modèle TIP5P	94
III.2	La molécule de O ₂	94
III.3	La molécule de H ₂	95
CHAPITRE 4 ADSORPTION DE H ₂ O DANS LES ZÉOLITHES Z4A ET ZK4		101
I	Étude de l'adsorption par la méthode Monte-Carlo	104
I.1	Les isothermes d'adsorption	105
I.2	Les sites d'adsorption	109
I.3	Fonction de Distribution Radiale (RDF)	113
I.4	Conclusion sur la partie Monte-Carlo	116
II	Etude de l'adsorption par la DFT	117
II.1	Méthodologie	118
II.1.1	Choix des sites	118
II.1.2	Calcul des énergies d'adsorption	119
II.1.3	Calcul des charges partielles	120
II.2	Étude statique	120
II.2.1	Adsorption dans la cage β	120
II.2.2	Adsorption dans la cage α	130
II.2.3	Résumé sur l'étude en DFT statique	144
II.3	Étude dynamique dans la ZK4	145
II.3.1	Comportement de H ₂ O dans la cage β	145
II.3.2	Comportement de H ₂ O dans la cage α	150
II.3.3	Synthèse de la partie AIMD	155
CHAPITRE 5 ADSORPTION DES MOLÉCULES DE O ₂ OU H ₂ DANS LES ZÉOLITHES Z4A ET ZK4		163
I	Études statiques	167
I.1	Étude DFT statique de l'interaction de H ₂ et O ₂ avec la structure .	167
I.1.1	Adsorption dans la structure purement silicatée	168
I.1.2	Rôles des cations Na ⁺	170

I.1.3	Conclusion sur les interactions de O ₂ /H ₂ avec la structure	177
I.2	Adsorption dans la cage β par DFT	178
I.3	Adsorption dans la cage α par DFT	180
I.4	Conclusion de l'étude statique	185
II	Étude dynamique dans la zéolithe ZK4	186
II.1	Structure purement silicatée	186
II.2	Cage α de la zéolithe ZK4	188
II.3	Conclusion de l'étude dynamique	190
CHAPITRE 6 ADSORPTION DES MÉLANGES		197
I	Interaction des molécules O ₂ et H ₂ avec H ₂ O	200
I.1	Études statiques dans la zéolithe 4A.	200
I.1.1	Interaction entre O ₂ et H ₂ O	200
I.1.2	Interaction entre H ₂ et H ₂ O	203
I.2	Études dynamiques	205
I.2.1	Influence du nombre de molécules O ₂	205
I.2.2	Influence du nombre de molécules H ₂ O	209
I.3	Conclusion	211
II	Interaction entre H ₂ et O ₂	212
II.1	Études statiques dans la zéolithe 4A	212
II.1.1	Orientation réciproque des molécules sans la structure	212
II.1.2	Études dans la cage β	214
II.1.3	Études dans la cage α	215
II.2	Études dynamiques	219
II.2.1	Une molécule O ₂ et une molécule H ₂ dans la cage α	219
II.2.2	Augmentation du nombre de molécules	222
II.3	Conclusion sur l'interaction entre O ₂ et H ₂	225
CONCLUSION GÉNÉRALE ET PERSPECTIVES		233

Table des figures

1.1	Suivi, sur quelques milliers de jours, de la présence de H_2 dans le ciel gazeux	22
1.2	Résumé de la radiolyse de l'eau.	26
1.3	Effet du pH sur le rendement primaire.	28
1.4	Influence de T sur les rendements primaires.	29
1.5	Quantité de dihydrogène dégagé en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau.	33
1.6	Rendements radiolytiques moyens de H_2 en fonction du taux de chargement.	35
1.7	Suivi des quantités de O_2 et de H_2 dégagées depuis le début de la radiolyse	36
1.8	Quantité de H_2 dégagée en fonction du dépôt d'énergie instantané.	38
1.9	Démonstration de la recombinaison entre H_2 et O_2 dans différents systèmes lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée dans les zéolithes 4A.	39
1.10	Superposition de l'évolution de la pression totale et des quantités de O_2 et de H_2 dans le ciel gazeux au cours du temps	40
2.1	Algorithme de Davidson d'optimisation des fonctions d'ondes par la méthode SCF	60
2.2	Comparaison entre le potentiel réel et le pseudopotentiel	62
2.3	Schématisation de l'algorithme de Metropolis	65
2.4	Représentation d'un système soumis à l'ensemble de Gibbs avant et après l'application d'une perturbation	70
3.1	Différentes cavités de la structure LTA	77
3.2	Les trois types d'ouvertures dans la LTA	78
3.3	Unité cellulaire de la zéolithe 4A	79
3.4	Les trois différents sites Na de la Z4A dans la cage α	80
3.5	Classification des atomes d'oxygène de la maille selon leur position. . .	81
3.6	Représentation de deux cations sur la même fenêtre 6R et sur 8R.	83
3.7	Différentes étapes de minimisation de l'énergie de la structure Z4A au cours de son optimisation.	84

3.8	Violation de la règle de Löwenstein par répétition e la pseudomaille de la Z4A	88
3.9	Maille primitive de la ZK4 comparée à celle de la Z4A.	88
3.10	Charges partielles (δ) des atomes sur une fenêtre 8R des deux structures Z4A et ZK4.	90
3.11	Modélisation de la molécule d'eau pour les calculs DFT avec les valeurs des charges partielles pour chaque atome.	92
3.12	Modèle TIP5P de l'eau.	94
3.13	Molécule de O ₂ après optimisation par DFT	95
3.14	La molécule de H ₂ après une optimisation par la DFT.	96
4.1	Représentation de deux boites de simulation en MC dans l'ensemble N, P, T105	
4.2	Isothermes d'adsorption de l'eau dans la zéolithe 4A.	106
4.3	Isotherme d'adsorption de l'eau dans les cages α et β de la zéolithe 4A par la simulation MC	108
4.4	Occupation des cavités de la Z4A à différentes pressions.	110
4.5	Position des molécules d'eau dans les cages α et β	111
4.6	Postion de H ₂ O sur une fenêtre 8R après une simulation MC.	112
4.7	RDF des distances H ₂ O-zéolithe et H ₂ O-H ₂ O	114
4.8	Rappel de la localisation des cages α et β	117
4.9	RDF des distances Na- -Na.	118
4.10	Différents sites cationiques de la Z4A.	119
4.11	Positions optimisées de la molécule d'eau dans la cage β de Z4A et de ZK4	122
4.12	Déformation de la cage β de la Z4A après l'insertion de H ₂ O.	123
4.13	Déformation des fenêtres 6R entraînée par le déplacement des cations. . . .	124
4.14	Déformation de la fenêtre 6R en présenc de H ₂ O.	124
4.15	Comparaison entre les charges partielles des 96 cations pour Z4A et Z4A+H ₂ O.	125
4.16	Fonction de localisation électronique (ELF) pour H ₂ O dans la cage β	126
4.17	Énergie d'adsorption par molécule de H ₂ O et de la N^{ieme} molécule de H ₂ O en fonction du nombre de molécules dans la cage β	127
4.18	Occupation des cavités de la Z4A à différentes pressions.	128
4.19	Variation du nombre de liaisons hydrogène en fonction du nombre de H ₂ O dans la cage β	129
4.20	Position sur deux vues de la molécule H ₂ O sur la fenêtre 8R après otpimisation.	131
4.21	Différentes positions de la molécule de H ₂ O dans la cage α de la Z4A, après optimisation.	132
4.22	Position de H ₂ O dans la Z4A et la ZK4.	134

4.23	Évolution de E_{ad} en fonction de $N(H_2O)$	135
4.24	Configurations de deux et trois molécules de H_2O dans la cage α après optimisation.	136
4.25	Cinq molécules de H_2O dans la cage α	137
4.26	Douze molécules H_2O dans la cage α après optimisation.	138
4.27	Passage de 11 à 12 H_2O dans la cage α	139
4.28	Évolution du nombre de liaisons O-H dans le système en fonction du nombre de H_2O	140
4.29	Déplacements de Na^+ pour $N(H_2O)=15$ à 33 dans la cage α	141
4.30	Représentation de deux cations Na^+ sur la même fenêtre 8R, chacun en interaction avec trois ou quatre H_2O	142
4.31	Comparaison entre deux structures contenant 23 et 24 H_2O dans la cage α	142
4.32	Représentation du "bulk water" formé par H_2O au dans la cage α	143
4.33	Évolution de E_{ad} moyenne par molécule en fonction du nombre de $N(H_2O)$ dans la cage β	145
4.34	Instantané d'une position possible de H_2O dans la cage β en AIMD.	146
4.35	Instantané des positions de 2 H_2O dans la cage β	147
4.36	RDF de la distance $Na- -O_W$	147
4.37	Position instantanée de trois et quatre H_2O dans la cage β	148
4.38	RDF des distances entre H_2O	149
4.39	Positions instantanées de cinq et six H_2O dans la cage β en AIMD.	149
4.40	Évolution de E_{ad} moyenne de H_2O en fonction de $N(H_2O)$ dans la cage α	150
4.41	Stabilisation de H_2O sur une fenêtre 8R de la ZK4 pendant la séquence AIMD.	151
4.42	Positions de deux et trois H_2O dans la cage α de la ZK4 en AIMD.	152
4.43	Quatre et cinq molécules H_2O dans la cage α de la ZK4 en AIMD.	152
4.44	Dix H_2O dans la cage α de la ZK4 en AIMD.	153
4.45	Quinze molécules de H_2O dans la cage α de la ZK4.	154
4.46	Position instantanée des 20 H_2O dans la cage α de la ZK4 en AIMD.	155
4.47	RDF des distances eau- -zéolithe et eau- -eau.	156
5.1	Isothermes d'adsorption des molécules de O_2 et H_2 adsorbées séparément dans la zéolithe 4A	166
5.2	Positions optimisées en DFT statique de O_2 et H_2 dans la structure LTA purement silicatée.	168
5.3	Comparaisons des charges partielles (Net Atomic Charges : NAC) des atomes Si et O de la maille de la LTA.	169
5.4	Position de de O_2 proche de la fenêtre 6R de la structure purement silicatée	169

5.5	Comparaison des charges partielles (Net Atomic Charges : NAC) des atomes de Si (5.5a) et O (5.5b) de la maille LTA : sans (bleu) et avec (rouge) molécule H ₂ . Les flèches sont situées là où les variations de charges sont les plus importantes.	170
5.6	Comparaisons des charges partielles (Net Atomic Charges : NAC) des atomes de Si et O de la maille LTA avec et sans Na	171
5.7	Charges partielles des atomes d'oxygène sur lesquels l'effet de l'ajout de Na et Al a été le plus important.	171
5.8	Les deux configurations possibles de O ₂ en interaction avec un cation Na ⁺	172
5.9	Positions optimisées des molécules O ₂ et H ₂ à proximité de l'unique cation Na ⁺ dans la cage α	173
5.10	Comparaisons des charges partielles des atomes de Si et O de la maille de la LTA avec un cation Na et un atome Al avec et sans molécule O ₂	174
5.11	Comparaisons des charges partielles des atomes de Si et O de la maille de la LTA avec un Na ⁺ et un Al, avec et sans molécules H ₂	174
5.12	Position optimisée de O ₂ dans la structure contenant deux Na ⁺	175
5.13	Comparaison des charges partielles de Si et O dans deux structures contenant respectivement un et deux Na ⁺ , en présence de O ₂	176
5.14	Position optimisée de O ₂ , en interaction avec deux Na ⁺ dans la cage β de la zéolithe Z4A.	178
5.15	Position optimisée de H ₂ dans la cage β de la Z4A.	180
5.16	Deux configurations de O ₂ à l'équilibre entre deux cations Na ⁺	180
5.17	Différentes possibilités de configuration de O ₂ autour du cation Na ⁺ dans la cage α	181
5.18	Position optimisée de H ₂ sur la fenêtre 8R.	183
5.19	Position optimisée de H ₂ au centre de la cage α et en interaction avec un cation Na(I).	184
5.20	Évolution de la position de O ₂ dans la cage α de la structure purement silicatée au cours du temps à 298 K.	187
5.21	Évolution de la position de O ₂ sur les sites cationiques de la cage α au cours du temps à 298 K.	189
5.22	Positions de H ₂ dans la cage α de la ZK4 à différents instants (t) de la simulation.	190
6.1	Positions optimisées des H ₂ O et O ₂ adsorbées simultanément sur différents sites cationique de la Z4A par la DFT statique.	201
6.2	Positions optimisées (DFT statique) de H ₂ O et H ₂ sur les différents sites d'adsorption de la zéolithe 4A.	204

6.3	Positions, toutes les 25 ps, de O₂ (en vert et jaune) dans la cage α contenant cinq molécules H₂O, pendant une simulation AIMD à 298 K. Un et deux O ₂ sont dans la cage α pour la colonne de gauche et droite respectivement. La présence de H ₂ O augmente la mobilité de O ₂	207
6.4	Comparaison des RDF entre une et deux O ₂ (N=1 et N=2 respectivement) dans un système contenant cinq H ₂ O pendant la séquence AIMD à 298 K.	208
6.5	RDF des distances O(O ₂)- -Na ⁺ , O(H ₂ O)- -Na ⁺ , O(O ₂)- -H(H ₂ O) et enfin H(H ₂ O)- -O(H ₂ O).	210
6.6	RDF des distances entre O(O ₂)- -O(O ₂) et O(H ₂ O)- -O(H ₂ O).	211
6.7	Différentes positions étudiées de H ₂ à proximité de O ₂	213
6.8	Évolution de l'énergie en fonction de la distance (r) entre les centres de masse (CoM) de O ₂ et H ₂ pour différentes orientations de H ₂ par rapport à O ₂	213
6.9	Positions optimisées de O ₂ et H ₂ adsorbées ensemble dans la cage β de la zéolithe 4A.	214
6.10	Positions optimisées de O ₂ et H ₂ co-adsorbées dans la cage α de la Z4A après un calcul DFT statique.	216
6.11	Mécanisme de dissociation de H ₂ entre le cation Zn ₂ ⁺ et O _Z d'après Benco <i>et al.</i> [17].	218
6.12	Variation de l'ordre de liaison (bond order) en fonction de la longueur de liaison pour la molécule O ₂ dans différents états de spin	218
6.13	Position de O ₂ et H ₂ à différents instants t en AIMD à 298 K.	220
6.14	Superposition des différentes positions des molécules O ₂ (rouge) et H ₂ à différents instants de la simulation AIMD sur 151,4 ps.	221
6.15	RDF des distances molécules adsorbées- -zéolithe et adsorbats- -adsorbats dans la cage α de la ZK4 en AIMD à 298 K.	222
6.16	Positions des 5 O ₂ et 10 H ₂ dans la cage α à t=110 ps de la simulation AIMD	223
6.17	Comparaison entre les RDF des systèmes contenant 1H ₂ /1O ₂ et 10H ₂ /5O ₂	224
6.18	Variation des énergies potentielles en fonction de la distance entre les atomes des molécules O ₂ et H ₂ , pour les états triplet et singulet de O ₂ . Pour chacun des cas, la distance entre O ₂ et H ₂ a été variée afin de déterminer la barrière de potentiel à franchir, pour activer la recombinaison entre O ₂ et H ₂ , <i>i.e.</i> point d'intersection des deux courbes (singulet et triplet) localisé autour de 1,4 Å.	237

Liste des tableaux

3.1	Comparaison des distances interatomiques, longueurs et angles de liaison avant et après l'optimisation géométrique de la maille de la zéolithe 4A par la méthode classique.	82
3.2	Comparaison des valeurs moyennes des distances inter-atomiques, longueurs et angles de liaison avant et après l'optimisation de la structure de la zéolithe 4A par la méthode DFT. (a) : Pluh et Smith, (b) : Jackson et Catlow	86
3.3	Principales différences entre la ZK4 et la Z4A	89
4.1	Quantité maximale de H ₂ O adsorbée dans l'unité cellulaire de la Z4A en % de masse (τ_{max}) et en nombre de molécules N_{max}	106
4.2	Comparaison des résultats numériques en MC et expérimentaux	111
4.3	Étapes d'optimisation du système zéolithe + molécule. EDIFFG est le critère de convergence pour la relaxation des atomes.	120
4.4	Grandeurs calculées du système avant et après calculs DFT.	121
4.5	Comparaison des grandeurs énergétiques et géométriques entre Z4A et ZK4	122
4.6	Variation des grandeurs énergétiques et géométriques en fonction du nombre de H ₂ O	130
4.7	E_{ad} de H ₂ O et distances H ₂ O- -Na pour différentes configurations de H ₂ O sur son site.	133
5.1	Comparaison des grandeurs géométriques et énergétiques calculées dans les zéolithes ZK4 et Z4A pour l'adsorption de la molécule de O ₂	179
5.2	Distances et énergie d'adsorption mesurées lorsque la position de O ₂ est optimisée entre Na(I) et Na(II)	182
5.3	Distances et énergie d'adsorption mesurées lorsque la position de O ₂ est optimisée entre Na(I) et Na(III)	182
6.1	E_{ad} , grandeurs géométriques et ordres de liaisons de O ₂ et H ₂ dans les cages α et β	217

Introduction générale

L'utilisation du tritium peut concerner plusieurs domaines d'activités allant de la recherche biomédicale à l'industrie pétrolière en passant par la production d'énergie dont l'application la plus connue est le projet ITER. La mise en oeuvre de ce radio-isotope, génère des produits tritiés sous plusieurs formes et en particulier de l'eau tritiée. Selon l'activité résiduelle de ce déchet, diverses voies d'entreposage sont envisagées. Parmi elles, la fixation de HTO par adsorption dans une zéolithe hydrophile est une solution qui répond favorablement aux critères de sûreté et de rétention dans le temps.

Dans l'optique d'avancer dans la compréhension du comportement de l'eau tritiée en milieu confiné, des études sur l'autoradiolyse de l'eau adsorbée dans la zéolithe 4A ont été menées au centre CEA de Valduc (CVA) dès 2011. Elles ont montré que les quantités de O_2 et H_2 , issues de la décomposition de l'eau, présentes dans le ciel gazeux, ont disparu de manière synchrone à la suite de ce qui pourrait être une recombinaison entre les deux molécules, afin de reformer à nouveau H_2O . De plus, aucune nouvelle apparition de dihydrogène et de dioxygène n'a été constatée jusqu'à ce jour.

La compréhension des événements physico-chimiques qui se déroulent à l'intérieur de ce système s'avère alors importante pour mieux comprendre le phénomène de recombinaison mais aussi pour expliquer cette absence de réapparition de O_2 et H_2 dans le ciel gazeux. Cependant, l'environnement radioactif dans lequel il se trouve rend difficile une étude approfondie sans utiliser de lourds protocoles de sécurité.

Ainsi, c'est par la simulation numérique que nous avons étudié de près le comportement des molécules adsorbées dans la zéolithe 4A.

En plus de la structure de la zéolithe elle-même, le cadre dans lequel se produisent les réactions de radiolyse de l'eau et de recombinaison O_2/H_2 est complexe par sa composition (présence d'espèces radicalaires) et par son environnement (soumis à un rayonnement). Ces deux paramètres peuvent tout à fait intervenir dans les phénomènes observés expérimentalement. Cependant, étudier la contribution de chacun de ces éléments nécessiterait des travaux d'ampleurs très conséquentes. Et, il nous a semblé primordial, lors du premier volet de la partie numérique du projet de recherche, que constitue cette thèse, d'étudier tout d'abord les comportements des composés stables, hors rayonnement.

Nous avons donc choisi de ne prendre en compte que les principaux produits stables de la radiolyse de l'eau (O_2 et H_2), ainsi que l'eau elle-même, dans l'objectif de quantifier les différents types d'interactions "adsorbats/adsorbant" et "adsorbats/adsorbats" qui peuvent s'y appliquer. La connaissance de ces interactions permettra de mieux comprendre le cheminement des molécules à l'intérieur de la zéolithe, afin de décrire précisément le cadre dans lequel une réaction de recombinaison pourrait s'établir.

À partir de là, et pour les études futures, le système pourra être complexifié en rajoutant au fur et à mesure les autres paramètres cités précédemment.

Le premier chapitre de ce manuscrit décrit le contexte dans lequel les études ont été réalisées. Il rappelle les mécanismes de la radiolyse de l'eau qui conduisent à la production des gaz O_2 et H_2 . Il fait également une synthèse des résultats expérimentaux préalables, qui ont mis en évidence les influences de la structure zéolithique et du taux de chargement en eau, sur les phénomènes de production, puis de consommation, de O_2 et H_2 . Donner une explication à l'échelle atomique de ces observations est l'un des objectifs majeurs de ce travail numérique.

Le deuxième chapitre présente les différents outils numériques, ainsi que les principes théoriques appliqués dans les méthodes de calculs : la Mécanique Moléculaire qui est nécessaire à l'optimisation géométrique du système, la Théorie de la Fonctionnelle de la Densité pour les descriptions quantiques, et enfin Monte Carlo pour l'étude statistique de la répartition des molécules sur les différents sites d'adsorption de la zéolithe. C'est la combinaison des méthodes classiques et quantiques qui permettra une description la plus complète et la plus précise possible des systèmes constitués de la zéolithe et de ses adsorbats (H_2O , O_2 et H_2).

Avant toute étude d'adsorption, une présentation des composants qui constituent le système est nécessaire. Le chapitre III donne une description détaillée de la structure LTA et décrit la méthode d'optimisation des mailles Z4A et ZK4. Cette dernière étant utilisée pour substituer la Z4A dans les calculs dynamiques, une comparaison entre les propriétés géométrique et électronique des deux structures est donnée afin de mieux comprendre et anticiper leurs influences sur l'adsorption des molécules. Ce chapitre expose également les différents modèles des adsorbats avant leur introduction dans la zéolithe.

Les calculs réalisés dans ce chapitre visent à établir précisément les grandeurs de références, afin de pouvoir déterminer de manière exacte les influences de l'adsorption des différentes espèces chimiques.

Ces études d'adsorption commencent par le chapitre IV par l'adsorption de l'eau dans les deux cages, appelées α et β , de la zéolithe. Une partie DFT statique nous amène à une cartographie des sites de grande stabilité, alors que le travail en DFT dynamique (AIMD) introduit par la suite les dimensions temps et température, dans la simulation des systèmes réels.

Comme le taux de chargement en eau joue un rôle primordial sur les phénomènes de production et de consommation des produits de la radiolyse, la partie statique est une investigation de l'effet du remplissage en eau (molécule par molécule) des cavités de la zéolithe sur les interactions eau-zéolithe et eau-eau. L'affinité de l'eau avec les cations Na^+ étant particulièrement forte, l'occupation des sites cationiques par H_2O est un facteur important qui régit la distribution et l'évolution des autres molécules O_2 et H_2 dans les cages α et β de la Z4A. Il est alors pertinent, avant tout, de connaître le comportement des molécules d'eau elles-mêmes sur leurs sites d'adsorption, en fonction du taux d'occupation.

La partie dynamique, quant à elle, permet de suivre la mobilité de la molécule au cours du temps. Les calculs ont été réalisés pour différents nombres de H_2O . Ils donnent des informations temporelles sur les créations et disparitions des liaisons hydrogènes (entre l'eau et la zéolithe ou entre les molécules d'eau). Les fonctions de distributions radiales (RDF) donnent quant à elles, une localisation des molécules dans la cage α en fonction du nombre de H_2O présents.

Compte tenu de l'interaction forte entre l'eau et la zéolithe, ce chapitre IV dresse, de façon détaillée, le cadre dans lequel vont évoluer les molécules O_2 et H_2 , en considérant H_2O comme faisant partie intégrante du système adsorbant.

Les molécules de O_2 et H_2 adsorbées séparément font l'objet du chapitre V. Comme pour le chapitre IV, il comprend une partie statique et une dynamique.

Les premières études de la partie statique ont pour objectifs de quantifier les interactions de O_2 et H_2 avec la zéolithe, notamment via les cations Na^+ . Pour cela, des comparaisons ont été faites sur l'adsorption des molécules dans des structures avec et sans cations. Elles mettent en évidence le rôle important de Na^+ sur l'adsorption des molécules de dihydrogène et de dioxygène. Les énergies d'adsorptions ont ainsi été calculées, pour différentes configurations des molécules autour des sites cationiques.

Les calculs dynamiques décrivent le comportement de H_2 ou O_2 vis-à-vis de ces sites au cours du temps. La comparaison de la mobilité de O_2 avec celle de H_2 confirme à nouveau l'influence des cations Na^+ sur leurs déplacements.

Du fait de leurs interactions avec le cation, les trois molécules H_2O , O_2 et H_2 se trouvent en compétition pour occuper les sites.

Le chapitre VI, objectif final de ce manuscrit, est consacré à l'adsorption des mélanges $\text{H}_2 + \text{O}_2$, $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$. Puisque les interactions molécule-zéolithe sont bien établies dans les chapitres précédents, ces études des mélanges permettent dans un premier temps de comprendre les interactions entre les adsorbats. Elles se font également systématiquement grâce aux deux méthodes statique et dynamique.

Compte tenu de la hiérarchisation des énergies d'adsorption sur Na^+ , l'eau joue un rôle de régulateur sur le comportement des autres molécules. En effet, H_2 et O_2 n'occuperont que les sites cationiques laissés libres par H_2O . Les études des deux premiers mélanges $\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2$ et $\text{H}_2\text{O} + \text{H}_2$ consistent à observer l'effet de la présence d'eau sur les adsorptions de O_2 et H_2 , notamment par la présence d'une éventuelle interaction entre l'eau et les autres adsorbats.

Les études sur le mélange $\text{H}_2 + \text{O}_2$, dans la deuxième partie de ce chapitre, visent à rendre compte d'une interaction entre ces deux molécules au sein de la zéolithe. Elles permettent également de caractériser une éventuelle compétition entre O_2 et H_2 pour accéder aux sites cationiques. Ce sont des informations importantes pour envisager les premières étapes vers la recombinaison entre ces deux espèces. Les études dynamiques complètent ces informations en fournissant les distances les plus récurrentes entre les deux molécules via les fonctions de distribution radiales. Il est alors possible d'évaluer la probabilité d'interaction directe ou indirecte entre O_2 et H_2 , afin d'établir le début d'un chemin de réaction de recombinaison.

C'est l'établissement de ce mécanisme de réaction qui est l'objectif premier du projet auquel appartient ces travaux de thèse.

Chapitre 1

La Radiolyse de l'eau confinée.

Introduction : le contexte

La zéolithe 4A est utilisée par le centre CEA de Valduc pour son système d'entreposage d'eau tritiée : l'ensemble (eau tritiée + zéolithe) est scellé dans un conteneur.

Du fait des rayonnements (β) émis, un phénomène de radiolyse de l'eau se produit pendant la période d'entreposage et conduit à la production principale de gaz O_2 et H_2 .

Depuis les travaux de L. Frances *et al.* [1, 2], cette production a été étudiée sur des échantillons modèle sur plusieurs années, et l'est toujours jusqu'à présent. La figure 1.1 présente ce suivi pour H_2 au cours du temps pour différents taux de chargement en eau.

Au bout d'une centaine de jours d'entreposage, la quantité de gaz (O_2 et H_2) dans le ciel gazeux qui surplombe le système fermé a commencé à diminuer progressivement jusqu'à ce la présence des deux produits principaux de la radiolyse ne soit plus relevée. En fonction de la quantité de H_2O présente dans la zéolithe, le début de cette décroissance se date à différentes périodes qui se fait de plus en plus tard avec l'augmentation du taux de chargement.

À un taux de chargement autour de 19 % en masse, considéré comme le taux à saturation, aucune diminution en quantité de O_2 et H_2 n'est enregistrée.

Par la suite, après une surveillance sur plus de 2500 jours, aucune nouvelle apparition de dioxygène ou de dihydrogène n'est observée une fois que ceux-ci aient été complètement éliminés du ciel gazeux.

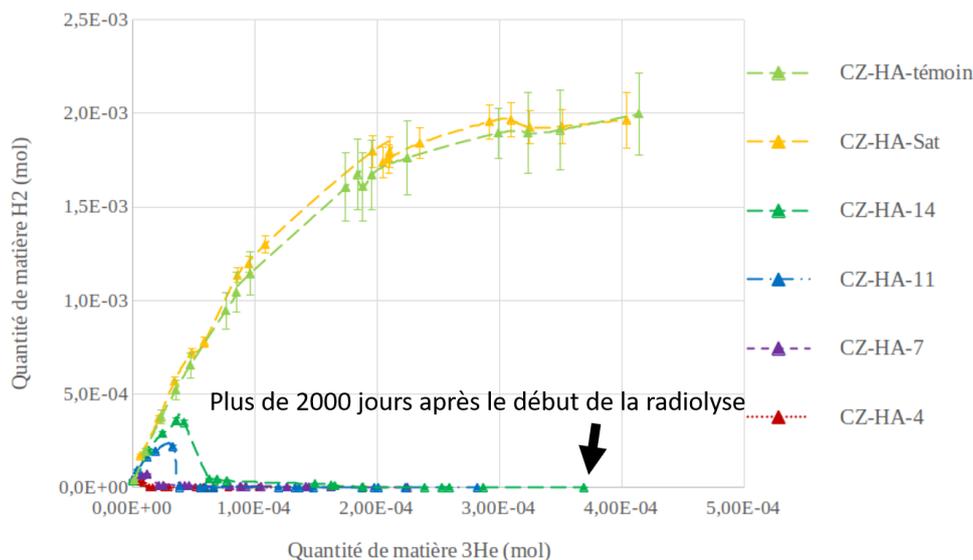


FIGURE 1.1 – Suivi de la présence de H₂ dans le ciel gazeux pour différents pourcentages massiques (4 ; 7 ; 11 ...) de chargement en eau de la zéolithe 4A. Aucune nouvelle production de H₂ n'est observée à plus de 2000 jours de radiolyse.

Quatre grandes questions se posent alors autour de ces observations :

1. Pourquoi les quantités de dioxygène et de dihydrogène diminuent-elle ?
2. Pourquoi observe-t-on un délai et une cinétique de la diminution ?
3. Pourquoi ce phénomène n'est pas observé à saturation ?
4. Pourquoi n'y a-t-il plus de nouvelle apparition ?

L'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit est de trouver des éléments de réponse à ces questions grâce aux avantages qu'apporte la simulation numérique et tenter d'expliquer de façon microscopique ce qui est observé à l'échelle macroscopique.

La réaction de recombinaison entre O₂ et H₂ pour former H₂O est avancée pour répondre à la première question ; réaction dans laquelle la structure de la zéolithe jouerait un rôle de catalyseur [1]. À cette question nous rajouterons : **“par quel processus cette recombinaison se fait-elle ?”**, qui sera le fil conducteur des travaux menés et présentés dans cet ouvrage.

Avant de parler des calculs, il est pertinent de présenter quelques notions liées au contexte dans lequel est situé le système. Ceci permettra une meilleure compréhension des études numériques réalisées ainsi que des objectifs qui y sont attachés.

Partie I

La radiolyse de l'eau

I.1 Historique

La soumission de l'eau à un rayonnement ionisant entraîne sa décomposition en plusieurs espèces.

C'est F. Giesel [3] qui, en 1902, note pour la première fois le dégagement permanent de dioxygène et de dihydrogène provenant d'une solution de bromure de radium. Plusieurs expériences ont ensuite suivi afin de déterminer le rôle du radium dans ces productions de O_2 et H_2 [4–7]. C'est finalement A. Debierne [8] qui met en évidence l'action des rayons γ et β sur la décomposition de l'eau.

Les études postérieures montreront par la suite la production de H_2O_2 en plus de O_2 et H_2 [9]. C'est ainsi que la radiolyse de l'eau est définie comme la décomposition de la molécule d'eau sous l'action de rayonnements.

Dans la partie suivante, nous allons développer les différentes étapes de cette réaction : allant de la décomposition de H_2O jusqu'à la production de H_2 , O_2 et H_2O_2 . Il existe bien d'autres espèces créées, mais ces trois sont celles qui sont stables en fin de processus.

I.2 Mécanismes de la radiolyse

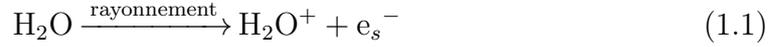
Cette réaction se fait en deux phases : hétérogène et homogène. La phase hétérogène elle-même est décomposée en trois étapes :

- étape physique,
- étape physico-chimique,
- étape de chimie hétérogène.

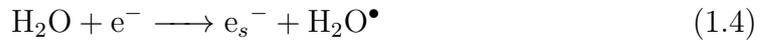
1.2.1 L'étape physique

L'étape physique décrit le transfert d'énergie de la particule ou du rayonnement vers le système. Elle conduit à l'ionisation ou l'excitation des molécules d'eau [10, 11]. Cette étape a lieu de $t=0$ à 10^{-15} s après le passage du rayonnement ionisant.

- **Ionisations**



- **Excitations**



Les électrons primaires (e^-) et secondaires (e_s^-) passent en dessous du potentiel d'excitation électronique de l'eau (7,4 eV) par chocs électroniques inélastiques [12–14]. Ils deviennent alors des électrons de subexcitation e_{sub}^- , qui possèdent une énergie cinétique insuffisante pour engendrer à leur tour l'ionisation ou l'excitation d'une molécule du milieu. À la fin de cette étape, les espèces présentes sont : les électrons de subexcitation (e_{sub}^-), H_2O^+ et $\text{H}_2\text{O}^\bullet$.

1.2.2 L'étape physico-chimique

À $t=10^{-15}$ s, les espèces formées lors de l'étape physique interagissent entre elles et avec les autres espèces présentes pour s'arrêter à $t=10^{-12}$ s.

1.2.2.1 Interactions avec l'électron de subexcitation

L'électron de subexcitation peut se recombiner avec l'ion H_2O^+ pour former une molécule d'eau excitée :



Avant la thermalisation, il peut également entrer en interaction temporairement avec une molécule d'eau qui va se dissocier par "attachement dissociatif".





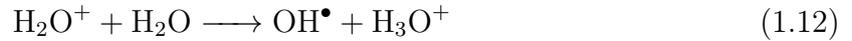
Une partie du dihydrogène est produite à cette étape [15–17].

Quand l'électron de subexcitation n'est pas maintenu par la molécule d'eau, il peut, au cours de son déplacement, perdre son énergie par collision [13]. Il est dit thermalisé (e_{th}^-) quand son énergie est autour de 0,025 eV (à 298K) [18]. Il est alors entouré de molécules d'eau [17, 19–22] et devient un électron hydraté (e_{aq}^-).



1.2.2.2 Interactions avec l'ion H_2O^+

Si l'ion H_2O^+ n'entre pas en interaction avec l'électron de subexcitation, celui-ci peut réagir avec la molécule d'eau la plus proche en lui transférant un proton [23].



1.2.2.3 La molécule d'eau excitée H_2O^*

La molécule d'eau excitée se désexcite principalement en se dissociant pour former des radicaux hydrogène et hydroxyle.



Elle peut également se décomposer en d'autres espèces qui amènent à la formation de dihydrogène mais dans de très faible proportion (0,033 molécules/eV) [14]



À la fin de cette étape ($t=10^{-12}$ s), les principales espèces présentes sont e_{aq}^- , H^\bullet , $\bullet\text{OH}$, H_2 et H_3O^+ . Les espèces restent localisées aux alentours de l'interaction primaire, formant des grappes le long du parcours de la particule [24, 25].

1.2.3 L'étape chimique

L'étape chimique est une étape de diffusion des espèces radiolytiques de façon locale quand celle-ci est hétérogène (de $t = 10^{-12}$ à 10^{-8} s) et dans l'ensemble de la solution quand elle est homogène (de $t = 10^{-8}$ à 10^{-6} s).

Lors de la phase de chimie hétérogène, ce sont les espèces radiolytiques d'une même grappe qui réagissent entre elles.



Les espèces radiolytiques présentes à la fin de cette étape sont les "espèces primaires" (figure 1.2). Celles-ci sortent ensuite de leur grappe pour diffuser dans l'ensemble de la solution et éventuellement interagir avec les espèces appartenant à d'autres grappes.

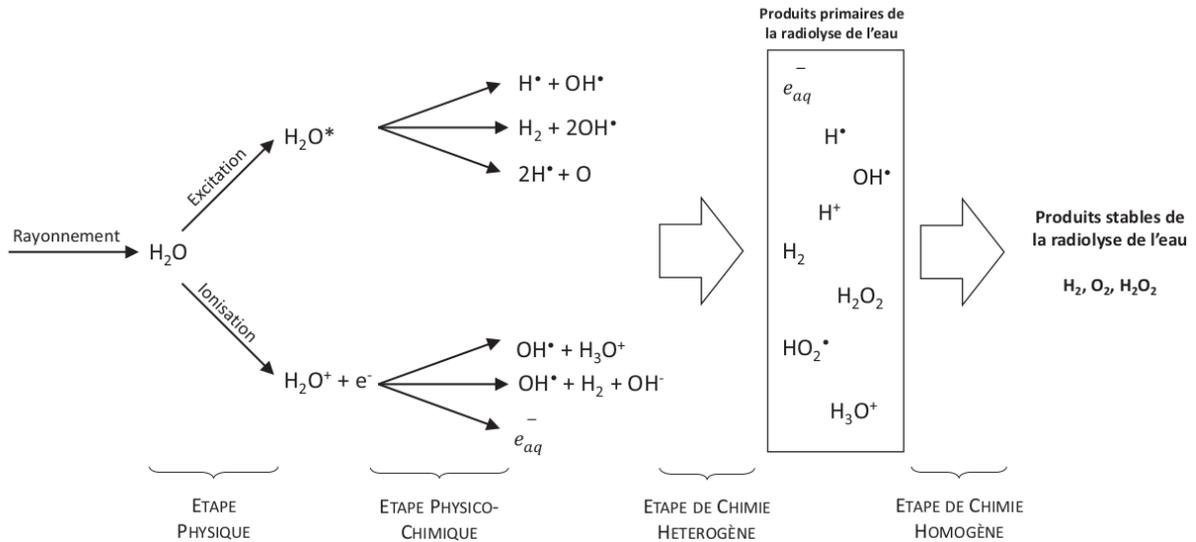


FIGURE 1.2 – Résumé de la radiolyse de l'eau représentant les différents étapes du mécanisme d'après Swiatla-Wojcick et Buxton [24, 26].

Bien que H_2 et O_2 fassent partie des principaux produits de la radiolyse de l'eau, le deuxième n'apparaît pas parmi les produits primaires (figure 1.2). C'est pendant l'étape de chimie homogène (à partir de $t = 10^{-6}$ s après le dépôt d'énergie) qu'il se formera par des réactions entre les produits primaires issues de différents grappes.

I.3 Les rendements radiolytiques

Le rendement radiolytique (G) permet de mesurer les quantités d'espèces primaires formées ou détruites pour 100 eV d'énergie déposée dans le milieu.

Il peut s'exprimer en mol J⁻¹ mais c'est le nombre de molécules/100 eV qui est le plus souvent utilisé.

Le rendement radiolytique peut être catégorisé en deux types : primaire et macroscopique. Le rendement primaire est celui des espèces présentes au début de la phase de chimie homogène ($t = 10^{-6}$ s). Chaque rendement d'une espèce est lié à ceux des autres. Le bilan d'oxydo-réduction s'établit en respectant la conservation du nombre d'espèces qui contribuent à l'oxydation et à la réduction pour la décomposition de l'eau.

- **Bilan de matière pour les atomes d'oxygène**

$$G(-\text{H}_2\text{O}) = G(e_{\text{eq}}^-) + G(\text{OH}^-) + G(\text{OH}) + 2 [G(\text{H}_2\text{O}_2) + G(\text{HO}_2)] \quad (1.21)$$

- **Bilan de matière pour les atomes d'hydrogène**

$$G(-\text{H}_2\text{O}) = G(e_{\text{eq}}^-) + G(\text{H}_2\text{O}_2) + \frac{1}{2} [G(\text{H}) + G(\text{HO}) + G(\text{H}^+) + G(\text{HO}_2) + G(\text{OH}^-)] \quad (1.22)$$

Le signe négatif devant la molécule d'eau indique la disparition de celle-ci.

- **Bilan des charges**

$$G(\text{H}^+) = G(e_{\text{eq}}^-) + G(\text{OH}^-) \quad (1.23)$$

Plusieurs paramètres peuvent influencer le rendement primaire tels que le transfert d'énergie linéique (TEL), le débit de dose (\dot{D}), le pH et la température.

I.3.1 Effet du Transfert d'Énergie Linéique (TEL)

L'évolution des rendements radiolytiques est liée à celle du TEL. L'augmentation de ce dernier conduit à l'augmentation de la quantité d'énergie déposée le long du parcours de la particule ionisante. La densité élevée des espèces radicalaires primaires amène à la formation de grappes et les espèces réagissent entre elles (partie I.2.2.3). Elles se recombinaient avant de diffuser dans la masse de la solution. Ceci implique une diminution du rendement radicalaire (e_{aq}^- , H^\bullet et $\bullet\text{OH}$) et une augmentation de celui des produits moléculaires H_2 et H_2O_2 [27, 28].

Pour le radical HO_2^\bullet , considéré comme produit primaire de la radiolyse de l'eau, le

rendement radiolytique augmente avec le TEL. En fait, il est issu de la décomposition de H_2O_2 par son interaction avec $\bullet\text{OH}$ suivant la réaction :



Par conséquent l'augmentation du rendement de H_2O_2 avec le TEL, conduit à l'augmentation du rendement de $\bullet\text{OH}$.

1.3.2 Effet du pH

Pour le pH, la variation dépend de l'espèce. Spinks *et al.* [29] obtiennent les résultats suivants :

- pour e_{aq}^- le rendement augmente jusqu'à un pH d'environ 5 puis se stabilise jusqu'à pH 11 pour augmenter à nouveau ;
- le rendement de H décroît jusqu'à un pH 4 puis reste constant jusqu'à pH 11 pour ensuite diminuer à nouveau ;
- pour OH, H_2 et H_2O_2 , le rendement reste constant puis décroît à pH 10 ;
- et enfin pour O^- et HO_2^- , le rendement est nul jusqu'à pH 11 puis augmente.

De manière générale, le rendement du couple acido-basique de la décomposition de l'eau reste constant entre les pH 4 et 11 comme le montre la figure 1.3 issue des travaux de Spinks *et al.* (E. Hayon [30] définit ces valeurs entre 3 et 12).

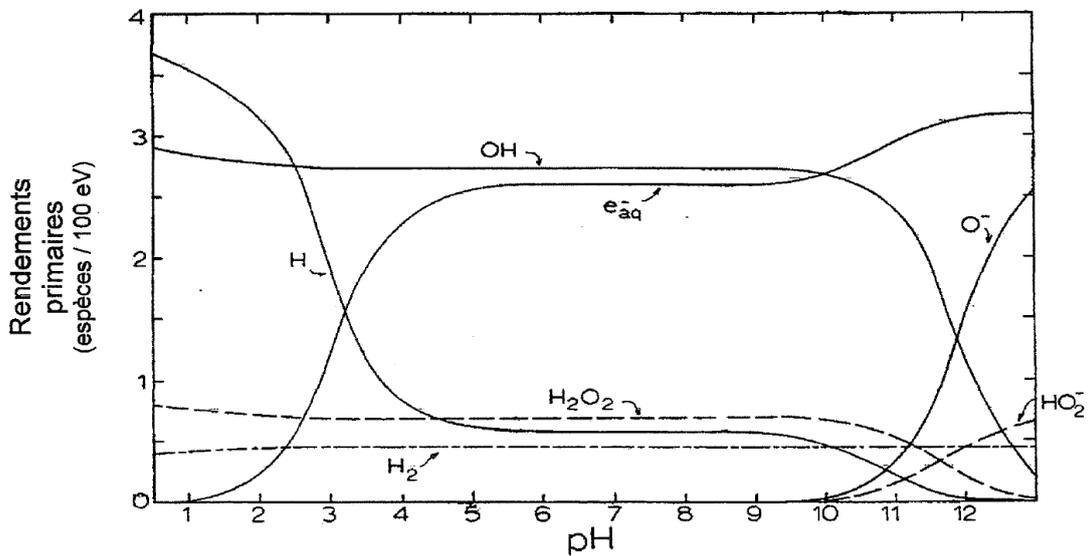


FIGURE 1.3 – Variation du rendement de production des espèces radiolytiques primaires en fonction du pH [29].

1.3.3 Influence de la température

La figure 1.4 montre la variation du rendement en fonction de la température tirée des travaux de A. J. Elliot *et al.* [31]. Elle montre que de manière générale, le rendement augmente avec la température, excepté pour H_2O_2 .

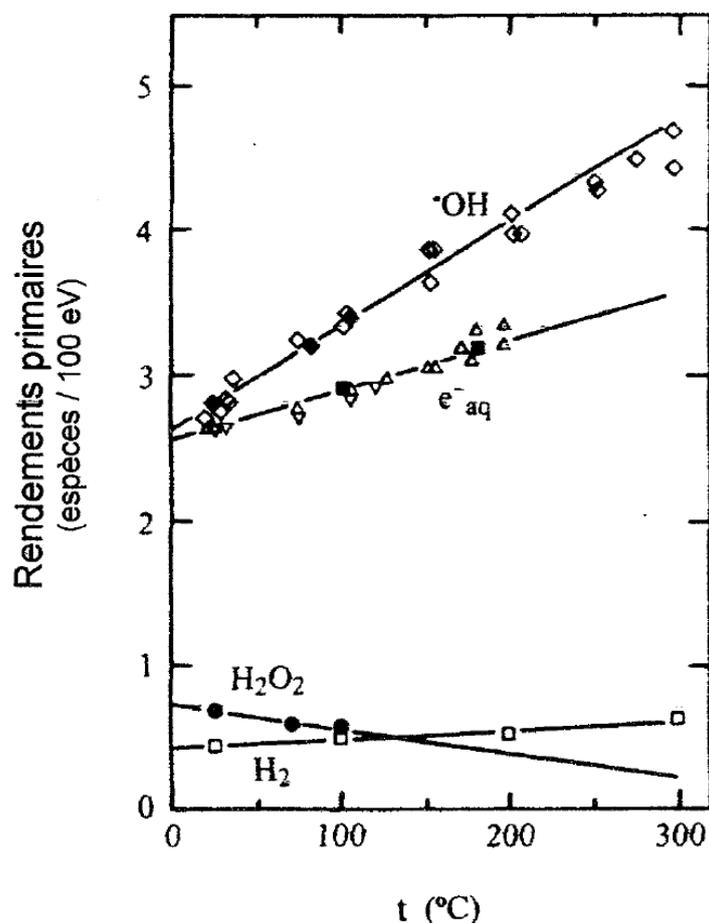


FIGURE 1.4 – Variation de quelques rendements radiolytiques primaires en fonction de la température [31].

1.3.4 Influence du débit de dose

Le débit de dose définit la quantité de dose absorbée par unité de temps. Il est exprimé en $Gy\ s^{-1}$, Gy est la quantité d'énergie délivrée en J par kg de matière irradiée.

L'augmentation du débit de dose équivaut à l'augmentation de l'intensité du rayonnement et donc l'augmentation de la quantité d'énergie déposée.

Comme le TEL, lorsque le débit de dose augmente, la densité des espèces radicalaires augmente également. L'augmentation des vitesses de recombinaison entre les radicaux conduit

alors à une diminution des rendements radicalaires et une augmentation des rendements moléculaires.

I.4 Conclusion

Dans cette partie, nous avons vu quelques notions sur la radiolyse de l'eau, notamment le mécanisme qui conduit de H_2O à sa décomposition en O_2 et H_2 , qui sont les principales espèces étudiées dans ce travail. Nous avons également défini le rendement radiolytique ainsi que certains paramètres qui sont susceptibles de l'influencer.

De manière générale, les rendements radiolytiques des espèces radicalaires diminuent avec l'accroissement du TEL, tandis qu'ils augmentent pour les produits moléculaires de la radiolyse de l'eau. Cette règle fait exception pour HO_2^\bullet dont l'évolution du rendement est corrélée avec celle de H_2O_2 .

On retrouve cette tendance pour l'influence du débit de dose (sans exception pour les espèces radiolytiques).

Les rendements primaires augmentent également lorsque la température augmente hormis pour H_2O_2 .

Enfin, les rendements primaires restent constants pour un pH compris entre 4 et 11.

Notre système est constitué d'eau adsorbée dans la zéolithe. L'environnement dans lequel se trouve l'eau affecte ses propriétés physico-chimiques et son comportement ainsi que ceux des espèces issues de sa réaction de radiolyse.

Il est donc important de repérer ces effets pour une meilleure compréhension des phénomènes observés.

Partie II

Cas de l'eau adsorbée dans la zéolithe 4A

Nous avons vu dans la partie précédente que les espèces radiolytiques issues de la décomposition de l'eau diffusent au cours de la phase de chimie hétérogène.

Lorsqu'elle est adsorbée dans la zéolithe, l'eau est soumise à une contrainte qui limite sa mobilité ainsi que celles des espèces réactives [32].

Cette obstruction peut favoriser la recombinaison des espèces radicalaires et donc augmenter le rendement de production des espèces moléculaires comme H_2 ou H_2O_2 [33].

Ceci a été confirmé par L. Frances pour le cas de l'eau adsorbée dans la zéolithe 4A [24].

Dans cette partie, nous allons décrire l'effet du confinement de l'eau sur sa mobilité et les conséquences que cela entraîne sur la radiolyse.

Les résultats présentés dans cette partie font référence aux travaux de thèse de L. Frances sur la radiolyse de l'eau dans la zéolithe 4A. C'est le même système qui fera l'objet des études numériques présentées dans ce manuscrit.

II.1 Propriétés de l'eau en milieux confinés

Le confinement de l'eau affecte certaines de ses propriétés comme sa mobilité, sa structure ou encore ses propriétés physico-chimiques.

Nous allons décrire les changements apportés par ces différentes propriétés et les résultats qui en découlent sur la radiolyse de l'eau.

II.1.1 Mobilité de l'eau

De manière générale l'eau adsorbée dans des systèmes nanoporeux comme la zéolithe 4A se comporte de deux manières différentes selon sa localisation : près des parois ou vers le centre du pore.

Les molécules proches des parois diffusent plus lentement que celles au centre du pore [34–36]. La zéolithe 4A contient deux cavités de tailles différentes : la cage α et la cage β (plus petite)¹. L'affinité de l'eau avec la zéolithe est plus grande dans la cage β et aura

1. Une description plus détaillée de la structure de la zéolithe est donnée dans le chapitre III, partie I

par conséquent une mobilité moins importante.

Cette différence de mobilité s'explique par l'interaction de la molécule avec les parois de la zéolithe qui est plus forte lorsqu'elle en est proche.

II.1.2 La structure de l'eau

L'eau interagit différemment avec la structure adsorbante en fonction de sa localisation : dans les cages β ou α , proche ou éloignée des parois [37] .

Vers le centre de la cage, ce sont les interactions entre molécules d'eau qui sont les plus importantes. L'eau a ainsi une structure d'eau "libre", tandis que proche des parois, la domination de l'interaction de l'eau avec la surface lui donne une structure d'eau "liée". Nous verrons plus tard que la quantité d'eau présente dans la cavité affecte également de façon très sensible la structuration des molécules d'eau entre elles.

II.1.3 Les propriétés physico-chimiques

Les propriétés physico-chimiques de l'eau sont affectées par les champs électro-statiques et les forces de Van der Waals du milieu dans lequel elle se trouve [38, 39].

Selon Cavillon, la présence de la structure zéolithique affaiblit les liaisons covalentes de la molécule du fait de l'interaction de celle-ci avec les atomes O de la cage, via une liaison hydrogène [40]. Dans le contexte de ce travail, on peut alors formuler l'hypothèse que cet affaiblissement pourrait préparer la molécule d'eau à une probable dissociation.

II.2 Conséquences sur la radiolyse de l'eau

L'adsorption de l'eau dans la zéolithe modifie son comportement. Elle modifie également celle des produits de la radiolyse. En effet, la présence de la structure apporte une contrainte, notamment sur la diffusion des particules à cause d'éventuelles interactions que celles-ci pourraient avoir avec l'adsorbat.

II.2.1 Effets sur la production de O₂ et H₂

Afin de décrire la radiolyse de l'eau adsorbée dans la zéolithe 4A, L. Frances *et al.* [1, 2, 24] ont soumis le système (Z4A+ eau) à des irradiations externes. D'autre part, ils ont également étudié l'autoradiolyse de l'eau tritiée confinée. L'un des buts principaux de ces travaux a été le suivi de la production de O₂ ou de H₂ dans ces deux situations.

II.2.1.1 Radiolyse par irradiations externes

Le système a été soumis à des sources de rayonnement γ (^{137}Cs) et électroniques. La quantité de dihydrogène dégagé pour différents taux de chargement en eau a été suivie pour les deux cas (figure 1.5).

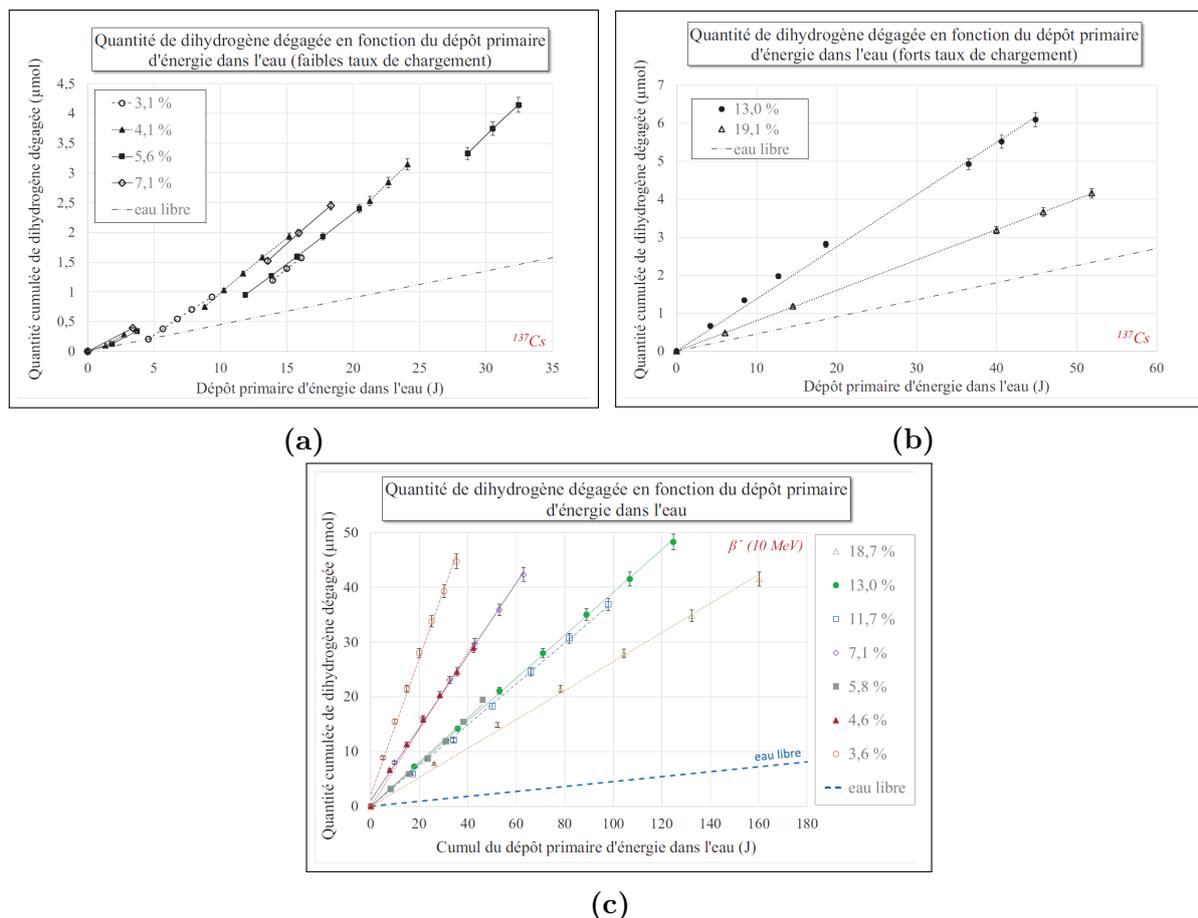


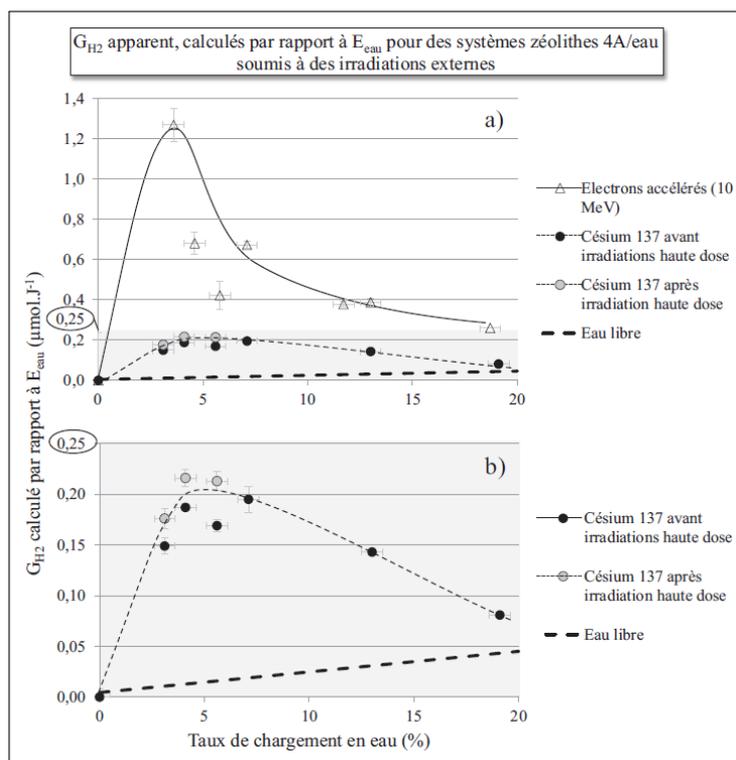
FIGURE 1.5 – Quantité de dihydrogène dégagé en fonction du dépôt primaire d'énergie dans l'eau, par irradiations γ (fig. 1.5a et 1.5b) et irradiations électroniques (fig. 1.5c) à différents taux de chargement massique en eau.

Les résultats montrent que la quantité de dihydrogène dégagée est plus importante quand l'eau est adsorbée dans la zéolithe, en comparaison avec la radiolyse de l'eau libre. Pour les faibles taux de chargement, une diminution de la production de dihydrogène est constatée lorsque le temps d'irradiation est prolongé. L. Frances *et al.* ont associé ce phénomène à une perte de dihydrogène sous irradiation γ , étant donné que les irradiations, lorsqu'elles sont séquencées, ne montrent pas ce phénomène. Ces résultats sont en accord avec l'allure amortie des rendements radiolytiques $G(\text{H}_2)$ observée par Nakashima *et al.* [41]. Il n'apparaît pas, non plus, lors des irradiations électroniques.

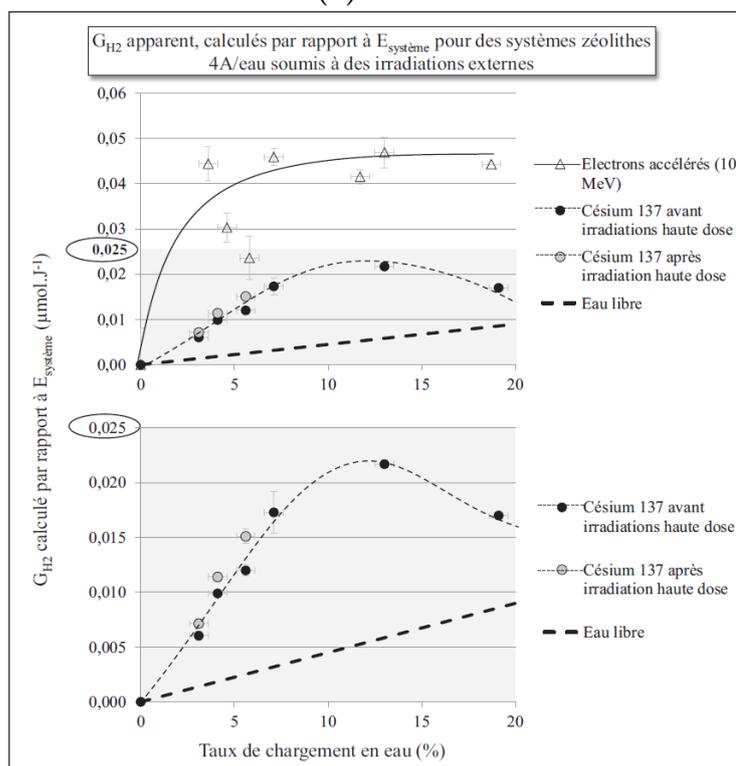
Enfin, la zéolithe avec le taux de chargement en eau le plus important n'est pas celle qui dégage le plus de dihydrogène. Ceci est montré par la mesure du rendement de H_2 en fonction du taux de chargement (figure 1.6a). Quel que soit le type d'irradiation, le rendement calculé à partir de la part d'énergie déposée dans l'eau atteint son maximum à un taux de chargement autour de $4 \sim 5\%$. Ce taux correspond à une localisation majoritairement dans les cages β pour l'eau. En d'autres termes, là où l'interaction de l'eau est la plus forte, le phénomène de radiolyse semble être favorisé.

Lorsque le rendement est calculé à partir du dépôt primaire d'énergie dans tout le système, celui-ci présente un maximum pour un taux de chargement autour de 13% (figure 1.6b) sous irradiations γ .

Nous avons affirmé plus haut que l'eau se comporte de manière différente suivant sa localisation dans la structure. Les molécules d'eau proches des parois de la cavité sont moins mobiles que celles qui sont proches du centre. À un taux de chargement de 13% , les molécules dans la cage α sont toutes localisées près des parois de la zéolithe. Ceci est dû à la forte affinité des molécules avec les cations Na^+ . À ce stade, la mobilité de l'ensemble des molécules est restreinte par leur interaction avec la zéolithe, majoritairement par l'intermédiaire des cations, favorisant ainsi la radiolyse.



(a)

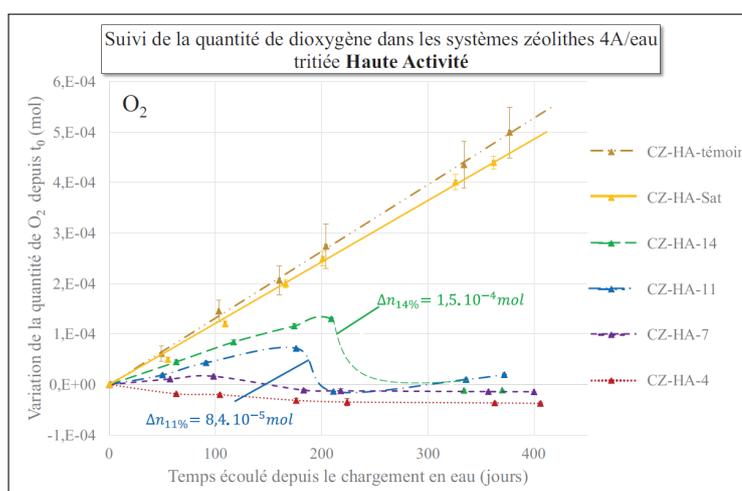


(b)

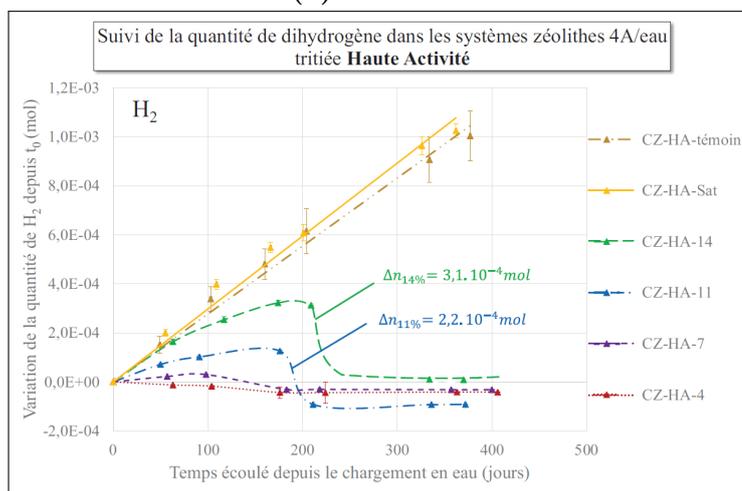
FIGURE 1.6 – Rendements radiolytiques moyens de H₂ en fonction du taux de chargement, calculés à partir du dépôt primaire d'énergie dans l'eau (fig. 1.6a) et dans tout le système (fig. 1.6b). Remarque : les rendements sont tous supérieurs dans le cas d'une irradiation longue.

II.2.1.2 Autoradiolyse de l'eau tritiée

Pour se rapprocher de la réalité du système d'entreposage, L. Frances *et al.* [24] ont étudié l'autoradiolyse de l'eau dans la zéolithe 4A. Pour cela ils ont effectué l'adsorption d'eau tritiée de basse et haute activités (respectivement notées BA et HA) dans la zéolithe. Ils ont ensuite mesuré les quantités de O_2 et H_2 présentes en phase gaz au cours du temps. Les résultats pour le cas HA sont reportés sur la figure 1.7, qui montre la variation des quantités de O_2 (figure 1.7a) et H_2 (figure 1.7b) dégagées au cours du temps pour différents taux de chargement en eau.



(a)



(b)

FIGURE 1.7 – Suivi des quantités de O_2 (1.7a) et de H_2 (1.7b) dégagées depuis le début de la radiolyse à t_0 (ou du remplissage en argon le cas échéant) dans les systèmes contenant l'eau HA (1619 Ci L^{-1}). Les valeurs associées au terme CZ-HA correspondent au taux de chargement en eau dans le système.

Le suivi montre une diminution des quantités de gaz O_2 et H_2 au bout d'une centaine de jours. Le temps de début de décroissance diffère en fonction du taux de chargement en eau. Plus le taux est grand, plus la diminution se fait tardivement. Ainsi, pour le système avec un faible taux de chargement, la diminution débute tellement tôt que celle-ci n'est pas visible sur le graphe (CZ-HA-4 et CZ-HA-7). De plus il est important de noter que cette diminution n'est pas observée pour un système saturé en eau (CZ-HA-sat).

Enfin, quel que soit le taux de chargement, une fois que la diminution a eu lieu, plus aucune nouvelle apparition de O_2 ou de H_2 n'est constatée dans le ciel gazeux.

Ces résultats établissent une corrélation entre le taux de chargement massique en eau de la zéolithe et le décalage temporel du début de décroissance en quantité de O_2 ou H_2 . Ils indiquent que l'eau joue un rôle sur la régulation de la production et de la consommation des deux principaux produits de la radiolyse. L'étude, microscopique, de l'adsorption de l'eau par la simulation numérique est donc une étape importante pour la compréhension des phénomènes qui se produisent durant le processus d'entreposage d'eau tritiée.

II.2.1.3 Conclusion sur la production de O_2 et H_2

Les études d'irradiations externes ont permis d'établir que $G(H_2)$ est maximal lorsque les molécules de H_2O sont les moins mobiles, ce qui se produit pour des taux de chargement en eau à $4 \sim 5\%$ et à 13% ² (*i.e* lorsque les molécules sont les plus fortement liées à la zéolithe). La zéolithe favorise donc la radiolyse de l'eau, particulièrement en réduisant la mobilité de celle-ci.

Les études sur l'autoradiolyse de l'eau ont mis en évidence des disparitions progressives et simultanées des molécules O_2 ou H_2 du ciel gazeux. La diminution de la quantité est mesurée lorsque le rapport H_2/O_2 est au voisinage de 2, ce qui amène à penser qu'un phénomène de recombinaison entre les deux en est l'origine.

Ceci conduit à la discussion sur le rôle de la zéolithe dans la recombinaison entre H_2 et O_2 .

II.3 Conséquences sur la recombinaison de O_2 et H_2

Après avoir étudié la production de O_2 et de H_2 puis constaté la disparition de ceux-ci, il est intéressant de définir dans quelles conditions se produit cette recombinaison et de déterminer le rôle de la zéolithe dans ce phénomène. L. Frances *et al.* [24] ont réalisé ces

2. Au-delà de cette valeur, le rendement radiolytique maximal de l'eau ajoutée tend vers celui de l'eau libre.

études dont les résultats sont résumés ci-dessous.

II.3.1 Cas des irradiations externes

L'ensemble du système a été soumis à une irradiation γ et l'évolution de la quantité de H_2 a été étudiée en fonction du dépôt d'énergie instantané pour différents taux de chargement allant de 4,1 à 19,1% (figure 1.8). De manière générale, la quantité de H_2

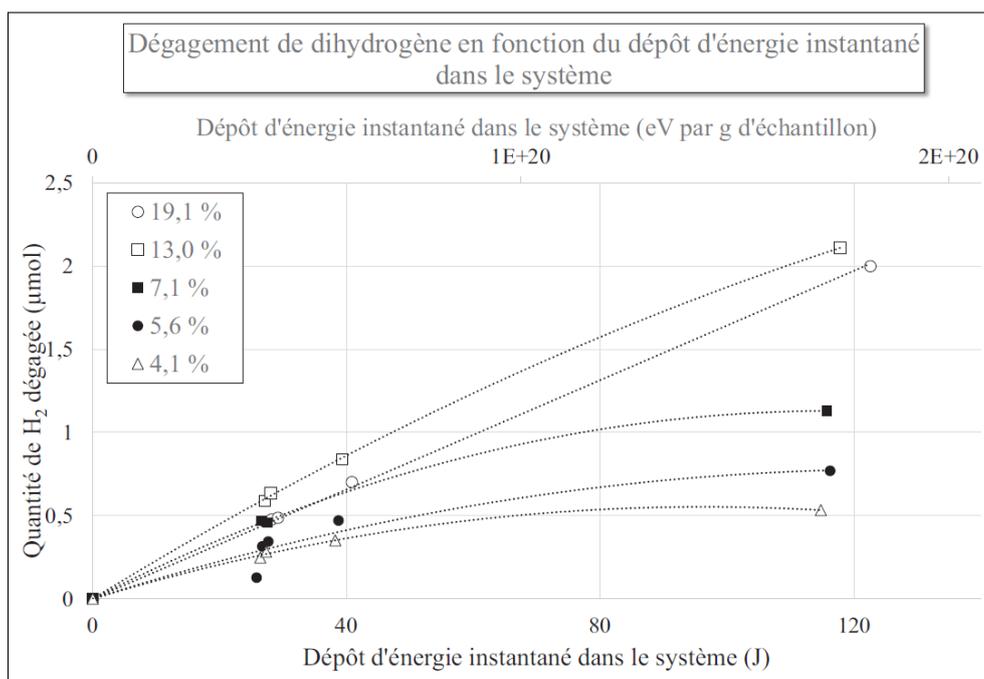


FIGURE 1.8 – Quantité de H_2 dégagée en fonction du dépôt d'énergie instantané dans les systèmes pour différents taux de chargement en eau et soumis aux irradiations γ (^{137}Cs , $E = 662 \text{ keV}$).

dégagée augmente avec le dépôt d'énergie instantané. Elle est quasi-linéaire lorsque le taux de chargement en eau est à 19,1% (à saturation) mais présente un fléchissement pour les autres indiquant une inhibition de la production de H_2 , ce qui confirme l'influence du taux de chargement en eau sur la production de H_2 .

Afin de compléter la description des conditions dans lesquelles la recombinaison s'effectue, une mesure de la quantité de matière dégagée durant l'autoradiolyse de l'eau tritiée a été réalisée.

II.3.2 Cas de l'autoradiolyse de l'eau tritiée

L'évolution de la pression dans les réservoirs contenant le système (eau adsorbée + zéolithe) a été suivie. Les valeurs des pressions ont permis de calculer la quantité de matière des espèces en phase gaz par la loi des gaz parfaits. La figure 1.9 présente son

évolution au cours du temps pour des systèmes contenant différents taux de chargement en eau.

Les zones encadrées indiquent la période où une diminution en quantité de matière est mesurée dans les systèmes. Elles correspondent aux instants où la probable recombinaison entre O_2 et H_2 se produit.

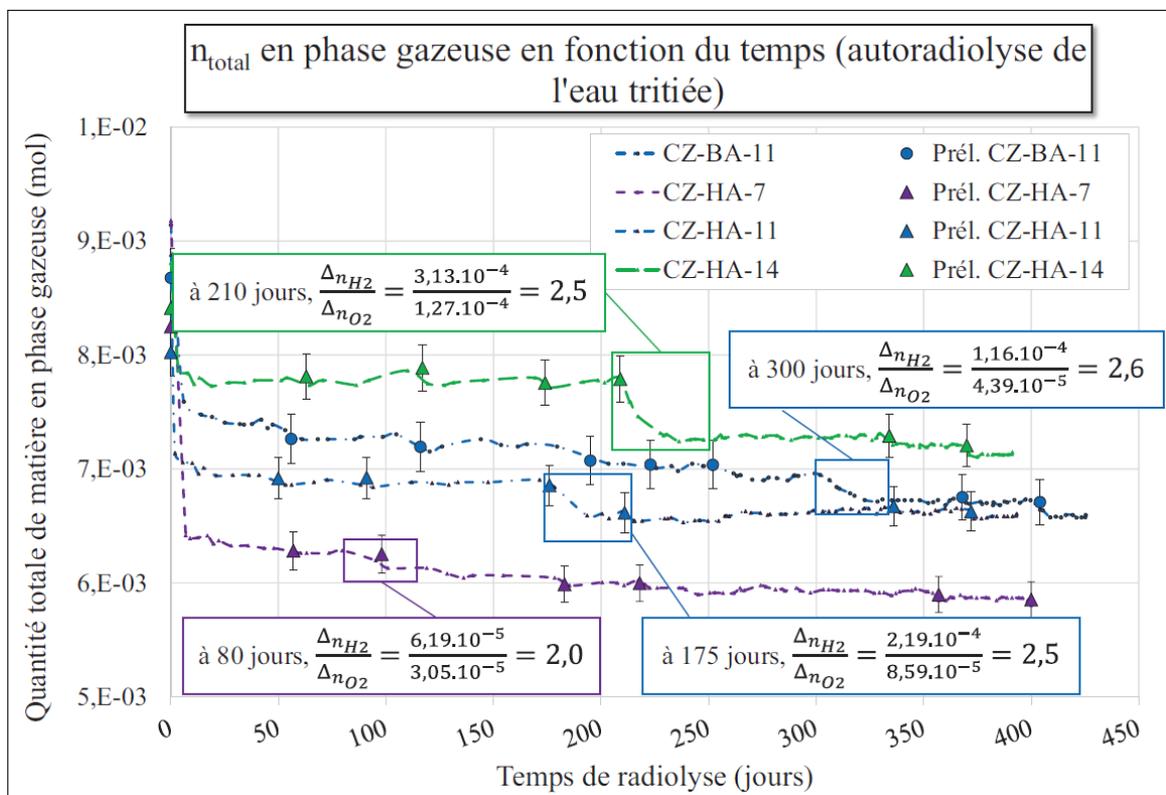


FIGURE 1.9 – Démonstration de la recombinaison entre H_2 et O_2 dans différents systèmes lors de l'autoradiolyse de l'eau tritiée dans les zéolithes 4A. Les quantités de matières ont été calculées à partir des pressions totales constamment suivies (en pointillés).

Cette diminution se fait de façon différée en fonction du taux de chargement en eau. Elle est enregistrée en dernier dans les systèmes à fort taux de chargement.

Au contraire, pour les systèmes à faible taux de chargement en eau, la recombinaison se produit très tôt, empêchant un dégagement des gaz issus de la radiolyse de l'eau.

La figure 1.10 montre la superposition de l'évolution de la pression et celles des quantités de O_2 et de H_2 présentes dans le ciel gazeux. Le rapport H_2/O_2 y est également présenté.

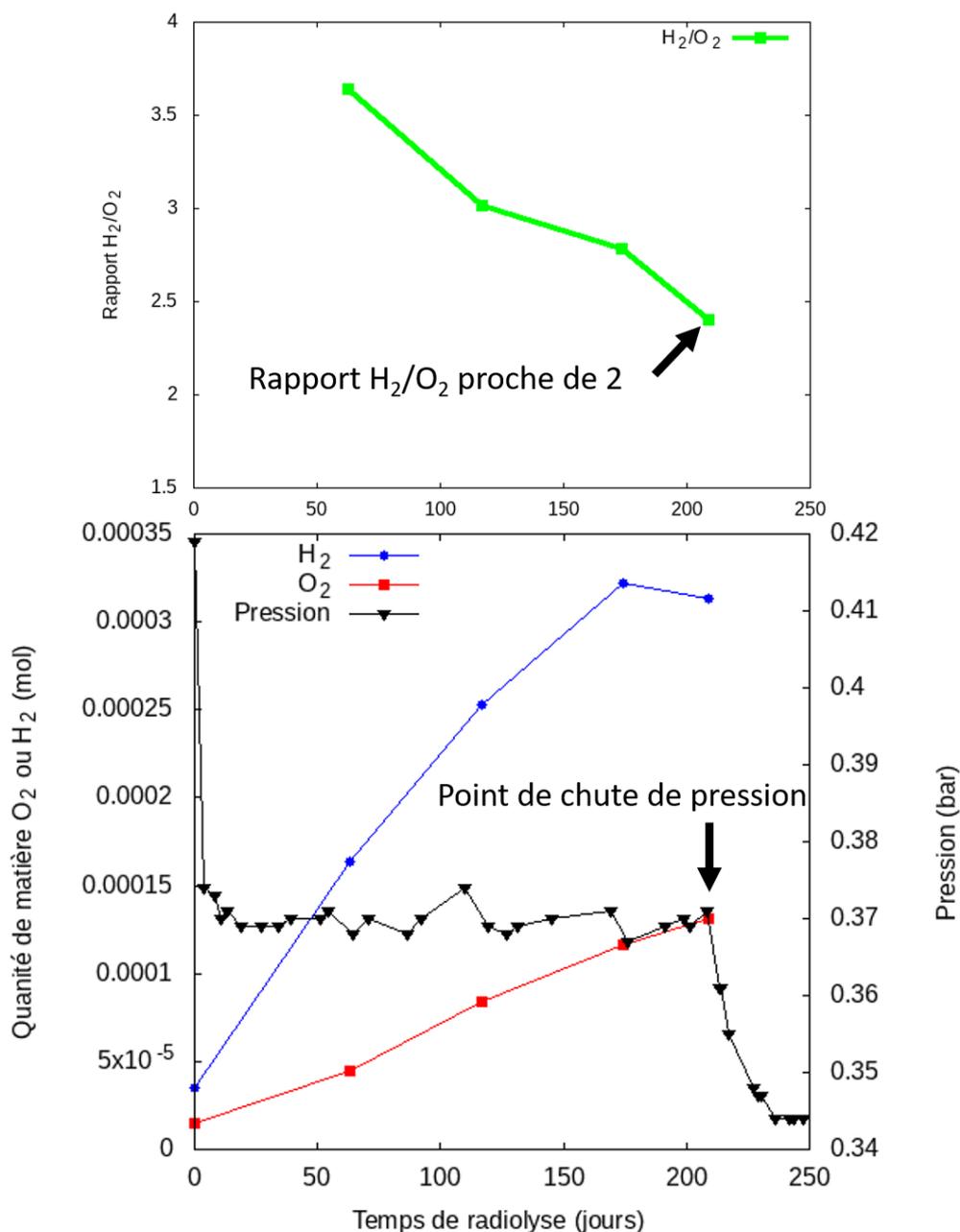


FIGURE 1.10 – Superposition de l'évolution de la pression totale (noir) et des quantités de O₂ (rouge) et de H₂ (bleu) dans le ciel gazeux au cours du temps (Système : CZ-HA-14). Le rapport H₂/O₂ est également représenté (vert). Le point où la pression diminue correspond à l'instant où le rapport H₂/O₂ est proche de 2.

Le début de la diminution de pression se produit au moment où le rapport H₂/O₂ est proche de 2, *i.e.* similaire aux coefficients stœchiométriques d'une recombinaison entre O₂ et H₂ :



Ce constat renforce l'idée que la recombinaison entre H_2 et O_2 est la cause de la diminution en quantité de matière dans le ciel gazeux.

II.3.3 Conclusion sur la recombinaison de O_2 et H_2

Les différentes études en irradiation externe et *in-situ* ont permis de mettre en évidence une diminution des quantités de matière attribuée à une recombinaison entre O_2 et H_2 . Elles ont également montré le lien entre le taux de chargement en eau et le retard du déclenchement de cette recombinaison.

D'un côté, elle se produit très tôt dans les systèmes dont les taux de chargement sont les plus faibles, empêchant une observation du dégagement des faibles quantités de gaz issu de la radiolyse de l'eau. D'un autre côté, la recombinaison est retardée pour les taux plus élevés.

Conclusion

Nous avons présenté dans ce chapitre les différents mécanismes de la radiolyse de l'eau. Nous avons également noté l'influence de l'adsorption de l'eau dans la zéolithe sur sa radiolyse.

L'introduction de l'eau dans un milieu confiné affecte ses propriétés physico-chimiques, sa structure ainsi que sa mobilité. Ce qui, par conséquent, affecte aussi sa réaction de décomposition.

Ainsi, les études du rendement radiolytique de H_2 ont montré que la réduction de la mobilité de l'eau favorise la radiolyse. En effet dans les deux études d'irradiation externe et d'autoradiolyse, ce rendement était maximal lorsque l'interaction de l'eau avec la zéolithe était la plus forte, c'est à dire lorsque les molécules occupent tous les sites cationiques d'adsorption.

La zéolithe favorise donc la radiolyse de l'eau et joue un rôle de catalyseur dans la réaction de recombinaison entre O_2 et H_2 . Ce chapitre a permis de décrire les conditions dans lesquelles cette recombinaison se produit. Un point particulièrement intéressant est le déclenchement de celle-ci lorsque le rapport H_2/O_2 est proche de 2.

Afin d'approfondir ces résultats et notamment expliquer les phénomènes qui ne peuvent pas être vérifiés expérimentalement pour des raisons physico-chimiques, mais également de contraintes de radioprotection, nous nous sommes tournés vers la simulation numérique. Il faut noter que toutes les manipulations décrites ci-dessus se sont déroulées en

environnement radioactif, nécessitant des protocoles de sécurité lourds.

Comme nous l'avons dit au début de ce chapitre, l'objectif des travaux présentés dans ce manuscrit sera de répondre aux différentes questions, du moins en partie, sans être limité par les conditions expérimentales grâce aux avantages qu'apporte la simulation numérique et d'expliquer de façon microscopique ce qui est observé à l'échelle macroscopique.

Bibliographie

- [1] L. Frances, M. Douilly, M. Grivet, D. Ducret, and M. Théobald, “Self-radiolysis of tritiated water stored in zeolites 4A : Production and behavior of H₂ and O₂,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 51, pp. 28462–28469, 2015.
- [2] L. Frances, M. Grivet, J.-P. Renault, J.-E. Groetz, and D. Ducret, “Hydrogen radiolytic release from zeolite 4A/water systems under γ irradiations,” *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 110, pp. 6–11, May 2015.
- [3] F. Giesel, “Ueber radium und radioactive stoffe,” *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, vol. 35, no. 3, pp. 3608–3611, 1902.
- [4] W. Ramsay, “LXXXVI.—the chemical action of the radium emanation. part I. action on distilled water,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 91, pp. 931–942, 1907.
- [5] A. T. Cameron and W. Ramsay, “CLII.—the chemical action of radium emanation. part II. on solutions containing copper, and lead, and on water,” *Journal of the Chemical Society, Transactions*, vol. 91, pp. 1593–1606, 1907.
- [6] A. Cameron and W. Ramsay, “The chemical action of radium emanation. part III. on water and certain gases,” *J. Chem. Soc. (London)*, vol. 93, pp. 966–992, 1908.
- [7] A. Cameron and W. Ramsay, “The chemical action of radium emanation part IV on water,” *Journal of The Chemical Society*, vol. 93, pp. 992–997, 1908.
- [8] A. Debierne, “Sur la décomposition de l’eau par les sels de radium,” *Le Radium*, vol. 6, no. 3, pp. 65–66, 1909.
- [9] I. Draganic, *The radiation chemistry of water*, vol. 26. Elsevier, 2012.
- [10] N. Klassen, “Les espèces primaires dans l’eau irradiée,” *Journal de chimie physique*, vol. 88, pp. 747–757, 1991.
- [11] A. Chatterjee, J. Magee, and S. Dey, “The role of homogeneous reactions in the radiolysis of water,” *Radiation research*, vol. 96, no. 1, pp. 1–19, 1983.
- [12] A. Chatterjee and J. Magee, “Radiation chemistry : Principles and applications,” 1987.
- [13] A. Bernas, C. Ferradini, and J.-P. Jay-Gerin, “Électrons en excès dans les milieux polaires homogènes et hétérogènes,” *Canadian journal of chemistry*, vol. 74, no. 1, pp. 1–23, 1996.
- [14] V. Trupin Wasselin, *Processus primaires en chimie sous rayonnement. Influence du transfert d’énergie linéique sur la radiolyse de l’eau*. PhD thesis, Université Paris 11, 2000.

- [15] Y. Frongillo, M. Fraser, V. Cobut, T. Goulet, J. Jay-Gerin, and J. Patau, "Evolution des espèces produites par le ralentissement de protons rapides dans l'eau liquide : simulation fondée sur l'approximation des temps de réaction indépendants," *Journal de chimie physique*, vol. 93, pp. 93–102, 1996.
- [16] V. Cobut, J.-P. Jay-Gerin, Y. Frongillo, and J. Patau, "On the dissociative electron attachment as a potential source of molecular hydrogen in irradiated liquid water," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 47, no. 2, pp. 247–250, 1996.
- [17] G. Casaletto, L. Gevantman, and J. Nash, *The self-radiation oxidation of tritium in oxygen and air*. US Naval Radiological Defense Laboratory, 1962.
- [18] J. Eakins and W. Hutchinson, "Radiological hazard from the conversion of tritium to tritiated water in air by metal catalysts," in *Tritium*, 1973.
- [19] A. Migus, Y. Gauduel, J. Martin, and A. Antonetti, "Excess electrons in liquid water : first evidence of a prehydrated state with femtosecond lifetime," *Physical review letters*, vol. 58, no. 15, p. 1559, 1987.
- [20] Y. Gauduel, S. Pommeret, A. Migus, and A. Antonetti, "Electron reactivity in aqueous media : a femtosecond investigation of the primary species," *International Journal of Radiation Applications and Instrumentation. Part C. Radiation Physics and Chemistry*, vol. 34, no. 1, pp. 5–14, 1989.
- [21] A. Beaudré, *Simulation spatio-temporelle sur ordinateur des processus radiolytiques induits dans l'eau par des électrons*. PhD thesis, Université Toulouse III-Paul Sabatier, 1988.
- [22] T. Goulet, J. Jay-Gerin, Y. Frongillo, V. Cobut, and M. Fraser, "Rôle des distances de thermalisation des électrons dans la radiolyse de l'eau liquide," *Journal de chimie physique*, vol. 93, pp. 111–116, 1996.
- [23] Y. Gauduel, S. Pommeret, A. Migus, and A. Antonetti, "Some evidence of ultrafast water molecule reaction in femtosecond photoionization of pure liquid water : Influence on geminate pair recombination dynamics," *Chemical physics*, vol. 149, no. 1-2, pp. 1–10, 1990.
- [24] L. Frances, *Radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 4A : application à l'entreposage d'eau tritiée*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2014.
- [25] T. Stolz, *Etude de l'autoradiolyse de l'eau tritiée : approche expérimentale et simulation*. PhD thesis, Université de Bourgogne, 2003.
- [26] D. Swiatla-Wojcik and G. V. Buxton, "Modeling of radiation spur processes in water at temperatures up to 300°," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 29, pp. 11464–11471, 1995.
- [27] A. Kuppermann, "Radiation research 1966," *North-Holland Publishing Co., Amsterdam*, p. 212, 1967.
- [28] A. O. Allen, *The radiation chemistry of water and aqueous solutions*. van Nostrand, 1961.
- [29] J. W. T. Spinks and R. J. Woods, "An introduction to radiation chemistry," 1990.
- [30] E. Hayon, "Radical and molecular yields in the radiolysis of alkaline aqueous solutions," *Transactions of the Faraday Society*, vol. 61, pp. 734–743, 1965.

- [31] A. JohnáElliot *et al.*, "Temperature dependence of g values for H₂O and D₂O irradiated with low linear energy transfer radiation," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 89, no. 8, pp. 1193–1197, 1993.
- [32] X. Liu, G. Zhang, and J. K. Thomas, "Spectroscopic studies of electron and hole trapping in zeolites : formation of hydrated electrons and hydroxyl radicals," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, no. 12, pp. 2182–2194, 1997.
- [33] S. Le Caër, P. Rotureau, F. Brunet, T. Charpentier, G. Blain, J. P. Renault, and J.-C. Mialocq, "Radiolysis of confined water : Hydrogen production at a high dose rate," *ChemPhysChem*, vol. 6, no. 12, pp. 2585–2596, 2005.
- [34] R. Barrer and B. Fender, "The diffusion and sorption of water in zeolites—II. intrinsic and self-diffusion," *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, vol. 21, no. 1-2, pp. 12–24, 1961.
- [35] R. Valiullin, J. Kärger, K. Cho, M. Choi, and R. Ryoo, "Dynamics of water diffusion in mesoporous zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 142, no. 1, pp. 236–244, 2011.
- [36] E. Johan, C. R. Abadal, J. Sekulić, S. R. Chowdhury, and D. H. Blank, "Transport mechanisms of water and organic solvents through microporous silica in the pervaporation of binary liquids," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 65, no. 2-3, pp. 197–208, 2003.
- [37] M.-C. Bellissent-Funel, "Structure and dynamics of water near hydrophilic surfaces," *Journal of molecular liquids*, vol. 78, no. 1-2, pp. 19–28, 1998.
- [38] J. Korb, "Structure et Dynamique d'une couche de liquide au voisinage d'une surface solide de milieux nanoporeux," *Revue de l'Institut Français du Pétrole*, vol. 53, no. 4, pp. 495–500, 1998.
- [39] E. Akhmatskaya, B. Todd, P. J. Daivis, D. J. Evans, K. Gubbins, and L. Pozhar, "A study of viscosity inhomogeneity in porous media," *The Journal of chemical physics*, vol. 106, no. 11, pp. 4684–4695, 1997.
- [40] F. Cavillon, *Caractérisation de la liaison hydrogène dans des systèmes moléculaires d'intérêt biologique par diffusion de neutrons*. PhD thesis, Université de Lille, 2004.
- [41] M. Nakashima and E. Tachikawa, "Radiolytic gas production from tritiated water adsorbed on molecular sieve 5A," *Journal of Nuclear Science and Technology*, vol. 24, no. 1, pp. 41–46, 1987.

Chapitre 2

Outils numériques

Introduction

Lors de sa conférence visionnaire :“There’s Plenty fo Room at the Bottom” [1], Richard Feynman imagine l’avenir de la science dans l’infiniment petit pour les décennies qui suivent. Il y invoque la possibilité de tout réduire à l’échelle de quelques atomes—du stockage d’informations de façon compacte à la réduction de la taille des ordinateurs en passant par la miniaturisation des instruments chirurgicaux pour une opération plus précise. Il a d’ailleurs pris pour exemple la sauvegarde de tous les livres de la bibliothèque de l’université du Brésil dans un support aussi petit qu’une carte de bibliothèque afin de les restituer facilement en cas d’incendie... Un exemple intéressant lorsqu’on sait ce qui arrivera au Musée national de Rio de Janeiro en septembre 2018.

Selon lui, la réalisation de ces prouesses reposent sur les avancées qu’apporteront l’amélioration des techniques d’analyses, comme la précision des microscopes, et de production des matériaux.

Ce discours de Feynman a été donné le 29 décembre 1959 lors de la réunion annuelle de l’American Physical Society qui a eu lieu au California Institute of Technology (Caltech) durant lequel a été invoqué pour la première fois la notion de “nanotechnologie”. A cette période, l’ordinateur était encore en plein développement et la simulation numérique venait d’être introduite sous l’impulsion du projet Manhattan. Néanmoins, l’idée principale mise en avant par Feynman était la possibilité “d’ordonner tous les atomes, un par un, comme nous le désirons”. Bien qu’il parlait d’un point de vue expérimental, cette description correspond à ce qui se fait aujourd’hui dans le monde de la simulation numérique en science des matériaux telle que la mécanique moléculaire. La réduction en taille des

systèmes à l'échelle des atomes impliquant une modification des lois qui les régissent, la simulation numérique s'est adaptée à cette contrainte avec la méthode DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité).

Les études théoriques telles qu'on les connaît aujourd'hui sont en quelque sorte une concrétisation parmi d'autres de cette vision de Feynman, c'est l'observation de phénomènes physico-chimiques qui se produisent dans un matériau à l'échelle microscopique.

La simulation numérique permet d'étudier un système de façon plus précise, là où l'expérimentation présenterait des limites, que ce soit d'ordre dimensionnel, temporel ou de sureté. Et l'évolution de cette discipline au cours des années a permis d'améliorer la précision des études en adaptant aux contraintes de la taille les lois appliquées aux systèmes étudiés, *i.e* passant des lois classiques aux lois quantiques plus proche de la réalité. Nous sommes aujourd'hui témoins de la réalisation de presque la totalité de ce qui n'était que des idées à l'époque du discours de Feynman, non seulement concernant la simulation mais dans la production des matériaux en général.

Dans ce chapitre je présenterai sommairement les outils numériques utilisés pour la réalisation des travaux exposés dans cet ouvrage. Bien que la méthode utilisée pour la plus grande partie soit celle de la DFT, les autres, telles que la Mécanique Moléculaire ou Monte Carlo, étaient nécessaire afin d'étudier notre système avec des échelles et des lois différentes, mais aussi pour soulager les calculs aux centres HPC (Calcul Haute Performance) en pré-optimisant nos systèmes.

Partie I

La mécanique moléculaire (MM)

La mécanique moléculaire est une méthode de calcul qui utilise les principes de la mécanique newtonienne (mécanique classique). Elle permet d'étudier de façon approchée la structure d'un système moléculaire par la variation des coordonnées de ses atomes et la localisation des minima énergétiques associés. Concrètement, l'objectif est de chercher les conformations les plus stables sans prendre en compte les effets de la température et de la pression. Nous avons utilisé cette méthode pour une première optimisation géométrique de la maille de la zéolithe 4A qui contient plus de 600 atomes. Chaque atome d'un système est décrit comme une particule définie par sa position, sa masse et sa charge. Grâce à l'approximation de Born-Oppenheimer [2], qui sera décrite un peu plus loin, il est possible d'étudier le système par une fonction analytique de surface d'énergie de Born-Oppenheimer en considérant chaque atome du système comme étant une charge.

Cette fonction est représentée sous la forme :

$$\begin{aligned} E_{potentielle} = & \sum E(\text{liaisons}) \\ & + \sum E(\text{angles valances}) + \sum E(\text{angles dièdres}) \\ & + \sum E(\text{atomes non liés}) + \sum E(VdW) + \sum E(\text{liaisons hydrogènes}) \end{aligned} \tag{2.1}$$

et se décompose de la manière suivante :

$$E(\text{liaison}) = K_R(r - r_{eq})^2 \tag{2.2}$$

L'équation (2.2) représente la contribution des liaisons intermoléculaires, avec r la longueur de liaison, r_{eq} la valeur de la longueur de liaison à l'équilibre et K une constante qui définit son élongation.

$$E(\text{angles valences}) = K_\theta(\theta - \theta_{eq})^2 \tag{2.3}$$

L'équation (2.3) caractérise la contribution apportée par la variation de l'angle de valence entre trois atomes avec θ l'angle et θ_{eq} l'angle à l'équilibre.

$$E(\text{angles dièdres}) = \sum_{n=1} 3 \frac{K_n}{2} (1 + \cos(n\phi - \varphi_n)) \quad (2.4)$$

L'équation (2.4) décrit l'énergie de torsion diédrale, c'est la contribution apportée par la torsion d'une liaison entre deux atomes reliés entre eux par des liaisons intermédiaires avec K_n la constante de force de torsion, ϕ l'angle de torsion, φ l'angle de phase et n la périodicité de la rotation.

$$E(\text{atomes non liés}) = \frac{q_i q_j}{4\pi\epsilon_0\epsilon_r r_{ij}} \quad (2.5)$$

L'équation (2.5) représente la contribution apportée par les interactions électrostatiques (coulombiennes) entre les atomes non liés par une liaison covalente. q_i et q_j désignent respectivement les charges des atomes i et j , r_{ij} est la distance entre les atomes i et j .

$$E(VdW) = \frac{A_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{B_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (2.6)$$

L'équation (2.6) est la contribution de l'interaction de Van der Waals utilisant le potentiel de Lennard-Jones (6-12). A_{ij} et B_{ij} sont des coefficients ajustables liés respectivement à la répulsion (dispersion de London) et à l'attraction entre les atomes i et j .

$$E(\text{liaisons hydrogènes}) = \frac{C_{ij}}{r_{ij}^{12}} - \frac{D_{ij}}{r_{ij}^{10}} \quad (2.7)$$

L'équation (2.7) est la contribution apportée par les liaison hydrogènes dans le système.

I.1 Le code General Utility Lattice Program (GULP)

Les calculs préliminaires de minimisation d'énergie ont été faits avec le programme GULP (General Utility Lattice Program) élaboré par J. D. Gale et al. [3, 4].

C'est un code, fondé sur l'utilisation des champs de forces, adapté pour l'étude des systèmes en phase condensée.

Il est important de détailler quelques paramètres particuliers qui contribuent à la précision des résultats fournis par le programme et qui ont été utilisés pour nos études.

1.1.1 L'interaction de Coulomb et la sommation d'Ewald

L'interaction de Coulomb (équation 2.5) peut contribuer jusqu'à 99% de l'énergie totale du système. Pourtant c'est ce qu'il y a de plus difficile à déterminer lorsqu'il s'agit d'étudier un système périodique, car la densité d'énergie d'interaction augmente avec la distance au lieu de diminuer.

Pour résoudre cette difficulté, P. P. Ewald [5] propose une méthode de sommation des énergies d'interaction qui converge rapidement afin de décrire les interactions électrostatiques dans les systèmes périodiques (interactions à longue portée).

Il s'agit d'imposer une charge neutre et un moment dipolaire nul au système pour que la limite de la convergence soit bien définie. De plus, le terme coulombien est séparé en deux parties : l'un dans l'espace réel et l'autre dans l'espace réciproque, pour accélérer la convergence ce qui donne l'expression suivante :

$$E_{\text{électrostatique}} = E_{\text{réel}} + E_{\text{rec}} + E_{\text{self}} \quad (2.8)$$

avec :

$$E_{\text{réel}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc} \left(\eta^{\frac{1}{2}} r_{ij} \right) \quad (2.9)$$

$$E_{\text{rec}} = \frac{1}{2} \sum_{i \neq j} \sum_G \frac{4\pi}{V} q_i q_j e^{(iG \cdot r_{ij})} \frac{e^{-\frac{G^2}{4\eta}}}{G^2} \quad (2.10)$$

$$E_{\text{self}} = - \sum_i q_i^2 \left(\frac{\eta}{\pi} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.11)$$

Où G est le vecteur de maille dans l'espace réciproque, q est la charge d'un ion, V est le volume de la maille et η contrôle la répartition des taches entre les espaces réel et réciproque. erfc est la fonction d'erreur complémentaire de Gauss telle que $\operatorname{erfc}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_x^\infty e^{-t^2} dt$.

$E_{\text{réel}}$ converge rapidement dans l'espace réel tandis que E_{rec} converge rapidement dans l'espace de Fourier. E_{self} est l'énergie propre (self-energy).

1.1.2 Optimisation de structures par la méthode de minimisation de Newton-Raphson

L'optimisation d'une structure se fait par la minimisation de son énergie.

L'énergie d'un système peut s'exprimer sous une forme de séries de Taylor de la manière suivante :

$$U(x + \delta x) = U(x) + \frac{\partial U}{\partial x} \delta x + \frac{1}{2!} \frac{\partial^2 U}{\partial x^2} (\delta x)^2 + \dots \quad (2.12)$$

La minimisation par la méthode de Newton-Raphson prend en compte l'ordre 2 de la série, tel que le premier terme est associé à un vecteur gradient g et le second à une matrice Hessienne H .

Le vecteur de déplacement vers la configuration minimale est donnée par :

$$\Delta x = -\alpha H^{-1}g \quad (2.13)$$

où α est un scalaire déterminé le long de la direction de minimisation.

Afin d'éviter un temps de calcul long causé par l'inversion de la matrice Hessienne (H^{-1}) à chaque étape de l'optimisation, notamment pour un système de taille importante, deux algorithmes sont utilisés par GULP : Davidon-Fletcher-Powell [6] et Broyden-Fletcher-Goldfarb-Shanno [7] qui ne seront pas développés ici.

Cette méthode de minimisation ne donne accès qu'à un minimum local, il est nécessaire d'utiliser des méthodes de calculs telles que Monte-Carlo ou la Dynamique Moléculaire pour trouver un minimum global d'énergie. Le code GULP permet d'effectuer ces simulations. Pour notre part, nous ne l'avons utilisé que pour des études en statique, la partie MM ne constitue qu'une petite partie de l'ensemble de nos travaux.

La physique classique n'est, cependant, pas suffisant pour expliquer correctement le comportement d'un système à l'échelle atomique.

La résolution de l'équation de Schrödinger associée à un système de taille nanométrique permet une description, pertinente, de celui-ci de façon quantique. Cette résolution n'est pourtant pas simple, compte tenu du nombre d'électrons et de noyaux engagés, et nécessite différentes simplifications.

Hohenberg et Kohn, puis Kohn et Sham ont proposé une approche en décrivant les propriétés électronique du système, dans son état fondamental, par l'utilisation de la fonctionnelle de la densité. Ce sont des propriétés auxquelles la mécanique classique ne permet pas d'accéder.

Partie II

Théorie de la Fonctionnelle de la Densité (DFT)

La DFT est une méthode de simulation quantique fondée sur la résolution de l'équation de Schrödinger indépendante du temps. Elle consiste à remplacer la fonction d'onde des N_e électrons d'un système par leur densité $\rho(\vec{r})$ en un point \vec{r} de l'espace. Elle s'appuie sur deux théorèmes introduits par Hohenberg et Kohn en 1964 [8].

II.1 Le Hamiltonien et l'approximation de Born-Oppenheimer

Le Hamiltonien d'un système peut s'écrire de façon générale sous l'expression :

$$H = T + V \quad (2.14)$$

Pour un système constitué de N noyaux (de masse M) et N_e électrons (de masse m) en interactions, H peut être décomposé en plusieurs contributions :

$$H = \sum_{I=1}^N \frac{P_I^2}{2M} + \sum_{i=1}^{N_e} \frac{P_i^2}{2m} - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_I e^2}{R_{Ii}} + \sum_{i>i'}^{N_e} \frac{e^2}{R_{ii'}} + \sum_{I>I'}^N \frac{Z_I Z_{I'}}{R_{II'}} \quad (2.15)$$

Les indices I et I' sont relatifs aux noyaux (ions) ; i et i' sont associés aux électrons. P est la quantité de mouvement (du noyau ou de l'électron), Z_I et $Z_{I'}$ correspondent aux charges des noyaux I et I' respectivement, R_{Ii} , $R_{ii'}$, $R_{II'}$ correspondent aux positions des noyaux (I , I') et des électrons (i , i').

À cause de l'important nombre de particules (N_e+N) dans le système et de la complexité des interactions qui en découlent, il est difficile de décrire numériquement le système dans son état fondamental. Il est alors nécessaire d'appliquer des approximations.

Compte tenu de l'importante différence entre la masse de l'électron et celle du noyau, et donc de leur vitesse de déplacement, l'approximation de Born-Oppenheimer sépare le mouvement de l'électron de celui du noyau. Le noyau est alors considéré immobile par rapport à l'électron et l'interaction coulombienne noyau-noyau constante. Les électrons

évoluent alors dans un potentiel extérieur V_{ext} créé par les noyaux fixes tel que :

$$V_{ext} = - \sum_{I=1}^N \sum_{i=1}^{N_e} \frac{Z_i e^2}{R_{Ii}} \quad (2.16)$$

ce qui permet de réécrire le Hamiltonien électronique de la manière suivante :

$$H_{el} = \sum_{i=1}^{N_e} \frac{P_i^2}{2m} + \sum_{i>i'}^{N_e} \frac{e^2}{R_{ii'}} + V_{ext} \quad (2.17)$$

Cependant l'approximation de Born-Oppenheimer ne rend pas plus facile la résolution du Hamiltonien. Il faut encore déterminer le potentiel extérieur. De plus, l'Hamiltonien associé aux électrons H_{el} dépend toujours de $3n$ variables ce qui n'est pas facile à résoudre. Parmi les théories proposées par la physique moderne se trouve la théorie de la Fonctionnelle de la Densité qui permet de passer de $3n$ variables à seulement 3.

II.2 Théorèmes de Hohenberg-Kohn

Pour un système d'électrons inhomogène en interaction, l'Hamiltonien est de la forme.

$$H_{el} = T_{el} + V_{el} + V_{ext} \quad (2.18)$$

Avec :

- $T_{el} = \frac{1}{2} \int \nabla \psi^*(r) \nabla \psi(r) dr$: énergie cinétique des électrons
- $V_{ext} = \int \nu(r) \psi^*(r) \psi(r) dr = \int \nu(r) \rho(r) dr$: potentiel extérieur auquel est soumis le système d'électrons
- $V_{el} = \frac{1}{2} \iint \frac{1}{|r-r'|} \psi^*(r) \psi(r) \psi^*(r') \psi(r') dr dr'$: énergie d'interaction coulombienne entre électrons

Hohenberg et Kohn ont établi que la densité électronique de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$ permet de déterminer le potentiel extérieur V_{ext} . Ceci permet de déterminer toutes les propriétés du système. L'énergie totale du système est donc une fonctionnelle de la densité électronique et l'énergie du système à l'état fondamental E_0 est déterminée pour $\rho(\vec{r}) = \rho_0(\vec{r})$.

- 1^{er} théorème : Le potentiel extérieur V_{ext} , et par conséquent l'énergie totale E , est

une fonctionnelle unique de la densité électronique $\rho(\vec{r})$:

$$\begin{aligned} E[\rho(\vec{r})] &= T_{el}[\rho(\vec{r})] + V_{el}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \\ &= F_{HK}[\rho(\vec{r})] + V_{ext}[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (2.19)$$

où $F_{HK}[\rho(\vec{r})]$ est une fonctionnelle universelle de Hohenberg et Kohn (d'expression inconnue) associée à aucun potentiel extérieur.

- 2^e théorème : L'énergie de l'état fondamental E_0 peut être obtenue à partir de la densité de l'état fondamental $\rho_0(\vec{r})$. Ce qui signifie que la densité qui minimise l'énergie totale est la densité de l'état fondamental exact. Il se traduit par $E_0[\rho(\vec{r})] = E[\rho_0(\vec{r})]$, ce qui signifie que la valeur minimale de l'énergie du système est uniquement associée à la densité électronique de l'état fondamental. L'énergie du système $E[\rho(\vec{r})]$ atteint alors sa valeur minimale si et seulement si la densité électronique $[\rho(r)]$ est celle de l'état fondamental.

La détermination de F_{HK} permet de déterminer l'énergie fondamentale de la densité électronique par la méthode variationnelle. Cependant, la théorie de Hohenberg et Kohn ne donne pas d'informations sur la forme analytique de la fonctionnelle de Hohenberg et Kohn.

II.3 L'approche de Kohn-Sham

L'approche de Kohn-Sham permet de déterminer l'énergie cinétique exacte [9]. Elle consiste à considérer un système fictif de densité $\rho(\vec{r})$ où les électrons sont des particules non interactives se déplaçant dans un potentiel externe V_{ext} mais avec la même densité électronique $\rho(\vec{r})$ de l'état fondamental que le système non fictif. Les électrons du système fictif ont donc la même énergie $E[\rho]$ que ceux du système réel.

Les énergies cinétique et potentielle des n électrons en interaction sont toutes constituées de deux parties : classique et non-classique.

$$\begin{aligned} F_{HK}[\rho(\vec{r})] &= T_{el}[\rho(\vec{r})] + V_{el}[\rho(\vec{r})] \\ &= T_0[\rho(\vec{r})] + V_H[\rho(\vec{r})] + (T_{el} - T_0 + V_{el} - V_H)[\rho(\vec{r})] \end{aligned} \quad (2.20)$$

T_0 est le terme classique provenant du système fictif d'électrons sans interaction et de l'énergie d'interaction électron-électron classique contenant le potentiel de Hartree V_H .

Les termes non classiques constituent l'énergie d'échange et de corrélation E_{xc} .

Les électrons du système fictif sont soumis à un potentiel effectif V_{eff} qui ne dépend que de r .

$$V_{eff}(r) = V_{ext}(r) + V_H(r) + V_{xc}(r) \quad (2.21)$$

tel que $V_{xc}(r) = \frac{\delta E_{xc}[\rho(r)]}{\delta \rho(r)}$ est le potentiel d'échange-corrélation

Les coordonnées des électrons se découplent et leur fonction d'onde n'est que le produit des fonctions d'onde ψ de chacun des électrons appelées orbitales de Kohn-Sham. L'équation de Schrödinger dans l'approximation de Kohn-Sham se réécrit finalement sous la forme :

$$\left[-\frac{\hbar^2}{2m} \nabla^2 + V_{eff}(r) \right] \psi_i(r) = \epsilon_i \psi_i(r) \quad (2.22)$$

Avec :

- ϵ_i = énergie de l'orbitale de Kohn-Sham correspondante
- $\psi_i(r)$ = fonction d'onde d'un électron
- V_{eff} = potentiel effectif qui ne dépend que de r .

Au lieu de résoudre un système à N_e électrons, ce qui reste difficile, l'approche de Kohn-Sham propose plutôt de résoudre n équations de Schrödinger à **un** électron. Tous les termes de l'énergie ainsi que leurs potentiels associés peuvent être évalués. Seulement, $E_{xc}[\rho(r)]$ n'est pas encore défini, pourtant, sa détermination permet de résoudre cette équation par un calcul auto-cohérent.

II.4 Les approximations pour déterminer l'énergie d'échange-corrélation

L'énergie d'un système à N particules peut être écrite simplement de la manière suivante :

$$E[\rho(r)] = T[\rho(r)] + V[\rho(r)] + E_{xc}[\rho(r)] \quad (2.23)$$

Le potentiel d'échange-corrélation (dérivée fonctionnelle de l'énergie d'échange-corrélation) entre les électrons étant inconnue, il est nécessaire de contourner ce problème par des approximations. Deux méthodes d'approximations sont utilisées en DFT : l'Approximation Locale de la Densité (LDA) qui fait une approximation de l'énergie de la densité exacte par l'énergie de la densité locale constante et l'Approximation des Gradients Généralisée (GGA) où la fonction d'échange-corrélation dépend du gradient de la densité .

II.4.1 L'approximation LDA

Dans le cas général, les effets dus aux interactions entre électrons sont de deux types :

- L'effet d'échange qui résulte de l'antisymétrie de la fonction d'onde totale ψ . Il correspond au fait que deux électrons de même spin ont une probabilité nulle de se trouver au même endroit (principe d'exclusion de Pauli) et ne fait pas intervenir la charge de l'électron.
- La corrélation de Coulomb est due à la charge de l'électron. Elle est reliée à la répulsion des électrons en $\frac{1}{|r-r'|}$. Contrairement à l'effet d'échange, elle est indépendante du spin.

L'expression de l'énergie d'échange-corrélation en fonction de la densité est donnée par l'équation de Kohn-Sham en se reposant sur le fait qu'à l'état fondamental, le système d'électrons réel et non homogène a la même densité $\rho(r)$ qu'un système homogène. Elle s'applique dans le cas où la densité $\rho(r)$ est uniforme ou varie lentement.

$$E_{xc}^{LDA}[\rho(r)] = \int \epsilon_{xc}(\rho(r))\rho(r)dr \quad (2.24)$$

Avec :

$$\epsilon_{xc}(\rho) = \epsilon_x(\rho) + \epsilon_c(\rho)$$

r = la position d'un électron dans un gaz électronique uniforme de densité ρ disposant d'une énergie d'échange-corrélation ϵ_{xc} .

Bien que l'approximation LDA donne des résultats corrects dans le cas où $\rho(r)$ varie peu, elle donne une très mauvaise estimation du gap des isolants et semiconducteurs. De plus, l'approximation sous-estime l'énergie d'échange des atomes et molécules dans un gaz uniforme d'électrons, mais surestime les énergies de cohésion du système. Plus la taille du système diminue, plus cette surestimation est grande [10, 11]. D'un autre côté, elle sous-estime les distances de liaison.

II.4.2 L'approximation GGA

L'approximation GGA tient compte de la non uniformité de ρ en exprimant les énergies d'échange-corrélation en fonction de la variation de la densité locale $\rho(r)$ et de son gradient, c'est-à-dire la variation de la densité autour de chaque position.

$$E_{xc}^{GGA}[\rho(r)] = \int f(\rho(r), \nabla\rho)dr \quad (2.25)$$

Bien que l'approximation GGA permet d'obtenir de meilleurs résultats que la LDA notamment pour les calculs énergétiques et géométriques, elle demeure semi-locale qui dépend

uniquement de la densité et des orbitales de Kohn et Sham en un point donné \vec{r} et dans sa proximité. Des fonctions hybrides permettent une meilleure prise en compte du caractère non-local par l'utilisation du terme d'énergie d'échange exacte. Becke [12] a montré qu'il est possible d'améliorer significativement la précision des résultats DFT en introduisant une fraction d'énergie d'échange de Hartree-Fock. Cette fonctionnelle hybride n'est pas utilisée dans le cadre de nos travaux de thèse.

II.5 Application aux solides cristallins : Théorème de Bloch et base d'ondes planes

La fonction d'onde dépend de la nature périodique des positions des ions dans le réseau. Le déplacement d'un vecteur de translation du réseau \vec{R} peut s'écrire :

$$\begin{aligned} V_{ext}(\vec{r} + \vec{R}) &= V_{ext}(\vec{r}) \\ V_{eff}(\vec{r} + \vec{R}) &= V_{eff}(\vec{r}) \end{aligned} \quad (2.26)$$

Le théorème de Bloch permet d'écrire la fonction d'onde d'un électron dans un système périodique sous la forme d'un produit entre une onde plane $e^{i\vec{k}\vec{r}}$ et une fonction périodique $U_{j\vec{k}}(\vec{r})$ de même périodicité que le cristal.

$$\psi_{j\vec{k}}(\vec{r}) = e^{i\vec{k}\vec{r}} U_{j\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.27)$$

$$U_{j\vec{k}}(\vec{r} + \vec{R}) = U_{j\vec{k}}(\vec{r}) \quad (2.28)$$

\vec{k} est un vecteur d'onde appartenant à la première zone de Brillouin, \vec{R} est un vecteur translation du réseau cristallin.

Les fonctions d'ondes sont alors exprimées sur une base d'onde plane. Cette dernière est adaptée aux calculs périodiques et s'applique facilement aux calculs qui utilisent des pseudopotentiels. Ces fonctions périodiques $U_{j,\vec{k}}$ sont de type :

$$U_{j,\vec{k}}(\vec{r}) = \frac{1}{\Omega} \sum_G C_{j\vec{k}}(\vec{G}) e^{i\vec{k}\vec{r}} \quad (2.29)$$

Avec G : l'indice de l'onde plane, Ω : le volume de la maille primitive, j : le niveau d'énergie et $C_{j\vec{k}}(\vec{G})$: les composantes des fonction d'onde dans le réseau réciproque. La sommation de \vec{G} et du nombre de points k s'avère infini et donc impossible à traiter numériquement. Il est nécessaire de choisir un ensemble discret de vecteur \vec{k} afin de représenter les états fictifs de l'espace réciproque.

Une autre source de difficulté est le nombre infini d'ondes planes pour chaque vecteur \vec{k} . Il est, cependant, possible de tronquer l'ensemble de vecteurs de translation du réseau réciproque en négligeant $C_{j\vec{k}}(\vec{G})$ quand $|\vec{G}| > |\vec{G}_{cut}|$ car son expression est négligeable quand $|\vec{G}| \rightarrow \infty$. $|\vec{G}_{cut}|$ est un module de coupure associé à une énergie cinétique de coupure E_{cut} tel que

$$\frac{\hbar^2 |\vec{k} + \vec{G}_{cut}|^2}{2m_e} = E_{cut} \quad (2.30)$$

Seules les ondes planes avec une énergie cinétique inférieure à la valeur de l'énergie de coupure E_{cut} sont conservées. Une valeur élevée de E_{cut} assure donc une base d'ondes planes plus complète et par conséquent un calcul précis des fonctions d'onde. Elle détermine la taille de la base d'ondes planes utilisée pour la résolution des équations de Kohn-Sham de manière itérative. La valeur de E_{cut} et le temps de calcul étant liés, son choix dépendra d'un compromis entre précision et coût de calcul en durée.

II.6 Le code Vienna ab-initio Simulation Package (VASP)

le code VASP [13] est un programme qui permet l'étude de la structure électronique d'un système périodique par la DFT. Il se fonde sur l'utilisation de fonctions d'ondes planes avec des pseudopotentiels de type PAW (Projector Augmented-Wave method) [14] afin de résoudre de façon numérique la partie qui concerne les électrons de l'équation de Schrödinger.

C'est une méthode de résolution itérative (Self-Consistent Field method), *i.e* les données d'entrée utilisées pour le calcul en cours proviennent des données de sortie du calcul précédent. L'algorithme présentée sur la figure 2.1 récapitule cette boucle auto-cohérente.

L'état initial du système à optimiser est défini par un ensemble de fonction d'ondes d'entrée de densité ρ_{in} , par exemple, associé à un ensemble d'atomes isolés. La résolution de l'Hamiltonien de Kohn-Sham conduit à un nouveau jeu de fonctions d'ondes pour lesquelles est attribuée une nouvelle densité ρ_{out} . Le mélange des deux densités ρ_{in} et ρ_{out} donne une nouvelle densité "new ρ_{in} ", soumise à un test de convergence. L'établissement d'un critère de convergence (valeur du paramètre EDIFF) définit l'atteinte ou non de l'état fondamental. Si le test n'est pas satisfaisant, "new ρ_{in} " est insérée dans le cycle auto-cohérent en tant que densité d'entrée. Le cycle se répète ainsi jusqu'à ce que les tests de convergence suivant le principe d'Hellmann-Feynman [15] soient respectés.

Le principe impose une relaxation atomique (ionique) et électronique pour chaque configuration atomique étudiée afin d'obtenir les positions d'équilibre des atomes du système. Les forces appliquées sur un ion sont exprimées comme la dérivée de l'énergie totale par

rapport aux positions ioniques :

$$F = -\frac{dE}{dR} \quad (2.31)$$

Un critère de convergence à définir sur les forces calculées (paramètre EDIFFG) permet alors de juger la relaxation ou non du système.

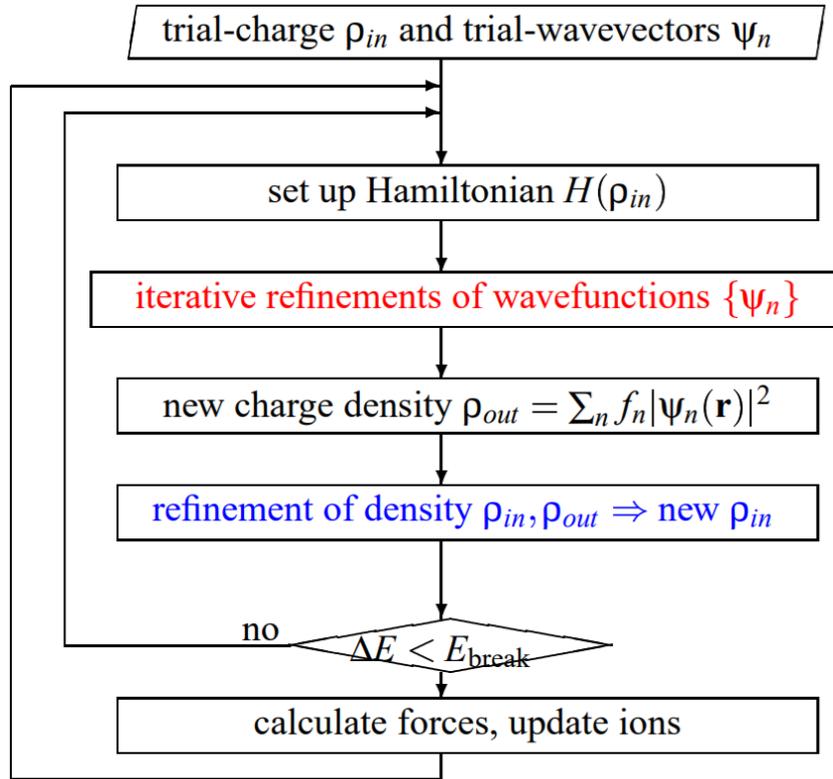


FIGURE 2.1 – Algorithme de Davidson d’optimisation des fonctions d’ondes sur VASP par la méthode SCF [16].

II.6.1 Points k dans la zone de Brillouin

Comme nous l’avons dit plus haut (partie II.5), les fonctions d’onde développées dans l’espace réciproque sont définies pour un nombre infini de points k dans la zone de Brillouin. Chaque point est défini par un nombre fini d’états électronique et contribue au potentiel électronique pour lequel est déduite l’énergie totale. Afin de pouvoir évaluer numériquement les intégrales portant sur les états occupés de chacun des points, il est nécessaire d’effectuer le calcul avec une grille de points k de taille finie. Il s’agit d’échantillonner correctement la zone de Brillouin par un nombre suffisant de points k, afin de décrire l’ensemble du système, sans perdre d’informations.

En 1973, H. J. Monkhorst et J. D. Pack proposent la méthode d’échantillonnage Monkhorst-Pack [17, 18]; utilisée par VASP pour générer un ensemble de points k distribués de fa-

çon homogène sur une grille appartenant à la zone de Brillouin. Elle permet de calculer les états électronique sur un nombre limité de points k pour obtenir l'énergie totale du système. De plus, comme le réseau réciproque est inversement proportionnel au réseau direct, l'augmentation du paramètre de maille réduit le nombre de points k nécessaires pour échantillonner correctement la zone de Brillouin. Enfin, une proportionnalité doit être respectée entre les nombres de points k sur chacune des trois directions (x , y , z). Ainsi, si la maille est deux fois plus grande dans une direction que dans un autre, le nombre de points k nécessaire y sera deux fois moins importante. Ceci contribue à garder une répartition spatiale, la plus uniforme possible, des points k .

II.6.2 Les pseudopotentiels

Proche du noyau, l'oscillation de la fonction d'onde des électrons de valence est élevée et devient de plus en plus lente au fur et à mesure qu'elle s'éloigne de la région de cœur (figure 2.2). Malgré le théorème de Bloch, cette forte oscillation rend difficile les calculs car elle nécessite une base d'onde plane infinie et un temps de calcul considérable.

En 1958, JC Phillips [19] observe que proche du niveau de Fermi, le potentiel effectif d'un électron peut être séparé en deux parties : une partie qui concerne les électrons de cœur et une autre qui concerne les électrons de valence, ce qui permet de réduire le nombre de base d'ondes planes. Le plus souvent, en effet, seuls les électrons de valence interviennent dans l'établissement des liaisons chimiques. Les électrons de cœur ne sont quasiment pas affectés par les changements d'environnement et peu perturbés par rapport à la situation de l'atome isolé. C'est à partir de cette approximation que Blöchl *et al.* [14] ont développé la méthode de l'onde augmentée par projecteur (Projector Augmented-Wave).

Les pseudopotentiels sont ainsi utilisés dans les études en DFT pour réduire le temps de calculs, en remplaçant tout le système d'électrons dans le potentiel de Coulomb par un autre qui ne tient compte que des électrons qui contribuent aux interactions—tandis que les autres sont “gelés” (Frozen Core approximation).

Cela permet de réduire considérablement le nombre d'électrons étudiés ainsi que l'énergie de coupure nécessaire à l'étude. Le pseudopotentiel d'ondes augmentées (PAW), que nous avons utilisé pour nos calculs, est parmi ceux proposés par le code VASP où la relation entre la fonction d'onde réelle $|\Psi\rangle$ et la pseudofonction d'onde $|\tilde{\Psi}\rangle$ est donnée par l'équation (2.32) :

$$|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle + \sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{\rho}_i | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle \quad (2.32)$$

avec :

ϕ = onde partielle réelle

$\tilde{\phi}$ = pseudo onde partielle

Au niveau des électrons de valence, le terme correctif $\sum_i (|\phi_i\rangle - |\tilde{\phi}_i\rangle) \langle \tilde{\rho}_i | \tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}} \rangle$ est nul donc $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle = |\tilde{\Psi}_{n\mathbf{k}}\rangle$ tandis que pour les électrons de cœur la fonction d'onde $|\Psi_{n\mathbf{k}}\rangle$ oscille rapidement (figure 2.2) ce qui amène à l'utilisation d'un pseudopotentiel afin de réduire le temps de calcul.

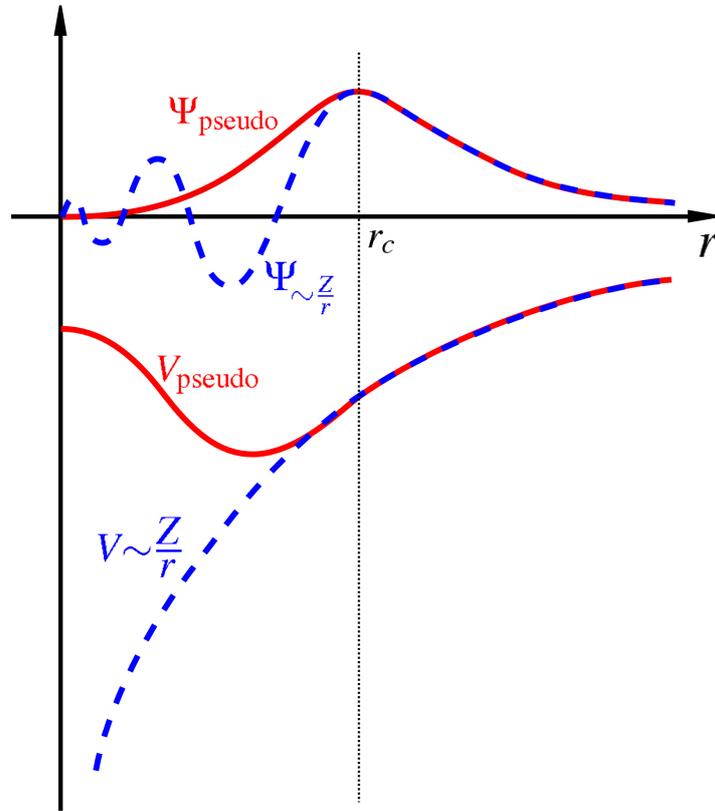


FIGURE 2.2 – Comparaison entre le potentiel réel V et le pseudopotentiel V_{pseudo} avec leurs fonctions d'ondes respectifs Ψ et le PAW Ψ_{pseudo} . Le rayon de coupure r_c définit la zone au-delà de laquelle $\Psi = \Psi_{pseudo}$ [16, 20].

II.6.3 Description des forces de vdW : méthode de Grimme (DFT-D2)

Aucune approximation (locale ou semi-locale) ne permet de prendre en compte les effets de corrélation électronique qui sont purement locaux. Des fonctionnelles ont été développées dans ce sens afin de décrire correctement les corrélations électronique de longue portée, responsable des forces de van der Waals dans la DFT (interactions de vdW et dispersion).

Le code VASP propose plusieurs méthodes, comme la méthode de Grimme [21], pour tenir compte des forces dispersives ou une méthode basée sur des fonctionnelles adaptées [22]. La méthode de Grimme, utilisée pour nos calculs, repose sur l'introduction d'un terme semi-empirique pour corriger les interactions dispersives de la forme $C_6 R^{-6}$ où C_6 présente

un coefficient d'interaction isotrope. L'énergie du système est alors définie par :

$$E_{DFT-D} = E_{KS} + E_{Disp} \quad (2.33)$$

où E_{KS} est l'énergie de Kohn-Sham obtenue par un calcul DFT et E_{Disp} est la correction de la dispersion.

L'ajout de l'énergie de dispersion à l'énergie de Kohn-Sham peut entraîner des incohérences à la thermochimie "normale". Pour les énergies d'atomisation, par exemple, cette correction de dispersion est nulle pour l'atome libre tandis qu'elle est importante pour la molécule. Dans le cas des systèmes de taille importante comme la maille de la zéolithe Z4A, de nombreuses corrélations électroniques à des distances électron-électron intermédiaires sont "doublement comptées" lorsqu'une correction $C_6 R^{-6}$ est utilisée avec une fonctionnelle de densité standard. Ce problème peut être évité lorsque l'approximation GGA semi-empirique est paramétrée explicitement avec la correction vdW (paramètre IVDW).

$$E_{disp} = -s_6 \sum_{i=1}^{N-1} \sum_{j=i+1}^N \frac{C_6^{ij}}{R_{ij}^6} f_{dmp}(R_{ij}) \quad (2.34)$$

où N est le nombre d'atomes dans le système, C_6^{ij} est le coefficient de dispersion des atomes i et j , R_{ij} est la distance entre les deux atomes et s_6 est un facteur d'ajustement qui dépend uniquement de la fonctionnelle utilisée (PBE pour notre cas). f_{dmp} est une fonction de raccordement tel que :

$$f_{dmp}(R_{ij}) = \frac{1}{1 + e^{-d(R_{ij}/R_r - 1)}} \quad (2.35)$$

avec R_r la somme des rayons de van der Waals.

Partie III

La méthode Monte-Carlo (MC)

Le facteur de Boltzmann permet de déterminer la valeur moyenne d'une grandeur quelconque A par la relation :

$$\langle A \rangle = \frac{\sum_i A_i e^{-\beta U_i}}{\sum_i e^{-\beta U_i}} \quad (2.36)$$

avec :

U_i = énergie du système à la configuration i

$e^{-\beta U_i}$ = facteur de Boltzmann

Dans un système à N particules où chacun peut avoir n états, i sera égale à n^N . Le calcul sera très vite compliqué pour un système constitué de plusieurs centaines de particules avec six configurations possibles (trois rotations, trois translations).

La méthode Monte-Carlo permet d'effectuer ces calculs en combinant de façon aléatoire les variables par un grand nombre de tirage, comme dans les jeux de hasard. D'ailleurs elle tire son nom du quartier de Monaco, célèbre pour ses casinos.

Avec en perspective la fabrication de la bombe atomique, John Von Neumann, Nicholas Metropolis et Stanislaw Ulam l'ont développée vers la fin de la seconde guerre mondiale dans le cadre du projet Manhattan.

Trouver toutes les configurations possible, c'est bien. Cependant, la méthode reste inefficace puisqu'elle considère la même probabilité pour tous les états du système, ce qui génère encore trop de valeurs en sortie.

Il faut alors faire un tri des données pour que seules soient prises en compte dans la statistique les configurations qui ont les probabilités les plus significatives : "importance sampling" c'est-à-dire ne choisir que la configuration pour laquelle le facteur de Boltzmann est le plus élevé. L'algorithme de Metropolis permet de faire cet échantillonnage.

III.1 L'algorithme de Metropolis

L'algorithme de Metropolis [23] (figure 2.3) permet d'éviter de choisir toutes les configurations étudiées aléatoirement pour ensuite les pondérer par leur probabilité selon la distribution de Boltzmann.

Pour cela, il utilise la chaîne de Markov dont le principe est fondé sur la dépendance de la configuration r^j de l'étape « n+1 », à la configuration r^i de l'étape précédente « n ». Si la configuration r^j est plus stable que r^i , elle sera alors gardée et tenue en compte dans la statistique du calcul. En revanche, si la nouvelle configuration r^j est moins stable, elle pourra tout de même intervenir dans la statistique, en fonction de son énergie, mais avec une probabilité d'acceptation moins importante. Cette probabilité d'accepter le déplacement de la molécule d'une configuration r^i à une configuration r^j est donnée par l'expression 2.37 qui compare les énergies des états i (U_i) et j (U_j).

$$P_{acc}(r^i \rightarrow r^j) = \min\left(1, \frac{\rho_j}{\rho_i}\right) = \min\left(1, \frac{e^{-\beta U_j}}{e^{-\beta U_i}}\right) = \min\left(1, e^{-\beta(U_j - U_i)}\right) \quad (2.37)$$

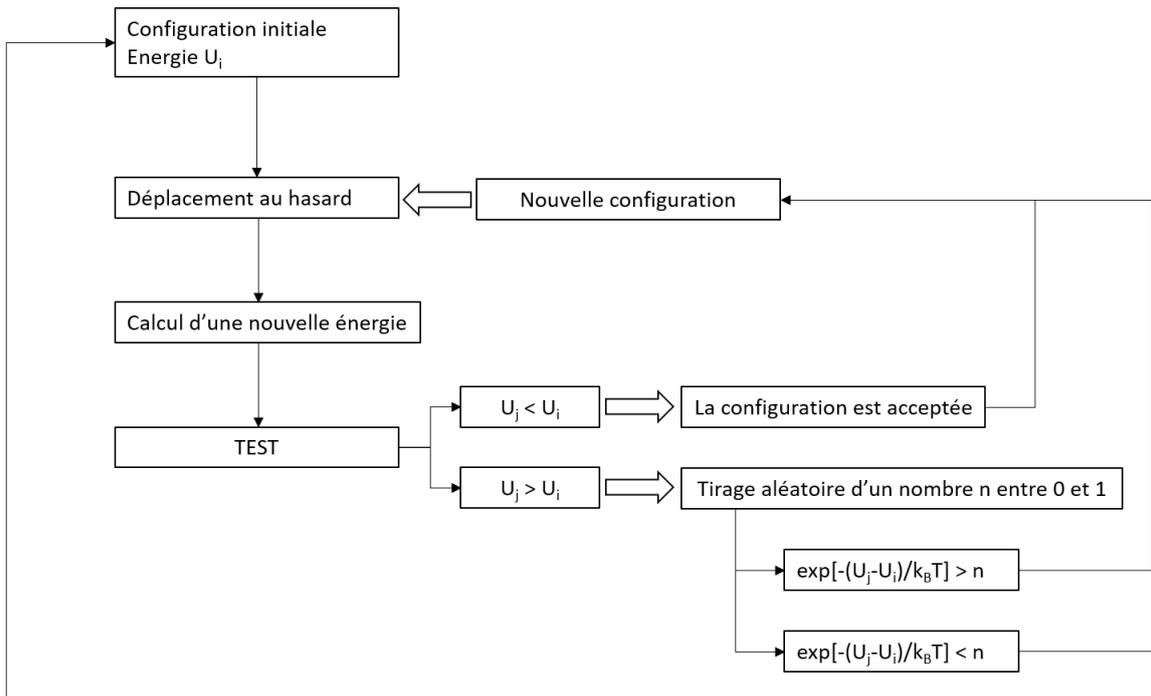


FIGURE 2.3 – Schématisation de l'algorithme de Metropolis [24].

III.2 Les différents ensembles

Un ensemble statistique est un groupement de micro-états soumis à une ou plusieurs contraintes externes : volume, température, nombre de particules, énergie, pression. Selon la nature de l'ensemble, certaines de ces grandeurs d'état peuvent être gardées constantes durant la simulation MC, en fonction des données initiales, pour être le plus proche possible des conditions expérimentales.

Trois grands ensembles sont utilisés en physique statistique : microcanonique, canonique et grand canonique. Ce sont surtout les deux derniers qui sont les plus souvent utilisés pour représenter un système thermodynamique. En effet, l'ensemble microcanonique ne permet pas l'échange d'énergie et de particules avec le milieu extérieur.

C'est l'ensemble canonique que nous avons utilisé pour nos calculs MC. Néanmoins, nous présenterons les ensembles canonique et grand canonique afin de comprendre l'intérêt de notre choix.

III.2.1 L'ensemble canonique

L'ensemble canonique a été introduit par J. W. Gibbs en 1902 [25,26] parmi les autres ensembles. Il s'agit d'un système constitué de sous-systèmes en contact avec une source de chaleur qui maintient la température constante.

La méthode Monte Carlo s'applique ici dans un ensemble fermé introduit par Metropolis et al. [23], qui permet un échange d'énergie avec le milieu extérieur mais pas de particule. L'ensemble est composé de N particules dans un volume V à température T constante : $\{N, V, T\}$. Les degrés de liberté du système se limitent au déplacement des particules (atomes ou molécules). Dans le cas d'un système composé d'atomes, les seuls déplacements possibles sont les translations, dans le cas d'un système composé de molécules, d'autres déplacements, tels que les rotations, « accroissements » —c'est à dire la réapparition d'une particule à un autre endroit—, reptations (translations) etc doivent être considérés afin d'imiter l'évolution d'un système physique. Chacun de ces déplacements correspond alors à un pas Monte-Carlo. La probabilité de Boltzmann d'une configuration microscopique dans l'ensemble canonique s'exprime par la relation suivante :

$$P_{Boltz} = \frac{V^N}{N! \Lambda^{3N}} e^{-\beta U} \quad (2.38)$$

Avec :

$$Q_{NVT} = \frac{1}{N! \Lambda^{3N}} \int_{x_1} \dots \int_{z_N} dx_1 \dots dz_N e^{-\beta U}$$

V = volume du système étudié

N = nombre de particules

$\Lambda = \left(\frac{h^2}{2\pi m k_B T}\right)^{1/2}$: longueur d'onde thermique de de Broglie d'une particule où m est la masse de l'atome et h la constante de Planck.

$\beta = \frac{1}{k_B T}$ où k_B est la constante de Boltzmann ($k_B = 1,380649 \times 10^{-23} JK^{-1}$).

Dans le cadre des propriétés d'adsorption des zéolithes, l'ensemble canonique peut être employé à l'étude de la distribution canonique des cations compensateurs de charge dans différents sites cristallographiques, ainsi qu'à la localisation des molécules d'adsorbats dans des sites d'adsorption spécifiques.

III.2.2 L'ensemble Grand-Canonique

Dans l'ensemble grand canonique le système est considéré comme ouvert et en équilibre avec un réservoir infini de particules. Le nombre de particules adsorbées varie dans un volume V donné en fonction de la pression, à température T et potentiel chimique μ imposés (μ, V, T constants). Il permet de calculer les isothermes d'adsorption qui peuvent être comparées aux données expérimentales. La probabilité de Boltzmann pour une configuration dans cet ensemble grand canonique est :

$$P_{Boltz} = \frac{V^N e^{(-\beta U - \mu N)}}{N! \Lambda^{3N} Q_{\mu VT}} \quad (2.39)$$

Avec :

$Q_{\mu VT}$ = fonction de partition grand canonique qui permet de normaliser la distribution

μ = potentiel chimique

La difficulté dans l'ensemble grand canonique est la détermination du potentiel chimique.

III.3 Les champs de force

Les champs de force permettent de décrire les interactions entre les atomes constituant le système. 5 types de champs de force ont été utilisés lors de cette simulation afin d'en faire la comparaison : Clay, Catlow-Faux, SPC-e, TIP3P et TIP5P. Clay et Catlow-Faux

ont été développés pour l'étude des minéraux comme la zéolithe tandis que SPC-e, TIP3P et TIP5P sont des champs de force pour étudier l'eau. Ils seront développés plus en détail dans le chapitre suivant.

Concernant les études par la méthode classique, il est nécessaire de connaître les interactions entre les atomes, c'est pourquoi nous utilisons des champs de forces. C'est un outil mathématique utilisé généralement dans le cadre de l'approximation de Born-Oppenheimer pour décrire l'énergie potentielle du système dans lequel les noyaux sont assimilés à des masses ponctuelles chargées électriquement, associées à plusieurs paramètres. Différents types de champ de force sont utilisés selon la nature du système étudié : molécules apolaires ou polaires, molécules organiques d'intérêt biologique telle qu'acide nucléique, protéine, sucre etc. De manière générale, l'énergie se décompose en deux parties :

$$E_{totale} = E_{intramoléculeaires} + E_{intermoléculeaires} \quad (2.40)$$

Chaque atome qui appartient au système est soumis à des forces élastiques et harmoniques qui sont décrites par une fonction d'énergie potentielle. La combinaison de ces fonctions donne le champ de force. Comme ces champs de forces s'appliquent également en Mécanique Moléculaire, chacune de ces contributions sera détaillée dans la partie I de ce chapitre.

III.4 Le code Monte Carlo for Complex Chemical Systems (MCCCS)

C'est un code qui permet de faire des simulations en Monte-Carlo en utilisant les champs de force. Il fut développé en 1994 par M. G. Martin et son équipe [27] pour étudier en particulier l'équilibre des fluides dans l'ensemble de Gibbs.

Il propose plusieurs paramètres tels que le choix du générateur de nombre aléatoire, l'ensemble dans lequel évolue le système et le type de mouvement autorisé ou non des atomes et des molécules : l'algorithme d'insertion, de transfert, de régénération, etc ...

Nous allons maintenant voir succinctement les paramètres d'entrées utilisés durant nos travaux.

III.4.1 Le générateur de nombre aléatoire RANLUX

Dérivé de l'algorithme RCARRY proposé par G. Marsaglia et A. Zaman en 1991 [28], RANLUX (LUXury RANdom numbers) est un générateur de nombre aléatoire développé en 1994 par M. Lüscher [29] et implémenté par F. James [30].

Il est fondé sur la théorie mathématique des systèmes dynamiques chaotiques et est très utilisé dans les codes de simulation Monte Carlo.

La précision, voire l'exactitude, des résultats Monte Carlo dépendent fortement de la qualité du générateur de nombre aléatoire [31].

Bien que RCARRY ait une période de l'ordre de 10^{171} , les nombres qu'il génère ne sont pas (ou plus) suffisamment aléatoires pour avoir un résultat fiable en MC notamment à cause des calculs qui deviennent de plus en plus complexes et des outils de plus en plus performants [30, 32].

L'algorithme RANLUX de Lüscher propose alors une amélioration du hasard en supprimant une partie des nombres générés par le code RCARRY : le générateur donne une man-tisse de 24 nombres aléatoires, il supprime ensuite les prochaines séries de $p - 24$ nombres pour proposer à nouveau 24 nombres aléatoires supplémentaires à l'utilisateur [30]. Le nombre p ($24 < p < 2000$) est défini par l'utilisateur ($p=24$ étant équivalent au code RCARRY) sachant qu'un nombre trop élevé ralentirait inutilement le calcul. Ceci permet d'assurer la bonne qualité de l'aléa des nombres délivrés. F. James a déterminé que la valeur $p=389$ est optimale pour un bon niveau de hasard [30].

III.4.2 L'ensemble de Gibbs

L'ensemble de Gibbs est une extension des ensembles déjà existants utilisés en Monte Carlo. Il a été proposé par A. Panagiotopoulos en 1986, afin d'étudier la coexistence de deux phases dans une même simulation Monte-Carlo [33].

Plus précisément, c'est une méthode qui combine les trois ensembles NVT , NPT et μVT . Si on considère un système contenant deux boîtes B_I et B_{II} , contenant respectivement N_i particules de type i et N_j particules de type j (figure 2.4), l'ensemble de Gibbs permet à la fois :

- Le déplacement des particules contenues dans B_I et/ou B_{II} .
- La variation du volume de B_I et B_{II} tout en gardant le volume totale du système constant.
- Le passage des particules i et j entre B_I et B_{II} .

Tout en gardant N_i , N_j et le volume total du système constants ($V_I + V_{II} = V'_I + V'_{II}$).

La particule disparaît d'une position pour réapparaître dans une autre sans description du chemin qu'elle a emprunté.

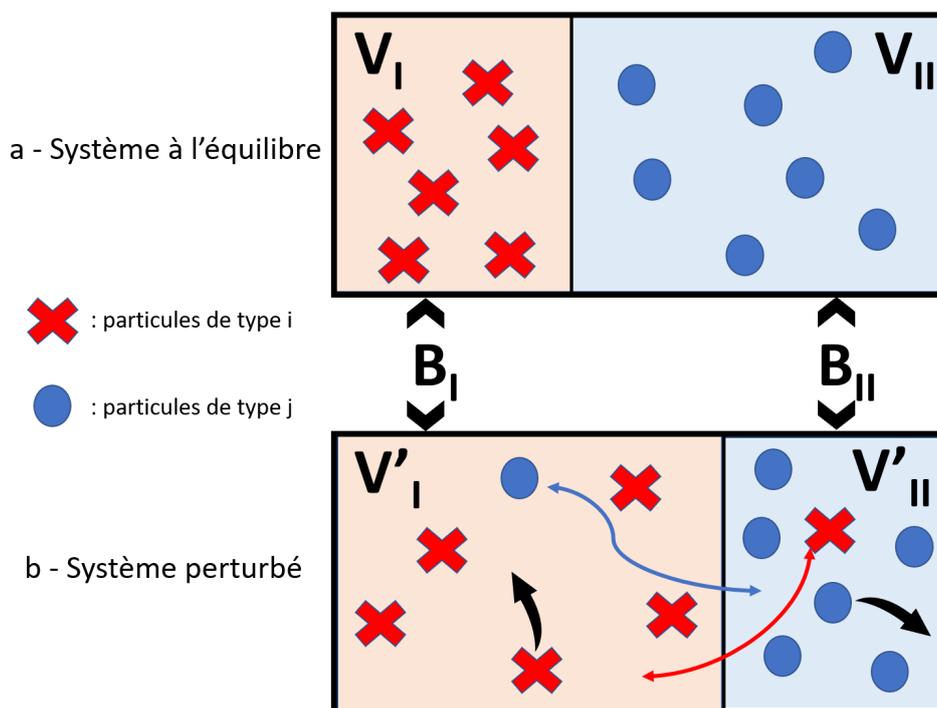


FIGURE 2.4 – Représentation d'un système soumis à l'ensemble de Gibbs avant et après l'application d'une perturbation (respectivement figures a et b). Dans la figure b, les deux boîtes B_I et B_{II} ont changé de volumes. Une particule de type i appartenant à B_I s'est déplacée vers B_{II} et une particule de type j appartenant à B_{II} s'est déplacée vers B_I . Les mouvements des particules sont également autorisés au sein d'une même boîte.

Conclusion

Nous avons présenté sommairement tous les outils numériques nécessaires pour la réalisation de nos travaux. C'est une présentation générale des méthodes de simulation ainsi que des théories et des programmes utilisés pour les mettre en œuvre. Une description détaillée nécessiterait pour chacun un développement bien plus conséquent.

Un point important mis en avant est la contribution qu'apporte l'approximation de Born-Oppenheimer dans la résolution des équations, que ce soit sous les lois classiques ou quantiques.

Ce chapitre a également montré la complémentarité entre les différentes méthodes de calcul et la nécessité de ne pas se contenter d'une méthode pour étudier un système au risque de perdre des informations importantes.

Enfin, seuls quelques paramètres ont été présentés pour les programmes de simulations. Beaucoup n'ont pas été développés ici par souci pratique. Toutefois, nous avons cherché à

souligner ici, les efforts importants qui ont été mis en œuvre dans les codes, afin d'assurer une rapidité dans les calculs, tout en préservant l'exactitude et la précision des résultats. Les principes derrière ces outils numériques ont été établies il y a une trentaine d'années pour les plus récents. Nous pouvons ainsi constater que, si les lois qui définissent le comportement physico-chimique de la matière restent immuable au cours du temps, c'est le progrès réalisé dans l'amélioration des codes de calculs qui contribue à la précision des résultats obtenues de façon à se rapprocher le plus possible des observations expérimentales.

Bibliographie

- [1] R. P. Feynman, "There's plenty of room at the bottom," *California Institute of Technology, Engineering and Science magazine*, 1960.
- [2] M. Born and R. Oppenheimer, "Zur quantentheorie der molekeln," *Annalen der physik*, vol. 389, no. 20, pp. 457–484, 1927.
- [3] J. D. Gale, "GULP : A computer program for the symmetry-adapted simulation of solids," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions*, vol. 93, no. 4, pp. 629–637, 1997.
- [4] J. D. Gale and A. L. Rohl, "The general utility lattice program (GULP)," *Molecular Simulation*, vol. 29, no. 5, pp. 291–341, 2003.
- [5] P. P. Ewald, "Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale," *Annalen der physik*, vol. 369, no. 3, pp. 253–287, 1921.
- [6] R. Fletcher and C. M. Reeves, "Function minimization by conjugate gradients," *The computer journal*, vol. 7, no. 2, pp. 149–154, 1964.
- [7] D. F. Shanno, "Conditioning of quasi-newton methods for function minimization," *Mathematics of computation*, vol. 24, no. 111, pp. 647–656, 1970.
- [8] P. Hohenberg and W. Kohn, "Inhomogeneous electron gas," *Physical review*, vol. 136, no. 3B, p. B864, 1964.
- [9] W. Kohn and L. J. Sham, "Self-consistent equations including exchange and correlation effects," *Physical review*, vol. 140, no. 4A, p. A1133, 1965.
- [10] F. Tran, R. Laskowski, P. Blaha, and K. Schwarz, "Performance on molecules, surfaces, and solids of the Wu-Cohen GGA exchange-correlation energy functional," *Physical review B*, vol. 75, no. 11, p. 115131, 2007.
- [11] P. Nachtigall, "Applications of quantum chemical methods in zeolite science," *Stud. Surf. Sci. Catal*, vol. 157, pp. 243–262, 2005.
- [12] A. D. Becke, "A new mixing of hartree-fock and local density-functional theories," *The Journal of chemical physics*, vol. 98, no. 2, pp. 1372–1377, 1993.
- [13] G. Kresse and J. Furthmüller, "Software VASP, Vienna (1999)," *Phys. Rev. B*, vol. 54, no. 11, p. 169, 1996.
- [14] P. E. Blöchl, "Projector augmented-wave method," *Physical review B*, vol. 50, no. 24, p. 17953, 1994.
- [15] R. P. Feynman, "Forces in molecules," *Physical review*, vol. 56, no. 4, p. 340, 1939.
- [16] G. Kresse, M. Marsman, and J. Furthmüller, "VASP Manual, 2011," URL <http://cms.mpi.univie.ac.at/vasp/vasp/vasp.html>.

- [17] H. J. Monkhorst and J. D. Pack, “Special points for Brillouin-zone integrations,” *Physical review B*, vol. 13, no. 12, p. 5188, 1976.
- [18] J. D. Pack and H. J. Monkhorst, “Special points for Brillouin-zone integrations —a reply,” *Physical Review B*, vol. 16, no. 4, p. 1748, 1977.
- [19] J. C. Phillips, “Energy-band interpolation scheme based on a pseudopotential,” *Physical Review*, vol. 112, no. 3, p. 685, 1958.
- [20] M. C. Payne, M. P. Teter, D. C. Allan, T. Arias, and a. J. Joannopoulos, “Iterative minimization techniques for ab initio total-energy calculations : molecular dynamics and conjugate gradients,” *Reviews of modern physics*, vol. 64, no. 4, p. 1045, 1992.
- [21] S. Grimme, “Semiempirical gga-type density functional constructed with a long-range dispersion correction,” *Journal of computational chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [22] F. Ortmann, F. Bechstedt, and W. Schmidt, “Semiempirical van der waals correction to the density functional description of solids and molecular structures,” *Physical Review B*, vol. 73, no. 20, p. 205101, 2006.
- [23] N. Metropolis, A. W. Rosenbluth, M. N. Rosenbluth, A. H. Teller, and E. Teller, “Equation of state calculations by fast computing machines,” *The journal of chemical physics*, vol. 21, no. 6, pp. 1087–1092, 1953.
- [24] N. Metropolis and S. Ulam, “The Monte Carlo method,” *Journal of the American statistical association*, vol. 44, no. 247, pp. 335–341, 1949.
- [25] J. W. Gibbs, *Elementary principles in statistical mechanics : developed with especial reference to the rational foundations of thermodynamics*. C. Scribner’s sons, 1902.
- [26] J. Hadamard, “Note de lecture sur J. Gibbs, “Elementary principles in statistical mechanics”,” *Bull. Amer. Math. Soc*, vol. 12, pp. 194–210, 1906.
- [27] M. G. Martin, “MCCCS Towhee : a tool for Monte Carlo molecular simulation,” *Molecular Simulation*, vol. 39, no. 14-15, pp. 1212–1222, 2013.
- [28] G. Marsaglia and A. Zaman, “A new class of random number generators,” *The Annals of Applied Probability*, pp. 462–480, 1991.
- [29] M. Lüscher, “A portable high-quality random number generator for lattice field theory simulations,” *Computer physics communications*, vol. 79, no. 1, pp. 100–110, 1994.
- [30] F. James, “RANLUX : A Fortran implementation of the high-quality pseudorandom number generator of Lüscher,” *Computer Physics Communications*, vol. 79, no. 1, pp. 111–114, 1994.
- [31] A. M. Ferrenberg, D. Landau, and Y. J. Wong, “Monte Carlo simulations : hidden errors from “good”random number generators,” *Physical Review Letters*, vol. 69, no. 23, p. 3382, 1992.
- [32] F. James, “A review of pseudorandom number generators,” *Computer physics communications*, vol. 60, no. 3, pp. 329–344, 1990.
- [33] A. Z. Panagiotopoulos, “Direct determination of phase coexistence properties of fluids by Monte Carlo simulation in a new ensemble,” *Molecular Physics*, vol. 61, no. 4, pp. 813–826, 1987.

Chapitre 3

Étude des composants du système

Introduction sur la zéolithe

La zéolithe est un matériau aluminosilicaté très utilisé dans les industries, notamment grâce à sa structure nanoporeuse (diamètre des pores < 2 nm), sa large surface interne, sa composition chimique et sa capacité à rester stable sous haute température. Elle peut ainsi être utilisée comme adsorbant pour l'élimination de particules polluantes telles que les composés organiques volatils, nocifs pour la santé. Dans la vie quotidienne, elle peut servir d'échangeuse d'ions dans les lessives et dans l'industrie pétrochimique elle est utilisée comme catalyseur dans le processus de craquage d'hydrocarbures. Ce ne sont bien sûr que quelques exemples qui ne suffisent pas à couvrir le vaste domaine d'applications impliquant la zéolithe, qui va de l'alimentation animale à l'exploration spatiale [1–3].

Le nom "zéolithe" a été mentionné pour la première fois en 1756 par le minéralogiste suédois Axel Fredrik Crostedt lorsqu'il a observé de l'eau émanant du matériau soumis à une forte croissance en température. En effet le terme zéolithe provient du grec *zeo* (qui bout) *lithos* (pierre) directement issu de cette observation.

L'association internationale de la zéolithe (IZA) [4] a recensé jusqu'à présent 252 types de structures de zéolithe, dont la plus grande majorité est synthétisée. Ils sont identifiés par des codes de trois lettres comme LTA, EMT, FAU, MOR ...

La zéolithe est formée par un squelette microporeux composé essentiellement d'atomes de Si et O dans le cas d'une zéolithe purement silicatée et d'atomes de Si, Al et O dans le cas d'une zéolithe aluminosilicatée.

Sa structure provient de l'arrangement tridimensionnel de tétraèdres TO_4 (SiO_4 ou AlO_4^-).

Ces tétraèdres, reliés entre eux par les atomes d'oxygène, forment des réseaux constitués de blocs identiques appelés mailles élémentaires. Cette disposition favorise une structure poreuse avec un réseau de canaux et de cages dont les ouvertures sont inférieures à 10 Å. Les zéolithes peuvent être classées suivant le nombre d'atomes T (Al ou Si) qui constituent leurs ouvertures de pores les plus larges.

Les zéolithes à 8 atomes T ou zéolithes à petits pores ont des ouvertures dont le diamètre est compris entre 3 et 4,5 Å, les zéolithes de taille de pore intermédiaire avec 10 atomes T ont quant à elles des ouvertures de diamètre compris entre 4,5 et 6 Å et enfin les zéolithes à larges pores ont une ouverture à 12 atomes T de diamètre compris entre 6 et 8 Å. Les ouvertures peuvent également être repérées par le nombre d'atomes d'oxygène qui les constituent.

La substitution d'une partie des atomes de Si (dont la charge formelle est de +4) par des atomes de Al (avec la charge formelle de +3) crée des charges négatives au sein de la charpente cristalline. La nécessité de compenser cette charge entraîne la présence de cations appelés "compensateurs de charge" dans les espaces vides de la structure (le plus souvent ce sont les alcalins ou alcalino-terreux, mais il peut s'agir également d'autres types de cation tels que les lanthanides...). Le rapport Si/Al varie selon la structure de la zéolithe mais doit toujours rester supérieur à 1 d'après la règle de Lowenstein : la formule générale d'une zéolithe est $M_{2/n}O, Al_2O_3, z(SiO_2)$ avec M cations de valence n et $z \in [2 \rightarrow \infty[$.

Les différents types de zéolithes ont plusieurs propriétés en commun, par exemple une surface spécifique importante qui favorise l'adsorption de gaz, l'uniformité de la taille des pores, la faible densité topologique et les volumes poreux importants. Ce sont ces propriétés qui ont amené à l'utilisation de la zéolithe pour ce système d'entreposage de l'eau tritiée : grâce à sa structure cristalline et périodique, il est possible de contrôler ses propriétés d'adsorption.

Lors de cette étude, nous nous intéresserons aux zéolithes de type LTA (Linde Type A) et plus précisément Z4A et ZK4 dont nous préciserons la structure, les propriétés et les possibilités de les modéliser dans l'optique de nos simulations futures.

Partie I

La structure LTA

La Z4A et la ZK4 appartiennent à la même famille de structure LTA. C'est une structure de symétrie cubique formée de canaux et de 3 cavités (figure 3.1) dont la plus grande ouverture est constituée de 8 atomes T. La maille est formée d'une cavité centrale qui est la cage α , appelée également « supercage », et qui est la plus grande de toutes les cavités constituant la structure. Elle est entourée de 8 cages sodalites, ou cages β , se trouvant aux sommets de la maille élémentaire et reliées les unes aux autres par des prismes rectangulaires.

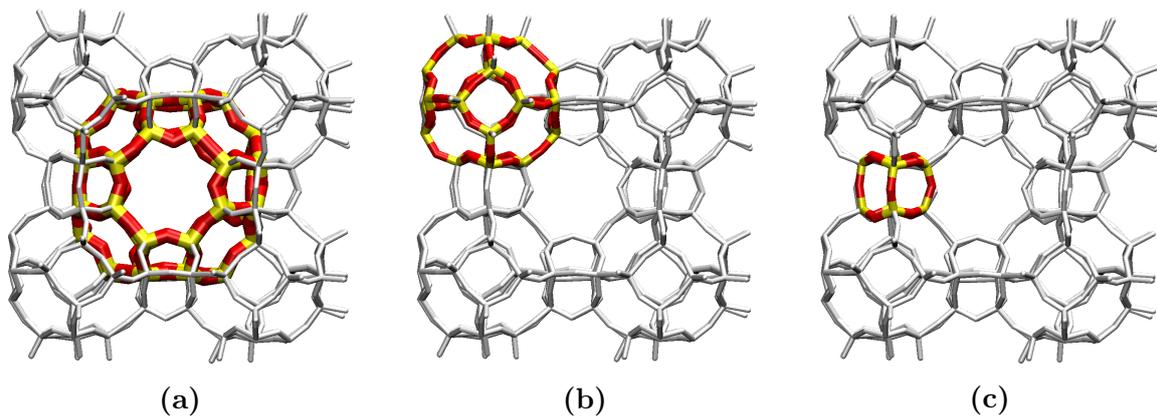


FIGURE 3.1 – Les trois différentes cavités qui constituent la LTA. (a) : cage α ou supercage, (b) : cage β ou cage sodalite, (c) : prisme rectangulaire qui relie les cages β entre elles.

Chacune des cavités communique avec les autres par l'intermédiaire de trois types d'ouvertures de tailles différentes : 4R, 6R et 8R dont les chiffres 4, 6 et 8 correspondent au nombre d'atomes d'oxygène constituant la fenêtre (figure 3.2).

La fenêtre 4R (4 membered ring) permet soit le passage entre la cage α et le prisme, soit celui entre la cage β et le prisme. La fenêtre 6R quant à elle donne l'accès d'une cage β à une cage α . Enfin la fenêtre 8R, la plus large des trois, fait l'ouverture entre deux cages α .

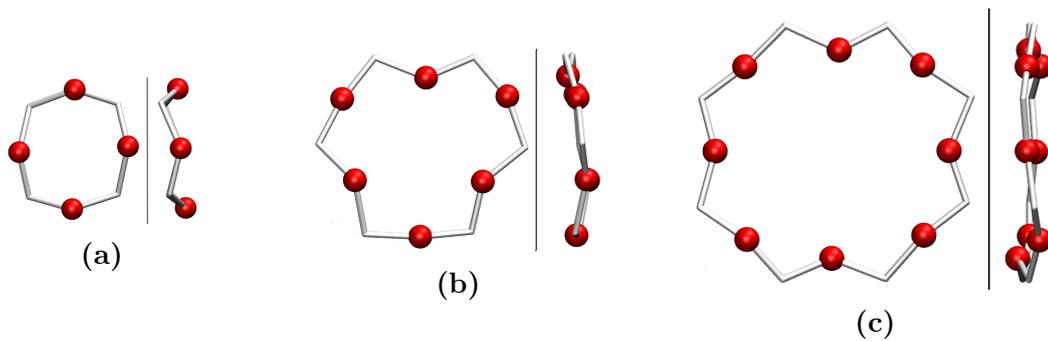


FIGURE 3.2 – Les trois types d’ouvertures rencontrés dans la structure LTA présentées sur deux vues. (a) : fenêtre 4R, (b) : fenêtre 6R, (c) : fenêtre 8R. Les atomes O sont représentés en rouge, ils sont reliés entre eux par Si ou Al.

Partie II

Optimisation des mailles

Du fait de l’étendue de son domaine d’utilisation, la zéolithe est une structure très étudiée, tant d’un point de vue expérimental que théorique. Les études par diffraction aux rayons X de J. J. Pluth et J. V. Smith [5] ont permis une description détaillée de la zéolithe 4A : paramètre de la maille élémentaire, distances inter-atomiques ainsi que les positions des cations compensateurs de charge Na^+ sur les différents sites cationiques. Ces informations importantes ont amené par la suite à l’étude de la structure de la zéolithe par la simulation numérique de R.A Jackson et C.R.A Catlow [6], notamment par l’élaboration de champs de forces pour modéliser la zéolithe qui sont encore utilisés à présent.

Pour décrire la structure, plusieurs paramètres ont été mesurés. Ils sont liés aux propriétés de la zéolithe tels que sa capacité d’adsorption qui dépend de son volume et de la taille des ouvertures. Ce sont donc surtout des grandeurs géométriques qui ont été étudiées comme les longueurs de liaison entre les différents atomes, les angles de liaisons, le paramètre de maille et les positions des différents cations sur les sites.

L’optimisation de la structure est une première étape importante et obligatoire car elle permet de décrire la structure dans son état fondamental, à l’équilibre. De plus c’est la principale structure utilisée tout au long des études menées dans le cadre de cette thèse. C’est donc la base sur laquelle repose l’exactitude de tous les résultats obtenus.

II.1 La maille Z4A

Avant de commencer l'optimisation proprement dite, nous allons présenter la structure de la zéolithe 4A que nous allons utiliser. C'est une structure de type LTA ; son unité cellulaire est constituée de 8 cages α , la plus grande des 3 types de cavités formant la structure (figure 3.1a) ; elle est entourée de 8 cages β (figure 3.1b) reliées entre elles par les prismes rectangulaires (figure 3.1c).

La structure de départ que nous utilisons a été éditée par G. Martin [7] à partir de celle disponible dans la base de donnée de l'IZA (International Zeolite Association) [4]. Ses propriétés géométriques sont celles des descriptions faites par D.A Faux *et al.* [8, 9] lors de l'étude de la structure de la zéolithe 4A par la dynamique moléculaire.

Sa maille cubique a un paramètre de maille de 24,55 Å (figure 3.3) avec des longueurs moyennes de 1,58 Å pour les liaisons Si-O et 1,71 Å pour Al-O. Les valeurs moyennes des angles de liaisons sont de 109,43° pour ceux formés par O-Al-O et 109,44° pour ceux formés par O-Si-O.

La structure est constituée de 672 atomes dont 96 Na, 96 Al, 96 Si, et 384 O.

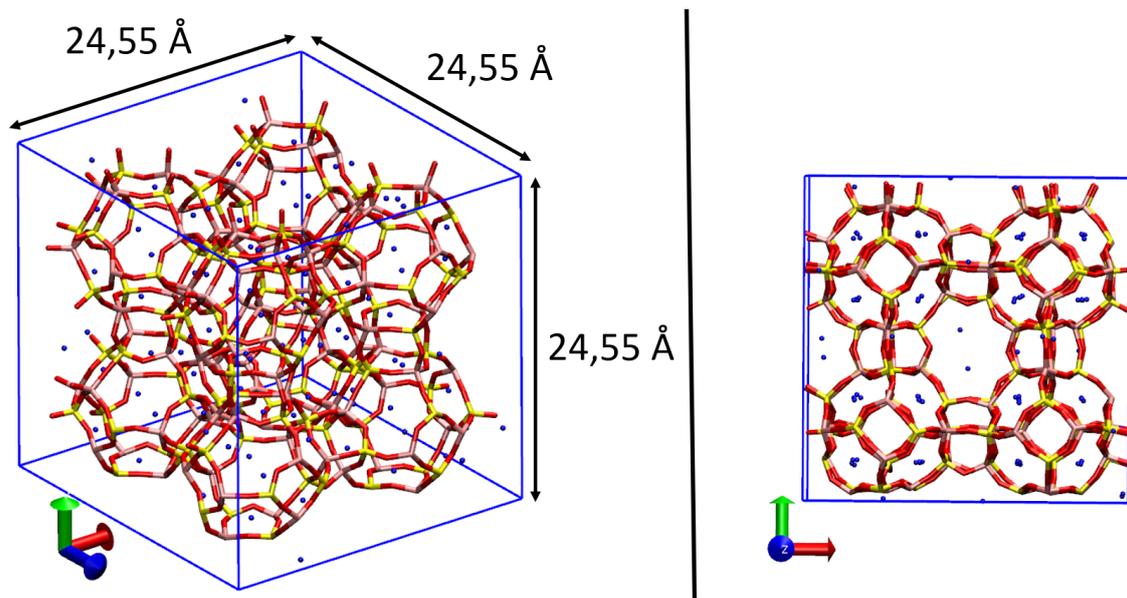


FIGURE 3.3 – Représentation sur deux vues de l'unité cellulaire de la zéolithe 4A. Les atomes O sont représentés en rouge, Si en jaune, Al en violet et Na en bleu.

Les cations Na^+ sont répartis sur 3 sites différents (figure 3.4) suivant leur localisation dans la zéolithe et sont distribués de la manière suivante :

- 65 cations Na^+ se trouvent en site (I) que l'on notera Na(I) c'est-à-dire sur les fenêtres 6R (toutes composées de 6 atomes d'oxygène),

- 25 cations Na^+ sont en site (II) que l'on notera Na(II), dans le plan des fenêtres 8R,
- 6 cations Na^+ sont en site (III), notés Na(III), devant les fenêtres 4R.

Il est à noter que les cations Na(III) sont localisés uniquement dans la cage α et ne sont visibles ni dans les cages β ni dans les prismes rectangulaires qui les relient.

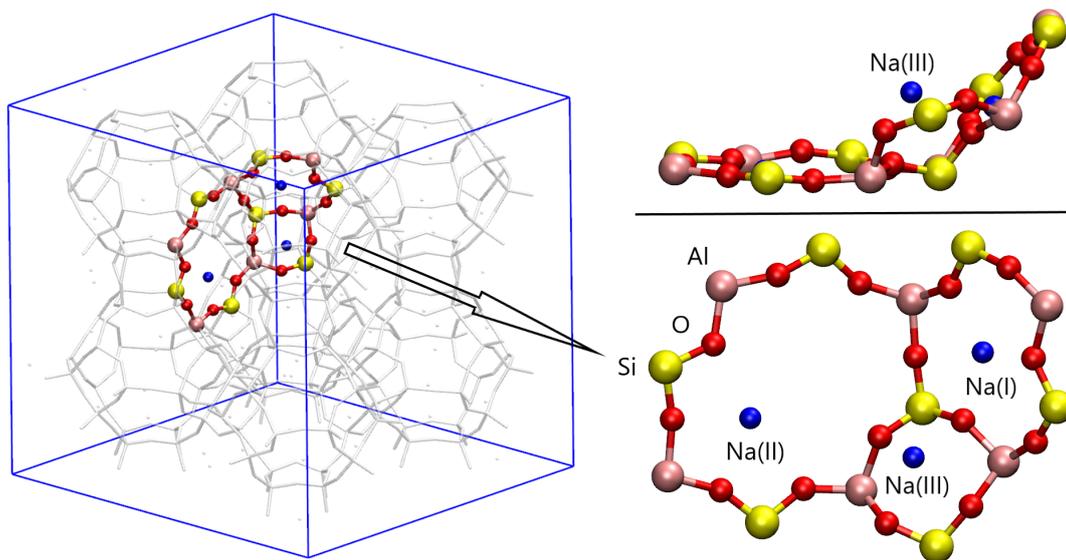


FIGURE 3.4 – Les trois différents sites cationiques de la Z4A situés sur une partie de la cage α extraite de la maille. Les atomes O sont représentés en rouge, Si en jaune, Al en violet et les cations Na^+ en bleu.

En plus de la classification des cations selon les sites où ils se trouvent, D.A Faux *et al.* ont classé les atomes d'oxygène de la structure en O(1), O(2) et O(3) suivant leur position. Ainsi O(1) sont les atomes d'oxygène qui appartiennent à la fois aux fenêtres 4R et 8R, O(2) sont les oxygènes appartenant à la fois aux fenêtres 8R et 6R et enfin O(3) sont les atomes d'oxygène qui appartiennent à la fois aux fenêtres 4R et 6R (figure 3.5).

Chaque cage α de la structure contient 72 atomes d'oxygène et chaque cage β est constituée de 36 atomes d'oxygène. Les distances moyennes entre les cations et les atomes d'oxygène les plus proches appartenant à la structure zéolithique sont de 2,41 Å pour Na(I)-O, 2,51 Å pour Na(II)-O et 2,46 Å pour Na(III)-O.

Connaître ces différentes grandeurs de la zéolithe permettra par la suite de faire des comparaisons entre les paramètres géométriques de la structure optimisée et celle de la structure non optimisée pour évaluer les modifications survenues au cours de la relaxation de la structure et notamment observer si certains cations ont changé de site. Une fois que tous les paramètres de la structure ont été définis, nous pouvons procéder à son optimisation.

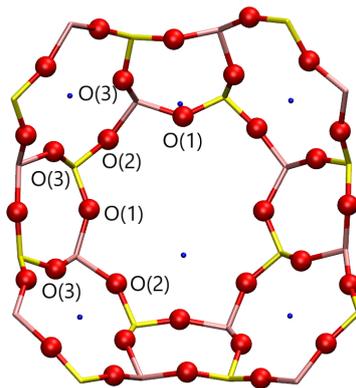


FIGURE 3.5 – Classification des atomes d’oxygène de la maille selon leur position.

II.1.1 Optimisation selon la méthode classique

Nous avons amorcé l’optimisation géométrique de la zéolithe Z4A en suivant les règles classiques de la mécanique moléculaire.

Cette partie a été réalisée avec le programme GULP (General Utility Lattice Program) [10] utilisé pour minimiser l’énergie des systèmes tri-dimensionnels et périodiques. Il est fondé sur l’utilisation des champs de force classiques pour décrire les interactions inter-atomiques de Van der Waals et électrostatiques (équation 3.1).

$$V(r_{ij}) = \frac{q_i q_j}{r_{ij}} + A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right) - \frac{C_{ij}}{r_{ij}^6} \quad (3.1)$$

Avec :

r_{ij} = distance entre les ions i et j

q_i = charge partielle de l’ion i

q_j = charge partielle de l’ion j

$A_{ij} \exp\left(-\frac{r_{ij}}{\rho_{ij}}\right)$ = terme de dispersion répulsif

$\frac{C_{ij}}{r_{ij}^6}$ = terme de dispersion attractif

$\frac{q_i q_j}{r_{ij}}$ = terme électrostatique

A_{ij} , ρ_{ij} et C_{ij} sont les paramètres des potentiels (de Buckingham) pour lesquels la somme peut converger directement dans l’espace réel jusqu’à ce que les termes deviennent négligeables à la précision souhaitée. Pour assurer la convergence des termes électrostatiques, la sommation d’Ewald [11] est utilisée pour des systèmes périodiques.

L’optimisation est faite en deux étapes : d’abord à volume constant puis à pression constante.

Ce sont des calculs rapides (≈ 40 min) qui s'effectuent localement sur un poste de bureau et qui permettent de pré-positionner les atomes en vue de l'optimisation en DFT qui nécessitera l'utilisation d'un cluster de calcul comme le mésocentre de l'Université de Franche-Comté (UFC) [12] ou le TGCC.

Les mêmes grandeurs ont été mesurées avant et après optimisation, obtenues à l'aide de GULP afin d'établir une comparaison (tableau 3.1).

Les nouvelles valeurs moyennes des liaisons sont alors de 1,61 Å pour la longueur Si-O soit une augmentation de 1,9% par rapport à celle obtenue avant l'optimisation. Celle de Al-O est de 1,72 Å soit une augmentation de 0,17% par rapport à la valeur avant optimisation géométrique.

De légères variations ont également été constatées pour les valeurs moyennes des angles de liaison qui sont de 109,36° (au lieu de 109,43°) pour les angles formés par O-Al-O et 109,43° (au lieu de 109,44°) pour ceux formés par O-Si-O.

Les plus importantes variations concernent les distances entre les cations et les atomes d'oxygène de la structure de la zéolithe. La nouvelle valeur moyenne des distances Na(I)-O est alors de 2,44 Å soit une augmentation de 1,2% par rapport à la valeur déterminée avant optimisation, celle de Na(II)-O est de 2,74 Å soit une augmentation de 9,2% et enfin la nouvelle distance Na(III)-O est de 2,69 Å soit une augmentation de 9,35% de cette valeur.

TABLE 3.1 – Comparaison des distances interatomiques, longueurs et angles de liaison avant et après l'optimisation géométrique de la maille de la zéolithe 4A par la méthode classique.

Grandeurs	Avant	Après	Variations
Si-O	1,58 Å	1,61 Å	+1,9%
Al-O	1,71 Å	1,72 Å	+0,17%
O-Al-O	109,43°	109,36°	-0,06%
O-Si-O	109,44°	109,43°	-0,009%
Na(I)- - -O	2,41 Å	2,44 Å	+1,2%
Na(II)- - -O	2,51 Å	2,74 Å	+9,2%
Na(III)- - -O	2,46 Å	2,69 Å	+9,35%

Nous pouvons remarquer que les distances dont les variations ont été les plus importantes sont celles de Na(II)- - -O et Na(III)- - -O. Même si nous n'en sommes qu'à un stade d'étape préliminaire dans nos calculs d'optimisation de la structure, on peut observer avec ces résultats que la mobilité des cations Na(II) et Na(III) pourrait être plus importante que celle de Na(I), ce qui est en accord avec les constats de J. M. Adams et D. A. Haselden [13]. Malgré ces variations de distance entre les cations et les atomes d'oxygène de la zéolithe, aucun changement de site des cations n'a été observé, la répartition des cations

dans la structure reste la suivante : 65 cations se trouvent en site (I), 25 cations en site (II) et enfin 6 cations en site (III). Dans cette configuration, une fenêtre 6R et une 8R contiennent chacune deux cations Na^+ (figure 3.6). Les deux cations $\text{Na}(\text{I})$ se trouvent d'un côté et de l'autre du plan de la fenêtre 6R (figure 3.6a). Les deux cations $\text{Na}(\text{II})$ sont quant à eux l'un à côté de l'autre dans le même plan de la fenêtre 8R (figure 3.6b)

Dans leurs études en dynamique moléculaire de la zéolithe 4A hydratée et déshydratée, D. A. Faux *et al.* [8] ont localisé 64 cations Na^+ en site (I), 27 en site (II) et 5 en site (III), c'est à dire qu'il n'y a qu'un ion sodium par fenêtre 6R mais trois fenêtres 8R se voient attribuer deux cations $\text{Na}(\text{II})$ en même temps, comme représenté dans la figure 3.6b. Pour Breck *et al* [14], il y a approximativement un ion sodium sur chaque fenêtre 6R et 8R et le reste se trouve en position $\text{Na}(\text{III})$ devant les fenêtres 4R. Ce qui ferait 64 cations Na^+ en site (I), 24 Na^+ en site (II) et enfin 8 Na^+ en site (III).

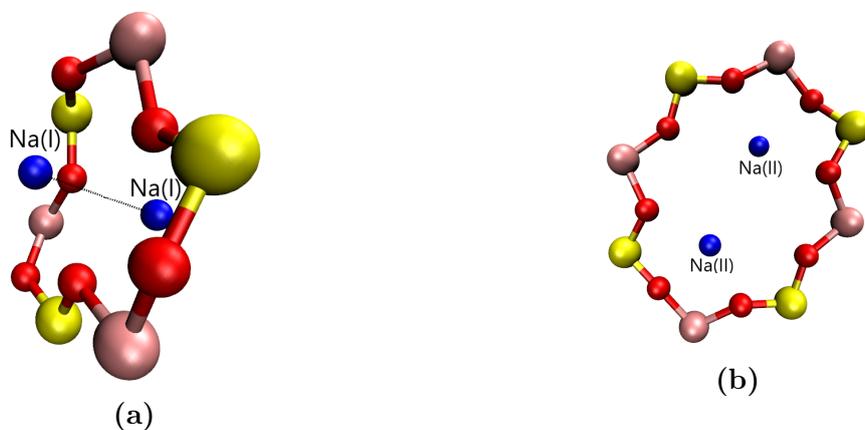


FIGURE 3.6 – Représentation de deux cations sur la même fenêtre. L'un en face de l'autre par rapport au plan de la fenêtre 6R (a) et l'un à côté de l'autre sur le plan de la fenêtre 8R (b).

Comme nous ne sommes qu'à une première étape de l'optimisation de notre structure, la distribution des cations Na^+ est donc encore susceptible de varier en cours des prochains calculs. Nous avons utilisé la structure, optimisée classiquement par GULP, comme configuration initiale pour la suite de l'optimisation en quantique par la méthode DFT.

II.1.2 Optimisation selon la méthode quantique

L'optimisation a été effectuée à l'aide du programme VASP [15]. Dans ce calcul, deux optimisations sont réalisées : celle de la densité électronique pour des positions des ions données (optimisation électronique) et une seconde permettant l'optimisation des ions (on parle de relaxation des ions).

Comme pour l'optimisation géométrique, cette partie s'est faite en plusieurs étapes

afin d'assurer, pas à pas, la convergence de l'énergie totale de la structure (figure 3.7). Dans une première étape, la variation des positions des ions est autorisée tandis que la forme de la cellule et son volume restent fixes (ISIF= 2) avec un critère de convergence de $0,03 \text{ eV \AA}^{-1}$, pour une relaxation rapide. Ce critère de convergence pour la relaxation correspond à la valeur en dessous de laquelle la totalité des valeurs des forces de chaque atome du système doit se trouver pour que celui-ci soit considéré comme relaxé. Dans la deuxième étape, tous les degrés de liberté sont autorisés incluant le changement de volume et de forme de l'unité cellulaire (ISIF= 3) avec un critère de convergence de $0,01 \text{ eV \AA}^{-1}$. Selon la difficulté de la minimisation de l'énergie, une étape supplémentaire peut être ajoutée entre les deux précédentes : en autorisant la déformation de la forme de la cellule (ISIF= 4). Lorsque la forme et la taille de la cellule varient, un artéfact peut apparaître sur les calculs d'énergie et des forces à cause de l'effet "Pulay stress" [16]. On peut y remédier en augmentant l'énergie de coupure des bases. Pour tous les calculs, l'énergie de coupure a été ainsi fixée à 325 eV soit $ENMAX \times 1,3$ ($ENMAX$ = énergie de coupure maximale). L'ensemble de ce calcul a duré, en moyenne, une semaine sur le mésocentre de calcul de l'UFC (96 cœurs de calcul).

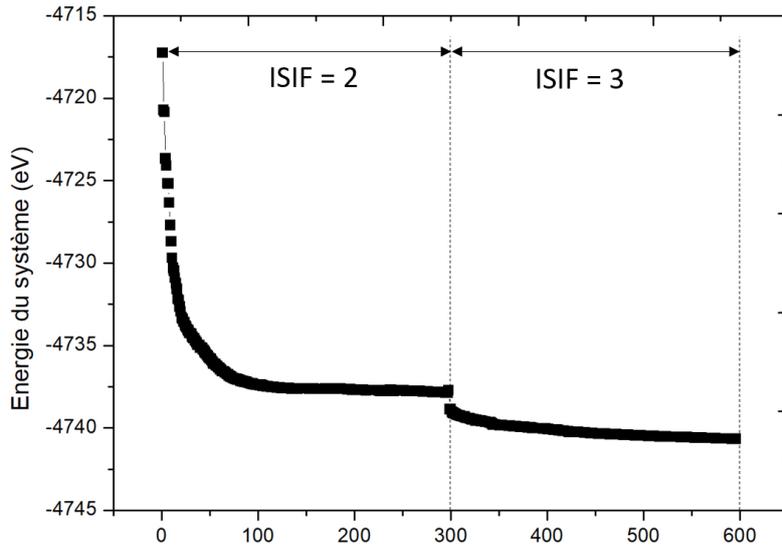


FIGURE 3.7 – Différentes étapes de minimisation de l'énergie de la structure Z4A au cours de son optimisation (PBE-GGA). Pendant les 300 premières itérations, seules les positions des atomes sont autorisées à varier (ISIF= 2) pour arriver à une énergie de $-4738,87 \text{ eV}$. Une relaxation complète du système autorisant le changement du volume et de la forme de l'unité cellulaire (ISIF= 3) est ensuite menée pour terminer avec une énergie de $-4740,66 \text{ eV}$. $\Delta E = 32,9 \text{ eV}$ (différence entre les énergies au début et à la fin de la minimisation, c'est à dire entre la structure optimisée en classique et celle optimisée en quantique) soit $\approx 5 \times 10^{-2} \text{ eV.atome}^{-1}$.

II.1.2.1 Choix des approximations

Comme nous l'avons précisé auparavant, deux types d'approximation peuvent être utilisés afin de mieux représenter les énergies d'échange-corrélation pour la simulation en DFT : l'Approximation des Gradients généralisée (GGA) et l'Approximation Locale de la Densité (LDA). Compte tenu de la taille de la structure, c'est théoriquement le second type d'approximation qui est à favoriser. Néanmoins nous avons effectué une optimisation en utilisant les deux types afin de faire une comparaison entre les structures obtenues.

D'un point de vue géométrique, les deux structures optimisées avec les approximations LDA et GGA sont similaires que ce soit pour les angles de liaisons ($\text{O-Si-O} \approx 109,42^\circ$, $\text{O-Al-O} \approx 109,32^\circ$) ou les distances ($\text{Si-O} \approx 1,62 \text{ \AA}$ $\text{Al-O} \approx 1,73 \text{ \AA}$). C'est d'un point de vue énergétique que les deux structures diffèrent. L'énergie calculée pour la structure optimisée en LDA est de $-5166,02 \text{ eV}$, celle-ci est de $-4737,71 \text{ eV}$ pour la structure optimisée avec l'approximation GGA.

Bien que l'énergie totale de la structure après approximation par LDA soit inférieure à celle faite par GGA, elle n'est pas adéquate pour étudier la formation éventuelle de liaisons hydrogène et de liaisons de type Van der Waals. De plus la précision de l'énergie d'optimisation est plus importante avec l'approximation en GGA.

C'est cette dernière qui a donc été utilisée pour l'ensemble des travaux avec la fonctionnelle de Perdew-Burke-Ernzerhof (PBE) [17, 18].

II.1.2.2 Finalisation de l'optimisation de la structure Z4A

La comparaison entre la structure obtenue lors de cette dernière partie de l'optimisation par la DFT et celle obtenue lors de l'optimisation géométrique par les méthodes classiques montre une faible variation des grandeurs géométriques (tableau 3.2). Les variations des valeurs moyennes des angles de liaisons restent faibles avec $109,42^\circ$ pour O-Si-O et $109,32^\circ$ pour O-Al-O. Cette variation est de $+1,04\%$ pour la valeur moyenne des liaisons Si-O qui est à $1,63 \text{ \AA}$ et de $+1,17\%$ pour celle des liaisons Al-O, soit $1,73 \text{ \AA}$.

Cette variation est plus importante concernant les distances Na-O, la valeur moyenne des distances Na(I)-O est de $2,33 \text{ \AA}$ soit $4,5\%$ de moins que celle mesurée après l'optimisation classique de la structure. Pour les distances Na(II)-O, cette valeur moyenne est de $2,39 \text{ \AA}$ soit une variation de $12,8\%$ en moins et enfin celle-ci est de $2,37 \text{ \AA}$ pour la distance Na(III)-O soit $11,90\%$ de moins que la valeur moyenne déterminée après l'optimisation géométrique.

Ce sont donc les distances Na(II)- -O et Na(III)- -O qui présentent les plus importantes variations lors de l'optimisation par la méthode quantique de la structure. Tous les cations Na^+ se sont rapprochés des atomes d'oxygène dans l'optimisation quantique. Cette attraction est le signe d'un transfert de charge ou d'une polarisation entre O_Z et Na^+ . Ces phénomènes ne sont pas pris en compte dans les calculs utilisant la méthode classique.

La distribution des ions sodium reste inchangée. Nous n'avons pas observé de changement de site des cations pendant l'optimisation quantique de la structure. La configuration de la zéolithe avec la distribution actuelle des cations qui comprend deux cations Na(I) d'un côté et de l'autre de la fenêtre 6R et deux cations Na(II) dans le même plan de la fenêtre 8R est donc stable.

Nous avons indiqué précédemment que plusieurs distributions de cations sont possibles. Les temps de calculs étant longs, nous avons choisi un seul type de configuration : celle décrite par Breck et al [14] afin que les fenêtres 8R et 6R ne soient occupées que par un seul cation.

Le tableau 3.2 résume toutes les grandeurs mesurées avant et après l'optimisation en DFT. Les valeurs ont été comparées avec celles obtenues expérimentalement par Pluth et Smith [5] et avec la simulation numérique par Jackson et Catlow [6].

TABLE 3.2 – Comparaison des valeurs moyennes des distances inter-atomiques, longueurs et angles de liaison avant et après l'optimisation de la structure de la zéolithe 4A par la méthode DFT. (a) : Pluth et Smith, (b) : Jackson et Catlow

Grandeurs	Avant DFT	Après DFT	Variations	(a)	(b)
Si-O	1,61 Å	1,63 Å	+1,24%	1,59 Å	1,55 Å
Al-O	1,72 Å	1,73 Å	+1,17%	1,72 Å	1,76 Å
O-Al-O	109,36°	109,32°	-0,04%	108,1°	110,5°
O-Si-O	109,43°	109,42°	-0,009%	108,8°	108,27°
Na(I)- -O	2,44 Å	2,33 Å	-4,5%	2,32 Å	2,37 Å
Na(II)- -O	2,74 Å	2,39 Å	-12,8%	2,39 Å	2,40 Å
Na(III)- -O	2,69 Å	2,37 Å	-11,90%	2,60 Å	-

II.1.3 Conclusion

L'optimisation de la structure de la zéolithe Z4A est une étape importante de ce travail. Elle a montré la nécessité des calculs en DFT par rapport aux calculs classiques pour une meilleure prise en compte des interactions électrostatiques (polarisation, échange électronique). Ceci se traduit par l'importante différence entre les distances Na- -O déterminées après l'optimisation géométrique en MC et à la fin de l'optimisation par

la DFT. Elle montre également la mobilité non seulement des cations, mais de tous les composants de la structure que ce soit par la déformation des angles ou des longueurs de liaison. C'est également une étape importante parce que la structure, une fois optimisée, sera utilisée comme adsorbant pour toutes les études d'adsorption qui vont suivre. De plus, la connaissance de ses paramètres géométriques permettra par la suite d'étudier l'effet de l'adsorption des molécules sur la maille. Une bonne définition des positions des cations dans la structure est également essentielle, car nous verrons plus tard qu'ils jouent un rôle important sur la position des molécules chimisorbées ou physisorbées dans la zéolithe.

II.2 Substitution de Z4A par ZK4 pour les calculs AIMD

Les études statiques en DFT sont suffisantes pour chercher la configuration du système à l'état fondamental mais ne permettent pas de décrire l'évolution de celui-ci au cours du temps ou encore l'influence de la température. Afin de prendre en compte ces paramètres, il est nécessaire de réaliser des études dynamiques par la méthode AIMD (*Ab Initio* Molecular Dynamics) qui utilise également les principes de la DFT pour la description électronique et la mécanique moléculaire par les mouvements des ions.

Nous avons réalisé des tests de calculs AIMD avec VASP dans un premier temps : une séquence de 150 ps soumis à une température de 298 K. Malgré l'importante puissance de calcul fournie par le TGCC (Très Grand Centre de calcul du CEA), nous n'avons pas pu simuler la dynamique de la maille Z4A. Nous avons donc envisagé de réduire la maille, qui ne peut être faite sans enfreindre la règle de Lowenstein qui interdit la succession Al-O-Al dans la structure alumino-silicatée (figure 3.8b).

Bien que de récentes études évoquent la possibilité de violer cette règle [19, 20], les conditions nécessaires pour accepter la présence de cette succession dans notre structure [21] ne correspondent pas à la réalité du système que nous étudions.

Afin de réduire la maille sans enfreindre la règle de Lowenstein, nous avons choisi d'utiliser une maille de substitution caractéristique de la zéolithe ZK4, qui partage la même structure cubique de type LTA que la Z4A. Ce choix avait déjà été validé par K. Yoshida *et al.* dans une étude publiée dans Scientific Report [22].

II.2.1 Différences et similitudes ZK4/Z4A

La maille primitive de la ZK4 (figure 3.9) est constituée d'une cage β et d'une cage α , avec 81 atomes au total : 9 Na, 9 Al, 15 Si et 48 O.

C'est une maille cubique, avec un paramètre de maille de 12,32 Å et un rapport Si/Al entre 1,66 et 1,67 [22, 23]. La distance moyenne des liaisons Si-O est de 1,61 Å et celle de Al-O

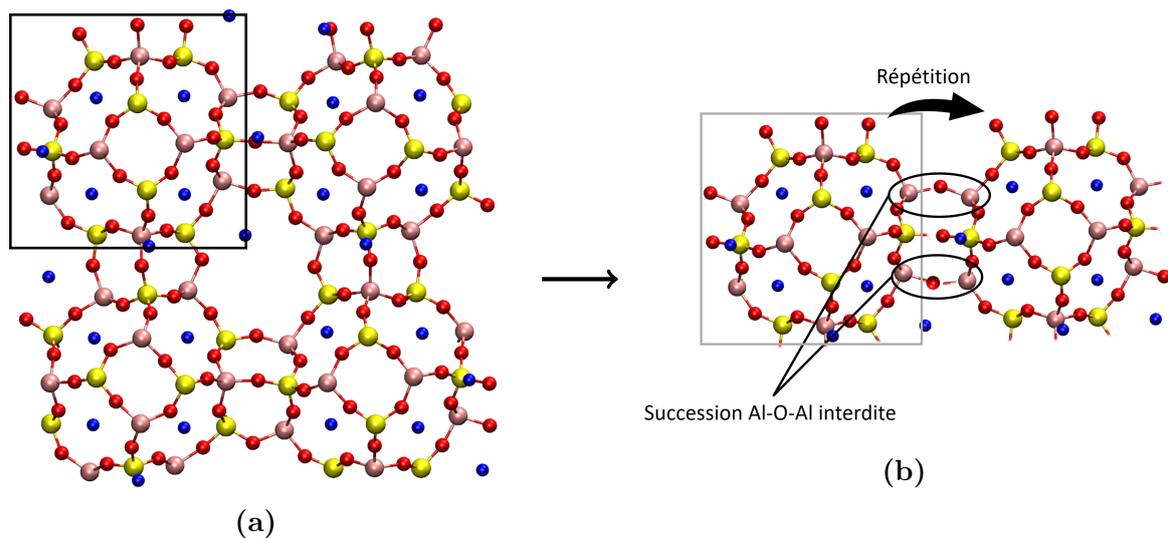


FIGURE 3.8 – Violation de la règle de Löwenstein par répétition de la pseudomaille élémentaire. La figure 3.8a représente la maille de la Z4A dont $1/8^e$ de la maille est extraite pour créer une pseudomaille plus petite (partie encadrée). La répétition de celle-ci amène à une succession Al-O-Al interdite par la règle de Löwenstein (fig. 3.8b).

est de 1,73 Å. La valeur moyenne des angles formés par O-Al-O est de $109,37^\circ$ et $109,40^\circ$ pour O-Si-O. Enfin les distances moyennes entre les cations et les atomes d'oxygène de la structure sont de 2,36 Å pour Na(I)- -O, 2,39 Å pour Na(II)- -O et 2,43 Å pour Na(III)- -O. Ces valeurs sont résumées dans le tableau 3.3.

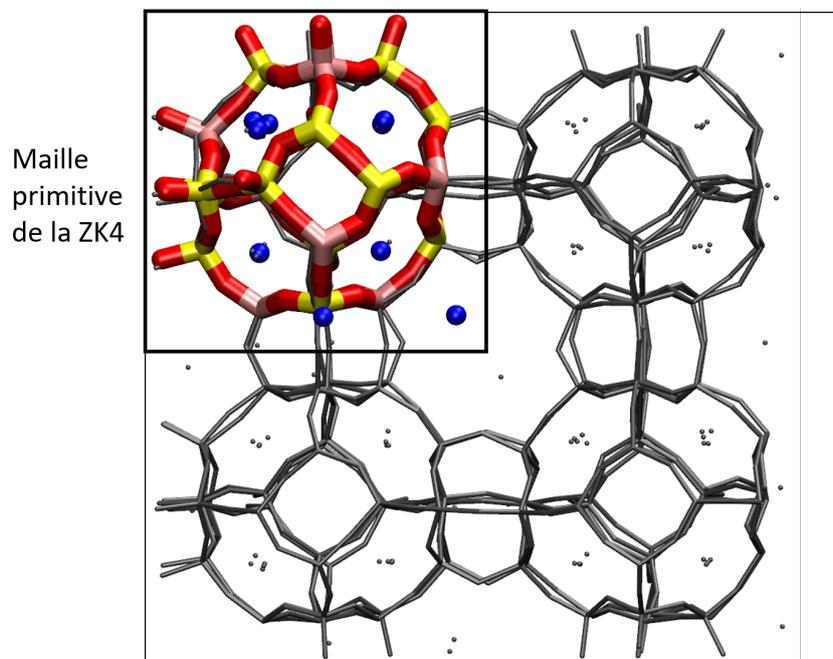


FIGURE 3.9 – Maille primitive de la ZK4 comparée à celle de la Z4A.

La principale différence entre la Z4A et la ZK4 se situe au niveau du rapport Si/Al (tableau 3.3). Il y a de fait un nombre de cations moins important dans la ZK4 comparé à celui de la Z4A.

La substitution de certains Al par Si entraîne, d'un point de vue géométrique, une contraction de la maille [24, 25]. Cette diminution du volume de la structure pourrait avoir des effets sur la quantité de molécules adsorbées dans les cavités.

Elle conduit également à de légères variations au niveau des angles et des longueurs des liaisons lorsqu'on fait la comparaison avec ceux de la maille Z4A.

D'un point de vue électronique, cette substitution affecte la distribution des charges dans la maille et donc l'interaction des molécules adsorbées avec la structure de la zéolithe peut potentiellement s'en trouver modifiée.

En comparant les charges partielles des atomes d'oxygène des deux structures, nous avons constaté que ceux qui appartiennent aux liaisons Si-O-Si sont moins électronégatifs que ceux des liaisons Si-O-Al (figure 3.10).

Cela conduit à une charge moyenne des atomes O de la ZK4 inférieure à celle de la Z4A (tableau 3.3). Les calculs de charges partielles (δ) ont été effectués avec le programme DDEC6 [26] (dans une maille primitive $2 \times 2 \times 2$ pour la ZK4) et la figure 3.10 a été générée par le logiciel Jmol [27].

TABLE 3.3 – Principales différences entre la ZK4 et la Z4A

	ZK4	Z4A
Composition chimique	Na ₉ [(AlO ₂) ₉ (SiO ₂) ₁₅]	Na ₁₂ [(AlO ₂) ₁₂ (SiO ₂) ₁₂]
N atomes par UC	81	672
Si/Al	1,66	1
Si-O	1,61 Å	1,61 Å
Al-O	1,73 Å	1,72 Å
O-Al-O	109,37°	109,36°
O-Si-O	109,40°	109,43°
Na(I)- - -O	2,36 Å	2,33 Å
Na(II)- - -O	2,39 Å	2,39 Å
Na(III)- - -O	2,43 Å	2,37 Å
Valeur moyenne δ - (O)	-1,071	-1,118

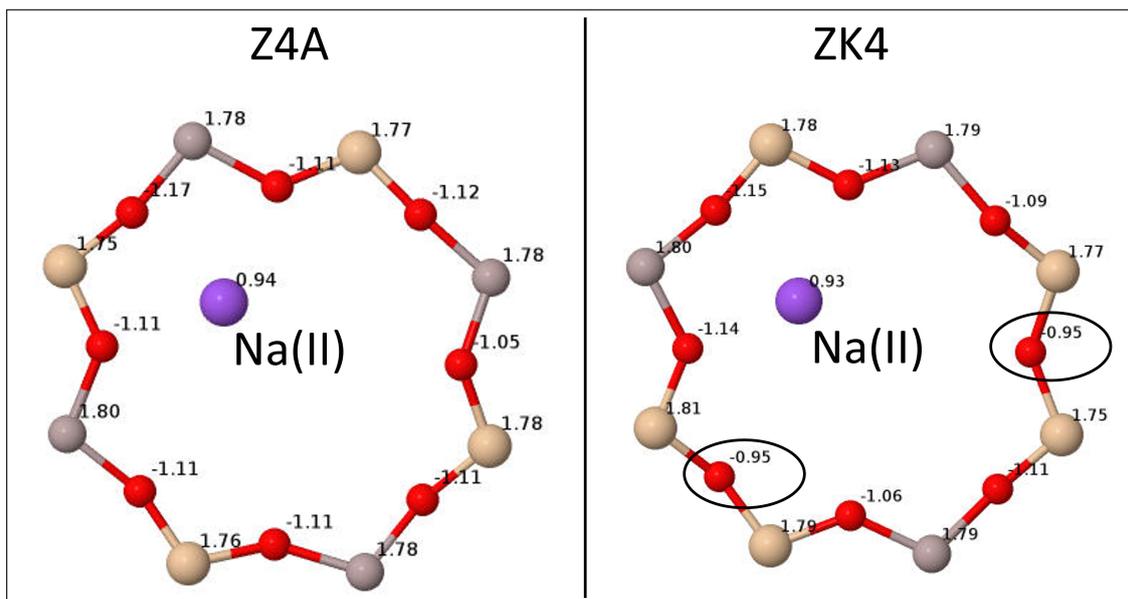


FIGURE 3.10 – Charges partielles (δ) des atomes sur une fenêtre 8R des deux structures Z4A et ZK4. Les charges des atomes O (encerclés) entre deux Si sont moins importantes que celles des O entre Si et Al.

Il y a cependant des avantages liés à l'utilisation de la ZK4. Le nombre d'atomes dans la maille primitive de la ZK4 est largement inférieur à celui de la Z4A (tableau 3.3) ce qui réduit considérablement le temps de calcul. Par conséquent, cela permet d'augmenter les fréquences de calculs puisque, comme nous le verrons plus loin, les nombres de sites d'adsorption et configurations possibles dans la structure (ZK4 ou Z4A) sont considérables.

II.2.2 Intérêt de la ZK4

En plus des heures de calcul allouées au mésocentre de l'UFC, nous avons pu bénéficier pour la réalisation de nos travaux d'heures de calcul au TGCC (Très Grand Centre de Calcul du CEA). Ces allocations¹ nous ont donné accès à la plateforme Joliot-Curie qui est le plus puissant ordinateur en France (et l'un des plus puissants en Europe). Parmi les 79 488 cœurs disponibles sur la partition SKL Irene, nous en avons eu 2000 à notre disposition.

Malgré cette puissance que fournit le supercalculateur, les essais de calculs en AIMD, sur 672 cœurs, réalisés avec la maille de la Z4A (sans molécules adsorbées) ont nécessité 48 h pour arriver à 728 itérations ; soit plus de 340 jours nécessaires pour compléter une séquence de 125 000 itérations (125 ps). Un calcul AIMD sur cette structure est donc difficilement réalisable.

De plus, l'importante réduction du nombre d'atomes, apportée par l'utilisation de la maille

1. 2019-A0060910875 : 900 000 h CPU et 2020-A0080910785 : 500 000 h CPU.

de la ZK4, a permis de raccourcir considérablement les temps de calcul d'optimisation des systèmes en DFT statique (passant de ≈ 122 h à 30 min sur une même plateforme pour un calcul équivalent). Par la même occasion, ce gain de temps a permis de multiplier le nombre de calculs effectués en parallèle, augmentant la possibilité d'étude de configurations plus variées.

Comme mentionné précédemment, l'utilisation de la ZK4 pour remplacer la Z4A a déjà été faite par K. Yoshida *et al.* [22] qui ont été confrontés aux mêmes difficultés pour étudier la stabilité du cation Cs^+ par AIMD. Dans leurs travaux, Yoshida *et al.* ne justifiaient pas le passage de la Z4A à la ZK4.

Une partie de notre travail a donc consisté à valider cette substitution, notamment en comparant les résultats obtenus avec les calculs réalisés en dynamique moléculaire classique, largement étudiée dans la littérature. Cette validation a été effectuée grâce à l'étude de l'adsorption de l'eau, car comme nous le montrerons plus tard, c'est le système le plus sensible aux cations et aux atomes d'oxygène de la structure. Les résultats sont présentés un peu plus loin dans ce manuscrit.

Partie III

Modélisation des adsorbats

L'objectif premier de ce travail de thèse est d'étudier l'adsorption des molécules H_2O , O_2 et H_2 dans les zéolithes Z4A et ZK4. La modélisation des adsorbats est tout aussi importante que celle des adsorbants car l'exactitude et la précision des résultats obtenus en dépendent.

Chacune des molécules a été modélisée pour les calculs en classique (Monte-Carlo) et les calculs DFT (statique et AIMD).

La partie classique consiste à choisir un champ de force adapté à chaque molécule, tandis qu'en DFT il s'agit de choisir le pseudo-potentiel le mieux adapté à la description de celles-ci.

III.1 La molécule H_2O

La molécule d'eau étant polarisée, il est important d'en tenir compte pour l'établissement du champ de force et le choix du pseudo-potentiel de H_2O : la polarisation de la molécule joue un rôle important dans l'optimisation de sa position, notamment par son

interaction avec les autres molécules et la zéolithe.

La molécule a été optimisée en DFT, avec le pseudo-potentiel standard PAW pour chaque atome de la molécule. Les longueurs et angles de liaison ont été autorisés à varier pendant les relaxations. Nous trouvons des longueurs de liaisons O-H de 0,97 Å et un angle H-O-H de 104,5°. Ces valeurs sont cohérentes avec la description de la molécule d'eau faite par J. D. Bernal et R. H. Fowler [28]. Les charges partielles calculées avec la méthode DDEC6 sont de 0,38 e pour les deux atomes d'hydrogènes et -0,76 e pour l'atome d'oxygène (figure 3.11).

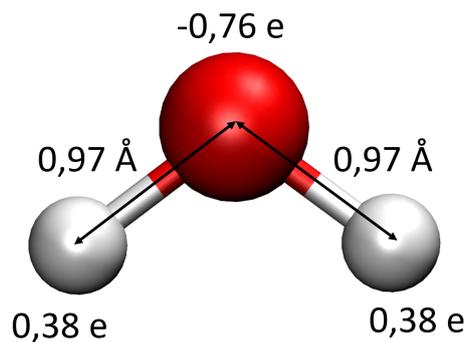


FIGURE 3.11 – Modélisation de la molécule d'eau pour les calculs DFT avec les valeurs des charges partielles pour chaque atome.

Pour les simulations en Monte-Carlo, plusieurs champs de force sont disponibles pour modéliser la molécule d'eau, dont les plus connus sont : SPC, SPC/E, TIP3P, TIP4P, TIP5P, TIP6P.

Ils sont caractérisés selon le nombre de points d'interaction de la molécule. Le choix du champ de force se fait donc en fonction du type d'étude que l'on souhaite réaliser et de l'environnement dans lequel la molécule est introduite. Plus le modèle est raffiné, plus il ralentira les simulations.

Dans le modèle SPC² par exemple, la molécule est considérée comme rigide avec un seul point d'interaction avec l'environnement qui l'entoure. Il est idéal pour étudier la diffusion de l'eau à une plus grande échelle [29], comme dans des systèmes contenant des milliers de molécules d'eau. Il n'est pas adapté à notre système lorsque l'interaction de la molécule avec son entourage doit être étudiée en détail.

Pour notre part, afin de couvrir le plus de situations possibles, nous avons choisi d'utiliser les modèles SPC/E, TIP3P et TIP5P³ qui sont généralement les plus utilisés dans les études Monte-Carlo. Ils donnent une bonne description du comportement des molécules dans la zéolithe et prennent en compte convenablement les interactions H₂O- -H₂O et

2. Simple Point-Charge

3. TIP = Transferable Intermolecular Potential

H₂O- -zéolithe [30].

III.1.1 Le modèle SPC/E

SPC/E⁴ est une version améliorée du modèle SPC.

Les corrections faites par H. J. C. Berendsen et al en 1987 [31] ont pour objectif de tenir compte de la polarisabilité dans le champ de force qui a toujours été négligée dans les études des interactions inter-atomiques.

En effet, lorsqu'un système polaire interagit avec un autre système non polaire, ce dernier subit une polarisation induite qui utilise de l'énergie, ce qui doit être pris en compte dans la contribution pour le calcul de l'énergie totale du système.

Pour le modèle SPC/E, la charge sur l'atome d'oxygène est de $-0,848 e$ et sur les hydrogènes $+0,424 e$ avec des paramètres de Lennard-Jones $A = 0,37122 \text{ nm} (\text{kJ mol}^{-1})^{1/6}$ et $B = 0,3428 \text{ nm} (\text{kJ mol}^{-1})^{1/12}$ pour une interaction O-O des molécules d'eau donnée par l'expression :

$$V_{LJ} = - \left(\frac{A}{r} \right)^6 + \left(\frac{B}{r} \right)^{12} \quad (3.2)$$

III.1.2 Le modèle TIP3P

Après le modèle SPC, le TIP3P est le plus utilisé pour représenter la molécule d'eau. Le modèle présenté sur la figure 3.11 est du type TIP3P avec trois points de charge localisés sur chacun des atomes. Contrairement au modèle utilisé pour la DFT, celui-ci est rigide et ne permet pas une modification des longueurs et des angles de liaison. Ce modèle est fondé sur la description faite par W. L. Jorgensen *et al.* [32] avec des longueurs de liaison O-H de $0,957 \text{ \AA}$, un angle H-O-H de $104,52^\circ$, une charge de $-0,834 e$ placée sur l'atome d'oxygène et $+0,417 e$ sur chaque atome d'hydrogène.

Il est utilisé essentiellement pour modéliser l'eau sous forme liquide et les résultats sont le plus souvent satisfaisants en comparant aux expériences [32,33], même si des inexactitudes peuvent être rencontrées dans certaines conditions [34].

L'interaction O-O entre les molécules d'eau m et n est donnée par l'expression suivante :

$$\epsilon_{ab} = \sum_i^m \sum_j^n \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + \frac{A}{r_{\text{o-o}}^{12}} - \frac{C}{r_{\text{o-o}}^6} \quad (3.3)$$

avec :

$$\begin{aligned} A \times 10^{-3} &= 582 \text{ kcal } \text{\AA}^{12} \text{ mol}^{-1} \\ C &= 595 \text{ kcal } \text{\AA}^6 \text{ mol}^{-1} \end{aligned}$$

4. Simple Point-Charge Extended

III.1.3 le modèle TIP5P

Le TIP5P est un modèle à 5 sites d'interaction (figure 3.12). Trois points de charge sont situés sur les atomes de la molécule et deux autres sont localisés sur des atomes fictifs afin de prendre en compte les doublets non liants de l'atome d'oxygène.

Le modèle que nous utilisons est tel qu'il est décrit par M. Mahoney et W. Jorgensen [35] avec des longueurs de liaison O-H de 0,957 Å, des charges $\pm 0,241 e$ sur les points d'interaction et un angle H-O-H de 104,52°. Les grandeurs géométriques restent similaires à celles du TIP3P. Le potentiel de Lennard-Jones est localisé sur l'atome d'oxygène, la représentation de l'énergie potentielle entre deux molécules d'eau utilisée par le modèle TIP5P est donnée par l'expression :

$$E_{w-w} = \sum_{ij} \frac{q_i q_j e^2}{r_{ij}} + 4\epsilon_0 \left[\left(\frac{\sigma_0}{r_{o-o}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_0}{r_{o-o}} \right)^6 \right] \quad (3.4)$$

avec :

$$\sigma_0 = 3,12 \text{ \AA}$$

$$\epsilon_0 = 0,16 \text{ kcal mol}^{-1}$$

i et j sont les sites chargés sur chacun des molécules et r_{o-o} est la distance entre les atomes d'oxygène des molécules H₂O.

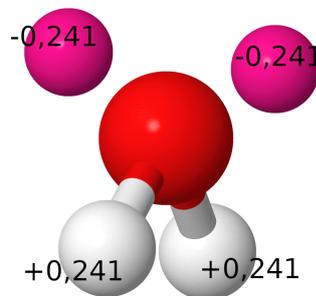


FIGURE 3.12 – Modèle TIP5P de l'eau. Deux atomes fictifs sont rajoutés pour servir de points de charge afin de représenter les doublets non liants de l'atome d'oxygène.

III.2 La molécule de O₂

Comme pour H₂O, la molécule de O₂ a été optimisée pour les calculs en DFT avec un pseudo-potentiel PAW. La relaxation a donné une longueur de liaison de 1,23 Å (figure

3.13).

Cette optimisation tient compte de la polarisation du spin. Comme l'indiquent les faibles charges sur les atomes, la molécule de O₂ n'est pas polaire du fait de sa symétrie.

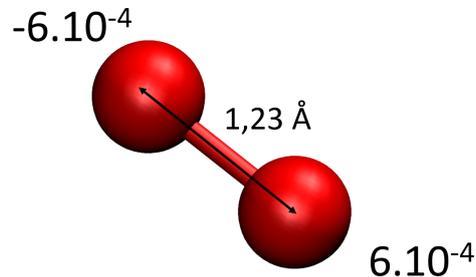


FIGURE 3.13 – Molécule de O₂ après optimisation par DFT, les charges partielles sont indiquées sur les atomes.

Pour les études en Monte-Carlo, c'est le champ de force Coon1987 [36] qui a été utilisé pour modéliser la molécule de O₂. Il a été mis au point par J. E. Coon *et al.* pour étudier les interactions entre molécules diatomiques, telles que O₂, dans l'ensemble NPT (nombre de molécules, pression et température constantes).

Ils représentent cette interaction entre deux molécules diatomiques α et β par l'expression suivante :

$$\Phi(r_{\alpha\beta}, \omega_{\alpha}, \omega_{\beta}) = \sum_m \sum_n 4\varepsilon_{\alpha\beta} \left[\left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{mn}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{\alpha\beta}}{r_{mn}} \right)^6 \right] \quad (3.5)$$

avec :

r_{mn} = distance entre les deux sites respectifs m et n des molécules α et β

$\varepsilon_{\alpha\beta}$ = énergie de Lennard-Jones

$\sigma_{\alpha\beta}$ = paramètres de Lennard-Jones

ω = orientation des molécules

tels que $\varepsilon/k=44,60$ K et $\sigma=3,09$ Å

III.3 La molécule de H₂

L'optimisation de H₂ en DFT donne à la molécule une longueur de liaison de 0,75 Å avec de très faibles charges partielles sur les atomes.

Pour la simulation en Monte-Carlo, c'est le champ de force "Alavi2005" développé par S. Alavi et al [37] qui a été utilisé pour modéliser la molécule de H₂ en interaction avec H₂O . Il s'agit d'un modèle où les points de charge sont situés sur les atomes ($q=+0,49 e$) et au niveau du centre de masse de la molécule ($q=-0,98 e$).

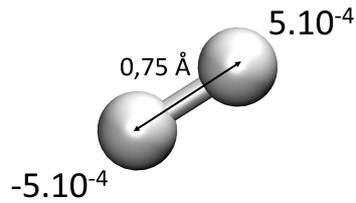


FIGURE 3.14 – La molécule de H₂ et les grandeurs mesurés après une optimisation par la DFT.

Conclusion

Déterminer les paramètres géométriques et électroniques de chacun de ces composants permet d'établir les points de références pour les travaux qui suivent. Les effets de leur mélange sur chacun des composants pourront ainsi être étudiés et interprétés afin de comprendre comment ils interagissent les uns envers les autres.

Nous allons voir par la suite différentes études d'adsorption des molécules H₂O, O₂ et H₂ dans les zéolithes ZK4 et Z4A.

Tous ces champs de forces utilisés pour la simulation en Monte-Carlo ont été choisis parce qu'ils peuvent être appliqués dans la règle de mélange de Lorentz-Berthelot, ce qui permettra d'associer les différents champs de forces dans un même calcul ; comme dans le cas de la simulation des adsorptions avec ou sans mélanges.

Bibliographie

- [1] K. Ramesh and D. D. Reddy, "Zeolites and their potential uses in agriculture," in *Advances in agronomy*, vol. 113, pp. 219–241, Elsevier, 2011.
- [2] G. Rioland, H. Nouali, T. J. Daou, D. Faye, and J. Patarin, "Adsorption of volatile organic compounds in composite zeolites pellets for space decontamination," *Adsorption*, vol. 23, no. 2-3, pp. 395–403, 2017.
- [3] N. Lauridant, T. Daou, G. Arnold, H. Nouali, J. Patarin, and D. Faye, "Zeolite hybrid films for space decontamination," *Microporous and mesoporous materials*, vol. 172, pp. 36–43, 2013.
- [4] C. Baerlocher, W. Baur, J. Bennett, H. Gies, J. Higgins, R. Kirchner, L. McCusker, W. Meier, W. Mortier, J. Newsam, *et al.*, "Structure commission of the International Zeolite Association," *Zeolites*, vol. 17, pp. 1–230, 1996.
- [5] J. J. Pluth and J. V. Smith, "Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of silicon,aluminum-ordered superstructure," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, pp. 4704–4708, July 1980.
- [6] R. A. Jackson and C. R. A. Catlow, "Computer Simulation Studies of Zeolite Structure," *Molecular Simulation*, vol. 1, pp. 207–224, May 1988.
- [7] M. G. Martin, "MCCCS towhee : a tool for Monte Carlo molecular simulation," *Molecular Simulation*, vol. 39, no. 14-15, pp. 1212–1222, 2013.
- [8] D. A. Faux, W. Smith, and T. R. Forester, "Molecular Dynamics Studies of Hydrated and Dehydrated Na⁺-Zeolite-4A," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 1762–1768, Mar. 1997.
- [9] D. A. Faux, "Molecular Dynamics Studies of Sodium Diffusion in Hydrated Na⁺-Zeolite-4A," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, pp. 10658–10662, Dec. 1998.
- [10] J. D. Gale and A. L. Rohl, "The general utility lattice program (GULP)," *Molecular Simulation*, vol. 29, no. 5, pp. 291–341, 2003.
- [11] P. P. Ewald, "Ewald summation," *Ann. Phys.*, vol. 369, p. 253, 1921.
- [12] L. Philippe, K. Mazouzi, *et al.*, "Mésocentre de Calcul de Franche-Comté," 2009.
- [13] J. Adams, D. Haselden, and A. Hewat, "The structure of dehydrated Na zeolite A (SiAl= 1.09) by neutron profile refinement," *Journal of solid state chemistry*, vol. 44, no. 2, pp. 245–253, 1982.
- [14] D. Breck and J. Smith, "Molecular sieves," *Scientific American*, vol. 200, no. 1, pp. 85–96, 1959.

- [15] J. Hafner and G. Kresse, "The Vienna AB-initio simulation program VASP : an efficient and versatile tool for studying the structural, dynamic, and electronic properties of materials," in *Properties of Complex Inorganic Solids*, pp. 69–82, Springer, 1997.
- [16] P. Pulay, "Convergence acceleration of iterative sequences. the case of SCF iteration," *number*, vol. 73, no. 2, p. 6, 1980.
- [17] J. P. Perdew, K. Burke, and M. Ernzerhof, "Generalized gradient approximation made simple," *Physical review letters*, vol. 77, no. 18, p. 3865, 1996.
- [18] H. Peng and J. P. Perdew, "Rehabilitation of the Perdew-Burke-Ernzerhof generalized gradient approximation for layered materials," *Physical Review B*, vol. 95, no. 8, p. 081105, 2017.
- [19] R. E. Fletcher, S. Ling, and B. Slater, "Violations of Löwenstein's rule in zeolites," *Chem. Sci.*, vol. 8, no. 11, pp. 7483–7491, 2017.
- [20] C. J. Heard, L. Grajciar, and P. Nachtigall, "The effect of water on the validity of Löwenstein's rule," *Chemical Science*, vol. 10, pp. 5705–5711, June 2019.
- [21] R. Bell, R. Jackson, and C. Catlow, "Löwenstein's rule in zeolite A : A computational study," *Zeolites*, vol. 12, no. 7, pp. 870–871, 1992.
- [22] K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakahira, H. Kurata, Y. H. Ikuhara, and Y. Sasaki, "Atomic sites and stability of Cs⁺ captured within zeolitic nanocavities," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 2457, Dec. 2013.
- [23] G. T. Kerr, "Chemistry of crystalline aluminosilicates. II. the synthesis and properties of zeolite ZK-4," *Inorganic Chemistry*, vol. 5, no. 9, pp. 1537–1539, 1966.
- [24] J. Perez-Carbajo, S. R. Balestra, S. Calero, and P. J. Merkling, "Effect of lattice shrinking on the migration of water within zeolite LTA," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 293, p. 109808, 2020.
- [25] C. Leiggener, A. Currao, and G. Calzaferri, "Zeolite A and ZK-4," in *Materials Syntheses : A Practical Guide* (U. Schubert, N. Hüsing, and R. M. Laine, eds.), pp. 21–28, Vienna : Springer, 2008.
- [26] N. G. Limas and T. A. Manz, "Introducing DDEC6 atomic population analysis : part IV. Efficient parallel computation of net atomic charges, atomic spin moments, bond orders, and more," *RSC advances*, vol. 8, no. 5, pp. 2678–2707, 2018.
- [27] A. Herraéz, "Biomolecules in the computer : Jmol to the rescue," *Biochemistry and Molecular Biology Education*, vol. 34, no. 4, pp. 255–261, 2006.
- [28] J. D. Bernal and R. H. Fowler, "A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 1, no. 8, pp. 515–548, 1933.
- [29] M. Fuhrmans, B. P. Sanders, S.-J. Marrink, and A. H. de Vries, "Effects of bundling on the properties of the SPC water model," *Theoretical Chemistry Accounts*, vol. 125, no. 3-6, pp. 335–344, 2010.
- [30] J. E. Lennard-Jones and A. Devonshire, "Critical phenomena in gases-I," *Proceedings of the Royal Society of London. Series A-Mathematical and Physical Sciences*, vol. 163, no. 912, pp. 53–70, 1937.
- [31] H. Berendsen, J. Grigera, and T. Straatsma, "The missing term in effective pair potentials," *Journal of Physical Chemistry*, vol. 91, no. 24, pp. 6269–6271, 1987.

- [32] W. L. Jorgensen, J. Chandrasekhar, J. D. Madura, R. W. Impey, and M. L. Klein, "Comparison of simple potential functions for simulating liquid water," *The Journal of chemical physics*, vol. 79, no. 2, pp. 926–935, 1983.
- [33] T. J. Tambach, P. G. Bolhuis, E. J. Hensen, and B. Smit, "Hysteresis in clay swelling induced by hydrogen bonding : accurate prediction of swelling states," *Langmuir*, vol. 22, no. 3, pp. 1223–1234, 2006.
- [34] K. Gao, J. Yin, N. M. Henriksen, A. T. Fenley, and M. K. Gilson, "Binding enthalpy calculations for a neutral host–guest pair yield widely divergent salt effects across water models," *Journal of chemical theory and computation*, vol. 11, no. 10, pp. 4555–4564, 2015.
- [35] M. W. Mahoney and W. L. Jorgensen, "A five-site model for liquid water and the reproduction of the density anomaly by rigid, nonpolarizable potential functions," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, no. 20, pp. 8910–8922, 2000.
- [36] J. Coon, S. Gupta, and E. McLaughlin, "Isothermal isobaric molecular dynamics simulation of diatomic liquids and their mixtures," *Chemical physics*, vol. 113, no. 1, pp. 43–52, 1987.
- [37] S. Alavi, J. Ripmeester, and D. Klug, "Molecular-dynamics study of structure II hydrogen clathrates," *The Journal of chemical physics*, vol. 123, no. 2, p. 024507, 2005.

Chapitre 4

Adsorption de H₂O dans les zéolithes Z4A et ZK4

Adsorption de l'eau dans la zéolithe 4A

La commercialisation de la zéolithe Z4A remonte à 1954. En 1956, Breck *et al.* [1] et Reed et Breck [2] font une première description par diffraction de rayons X de la nouvelle zéolithe Z4A où ils notent la présence de 27 molécules de H₂O dans la pseudo-maille Na₁₂(AlO₂)₁₂(SiO₂)₁₂. Cette eau occupe 833 Å³ du volume de l'unité cellulaire dont le volume de la cage α fait 775 Å³ et 157 Å³ pour la cage β ; établissant que les molécules d'eau peuvent accéder aux deux cavités.

C'est entre les années 60 et 70 que les études commencent à s'intéresser plus particulièrement à l'eau dans la Z4A, notamment sur sa diffusion [3, 4] ou son effet sur les propriétés de la structure [5, 6].

L'étude de l'adsorption de l'eau dans la NaA connaît un rapide développement dans les années 70. Avec la mise au point de la simulation numérique, études expérimentales et théoriques cohabitent pour permettre une description détaillée des propriétés géométriques de la Z4A, notamment grâce aux données de Breck *et al.* [1] et Gramlich et Meier [7] qui mèneront à la modélisation de la structure par Jackson et Catlow pour les calculs d'optimisation [8].

Les études d'adsorption de l'eau dans la Z4A peuvent être classées en deux grandes catégories :

- statique, qui permet de regarder la capacité d'adsorption en eau de la zéolithe [9–11]
- dynamique, qui observe la diffusion de l'eau dans ses cavités [12–15].

Elles donnent une description détaillée du comportement de l'eau dans la zéolithe 4A, mais ne sont pas suffisantes pour permettre une analyse fine de l'interaction de la molécule d'eau avec les atomes et cations de la structure.

Les études de Faux *et al.*, vers la fin des années 90 [16–18], ont permis une première localisation des sites cationiques dans la structure LTA. Ils ont également établi le lien entre les sites cationiques et la molécule d'eau par une étude de la mobilité des cations en fonction du chargement en eau. Ils ont alors noté que le coefficient de diffusion de l'eau augmente dans un premier temps jusqu'à 75% de la saturation puis diminue à cause de l'encombrement des autres molécules. Ces résultats donnent une première indication sur l'interaction de l'eau avec les cations Na⁺. Ils montrent que la mobilité de l'eau est affectée par la disponibilité des cations.

Plus tard, Coudert *et al.* [19] ont regardé le comportement de l'eau confinée dans différents types de zéolithe de la structure LTA par les méthodes Monte-Carlo et Dynamique Moléculaire. En plus d'étudier le rôle des cations sur l'interaction de l'eau avec la zéolithe, ils ont décrit la liaison hydrogène qui se crée entre la molécule H₂O et l'atome d'oxygène de la zéolithe (O_Z - -H_W), ainsi que l'orientation des liaisons entre les molécules (O_W - -H_W) [20]. Ils ont ainsi observé qu'une liaison hydrogène entre l'eau et la zéolithe peut durer entre 0,12 et 0,52 ps (entre 1,3 et 1,6 ps pour O_W - -H_W). En plus de l'interaction de l'eau avec les cations Na⁺, H₂O interagit aussi donc avec les atomes O_Z de la zéolithe par une liaison O_Z - -H_W. Néanmoins, la durée de vie des liaisons montre que les liaisons O_W - -H_W sont plus fortes que O_Z - -H_W.

Demontis *et al.* [21] ont observé que la présence des liaisons O_W - -H_W favorise la diffusion de l'eau. Une molécule d'eau peut passer d'un site cationique à un site voisin sous l'influence d'une autre molécule H₂O. Ceci est en accord avec les observations faites par Faux *et al.* [18] sur l'augmentation de la mobilité de l'eau avec le taux de chargement en eau.

L'adsorption de l'eau et sa mobilité sont donc conditionnées par son interaction avec la zéolithe, ainsi que les interactions entre les molécules d'eau.

Nous avons vu, un peu plus haut, que Faux *et al.* ont établi le lien entre la mobilité des cations et le taux de chargement en eau. Castillo *et al.* [22] ont combiné une étude numérique et expérimentale de l'adsorption de l'eau dans la zéolithe 4A. Ils ont souligné l'importance de considérer la mobilité des cations dans les simulations Monte-Carlo pour obtenir des résultats cohérents avec l'expérience. Ils ont ainsi constaté que l'adsorption est plus importante lorsque les cations sont autorisés à se déplacer dans leur simulation. Cette observation rejoint celles de Demontis et Suffriti [23], Zimmermann *et al.* [24] ainsi que García-Sánchez *et al.* [25]. Ils ont également confirmé les sites d'adsorption déjà définis par Faux [18].

Enfin, récemment Perez-Carbajo *et al.* [26] ont étudié l'effet du nombre de cations dans la structure sur son volume et sa capacité de chargement en eau par la méthode Monte-Carlo. Ils ont confirmé la forte occupation en eau de la cage β à faible pression déjà évoquée par Castillo *et al.* [22] Ils ont également suggéré que les molécules d'eau sortent de la cage β à pression intermédiaire pour y retourner à forte pression (10^6 Pa). Les molécules d'eau ne restent donc pas de façon permanente dans la cage β malgré sa forte affinité avec la zéolithe sur ce site. Les résultats obtenus par Perez-Carbajo *et al.* mettent en avant le rôle des cations dans la localisation des molécules d'eau dans la structure. Ils rejoignent les autres études, cités précédemment, sur l'importance des cations Na⁺ dans l'adsorption de l'eau. Une étude détaillée du comportement de l'eau sur ces sites cationiques est donc nécessaire.

Ces simulations sont, pour la plupart, réalisées selon les lois classiques de la mécanique moléculaire. Des paramètres importants, tels que les interactions de Van der Waals, ne sont pas pris en compte correctement, privant de précision les interactions interatomiques et intermoléculaires.

Nous avons dans notre étude souhaité combler cette information manquante en réalisant, en plus des études Monte-Carlo, une simulation de l'adsorption de l'eau dans les structures Z4A et ZK4 par les méthodes quantiques : DFT statique et dynamique.

La méthode Monte-Carlo a été appliquée en premier pour faire une étude globale sur la répartition des molécules dans la structure, afin de déterminer les sites d'adsorption préférentiels et les quantités maximales que peuvent contenir les cages α et β .

La méthode DFT a ensuite été utilisée pour étudier chacun de ces sites en détail en regardant la position de la molécule à l'équilibre et en calculant son énergie d'adsorption pour quantifier finement l'affinité de l'eau avec la structure selon sa localisation (dans la cage α ou β , sur le site (I), (II) ou (III), près des parois de la cage ou vers le centre).

Enfin des études par la dynamique moléculaire en *ab initio* (AIMD) ont été réalisées pour observer l'évolution du système eau/zéolithe au cours du temps à une température de 298 K. Ces méthodes DFT statique et AIMD ont été appliquées pour différents nombres de molécules introduites dans les cavités des structures. Ceci correspond à étudier le système pour différents taux de chargement en eau, compte tenu de son effet non négligeable sur le système d'entreposage (figure 1.7 du chapitre I).

Partie I

Étude de l'adsorption par la méthode Monte-Carlo

Les études Monte-Carlo ont été réalisées dans l'ensemble isothermique-isobarique de Gibbs (N, P, T) où le nombre de molécules, la pression et la température restent constants durant toute la simulation.

Le système (eau + zéolithe 4A) a été soumis à 50 pressions différentes allant de 10^{-5} à 3 kPa pour établir son isotherme d'adsorption à une température de 298 K.

Ces paramètres sont choisis pour pouvoir comparer les résultats obtenus par la simulation numérique à l'expérience de L. Frances *et al.* [27].

Le système est constitué de deux boîtes (figure 4.1) :

- une boîte contenant l'unité cellulaire de la Z4A (B_I)
- une autre contenant 300 molécules de H₂O (B_{II})

La simulation se fait en deux phases : équilibrage et production.

La phase d'équilibrage (1,5 millions de pas) évite une configuration initiale improbable pour la simulation et empêche ainsi un temps de relaxation inutilement long. C'est durant la phase de production (3 millions de pas) que les données sont collectées.

Trois types de champ de force ont été utilisés pour modéliser l'eau dans la zéolithe : SPC/E, TIP3P et TIP5P afin d'observer les différents comportements de l'eau pendant les étapes d'adsorption. Pour décrire la zéolithe, le champ de force Clay-FF a été utilisé. Les modèles pour l'eau et la zéolithe ont pu être utilisés ensemble grâce à la règle de mélange de Lorentz-Berthelot.

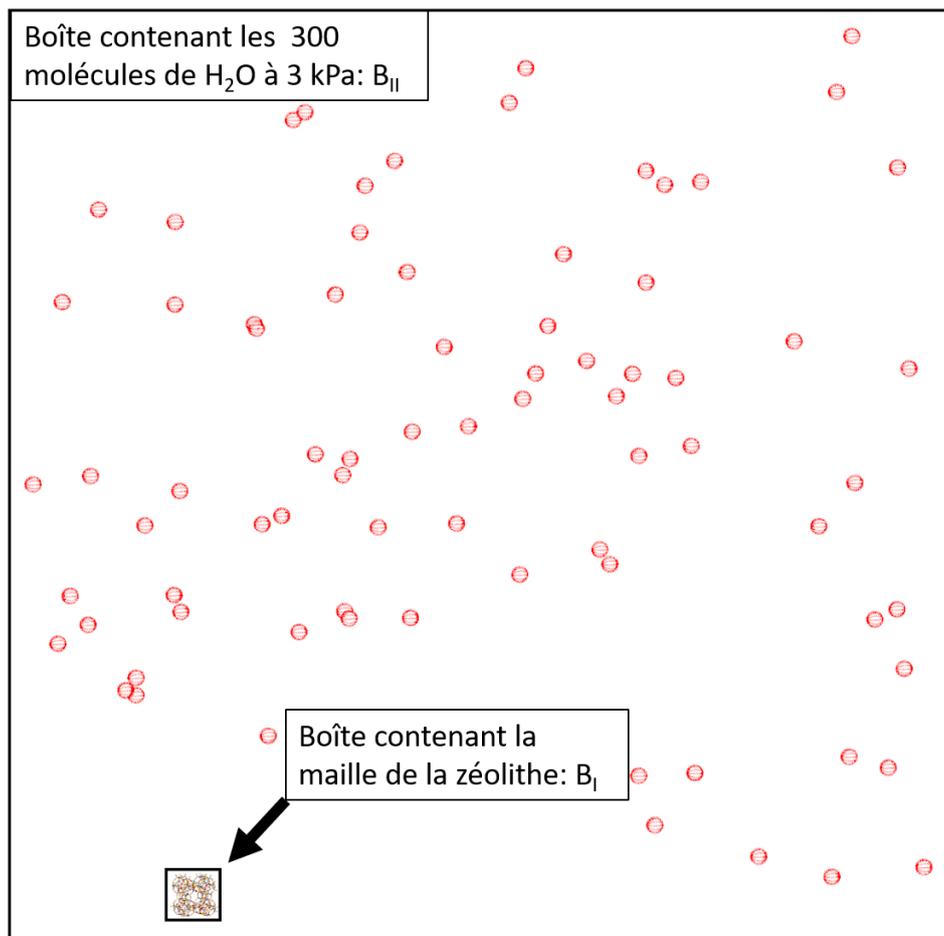


FIGURE 4.1 – Comparaison de la taille des boîtes I et II pour une pression de 3 kPa. Le volume de la boîte B_{II} variera en fonction de la pression. Les points rouges indiquent les différentes positions des molécules d'eau après la phase d'équilibrage.

1.1 Les isothermes d'adsorption

Les isothermes d'adsorption calculées ainsi que celles obtenues expérimentalement sont présentées figure 4.2. Elles donnent la quantité d'eau adsorbée dans la Z4A, en pourcentage de masse de la zéolithe, au cours de l'augmentation de la pression. Les isothermes expérimentales ont été obtenues par l'utilisation de deux types de zéolithes 4A : avec additif, utilisée par L. Frances *et al.* [27] et sans additif, réalisée par J.-P. Bellat et son équipe de l'Université de Bourgogne.

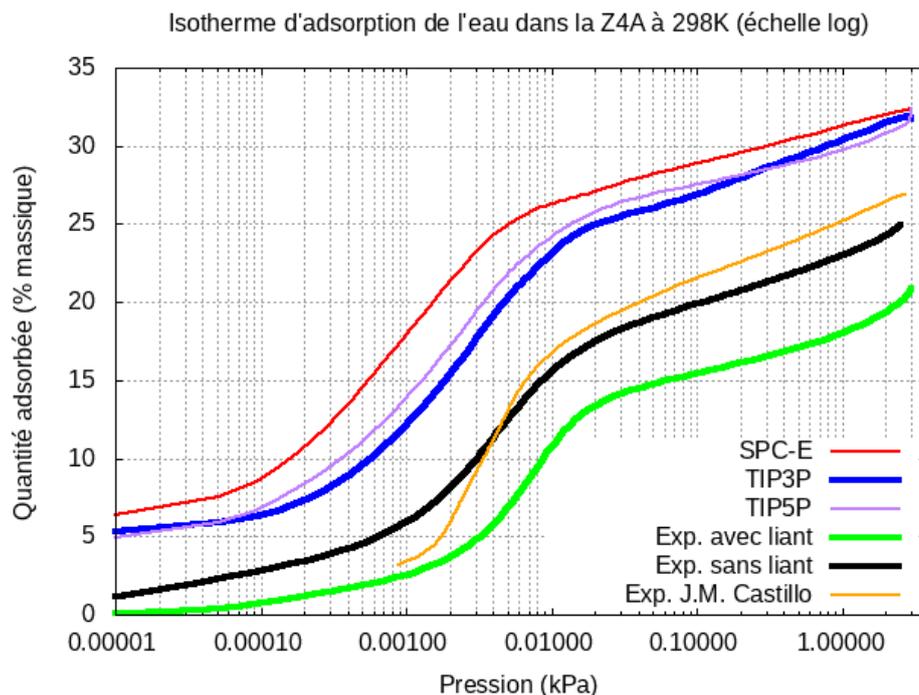


FIGURE 4.2 – Isothermes d’adsorption de l’eau dans la zéolithe 4A à 298K pour une variation de pression allant de 10^{-5} à 3 kPa. Les isothermes SPC-E, TIP3P et TIP5P sont les calculs que nous avons réalisés par Monte-Carlo. Elles sont comparées avec deux graphes expérimentaux avec liant (issue des travaux de L. Frances) et sans liant (provenant de J.-P. Bellat et son équipe). L’isotherme expérimentale de J.M. Castillo *et al* [22] est rajoutée pour illustrer l’effet de la façon de préparer la zéolithe sur l’adsorption.

Quelque soit le modèle utilisé pour simuler l’eau, les différentes étapes d’adsorption observées dans les résultats expérimentaux se retrouvent dans ceux obtenus par la simulation numérique. Il y a cependant des différences concernant le taux de chargement en eau qui est plus important pour la simulation. Elles sont rapportées dans le tableau 4.1 qui donne le nombre maximum de molécules adsorbées dans l’unité cellulaire ainsi que le taux de remplissage en pourcentage de masse de la zéolithe correspondant.

TABLE 4.1 – Quantité maximale de H₂O adsorbée dans l’unité cellulaire de la Z4A en % de masse (τ_{max}) et en nombre de molécules N_{max} .

Modèle	N_{max} (molécule)	τ_{max} (%)
SPC/E	246	32,5
TIP3P	244	32,2
TIP5P	245	32,4
Exp. avec liant	158	20,9
Exp. sans liant	192	25,4
Exp. J.M. Castillo	204	26,92

Cette différence entre simulation numérique et expérience peut s'expliquer par les imperfections dans la structure cristalline ou la relocalisation des cations Na⁺ [22]. La présence de liants dans la zéolithe expérimentale a également une influence sur la quantité d'eau adsorbée, comme le montrent les isothermes d'adsorption (figure 4.3), mais ne semble pas suffire à combler cette différence. Les écarts de valeurs peuvent également se trouver entre les résultats expérimentaux : Adams et Haselden [28] et V. Crupi [29] trouvent par exemple une quantité maximale de 216 H₂O (28,5 % en masse), alors que B. Morris [6] trouve 176 molécules d'eau (23,5 % en masse). En effet, ces résultats sont dépendants de la façon dont la zéolithe a été synthétisée et des conditions dans lesquelles les expériences ont été menées. La simulation numérique s'affranchit de ces contraintes ; quelque soit le champs de force utilisé (SPC/E, TIP5P, TIP3P), le taux de chargement maximum reste constante (≈ 32 %), ce qui est proche de ce que Coudert *et al.* [19] ont obtenu par la simulation numérique ($N_{max} = 240$ soit 31,7% en masse).

Malgré ces disparités en quantité adsorbée, trois étapes d'adsorption sont observées dans les isothermes obtenues, aussi bien, expérimentalement que numériquement. La première phase de remplissage se fait lentement sur un intervalle de pression d'environ 10^{-3} kPa pour atteindre un taux autour de 5 % (figure 4.2 : Exp. avec liant). Elle est suivie d'une deuxième phase où le taux de chargement augmente rapidement, passant de ~ 5 à ~ 13 %, jusqu'à une pression autour de 10^{-2} kPa. Enfin, un remplissage à nouveau lent se fait à partir d'un taux autour de 13 % jusqu'à saturation de la zéolithe à 20 %.

Ce comportement s'explique par l'adsorption des molécules d'eau dans la cage α dans un premier temps. Les cages α et β se remplissent ensuite simultanément lors de la deuxième phase, ce qui entraîne l'augmentation de la pente de l'isotherme entre les taux de 5 et 13 %. Il est alors possible d'envisager que les fenêtres 6R entre les cages α et β restent disponibles au passage de H₂O entre ces deux taux de chargement. Ce passage devient à nouveau inaccessible autour de 13 % à partir duquel la cage β commence à saturer et seul le remplissage de la cage α se poursuit, expliquant la diminution à nouveau de la pente de remplissage. Ces différentes phases de remplissage des cages α et β peuvent être observées sur la figure 4.3 qui sépare les quantités d'eau adsorbées dans les deux cages respectives.

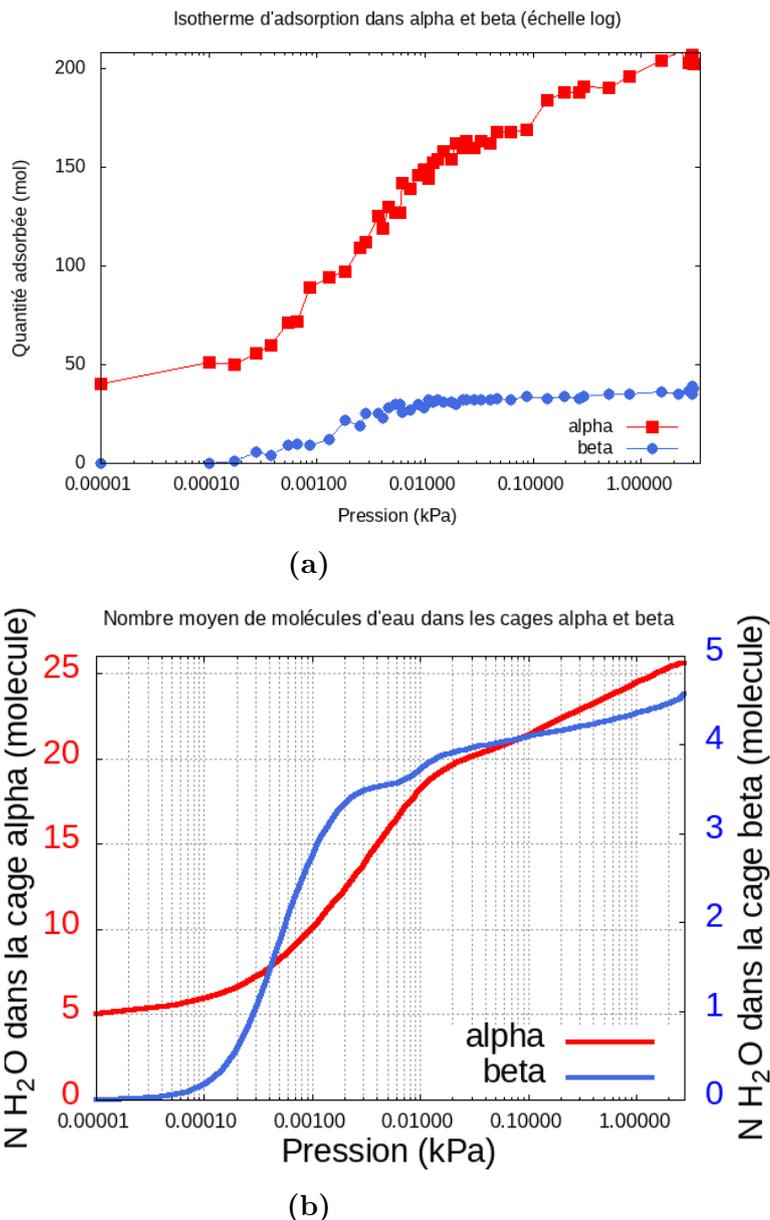


FIGURE 4.3 – Isotherme d’adsorption de l’eau dans les cages α (rouge) et β (bleu) de la zéolithe 4A (modèle TIP3P). La figure (4.3a) présente les quantités d’eau adsorbées (en molécule) dans chacune des cages α et β en fonction de la pression (kPa). La figure (4.3b) représente les quantités moyennes d’eau adsorbées dans chacune des cages α et β au cours du chargement.

Nous pouvons ainsi voir que le remplissage de la cage β commence après celui de la cage α , à $P \approx 10^{-4}$ kPa, avec de faibles quantités de H₂O (>1 molécule par cage) (figure 4.3b) puis arrive rapidement proche de la saturation autour d’une moyenne de quatre H₂O par cage. Le remplissage des cages β se poursuit ensuite lentement jusqu’à atteindre une valeur proche de 5 molécules d’eau par cage.

Il est intéressant de noter que les taux de chargement à 5 et 13 % (figure 4.2 : Exp. avec liant) correspondent aux taux pour lesquels le rendement de production du dihydrogène G(H₂) est le plus important (figure 1.8 du chapitre I). L. Frances *et al.* [30] associent cette importante production de H₂ à une forte affinité de H₂O avec la zéolithe. Étant donné l'important rôle des cations dans cette adsorption de l'eau, la description des sites d'adsorption de l'eau dans la zéolithe 4A est nécessaire pour comprendre comment les Na⁺ agissent sur ce comportement observé à travers les isothermes d'adsorption et plus particulièrement à ces taux de 5 et 13 %.

1.2 Les sites d'adsorption

L'étude des isothermes d'adsorption a permis de définir l'ordre de remplissage des cavités. Ce remplissage se fait, dans la mesure du possible, suivant l'affinité de l'eau avec la zéolithe qui dépend de sa localisation dans la structure. Même si l'affinité de l'eau avec la zéolithe est plus importante dans la cage β que la cage α , nos calculs Monte-Carlo ont montrés qu'un premier remplissage par la cage α est nécessaire avant de pouvoir accéder aux cages β . La figure 4.4 montre de façon générale les sites occupés par H₂O à cinq niveaux de pressions à partir du modèle TIP3P :

- 10^{-5} kPa qui est la pression minimale,
- $6,5 \times 10^{-4}$ kPa où le taux de chargement commence à croître de façon importante,
- $8,6 \times 10^{-3}$ kPa qui correspond à une pression intermédiaire,
- $1,3 \times 10^{-2}$ kPa où la troisième phase de remplissage commence
- et enfin 3 kPa qui est la pression à saturation.

À la faible pression de 10^{-5} kPa, ce sont principalement les fenêtres 8R entre les supercages qui sont occupées. Les molécules d'eau se regroupent d'abord en priorité autour des cations Na(II), puis sur les autres sites cationiques de la cage α (Na(I) et Na(III)) (figure 4.5a). À ce stade du remplissage, les molécules H₂O ne sont pas présentes dans les cages β .

Le nombre de molécules adsorbées augmente avec la pression. À $6,5 \times 10^{-4}$ kPa, certaines cages β commencent à être occupées par H₂O qui interagissent avec les cations Na(I).

À la pression intermédiaire de $8,6 \times 10^{-3}$ kPa, les sites proches des parois de la cage α (~ 5 à 10 molécules par cage) ainsi que l'ensemble des cages β (~ 3 molécules par cage) sont occupés par H₂O. Cet ordre de remplissage correspond à celui établi par J.M. Castillo *et al.* [22] qui décrit une occupation de plus en plus importante des parois de la cage α avec l'augmentation de la pression.

À $1,3 \times 10^{-2}$ kPa, le remplissage de la cage α continue (~ 17 molécules par cage) mais

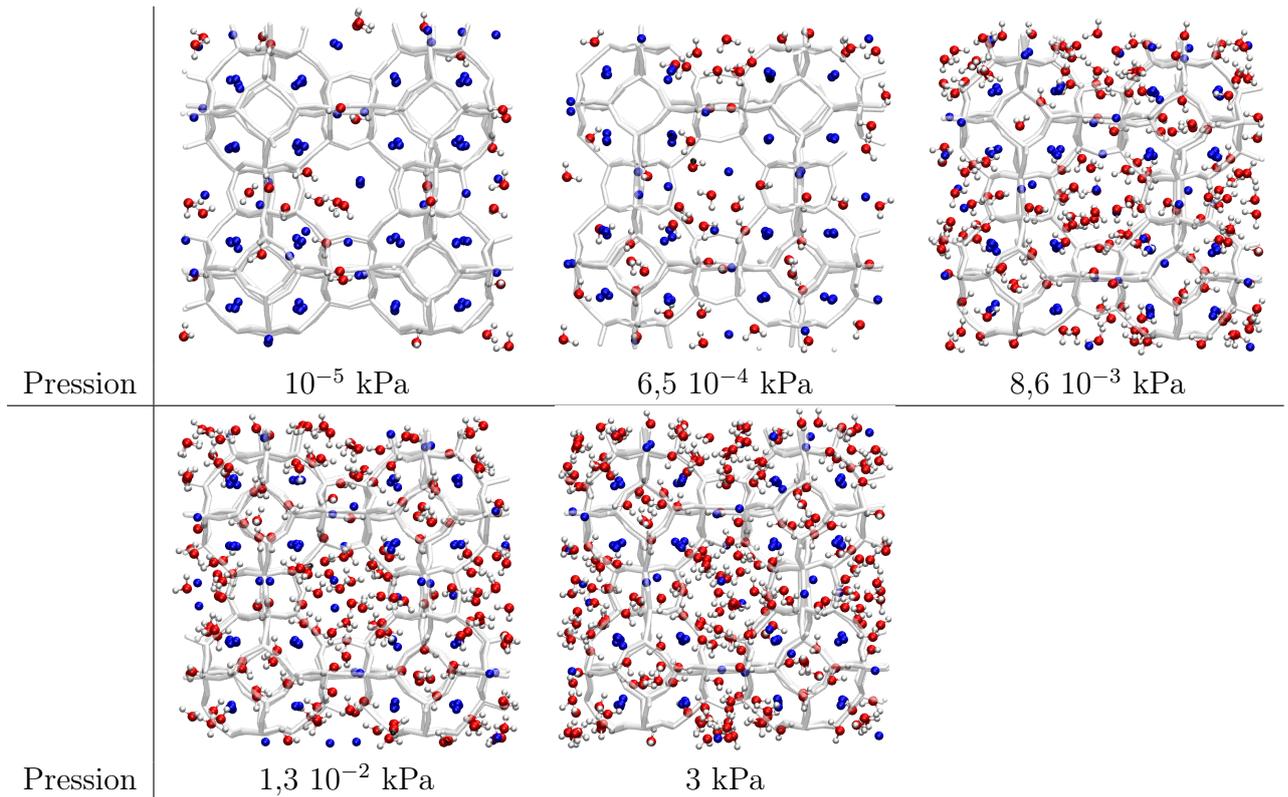


FIGURE 4.4 – Remplissage des cavités de la Z4A en fonction de l’augmentation de la pression (modèle TIP3P). Le remplissage commence par l’occupation des sites du cage α (10^{-5} kPa) qui se poursuit par un remplissage progressif des cages β en même temps que la cage α ($6,5 \times 10^{-4}$ kPa). L’occupation des sites de la cage β s’accélère ensuite ($8,6 \times 10^{-3}$ kPa) jusqu’à ce qu’elle soit proche de la saturation ($1,3 \times 10^{-2}$ kPa). L’occupation des sites des cages α et β se poursuit jusqu’à ce que les deux soient saturées (3 kPa) et donc la saturation de la zéolithe.

celle-ci n’arrive pas encore à saturation contrairement à la cage β qui est proche de quatre molécules par cage c’est-à-dire proche de la saturation. Ces quatre molécules forment quatre liaisons hydrogène entre elles et interagissent en même temps avec les cations Na(I) de la cage β comme cela est représenté sur la figure 4.5b.

Enfin lorsque le remplissage arrive à saturation ($P = 3$ kPa), en plus de tous les sites occupés précédemment, une accumulation de molécules d’eau se forme au centre de la supercage (voir figure 4.4). Les molécules localisées à cet endroit semblent n’entrer en interaction qu’entre elles, formant ainsi un “bulk water”. Les quantités de H₂O adsorbées à ces pressions sont données dans le tableau 4.2.

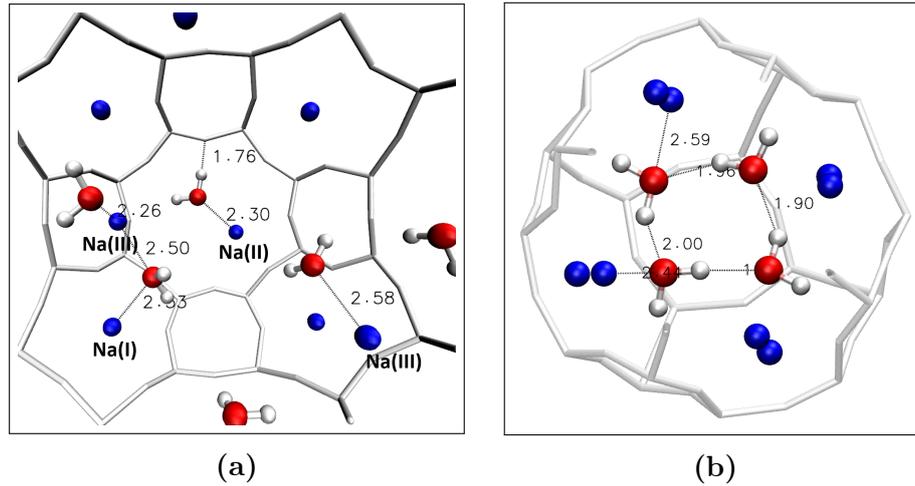


FIGURE 4.5 – Configuration des molécules H₂O dans les cages α (fig. 4.5a) et β (fig. 4.5b). Au début du remplissage (à $P=10^{-5}$ kPa), les molécules d'eau dans la cage α se mettent à proximité des Na⁺ (bleu) et surtout proche des Na(II) sur les fenêtres 8R (fig. 4.5a). Dans la cage β (à $P= 6,5 \cdot 10^{-4}$ kPa), les quatre molécules de H₂O créent des liaisons hydrogène entre elles en plus des liaisons avec les Na⁺ (fig. 4.5b).

TABLE 4.2 – Comparaison de nos résultats numériques avec les données expérimentales des quantités d'eau adsorbées (en nombres de molécules N et en taux de chargement en eau τ) aux pressions de début et fin des différentes phases d'adsorption. P est la pression en kPa, N_α et N_β sont respectivement les nombres moyens de molécules par cage α et β .

Modèle	P	N	τ (%)	N_α	N_β
TIP3P	10^{-5}	40	5,3	5	0
	$6,5 \times 10^{-4}$	82	10,8	9	3,3
	$8,6 \times 10^{-3}$	176	23,2	18,2	3,7
	$1,3 \times 10^{-2}$	186	24,6	19,2	4
	3	240	31,7	25,2	4,7
Exp. avec liant	10^{-5}	0	0		
	$3,7 \times 10^{-3}$	40	5,3		
	$8,6 \times 10^{-3}$	78	10,3		
	$1,3 \times 10^{-2}$	97	12,8		
	3	158	20,9		
Exp. sans liant	10^{-5}	21	2,7		
	$4,9 \times 10^{-4}$	37	5		
	$8,6 \times 10^{-3}$	130	17,1		
	$1,6 \times 10^{-2}$	140	18,5		
	2,8	212	28,4		

De manière générale et selon Démontis *et al.* [21], trois sites d'adsorptions peuvent être distingués dans la zéolithe 4A :

- la cage β
- les parois de la cage α
- le centre de la cage α

Nous avons établi un quatrième site localisé sur les fenêtres 8R (figure 4.6) qui sont toutes occupées dès les premières molécules d'eau adsorbées.

Étant donné l'ordre de remplissage en fonction de l'augmentation de la pression, les sites occupés en priorité sont ceux ayant le plus d'affinité avec H₂O. Ils offrent des conditions favorables pour permettre à la molécule d'eau de se stabiliser facilement. Cela s'explique en partie par une corrélation entre la répartition des molécules d'eau et la localisation des Na⁺. H₂O se dirige en priorité vers les sites cationiques qui deviennent de moins en moins disponibles au fur et à mesure que les cages se remplissent en eau. Viennent ensuite se former les liaisons hydrogène entre les molécules, dont le nombre va devenir de plus en plus important. Nous verrons, dans les études DFT (parties II.2.1.3 et II.2.2.2), que les formations de liaisons hydrogène ont une influence sur l'orientation de H₂O sur son site d'adsorption et donc sur son énergie d'adsorption dans la zéolithe.

La localisation des molécules peut être étudiée en détail par la Fonction de Distribution Radiale (RDF) afin de révéler les interactions qui se forment entre les adsorbats et aussi entre les adsorbats et la structure Z4A.

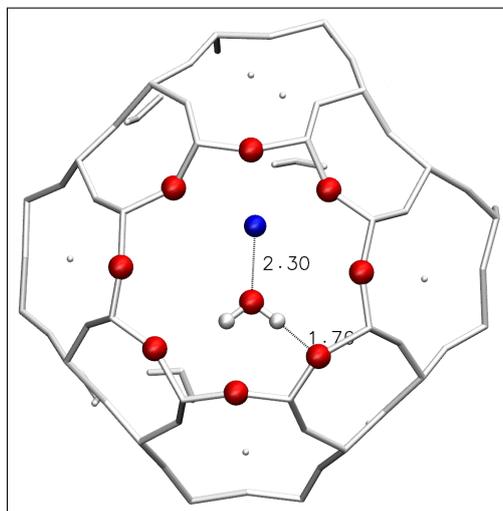


FIGURE 4.6 – Position de H₂O, en interaction avec un cation Na(II) et un atome d'oxygène de la fenêtre 8R, obtenue par la simulation MC.

I.3 Fonction de Distribution Radiale (RDF)

La fonction de distribution radiale $g(r)$ permet d'étudier la répartition de l'eau dans la zéolithe en fonction de sa distance avec les atomes du matériau adsorbant et permet ainsi d'évaluer les interactions qui interviennent dans le système. C'est la probabilité de trouver un nombre de paires d'atomes $p(r)$ éloignées d'une distance entre r et $r + dr$.

Son expression s'écrit de la manière suivante :

$$g(r) = \lim_{dr \rightarrow 0} \frac{p(r)}{4\pi\rho r^2 dr} \quad (4.1)$$

où $\rho = N_{\text{paires}}/V$ est la densité du système "bulk" de volume V , contenant un nombre N_{paires} de paires d'atomes.

Les RDF (figure 4.7) ont été calculées avec le programme implémenté sur le logiciel VMD (Visual Molecular Dynamics) [31, 32], avec les cinq pressions localisées précédemment (10^{-5} , $6,5 \times 10^{-4}$, $8,6 \times 10^{-3}$, $1,3 \times 10^{-2}$ et 3 kPa) (modèle TIP3P) pour déterminer les distances :

- Na- -O_W : distance entre les cations et les oxygènes de H₂O (figure 4.7a).
- O_W- -H_W : longueur des liaisons hydrogène formées par les molécules d'eau entre elles (figure 6.5d).
- O_Z- -O_W : distance entre les oxygènes des molécules d'eau et la structure de la zéolithe par les oxygènes (figure 4.7d) → caractérise l'éloignement.
- O_Z- -H_W : distance entre les molécules H₂O et les oxygènes de la structure (figure 4.7c) → caractérise l'éloignement et l'orientation.

Quelle que soit la pression, les atomes d'oxygène des molécules H₂O sont pour la plupart situés à $\sim 2,36$ Å des cations (figure 4.7a) sauf à la pression de 10^{-5} kPa où cette distance est à $2,26$ Å. Ceci indique une forte interaction des molécules à cette faible pression, avec une moyenne de cinq molécules dans la cage α . Comme nous l'avons mentionné précédemment, la grande majorité de ces molécules sont repérées sur les fenêtres 8R. Les distances données par les RDF confirment donc la forte stabilité de l'eau dans cette configuration (figure 4.6), ce qui fait de lui un des premiers sites occupé par H₂O au début du remplissage de la zéolithe. L'augmentation de la quantité de molécules adsorbées dans la structure conduit à la formation de liaisons hydrogènes dont le nombre deviendra de plus en plus important au cours du remplissage. Ces liaisons hydrogènes entre les molécules sont très rares à 10^{-5} kPa comme le montre la figure (6.5d) pour laquelle l'intensité du

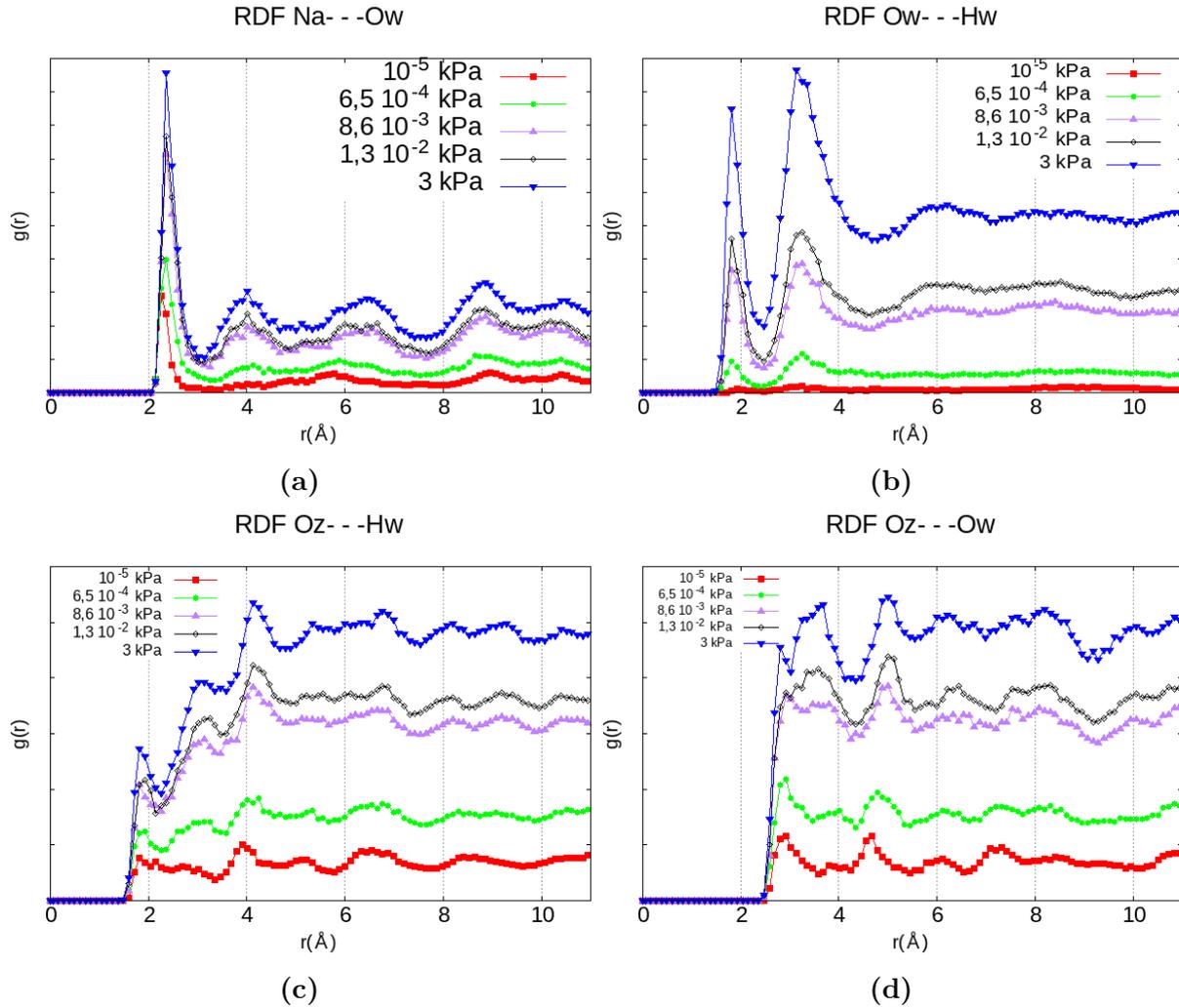


FIGURE 4.7 – Fonctions de distribution radiale pour différentes distances entre l'eau et la zéolithe et entre deux molécules d'eau.

pic localisé à 1,90 Å est très faible comparé à celles des autres pressions.

En plus des interactions entre elles et avec les cations Na⁺, les molécules H₂O créent des liaisons hydrogène avec les atomes d'oxygène de la zéolithe où les distances O_Z- - -H_W les plus proches sont localisées entre 1,92 Å (P=3 kPa) et 2,14 Å (P=10⁻⁵ kPa) (figure 4.7c). Ces distances correspondent aux liaisons hydrogène créées entre les molécules H₂O sur les fenêtres 8R et les atomes d'oxygène qui appartiennent à cette fenêtre. Elles deviennent minoritaires avec l'augmentation du nombre de molécules adsorbées qui seront pour la plupart localisées à 3,02 Å (deuxième pic de la figure 4.7c); les interactions O_Z- - -H_W sont ainsi plus faibles que O_W- - -H_W. Les liaisons hydrogène qui se créent entre les molécules d'eau contribuent donc fortement à leur stabilisation. L'augmentation du nombre de molécules dans les cavités peuvent donc modifier leurs orientations vis à vis des parois de la zéolithe afin de favoriser la création de liaisons hydrogènes adsorbat-

-adsorbat.

Les molécules d'eau les plus proches des parois sont localisées entre 2,8 Å et 2,91 Å (4.7d). Cette distance diminue avec l'augmentation de la pression, le remplissage des cages pousse les molécules à se rapprocher des parois jusqu'à ce que cela ne soit plus possible à cause des forces répulsives.

Toutes ces données donnent des informations sur la localisation des molécules et les types d'interaction qui contribuent à l'énergie du système.

Nous pouvons, encore une fois, souligner le rôle des cations sur la distribution des molécules dans les cages α et β . En effet dès les premières adsorptions, les molécules H₂O se positionnent toutes à proximité des cations Na⁺. Ce comportement se répète au cours de l'augmentation de la pression jusqu'à ce que la totalité des sites cationiques soient occupés.

Une étape intéressante à souligner est l'occupation de toutes les fenêtres 8R (sur les sites Na(II)) avant un remplissage complet des cages β . Tout comme la proximité des oxygènes (O_Z) et des Na⁺ dans la cage β , celle de la fenêtre 8R contribue à une meilleure stabilisation des molécules H₂O à proximité (figure 4.6). En plus de l'interaction entre l'atome d'oxygène de l'eau et les cations Na⁺ à une distance O_W- -Na de 2,30 Å, la distance O_Z- -H_W de 1,76 Å indique une interaction forte entre les atomes d'hydrogène de la molécule et d'oxygène de la fenêtre. Les cations Na⁺ contribuent donc à la stabilisation de H₂O sur son site d'adsorption tandis que les atomes d'oxygène de la structure influencent son orientation avant que celle-ci ne soit perturbée par la proximité d'une autre molécule d'eau.

I.4 Conclusion sur la partie Monte-Carlo

La simulation Monte-Carlo a permis de comprendre les différentes phases de remplissage de la zéolithe 4A ainsi que la répartition de l'eau dans ses cavités. Elle a montré les sites préférentiels vers lesquels les molécules d'eau ont tendance à se regrouper. Ces sites sont associés aux présences des cations Na⁺ qui conditionnent la position et l'orientation de la molécule via les atomes O_Z voisins. Les cations jouent donc un rôle important sur l'adsorption de l'eau, surtout à faible pression *i.e* à faible taux de chargement.

Une première occupation des sites de la cage α par H₂O est nécessaire avant qu'elles ne puissent accéder aux cages β . La forte augmentation du taux de chargement, entre $\sim 10^{-4}$ et $\sim 10^{-3}$ kPa (figure 4.2 TIP3P), qui suit cette étape est due au remplissage simultané des cages α et β . Les cages β deviennent donc accessible autour de 10^{-4} kPa mais la simulation Monte-Carlo ne décrit pas la façon dont ce passage se fait. De plus, elle ne suffit pas pour étudier complètement toutes les propriétés de notre système, où les molécules adsorbées sont mobiles et les interactions intramoléculaires apportent des contributions importantes dans l'optimisation des molécules en phase d'équilibre.

Ces propriétés seront évaluées en détail par la suite à l'aide de deux méthodes de DFT (statique et dynamique) pour confirmer et compléter les résultats obtenus ici.

Partie II

Etude de l'adsorption par la DFT

Nos simulations Monte-Carlo (MC) ont mis en évidence quatre principaux sites d'adsorption répartis dans les cages α et β .

Sur chacun de ces sites, la molécule de H₂O interagit avec des cations Na⁺, les atomes d'oxygène de la zéolithe et les autres molécules de H₂O à proximité.

La méthode MC étant régie par des lois classiques, le rôle que jouent les électrons ne sont pas pris explicitement en compte dans ces interactions.

De plus, bien qu'elle permette des études en fonction de la température et de la pression, c'est une méthode statique qui ne montre que l'état du système à l'équilibre, elle ne décrit pas son évolution entre les états initial et final. Ces informations supplémentaires sont apportées par la méthode DFT.

Deux types d'études ont été menées pour cette partie : statique et dynamique. Chacune d'elles a donné un regard "microscopique" sur le comportement des molécules aux sites d'adsorption des deux cages α et β (figure 4.8).

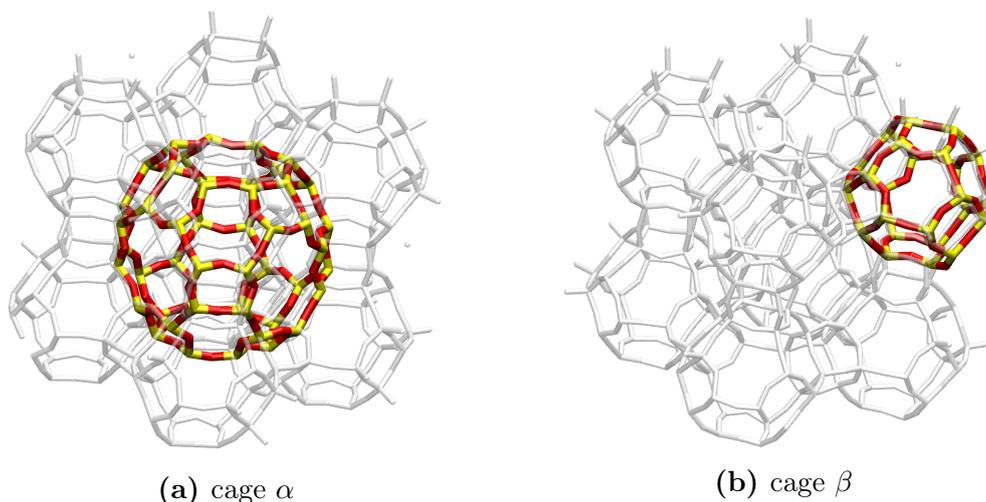


FIGURE 4.8 – Rappel de la localisation des cages α et β dans une maille de type LTA.

II.1 Méthodologie

Cette partie décrit la méthodologie utilisée pour réaliser les calculs DFT :

- choix parmi les nombreuses possibilités de sites d'adsorption dont dispose la LTA,
- détermination de la position initiale de la molécule sur ces sites,
- réalisation des calculs d'énergie.

II.1.1 Choix des sites

Nous avons vu dans le chapitre 3 que les ions Na⁺ sont répartis sur trois sites cationiques : Na(I), Na(II) et Na(III). Les cations Na(II) et (III) sont uniquement localisés dans la cage α tandis que Na(I) est sur la fenêtre 6R entre les deux cages α et β .

Sachant que la molécule de H₂O interagit fortement avec les cations, le choix le plus simple était de la positionner à proximité des cations Na⁺. Sur la figure 4.5a de la partie I.2, nous pouvons remarquer que la molécule H₂O a tendance à interagir avec deux cations lorsque cela est possible. Les distances O_W- -Na sont de 2,53 et 2,50 Å. Un calcul RDF des distances Na- -Na dans l'unité cellulaire montre que la plus courte est à 4 Å avec une majorité répartie autour de 4,75 Å (figure 4.9). La probabilité que H₂O se retrouve en interaction avec deux cations Na⁺ est donc forte.

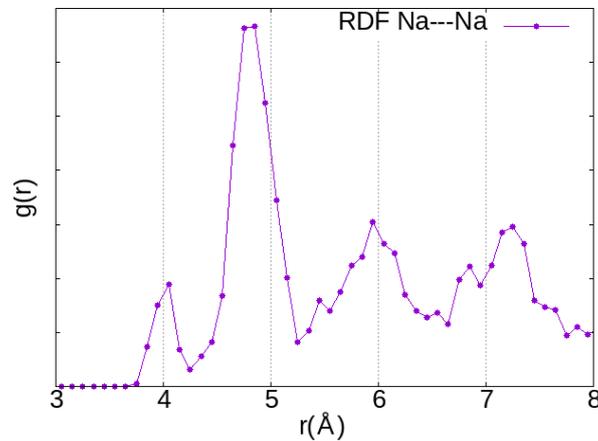


FIGURE 4.9 – RDF des distances Na- -Na dans la maille de la zéolithe 4A.

Ce sont donc les positions entre deux cations qui ont été privilégiées pour les adsorptions à une molécule H₂O dans la cage α . Elle a été positionnée selon trois configurations initiales pour l'adsorption simulée en statique (figure 4.10) :

- entre Na(I) et Na(II)
- entre Na(I) et Na(III)
- entre Na(II) et Na(III)

Le problème du choix initial ne s'est pas posé pour l'adsorption en cage β étant donné le choix restreint des possibilités de position de H₂O. En plus de ces sites, l'énergie d'adsorption a également été calculée pour H₂O placée sur la fenêtre 8R (figure 4.6).

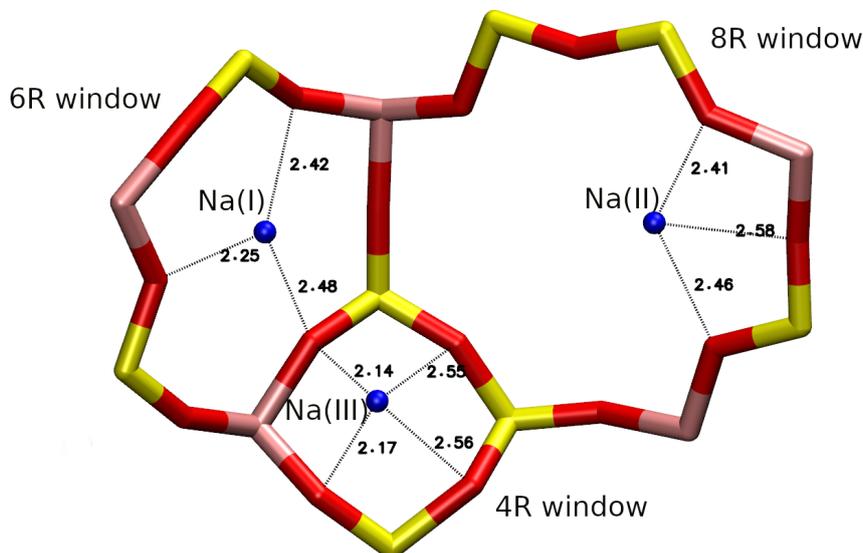


FIGURE 4.10 – Les différents sites cationiques sur lesquels ont été positionnée initialement la molécule H₂O dans la cage α .

Les figures qui seront montrées ne représentent qu'une portion du système total. Une partie de la maille a été enlevée pour faciliter la lecture des images. Les calculs ont été réalisés, quant à eux, avec la totalité de la maille (672 atomes de Z4A + H₂O), **que cela soit avec la molécule H₂O prépositionnée dans la cage α ou dans la cage β .**

II.1.2 Calcul des énergies d'adsorption

Pour calculer les énergies d'adsorption, le système (zéolithe + molécule) a été optimisé suivant les étapes décrites dans le chapitre III lors de l'optimisation de la structure Z4A. Comme la convergence est un peu plus difficile avec, en addition, l'optimisation de la position de la molécule, une étape supplémentaire ISIF4 a été rajoutée à la suite de la première (ISIF2) (tableau 4.3).

Une fois le système optimisé, la molécule a été extraite de la zéolithe et les énergies des deux composés ont été calculées séparément sans les réoptimiser.

L'énergie d'adsorption (E_{ad}) du système a été calculée avec la relation (4.2) :

$$E_{ad} = \frac{E_{zéolithe+molécule} - E_{zéolithe} - N \times E_{molécule}}{N} \quad (4.2)$$

où N est le nombre total de molécules adsorbées.

TABLE 4.3 – Étapes d’optimisation du système zéolithe + molécule. EDIFFG est le critère de convergence pour la relaxation des atomes.

Étapes	Précision	-EDIFFG (eV Å ⁻¹)	Variation autorisée
ISIF2	normal	0,03	position des atomes
ISIF4	normal	0,02	ISIF2 + forme de la maille
ISIF3	accurate	0,01	ISIF4 + volume de la maille
ISIF2	accurate	0,01	position des atomes

Remarque : toutes les énergies d’adsorption calculées seront négatives. Pour éviter les confusions dans les notations et faciliter les descriptions, elles seront toutes exprimées en valeur absolue.

II.1.3 Calcul des charges partielles

Pour décrire les propriétés électroniques de la structure, les calculs des charges partielles ont été réalisés avec la méthode DDEC6 [33]. Ils se font à la fin des optimisations géométriques et électroniques, en utilisant l’option LAECHG=True sur VASP qui permet de décrire les densités de charge du noyau, le chevauchement des densités de charge atomique et la densité de charge de valence, sans faire une réoptimisation de la structure (NSW=0). Cela permet de générer les fichiers AECCAR0 et AECCAR2 qui contiennent respectivement les charges de cœur et les électrons de valence.

II.2 Étude statique

Cette étude est divisée en deux grandes parties : la première dans la cage β et la seconde dans la cage α . Chacune de ces parties sera composée de différents points de vue : énergétique, géométrique et électronique. Les calculs sont effectués dans tous les cas, pour l’adsorption d’une molécule de H₂O afin de caractériser les interactions puis de plusieurs molécules pour décrire l’effet du taux de chargement en eau sur l’énergie d’adsorption.

II.2.1 Adsorption dans la cage β

La cage β a un volume de 151 Å³ [34,35], c’est-à-dire 16,2% du volume total des cavités accessibles à l’eau.

Son volume inférieur à celle de la cage α (19% de la cage α) limite le nombre de choix pour la position initiale de la molécule d’eau et la durée du temps de calcul, puisqu’elle retrouve rapidement une configuration stable, du fait de la proximité des atomes.

L’étude dans la cage β permet de connaître le comportement de l’eau autour des sites

d'adsorption, avec un temps de calcul relativement court et guide le pré-positionnement de la molécule H₂O autour des sites de la cage α .

Nous avons positionné initialement H₂O entre deux cations à des distances proches de celles trouvées par la simulation Monte-Carlo (partie I.3) sans tenir compte de l'orientation des liaisons O-H de la molécule. La même position initiale a été appliquée pour les deux structures Z4A et ZK4.

II.2.1.1 Points de vue énergétique et géométrique

Après optimisation dans la Z4A, la molécule de H₂O est restée entre les deux cations Na⁺ à des distances Na- -O_W de 2,60 et 2,47 Å.

Une des liaisons O-H de la molécule est orientée vers un atome d'oxygène de la structure (O_Z). Sa longueur de liaison est de 1,00 Å contre 0,97 Å pour l'autre. Cette légère différence de longueur entre les deux est due à l'interaction de l'atome d'hydrogène avec l'atome O_Z à une distance O_Z- -H de 1,73 Å.

Les distances mesurées avant et après l'optimisation sont données dans le tableau 4.4.

TABLE 4.4 – Énergie d'adsorption calculée (E_{ad}) et comparaison des distances intermoléculaires ainsi que des longueurs des liaisons O-H de H₂O mesurées avant et après optimisation par la méthode DFT dans la cage β de la Z4A.

		E_{ad} 1,318 eV	
Distances	Avant (Å)	Après (Å)	Variation (%)
Na1- -O _W	2,48	2,60	+4,84
Na2- -O _W	2,58	2,47	-4,26
O _Z - -H _W	1,97	1,73	-12,18
Na1- -O _Z	2,48	2,44	-1,61
Na2- -O _Z	2,49	2,30	-7,63
O _W -H _W 1	1,00	0,97	-3
O _W -H _W 2	1,00	1,00	0

Les résultats montrent un rapprochement entre les cations Na⁺ et l'atome d'oxygène de la molécule d'eau, ce qui indique une interaction entre ceux-ci. La liaison O-H de la molécule s'est également orientée pour que l'atome d'hydrogène soit proche de O_Z, indiquant la formation d'une liaison hydrogène entre la molécule et la zéolithe.

La position optimisée de la molécule de H₂O est représentée sur la figure 4.11a. Sous cette configuration, l'énergie d'adsorption (E_{ad}) de H₂O est de 1,318 eV (1 eV = 96,48 kJ mol⁻¹). Cette valeur est cohérente avec ce qui est trouvé dans la littérature, qui détermine l'énergie d'adsorption de l'eau dans la cage β entre 1,036 et 1,301 eV [35–38].

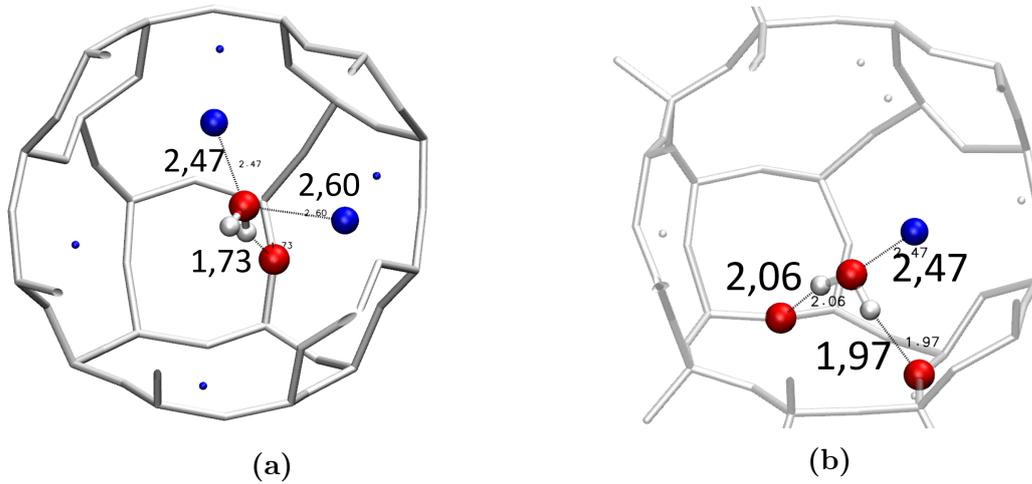


FIGURE 4.11 – Positions optimisées de la molécule d’eau dans la cage β de la Z4A (4.11a) et de la ZK4 (4.11b). La position de H₂O est en équilibre avec deux Na (bleu) et un atome d’oxygène de la zéolithe (rouge) (fig. 4.11a). À cause de l’absence de Na⁺ sur une fenêtre 6R, la molécule de H₂O interagit avec un Na⁺ et ses deux atomes d’hydrogène interagissent avec deux O_Z de la fenêtre 6R (fig. 4.11b).

La même position optimisée est retrouvée dans la ZK4 avec des distances interatomiques similaires (tableau 4.5). Cependant, le fait d’avoir des fenêtres 6R inoccupées par un cation a donné une autre possibilité de configuration pour la molécule H₂O adsorbée (figure 4.11b). Au lieu de se positionner entre deux cations, elle s’est stabilisée avec un seul à une distance Na- -O_W de 2,47 Å tandis que ses deux atomes d’hydrogène se sont orientés chacun vers des atomes d’oxygène de la structure à des distances de 2,06 et 1,97 Å, ce qui indique la formation de liaisons O- -H entre la molécule et la cage. Dans cette configuration, l’énergie d’adsorption de la molécule est de 1,122 eV. Elle est moins stable comparée à celle entre deux cations Na⁺.

TABLE 4.5 – Comparaison des grandeurs calculées entre Z4A et ZK4 pour les énergies d’adsorption et des distances entre les atomes de la molécule de H₂O et de la zéolithe. **diff** est la différence entre les valeurs calculées dans les deux structures.

	ZK4	Z4A	diff
E _{ad} (eV)	1.299	1.318	0.019
O _W - - -Na1(Å)	2.58	2.60	0.02
O _W - - -Na2 (Å)	2.48	2.47	0.01
H _W - - -O _Z (Å)	1.82	1.73	0.09

Comme le déplacement de tous les atomes a été autorisé pendant l’optimisation du système, l’introduction de H₂O a entraîné une déformation de la structure (figure 4.12).

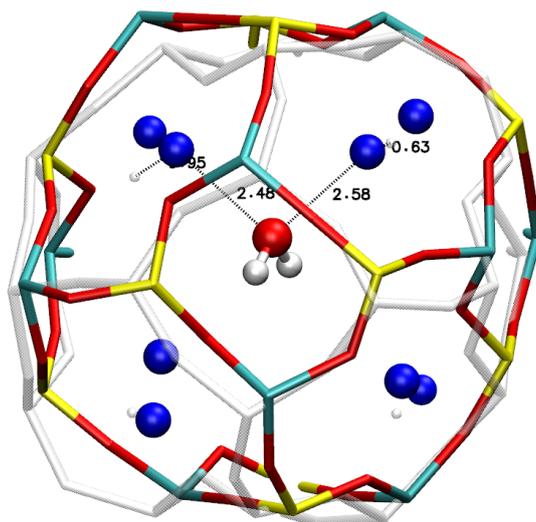


FIGURE 4.12 – Déformation de la cage β de la Z4A après l'insertion de H₂O. La structure transparente représente la cage avant l'optimisation en présence de la molécule.

Elle est due au déplacement des cations Na⁺ pour se rapprocher de la molécule de H₂O, Demontis *et al.* [14] observent un décalage de 0,6 Å vers l'intérieur de la cage β lorsque la zéolithe est pleinement hydratée.

Les cations entraînent les atomes d'oxygène des fenêtres 6R auxquelles ils appartiennent, amenant à la déformation de ces dernières (figures 4.13a et 4.13b) : la cause est la coordination des Na(I) avec trois atomes d'oxygène (O(3)) de la fenêtre [39].

La figure 4.13 montre les déformations subies par les fenêtres 6R après l'introduction de la molécule de H₂O dans la cage β . Elles contiennent les cations Na⁺ qui sont en interaction avec l'atome d'oxygène de la molécule adsorbée.

Une déformation moins importante a également été constatée sur la fenêtre 6R sans cation de la ZK4 sur laquelle a été positionnée une molécule H₂O comme le montre la figure 4.14. Cela indique que l'effet de la présence de la molécule sur la déformation de la fenêtre est moins important que celui du déplacement du cation.

Ces déformations peuvent modifier la taille de l'ouverture, ce qui peut aider le passage des molécules d'eau de la cage β vers la cage α ou inversement. Ce point particulier est discuté un peu plus loin dans ce manuscrit.

Pour résumer les points importants : la molécule d'eau interagit fortement avec la zéolithe en se stabilisant avec deux cations Na⁺ et un atome d'oxygène de la structure. Cette interaction entre Na⁺ et H₂O entraîne un déplacement des cations qui conduit à son tour à la déformation des fenêtres 6R et de l'ensemble de la structure.

Ces modifications affectent le système d'un point de vue énergétique et géométrique mais également électronique.

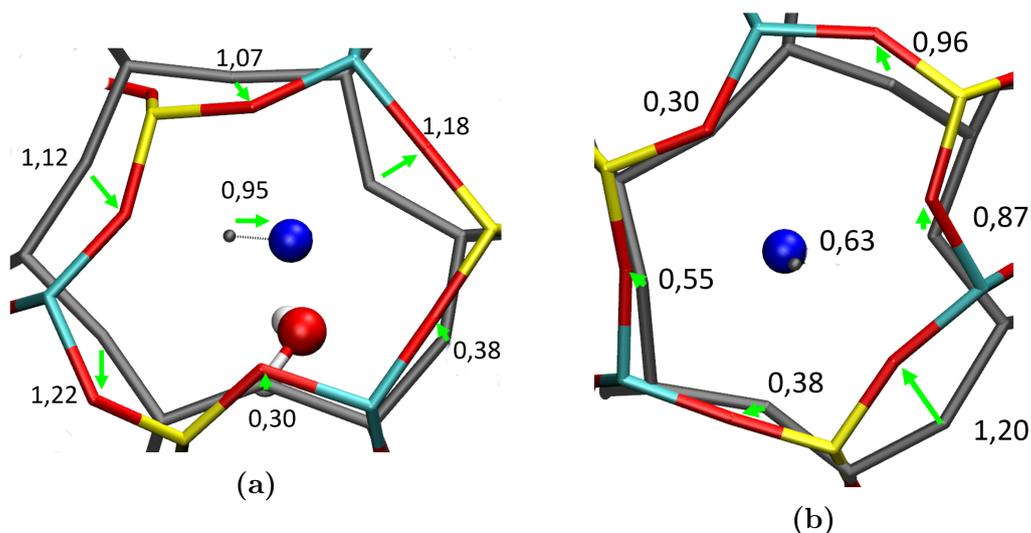


FIGURE 4.13 – Déformation des fenêtres 6R entraînée par le déplacement des cations. La structure en gris correspond à la fenêtre avant l'introduction de l'eau dans la cage β . Les flèches indiquent le déplacement des atomes d'oxygène de la fenêtre et des cations Na⁺. Les valeurs indiquées sont celles des déplacements en Å.

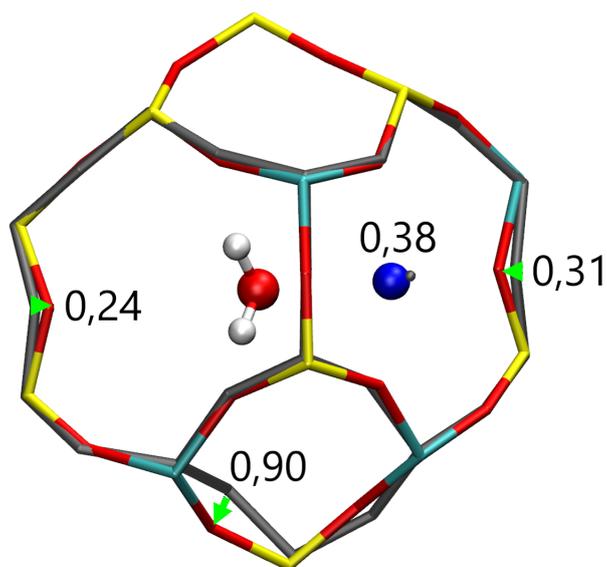


FIGURE 4.14 – Déformation de la fenêtre 6R en face de laquelle est localisée la molécule de H₂O dans la ZK4.

II.2.1.2 Point de vue électronique

Nous avons étudié l'effet de l'adsorption de l'eau sur les propriétés électroniques de la structure. Nous nous sommes surtout intéressés aux charges des atomes en interaction avec la molécule. La figure 4.15 donne toutes les charges partielles des cations Na⁺ de

l'unité cellulaire Z4A avec et sans la molécule H₂O.

Deux niveaux de charges se distinguent en fonction du site cationique : les Na(I) et Na(III) ont des valeurs de charge partielle entre environ 0,9e et 0,92e ; les charges au-delà de 0,92e concernent les Na(II).

L'interaction des deux cations Na(I) avec O_W entraîne une variation de leur charge ; passant de 0,903e à 0,898e (-0,6 %) pour l'un et de 0,909e à 0,897e (-1,3 %) pour l'autre. Ce sont de faibles variations mais elles montrent bien l'influence de la molécule d'eau qui entraîne une redistribution des charges dans la structure. L'atome d'oxygène de la cage qui interagit avec l'adsorbat voit également sa charge varier. La structure électronique de

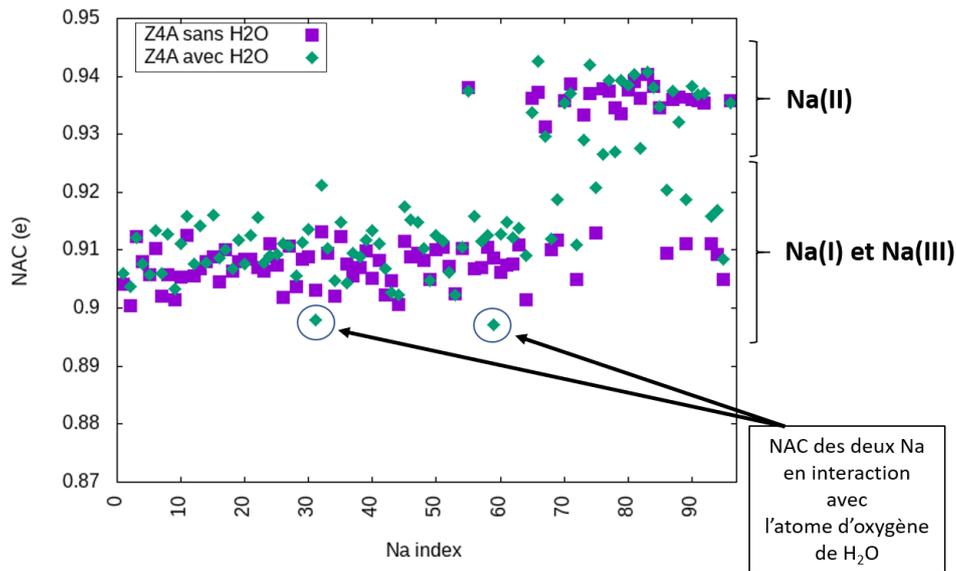


FIGURE 4.15 – Comparaison entre les charges partielles (NAC) des 96 cations des systèmes Z4A et Z4A+H₂O. Les deux charges en dessous de 0,9e appartiennent aux deux cations en interaction avec O_W.

la molécule d'eau est également affectée par son interaction avec les atomes de la zéolithe. L'étude de la Fonction de Localisation Électronique (ELF) sur les atomes de H₂O montre que son orientation entre les deux cations Na⁺ dépend, en plus de l'interaction H_W- -O_Z, de la répartition des électrons autour de son atome d'oxygène (figure 4.16). Un échange électronique se fait donc entre l'atome O_W de H₂O et Na⁺ mais également entre H_W et l'atome O_Z de la zéolithe. Cela se traduit par la dissymétrie entre les isodensités électroniques autour des atomes H_W (figure 4.16), qui est plus faible pour celui en interaction avec O_Z.

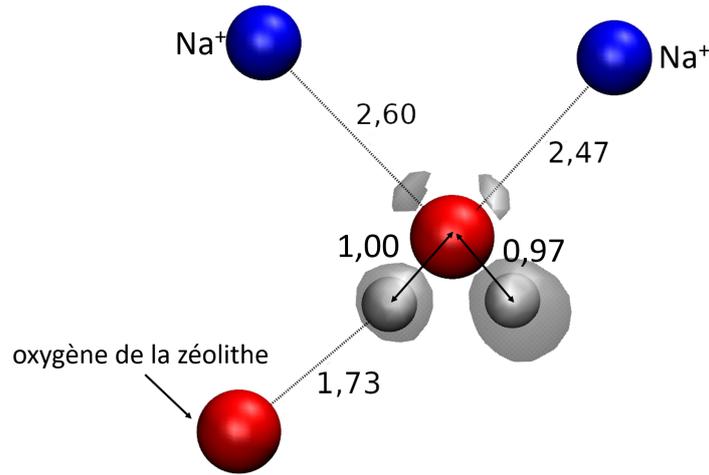


FIGURE 4.16 – Représentation des densités électroniques (isosurfaces grises), étudiées par la Fonction de localisation électronique (ELF), autour des atomes de la molécule H₂O adsorbée dans la cage β pour une isodensité de 0,9. Les isodensités électroniques de l'atome O_W sont orientées vers les cations Na⁺, ce qui contribue à l'orientation de la molécule. Cette orientation est complétée par l'interaction H_W- -O_Z où le volume de l'isodensité est moins important pour l'atome H_W de l'eau qui interagit avec l'atome O_Z de la zéolithe.

II.2.1.3 Remplissage de la cage β

Le nombre maximum de molécule de H₂O pouvant être admis dans la cage β est compris entre 4 et 5 [21, 35], ceci a été confirmé par nos études Monte-Carlo.

Dans le cadre de travaux de stage [40], nous avons effectué un remplissage de la cage afin d'observer l'effet du taux de chargement sur l'énergie de la structure et ses propriétés géométriques. Les méthodes de calculs appliquées sont moins précises que précédemment du fait du nombre important de calculs à réaliser. L'intérêt ici étant l'observation de l'effet du remplissage sur l'énergie d'adsorption et non la précision de l'énergie elle-même, une seule étape de relaxation (ISIF=2) a donc été réalisée entre chaque ajout de molécule supplémentaire au lieu des quatre (tableau 4.3) utilisées dans les parties précédentes.

Jusqu'à 6 molécules ont été introduites, c'est-à-dire au delà de la saturation, les unes à la suite des autres en optimisant le système à chaque molécule rajoutée et en calculant son énergie d'adsorption (figure 4.17). Elles seront notées W1, pour la première molécule d'eau introduite, à W6 pour la sixième. W1 est positionnée initialement avec son atome O_{W1} entre deux cations Na⁺.

La tendance générale est la diminution de l'énergie d'adsorption lorsque le nombre de H₂O augmente. Celle-ci est vraie pour l'énergie d'adsorption moyenne par molécule (figure 4.17a) et celle de la dernière molécule adsorbée (figure 4.17b); l'ajout de molécule d'eau supplémentaire affaiblit donc l'interaction de H₂O avec la zéolithe. Toutefois, l'évo-

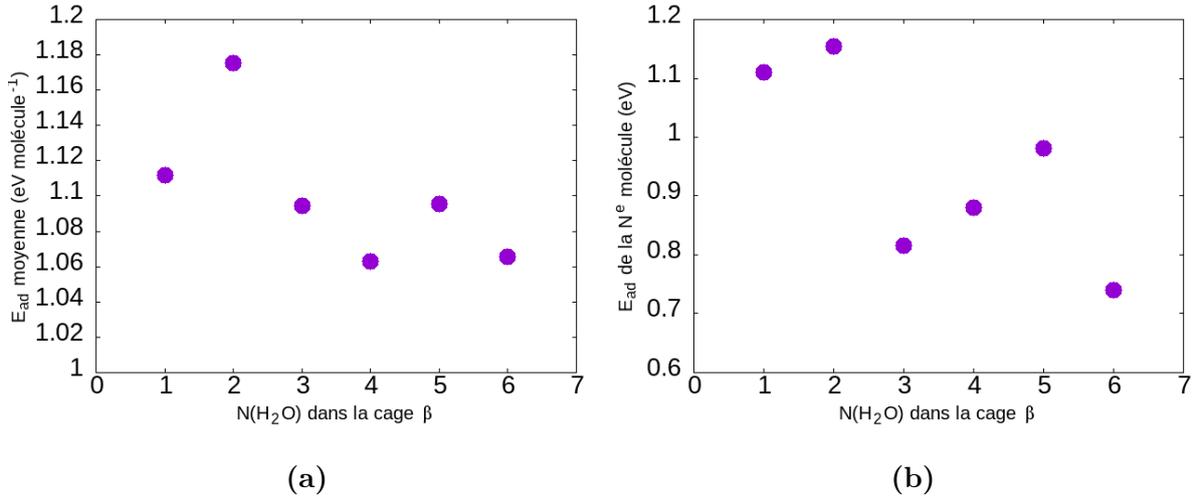


FIGURE 4.17 – Énergie d’adsorption moyenne par molécule (fig. 4.17a) et énergie d’adsorption de la $N^{\text{ième}}$ molécule de H₂O adsorbée (fig. 4.17b) en fonction du nombre total de H₂O dans la cage β . L’introduction de la $N^{\text{ième}}$ molécule modifie l’énergie d’adsorption des $(N - 1)^{\text{ième}}$ en raison de la reconfiguration de leur position d’équilibre.

lution de cette énergie d’adsorption entre la $N^{\text{ième}}$ et la $(N + 1)^{\text{ième}}$ H₂O dépend de la configuration de chacune des molécules sur son site d’adsorption et de son interaction avec les autres adsorbats. Ainsi, l’ajout d’une $N^{\text{ième}}$ molécule modifiera également l’énergie d’adsorption de la $(N - 1)^{\text{ième}}$ molécule déjà présente. C’est la raison pour laquelle l’énergie d’adsorption moyenne par molécule décroît lors du passage de W3 à W4 (figure 4.17a) tandis que celle de la $N^{\text{ième}}$ molécule augmente pour le même passage (figure 4.17b). L’ajout de la deuxième molécule à proximité de W1 a amené à la création de deux liaisons hydrogène entre W2 et W1 ($O_{W2} - -H_{W1} = 1,89 \text{ \AA}$) et entre W2 et la zéolithe ($H_{W2} - -O_Z = 2,08 \text{ \AA}$) (figure 4.18, N=2). Il n’y a pas eu d’interaction entre la molécule W2 et un cation Na^+ , cependant son énergie d’adsorption est supérieure à celle de W1 (figure 4.17b) et son introduction a entraîné une augmentation de l’énergie d’adsorption moyenne des molécules (figure 4.17a), ce qui montre l’importance des liaisons hydrogène intermoléculaires.

La molécule W3 a été introduite à proximité à la fois de W1 et W2, créant trois liaisons hydrogène supplémentaires : $O_{W3} - -H_{W1} (1,75 \text{ \AA})$, $H_{W3} - -O_{W2} (2,02 \text{ \AA})$ et $H_{W3} - -O_Z (1,96 \text{ \AA})$ (figure 4.18, N=3). La molécule W1 s’est réorientée et a rompu son interaction avec l’oxygène de la zéolithe pour interagir à la fois avec W3 et W2. La molécule W2 est également entrée en interaction avec un cation à une distance $O_{W2} - -Na$ de $2,59 \text{ \AA}$.

L’introduction de W3 s’est traduite par une diminution de l’énergie d’adsorption par molécule (passage de N=2 à N=3 : figure 4.17a). Son énergie d’adsorption a également diminuée par rapport à celle de W2 (figure 4.17b). La reconfiguration des positions d’équi-

libre de W1 et W2, entraînée par l'ajout de W3, les a donc rendu moins stable sur leur site d'adsorption, de plus, la précédente interaction de W2 était plus forte que celle de W3. Cet affaiblissement de l'interaction des molécules avec la zéolithe pourrait augmenter leur mobilité et ainsi faciliter leur passage de la cage β vers la cage α lorsque la fenêtre 6R le permet.

La molécule W4 a été également placée à proximité de W1 et W2, rajoutant trois liaisons hydrogène dans le système (figure 4.18, N=4). Son atome d'oxygène est entré en interaction avec H_{W2} à une distance O_{W4}- -H_{W2} de 1,79 Å et avec un cation Na⁺ à une distance O_{W4}- -Na de 2,54 Å. Ses deux atomes d'hydrogène se sont orientés vers l'oxygène de W1 d'un côté (H_{W4}- -O_{W1}= 1,96 Å) et un O_Z de l'autre (H_{W4}- -O_Z= 1,74 Å).

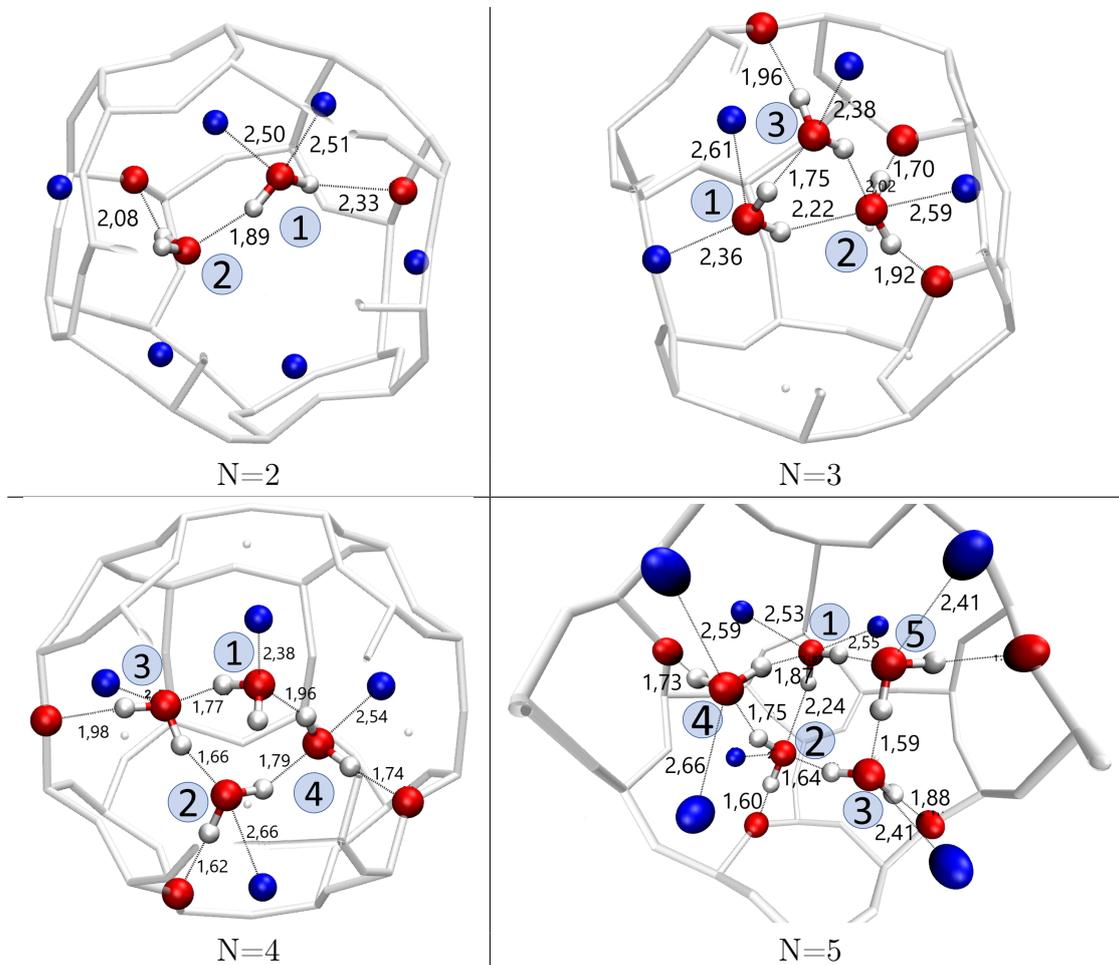


FIGURE 4.18 – Positions optimisées des molécules H₂O dans la cage β pour différents nombres (N) de molécules.

Même si sa stabilisation est plus forte que celle de W3, son introduction a continué la décroissance de l'énergie d'adsorption moyenne du système et donc l'affaiblissement des énergies d'adsorption des trois autres molécules déjà présentes. De ce fait, même à ce stade où la cage β est proche de la saturation, la mobilité des molécules devrait continuer

à croître.

L'introduction de la molécule W5 conduit celle-ci à interagir avec W1 ($O_{W5} - -H_{W1} = 1,59 \text{ \AA}$), W3 ($H_{W5} - -O_{W3} = 1,59 \text{ \AA}$), un atome d'oxygène de la zéolithe ($H_{W5} - -O_Z = 1,72 \text{ \AA}$) et un cation Na^+ ($O_{W5} - -Na = 2,41 \text{ \AA}$) (figure 4.18, N=5). Suite à cela, W1 est à nouveau en interaction avec deux cations Na^+ à 2,53 et 2,55 \AA .

Nous pouvons constater jusque-là qu'à chaque molécule introduite dans la cage β , de nouvelles liaisons hydrogène se forment comme le montre la figure 4.19. Elle trace l'évolution du nombre de liaisons O- -H en fonction du nombre de molécules.

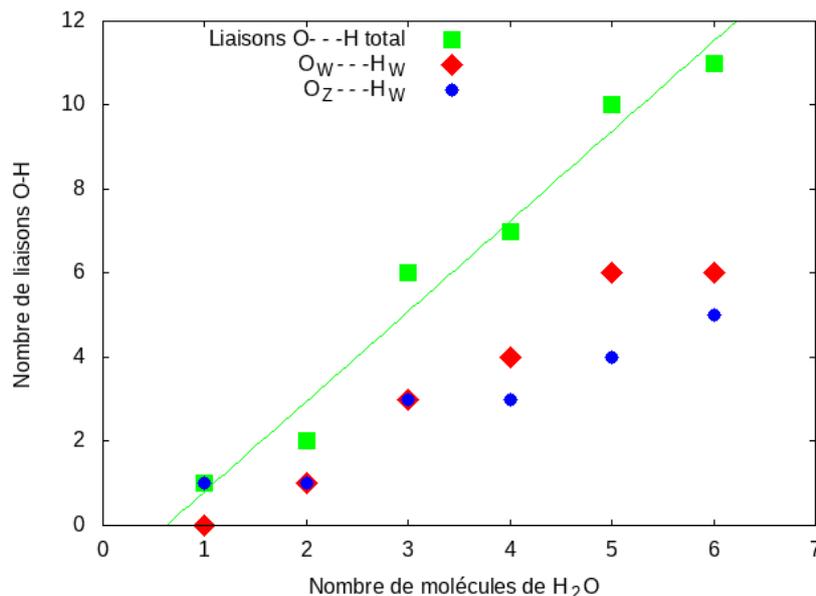


FIGURE 4.19 – Variation du nombre de liaisons hydrogène en fonction du nombre de molécules de H₂O dans la cage β .

Avec cinq molécules d'eau dans la cage β , toutes les molécules interagissent avec au moins un cation Na^+ et ont une liaison hydrogène avec un atome O_Z . Cette nouvelle configuration des molécules H₂O, où la cage β est considérée comme saturée, se trouve très stable et conduit à l'augmentation de l'énergie d'adsorption moyenne du système et donc une plus faible mobilité des molécules comparée aux étapes précédentes.

De manière générale, la distance moyenne des liaisons hydrogène diminue au fur et à mesure que le nombre de molécules augmente (tableau 4.6). L'augmentation du nombre de liaisons hydrogène ($O_W - -H_W$) affaiblit l'énergie d'adsorption par molécule (figure 4.17a), mais d'autre part l'interaction entre les molécules se fait de plus en plus dominante.

La diminution de l'énergie d'adsorption pour la molécule W6 peut indiquer une sursaturation de la cage β . Ainsi la molécule en excès pourrait sortir de la cage pour passer dans la cage α voisine. Le tableau 4.6 résume les grandeurs géométriques décrites précédemment pour chaque quantité de molécules d'eau adsorbées dans la cage β . Elle donne également

les énergies d'adsorption de la $N^{\text{ième}}$ molécule introduite.

TABLE 4.6 – Distances moyennes (en Å) H₂O- -Na⁺, H₂O- -H₂O et H₂O- -O_Z en fonction du nombre d'adsorbats (N) et l'énergie d'adsorption (en eV) de la $N^{\text{ième}}$ molécule de H₂O introduite.

N→	1	2	3	4	5	6
E_{ad}	1,111	1,154	0,815	0,880	0,981	0,740
O_{lW}- -Na	2,53	2,52	2,48	2,52	2,52	2,49
O_W- -H_W	-	1,89	2,00	1,79	1,69	1,71
H_W- -O_Z	1,73	2,20	1,86	1,78	1,73	1,76

II.2.2 Adsorption dans la cage α

L'existence de plusieurs sites cationiques dans la cage α offre de nombreuses possibilités de configurations pour la molécule de H₂O.

Contrairement à la cage β où seuls les cations Na(I) peuvent entrer en interaction avec les molécules adsorbées, les sites Na(I), Na(II) et Na(III) peuvent tous être concernés dans la cage α .

Nous avons étudié le comportement de la molécule sur chacun de ces sites dans un premier temps. Ensuite le nombre de molécules de H₂O a été augmenté pour voir son effet sur la structure de la zéolithe et la position d'équilibre des molécules comme nous l'avons fait pour la cage β en DFT.

II.2.2.1 Adsorption d'une molécule sur les sites

Dans cette partie, la molécule H₂O a été placée sur quatre sites différents d'adsorption en tenant compte des résultats dans la cage β et ceux des études MC dans la cage α . La configuration suspectée la plus stable est celle où l'atome d'oxygène de la molécule est en interaction avec deux cations. Une autre configuration pouvant être stable est aussi définie pour la molécule H₂O sur la fenêtre 8R.

Nous avons considéré les quatre configurations où l'atome d'oxygène de H₂O est :

1. en interaction avec un Na(II) sur la fenêtre 8R
2. entre Na(I) et Na(II)
3. entre Na(I) et Na(III)
4. entre Na(II) et Na(III)

L'orientation de la molécule H₂O sur la fenêtre 8R lui confère une position d'équilibre très stable (figure 4.20). Son atome d'oxygène interagit avec le cation Na(II) à une distance Na(II)- -O_W de 2,22 Å. Ses deux atomes d'hydrogène sont chacun orientés vers un oxygène O(1) appartenant à la fenêtre, à des distances H_W- -O_Z de 1,86 et 1,92 Å. L'énergie d'adsorption de l'eau pour cette configuration est de 1,155 eV.

Nous pouvons remarquer que pour le calcul en DFT, les deux H_W interagissent avec la zéolithe tandis qu'en Monte-Carlo, une seule interaction de l'atome d'hydrogène de l'eau a été observée (figure 4.6, partie Monte-Carlo). Cela montre une meilleure prise en compte des liaisons hydrogène dans les calculs en quantique avec une précision qu'on ne retrouve pas dans les calculs classiques.

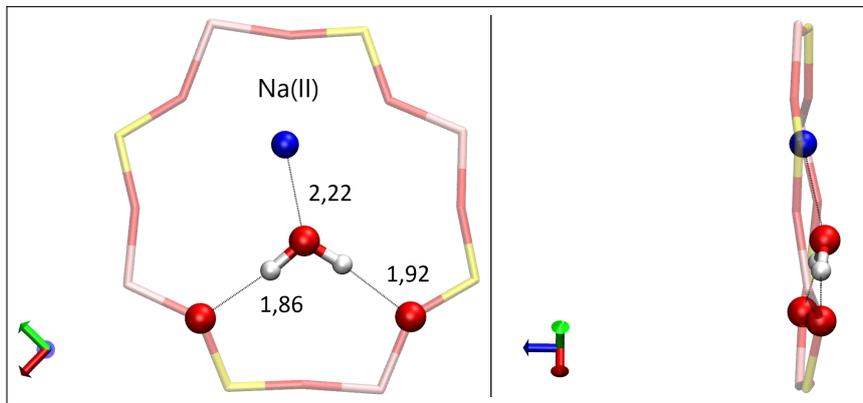


FIGURE 4.20 – Position sur deux vues de la molécule de H₂O, sur la fenêtre 8R après optimisation.

Quand O_W est entre Na(I) et Na(II) (figure 4.21a), l'optimisation donne une distance Na(I)- -O_W de 2,54 Å et Na(II)- -O_W de 2,49 Å. Un atome d'hydrogène qui appartient à la molécule est orienté vers un atome d'oxygène O(3) appartenant à une fenêtre 4R à une distance H_W- -O_Z de 1,73 Å. Cette configuration de H₂O lui donne une énergie d'adsorption de 1,081 eV.

Pour O_W, entre Na(I) et Na(III) (figure 4.21b), la distance Na(I)- -O_W est de 2,57 Å et pour Na(II)- -O_W elle est de 2,47 Å. De même que précédemment, une liaison O-H de la molécule est orientée vers un oxygène O(2) de la zéolithe pour une distance H_W- -O_Z de 1,78 Å. Dans cette configuration, l'énergie d'adsorption de H₂O est de 1,245 eV.

Enfin quand O_W est entre Na(II) et Na(III) (figure 4.21c), l'optimisation place la molécule de H₂O à une distance Na(II)- -O_W de 2,40 Å, 2,63 Å pour Na(III)- -O_W et un des atomes d'hydrogène de la molécule d'eau est orienté vers un atome O(2) de la zéolithe à une distance H_W- -O_Z de 1,64 Å. L'énergie d'adsorption de l'eau dans cette configuration est de 1,313 eV.

Dans chacune de ces configurations stables, la molécule de H₂O interagit avec deux

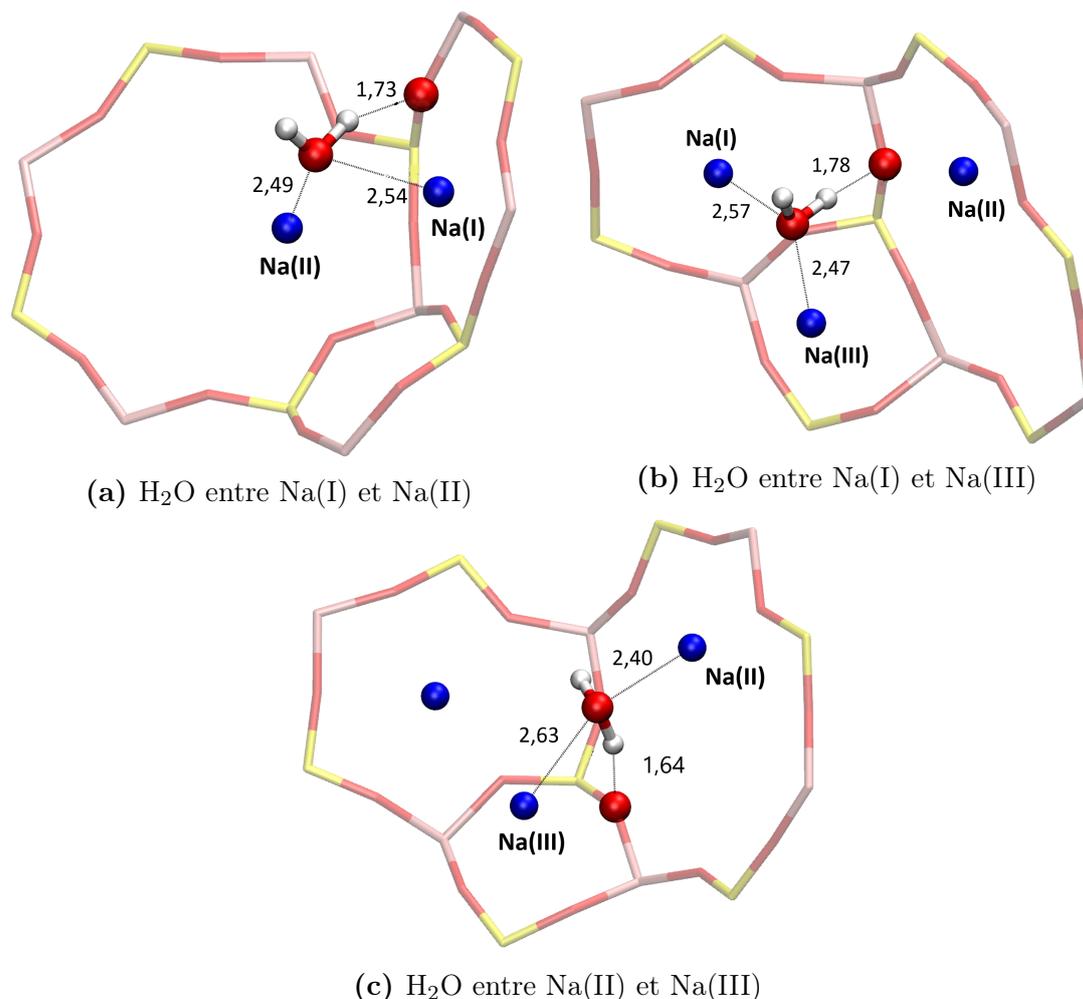


FIGURE 4.21 – Différentes positions de la molécule de H₂O dans la cage α de la Z4A, après optimisation. Les distances entre la molécule et les atomes de la zéolithe sont indiquées en Å.

cations Na⁺ et un atome d'oxygène qui appartient à la structure.

Son orientation est conditionnée par les cations et par la façon dont sont distribués les électrons autour de O_Z (partie II.2.1.2). L'une des liaisons O-H de la molécule, orientée vers O_Z est plus longue de 0,03 à 0,04 Å, montrant une influence de la structure sur la géométrie de H₂O. Il en découle vraisemblablement un affaiblissement relatif de cette liaison.

La comparaison de l'énergie d'adsorption pour chaque configuration montre que celle-ci est plus importante dans le cas où O_W est entre Na(II) et Na(III).

Nous avons pensé que l'une des raisons de ces différences dans les énergies d'adsorption, serait la distance cation-cation, entre lesquels se positionne la molécule. Pourtant, il se trouve que Na(II)- -Na(III) est la plus grande avec 4,93 Å contre 3,88 Å pour Na(I)- -Na(II) et 3,68 Å pour Na(I)- -Na(III). Néanmoins, nous avons montré dans le chapitre

précèdent que ce sont les cations Na(II) et Na(III) qui sont les plus mobiles conformément aux affirmations de J. M. Adams et D. A. Haselden [28]. D'un autre côté, la valeur moyenne des distances Na- -O_W est autour de 2,51 Å quelle que soit la configuration. En plus de la mobilité des cations, la différence entre les E_{ad} pourrait donc s'expliquer par les distances H_W- -O_Z des liaisons hydrogène formées entre la molécule d'eau et la zéolithe. En effet c'est pour la troisième configuration (H₂O entre Na(II) et Na(III)) que cette liaison O- -H est la plus courte. Nous avons également comparé ces valeurs avec celles obtenues par les études d'adsorption dans la ZK4 (tableau 4.7). Nous avons particulièrement prêté attention au choix des sites, de sorte à ce que la molécule adsorbée soit dans des environnements presque identiques dans la Z4A et la ZK4. Bien entendu une correspondance parfaite ne peut pas être retrouvée, étant donnée la succession Si-O-Si qui peut exister dans la ZK4 et non dans la Z4A.

TABLE 4.7 – Énergie d'adsorption (E_{ad}), exprimée en eV, de H₂O et **distances**, exprimées en Å, entre l'atome d'oxygène de la molécule H₂O et du cation (O_W- -Na(x), x = I, II ou III), entre l'un des atomes d'hydrogène de la molécule de H₂O et l'atome d'oxygène de la zéolithe le plus proche (H_W- -O_Z) pour chaque configuration dans les deux structures Z4A et ZK4. diff est la différence entre les grandeurs calculées dans ZK4 et Z4A.

Position	Grandeur	ZK4	Z4A	diff
Na(I) et Na(II)	E _{ad}	1.066	1.081	0.015
	O _W - -Na(I)	2.58	2.54	0.04
	O _W - -Na(II)	2.51	2.49	0.02
	H _W - -O _Z	1.84	1.73	0.13
Na(I) et Na(III)	E _{ad}	1.340	1.245	0.095
	O _W - -Na(I)	2.55	2.57	0.02
	O _W - -Na(III)	2.48	2.47	0.01
	H _W - -O _Z	1.75	1.78	0.03
Na(II) et Na(III)	E _{ad} (eV)	1.307	1.313	0.006
	O _W - -Na(II)	2.47	2.40	0.07
	O _W - -Na(III)	2.66	2.63	0.03
	H _W - -O _Z	1.86	1.64	0.22

D'un point de vue géométrique, les distances interatomiques et intermoléculaires ont une différence allant de 0,001 à 0,2 Å. Elles sont inférieures au déplacement des atomes d'une même structure lorsque celui-ci subit une déformation (figure 4.13).

Sur le plan énergétique, la différence pour les énergies d'adsorption calculées dans chaque maille va de 0,006 à 0,095 eV. Ces valeurs sont inférieures aux différences qui existent entre les énergies d'adsorption de deux configurations dans une même structure.

Nous considérerons alors que les valeurs géométriques et énergétiques calculées dans les deux structures sont similaires, ce qui nous autorise à utiliser la maille de la ZK4 à la

place de celle de la Z4A pour les études en AIMD, comme cela a déjà été fait auparavant par Yoshida *et al.* [41].

Bien que ces différences ne soient pas importantes, il peut être intéressant de comprendre leur cause, notamment là où celle-ci est la plus grande, lorsque H₂O est positionnée entre Na(I) et Na(III).

Les études du chapitre III ont montré que la substitution des Al par Si influe sur la distribution des charges dans la structure. Nous avons notamment constaté une baisse des valeurs des charges partielles des atomes d'oxygène se trouvant entre deux atomes Si. Les atomes d'oxygène qui sont dans la succession Si-O-Si sont moins électronégatifs que ceux dans Si-O-Al.

Dans le cas de notre configuration, la moitié des O_Z de la fenêtre 4R, qui interagissent avec le cation Na(III), est située entre deux Si (figure 4.22). Cela diminue l'interaction entre O_Z et Na⁺, ce qui par conséquent augmente la mobilité du cation.

La partie II.2.2.1 nous a montré qu'un cation plus mobile a tendance à renforcer la position d'équilibre de la molécule adsorbée. Ceci explique le fait que l'énergie d'adsorption dans la ZK4 est plus élevée pour cette configuration.

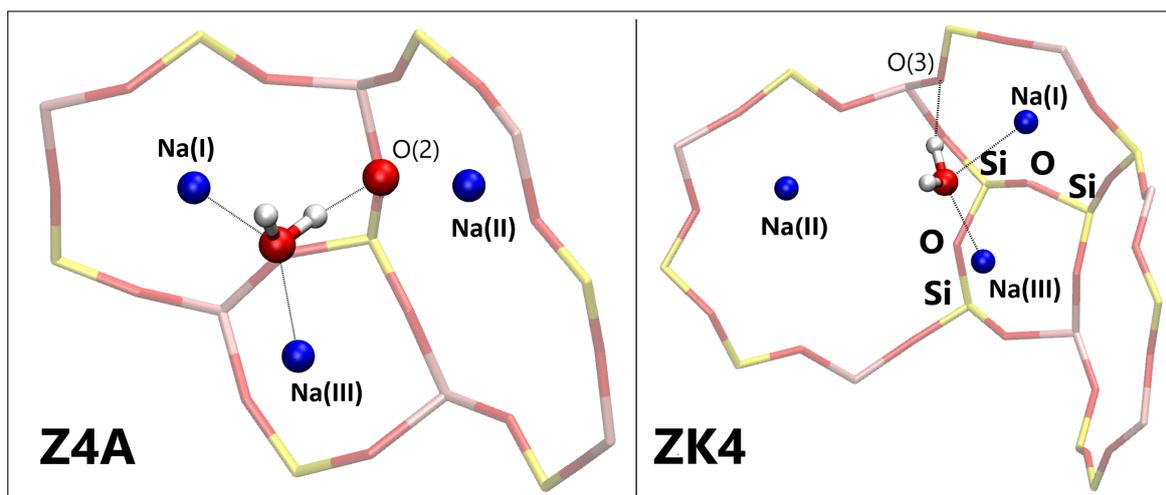


FIGURE 4.22 – Position de la molécule H₂O dans les deux structures Z4A (gauche) et ZK4 (droite). La différence entre les deux est la présence des successions Si-O-Si dans la ZK4 qu'on ne retrouve pas dans la Z4A.

II.2.2.2 Remplissage de la cage α

Comme dans la cage β (partie II.2.1.3), les molécules ont été introduites les unes à la suite des autres avec une optimisation des positions des atomes dans la maille de la structure (ISIF2) entre chaque ajout, ce qui réduit notablement le temps de calcul tout en conservant la mobilité des atomes. Ceci permet d'observer l'évolution du système et de l'énergie d'adsorption en fonction du nombre de molécules H₂O adsorbées.

Nos simulations en Monte-Carlo ont établi une saturation de la cage α autour de vingt cinq molécules d'eau (tableau 4.2), en accord avec Demontis *et al.* et Loughlin [21,35] qui la placent entre vingt cinq et vingt sept dont, en moyenne, vingt trois sont en interaction avec la zéolithe et deux forment un 'bulk water' au centre de la cage. Nous sommes allés au-delà de ces valeurs (jusqu'à trente trois molécules) pour nos calculs en DFT statique. L'absence d'agitation thermique permet, en effet, d'introduire plus de molécules par rapport aux pratiques expérimentales. Nous les notons de W1 à W33 de la première à la trente troisième molécule introduite respectivement.

La figure 4.23 montre l'évolution de l'énergie d'adsorption (en eV/molécule) en fonction du nombre de molécules de H₂O introduit dans la cage α .

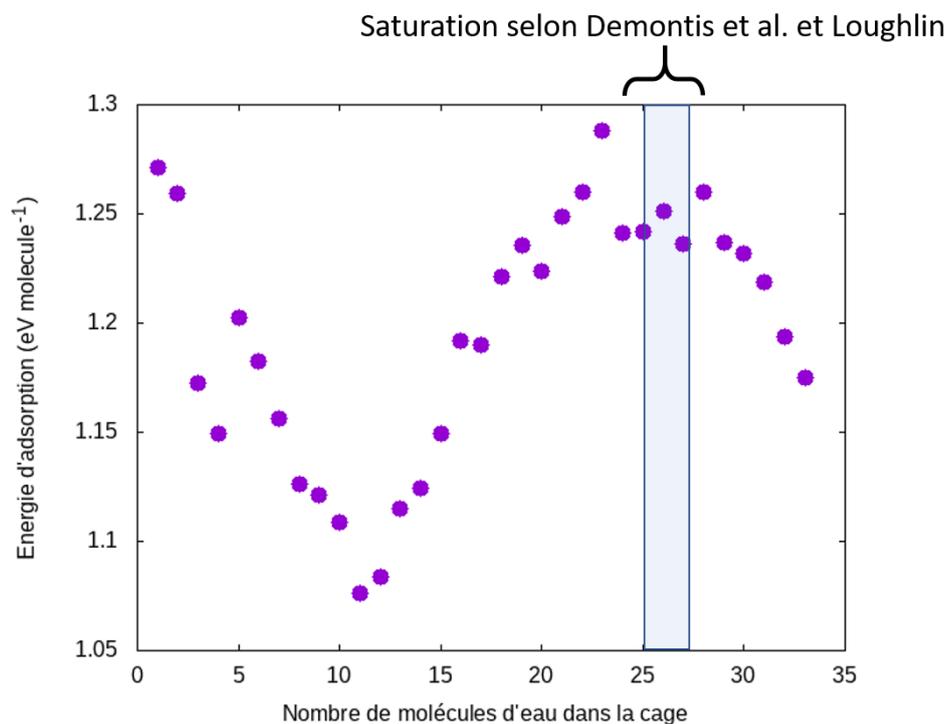


FIGURE 4.23 – Évolution de l'énergie d'adsorption moyenne par molécule en fonction du nombre de molécules de H₂O dans la cage α .

Elle présente quatre étapes distinctes :

- E_{ad} moyenne décroît pour les onze premières molécules introduites,
- E_{ad} augmente ensuite de W12 à W23, pour atteindre un plateau entre W24 et W29,
- enfin l'énergie d'adsorption décroît à nouveau jusqu'à W33.

Cette évolution dépend de la façon dont les molécules ont été introduites et de leurs configurations à chaque point.

Compte tenu de la stabilité calculée précédemment, la molécule W1 a été placée entre Na(I) et Na(III), la deuxième a été placée sur le site cationique à proximité, également entre deux cations Na(I) et Na(III) (figure 4.24). Dans cette configuration, W1 et W2 interagissent avec le même cation Na(III), ce qui contribue à affaiblir leur adsorption.

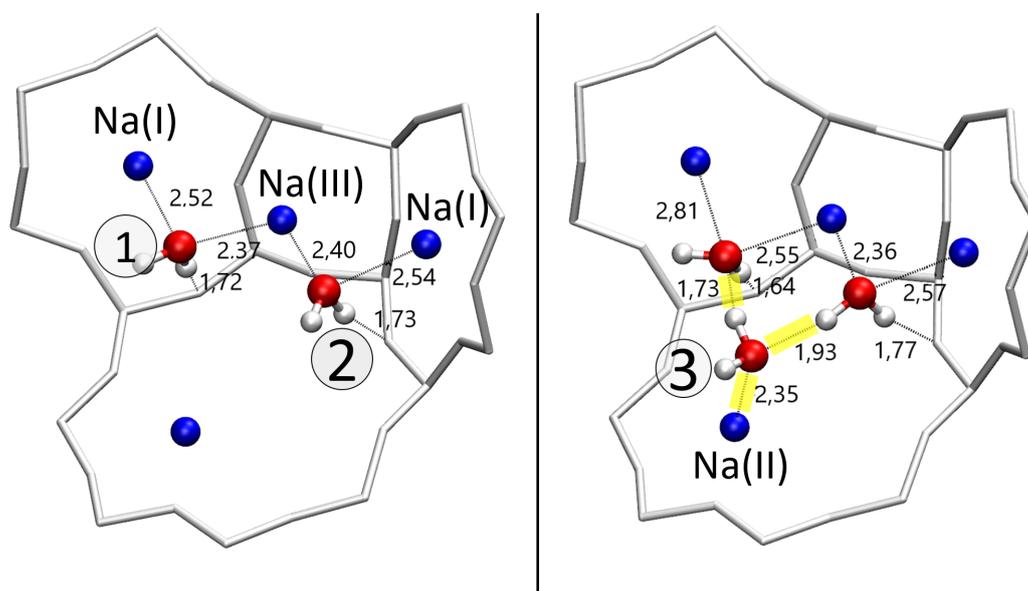


FIGURE 4.24 – Configurations après optimisation pour deux (figure de gauche) et trois (figure de droite) molécules de H₂O dans la cage α . L'ajout de la troisième molécule crée deux liaisons hydrogène et une liaison $O_{W3} - -Na$ supplémentaires (surlignées en jaune). Les distances interatomiques sont indiquées en Å.

Une plus importante diminution de l'énergie d'adsorption par molécule (de 1,259 à 1,172 eV) est, cependant, observée à l'ajout de la troisième molécule. Son introduction proche de W1 et W2 a créé deux liaisons hydrogène avec ces deux molécules (figure 4.24) à des distances de 1,73 Å pour $H_{W3} - -O_{W1}$ et 1,93 Å pour $O_{W3} - -H_{W2}$, ainsi qu'une interaction avec un Na(II) à une distance $O_{W3} - -Na(II)$ de 2,35 Å.

L'introduction de W3 n'a pas eu d'effet important sur les positions d'équilibre de W1 et W2 même si de faibles variations sont constatées sur les distances $H_{W-} - -O_Z$ (en moyenne : 0,06 Å) et $O_{W-} - -Na$ (en moyenne : 0,13 Å). La variation de l'énergie d'adsorption est

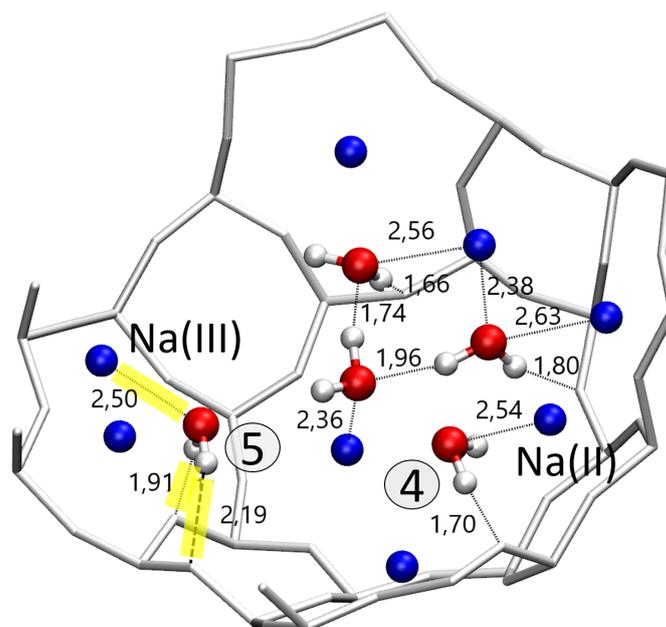


FIGURE 4.25 – Position des cinq molécules H₂O dans la cage α . La molécule W5 est en interaction avec deux atomes d'oxygène de la zéolithe et un cation Na(III) (distances surlignées en jaune).

donc principalement le résultat de la création de liaisons hydrogène entre les molécules, ce qui montre leur influence sur la stabilité du système et des positions d'équilibre des H₂O.

L'occupation de la cage α par cinq molécules d'eau correspond à la configuration du système à 10^{-5} kPa et 298 K (taux de chargement de 5%). Les molécules W4 et W5 ont été réparties sur d'autres sites de la cage α , sans créer de liaisons hydrogène avec W1, W2 ni W3 (figure 4.25). W4 a été placée à proximité d'un cation Na(II) avec lequel elle est entrée en interaction en même temps qu'avec un atome d'oxygène (O(2)) de la zéolithe. La position de W5 est à proximité d'un cation Na(III) à une distance optimisée de 2,50 Å avec les deux liaisons hydrogène orientées chacune vers un atome d'oxygène de la zéolithe, à une distance H_{W5}- -O(3) de 1,91 Å pour l'une et H_{W5}- -O(1) de 2,19 Å pour l'autre. Ici, l'introduction de W5 a entraîné une augmentation de + 0,052 eV de l'énergie d'adsorption moyenne après une décroissance jusqu'à W4 (figure 4.23). La répartition des molécules sur les sites cationiques, avant un regroupement pour former des liaisons hydrogène, semble donc être un chemin favorable au remplissage de la cage α , confirmant les observations faites lors des simulations Monte-Carlo (partie I.2) qui situent les molécules H₂O principalement sur les fenêtres 8R à faible pression.

La présence de douze molécules (figure 4.26) est associée à la quantité d'eau dans la cage α pour un taux de chargement de 16% (TIP3P) (équivalent à 10% pour le système expérimentale) (partie I.1, figure 4.2). Cette étape du remplissage correspond la formation de dix neuf liaisons hydrogène dans le système, dont sept entre les molécules de H₂O et douze entre H₂O et la zéolithe; la contribution des liaisons hydrogène sur l'énergie d'adsorption y devient importante comme le montre la figure 4.28 où le nombre de liaison hydrogène entre les molécules H₂O croît fortement à N=12. À ce stade, presque la totalité des dix huit cations Na⁺ (sauf un) de la cage α interagissent avec une molécule de H₂O. Toutes les molécules sont en interaction avec un ou deux Na⁺ et un O_Z. Les liaisons O-H des molécules qui sont orientées vers les atomes d'oxygène de la zéolithe sont légèrement étirées avec une différence moyenne de 0,02 Å entre les deux liaisons.

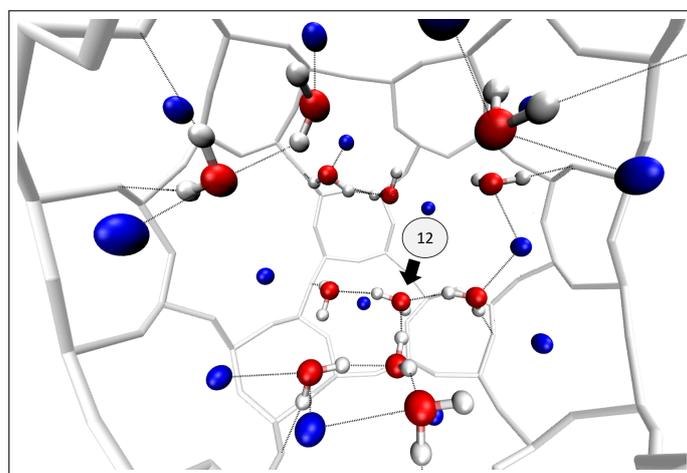


FIGURE 4.26 – Douze molécules H₂O dans la cage α après optimisation. Toutes les molécules interagissent avec au moins un cation Na (bleu). La flèche indique la position de la molécule W12.

Après une décroissance de l'énergie d'adsorption depuis la première à la 11^e molécule introduite, celle-ci commence à augmenter après l'ajout de la molécule W12 (figure 4.23). L'introduction de la douzième molécule d'eau dans la cage a créé quatre liaisons hydrogène supplémentaires (figure 4.27) :

- deux sont entre l'atome d'oxygène de W12 et deux atomes d'hydrogène appartenant à d'autres molécules de H₂O,
- une se trouve entre l'un des atomes d'hydrogène de la molécule W12 et l'atome d'oxygène d'une autre molécule d'eau
- la dernière est entre le second atome d'hydrogène de W12 et un atome d'oxygène de la zéolithe, sa seule interaction avec la structure zéolithique.

Le début d'augmentation de l'énergie d'adsorption par molécule correspond au point où le nombre de liaisons hydrogène entre les molécules d'eau (O_W- -H_W) commence

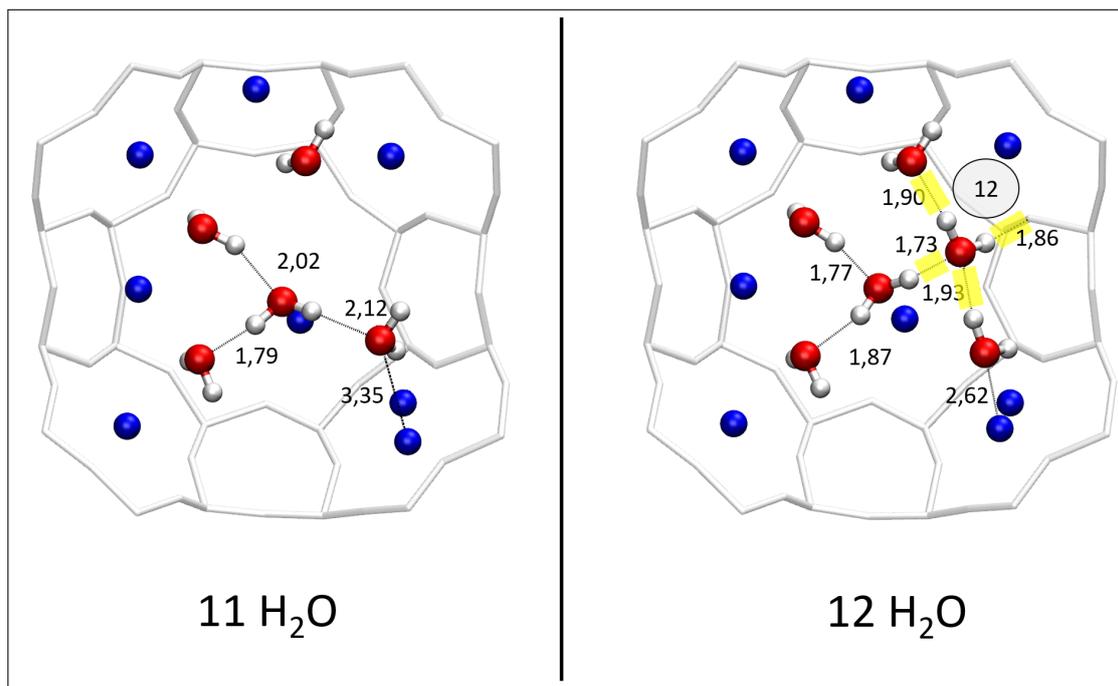


FIGURE 4.27 – Passage de 11 à 12 H₂O dans la cage α . L'ajout de la douzième molécule amène à la création de 4 liaisons hydrogène supplémentaires (jaune) : trois liaisons H_W- -O_W et une liaison H_W- -O_Z ; ainsi qu'une réorientation d'une des molécules d'eau à proximité. Seuls les molécules environnant le site d'adsorption de W12 sont représentées.

à croître (figure 4.28). En effet, tous les sites cationiques disponibles étant occupés, les molécules d'eau introduites par la suite ont été placées à côté des autres qui étaient déjà en interaction avec un cation Na⁺.

Ceci explique l'importante croissance du nombre de liaisons hydrogène O_W- -H_W à partir de la molécule W12 (figure 4.28) et peut également expliquer l'augmentation de E_{ad} que nous observons par le calcul (figure 4.23).

Cette augmentation du nombre des liaisons O_W- -H_W s'est poursuivie tout au long du remplissage de la cage α . Elles sont devenues dominantes à partir de la quinzième molécule d'eau introduite (taux de chargement de $\sim 18,5\%$ TIP3P ou $\sim 13\%$ expérimentale), *i.e.* lorsqu'il y a plus de liaisons entre molécules d'eau que de liaisons entre les molécules et la zéolithe dans la contribution au nombre total des liaisons hydrogène (figure 4.28).

Jusqu'à quinze molécules de H₂O dans la cage, nous n'avons pas observé un changement de site des cations Na⁺. En comparant toutes les positions de ceux-ci à un nombre donné de molécules (jusqu'à $N = 15$) à celles lorsqu'aucun adsorbat n'est présent dans la cage, la distance de déplacement observée la plus importante est de 0,76 Å, associée au déplacement d'un cation Na(II) vers l'intérieur de la cage α , ce qui est non négligeable.

Par la suite, à partir de W16, nous avons observé le déplacement progressif d'un cation

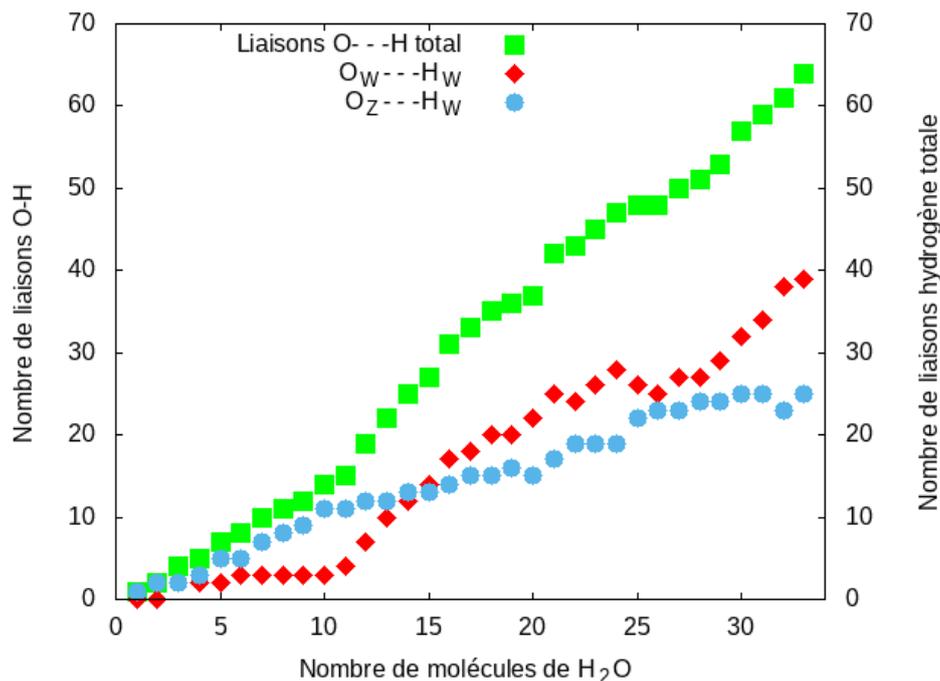


FIGURE 4.28 – Évolution du nombre de liaisons O-H présentes dans le système en fonction du nombre de molécules H₂O adsorbées. Les interactions H₂O- -H₂O croissent nettement à partir de W11 et deviennent dominantes sur les liaisons H₂O- -zéolithe à partir de W15.

Na(III) jusqu'au changement de site de celui-ci pour devenir Na(II) et pour rester ainsi jusqu'à W33.

La figure 4.29 décrit le déplacement de deux cations avec un changement de site, à partir de quinze molécules de H₂O introduites dans la cage α , et jusqu'à trente trois. Ces déplacements de cations sont entraînés par au moins deux molécules H₂O avec lesquelles ils sont en interaction : ceux-ci sont ainsi attirés vers l'intérieur de la cage α (figure 4.30). L'augmentation de la mobilité des cations avec le taux de chargement dans la zéolithe a également été observée par Faux [17], en particulier pour les cations Na(II) et Na(III). Même si deux cations se trouvent sur la fenêtre 8R, lorsqu'ils sont suffisamment solvatés, ils peuvent se déplacer et permettre le passage des molécules d'une cage α à l'autre.

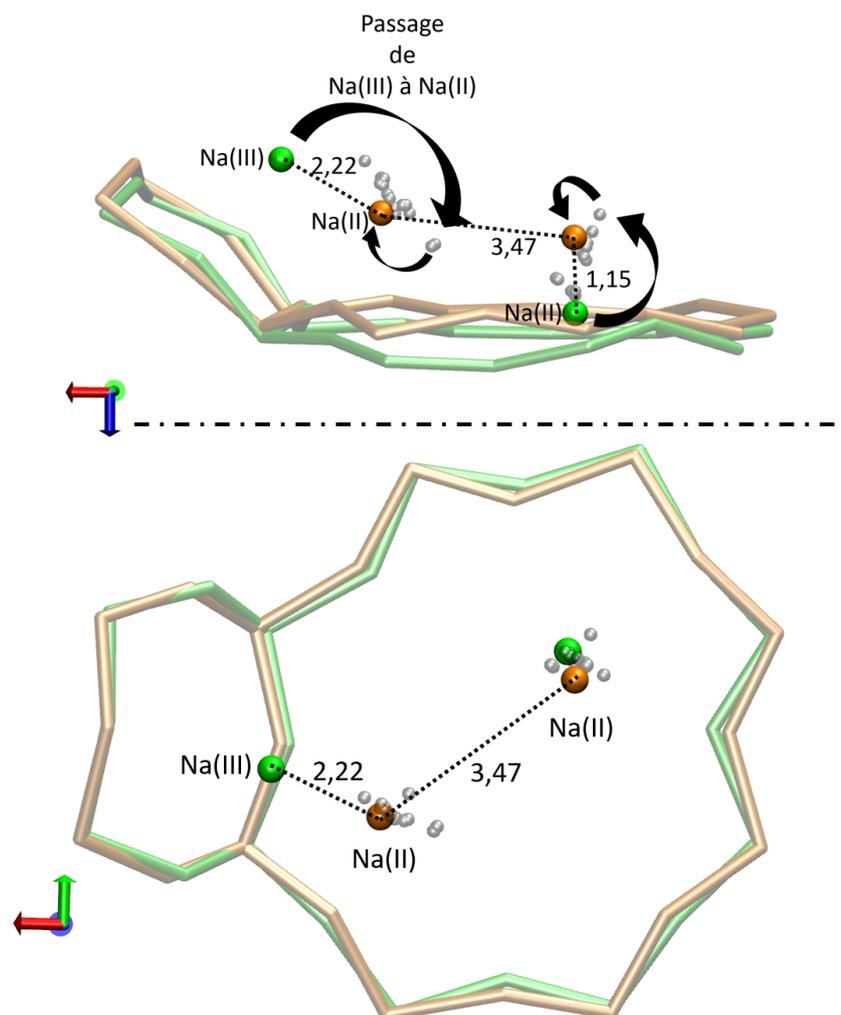


FIGURE 4.29 – Représentation sur 2 vues des déplacements des cations au cours de l’augmentation du nombre de molécules introduites dans la cage α pour $N(\text{H}_2\text{O})=15$ à 33. Les structures en vert et orange montrent la position des cations ainsi que la géométrie des fenêtres qui les entourent à $N=15$ et $N=33$ respectivement. Les points gris indiquent toutes les positions occupées par les deux Na de $N=15$ à $N=33$.

En reprenant le remplissage de la cage α , l’évolution de l’énergie d’adsorption donnée par la figure 4.23 montre une baisse de 0,047 eV lors du passage de W23 à W24.

La position de la molécule W24 a été optimisée par les deux Na en site II qui se trouvent sur la même fenêtre 8R à des distances $O_{W24} - \text{Na}$ de 2,57 et 2,33 Å (figure 4.31). L’introduction de la molécule W24 a également amené à la création de deux liaisons hydrogène à des distances $H_{W24} - O_W$ de 1,86 et 1,72 Å. Les deux cations Na^+ se sont déplacés de 0,87 et 0,65 Å par rapport à leurs positions dans la configuration précédente ($N=23$). L’évolution de l’énergie d’adsorption atteint un plateau à cette étape, avant de décroître à partir de $N=28$, c’est-à-dire lorsque la cage α est arrivée à saturation.

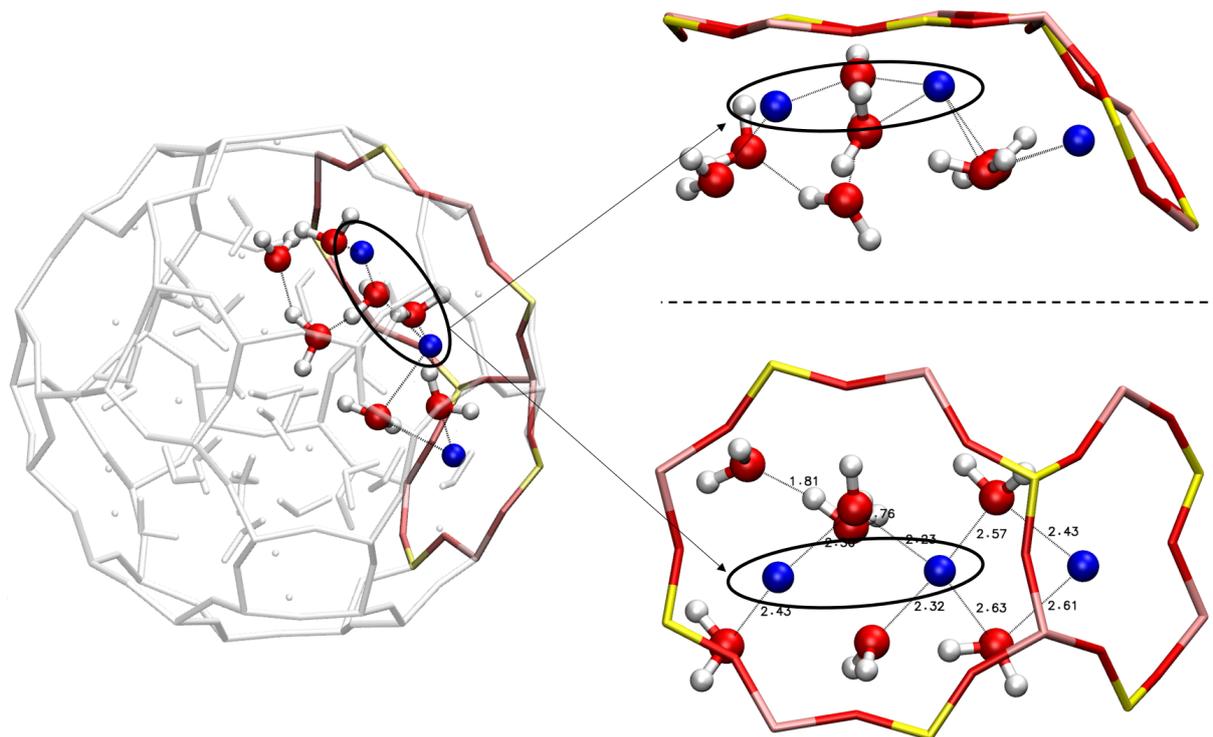


FIGURE 4.30 – Représentation sur plusieurs vues de deux cations Na⁺ sur la même fenêtre 8R, chacun en interaction avec trois ou quatre molécules de H₂O. Les molécules solvatent suffisamment les cations pour les déplacer vers l'intérieur de la cage. Un cation Na(I) est également sorti du plan de la fenêtre 6R à laquelle il appartenait.

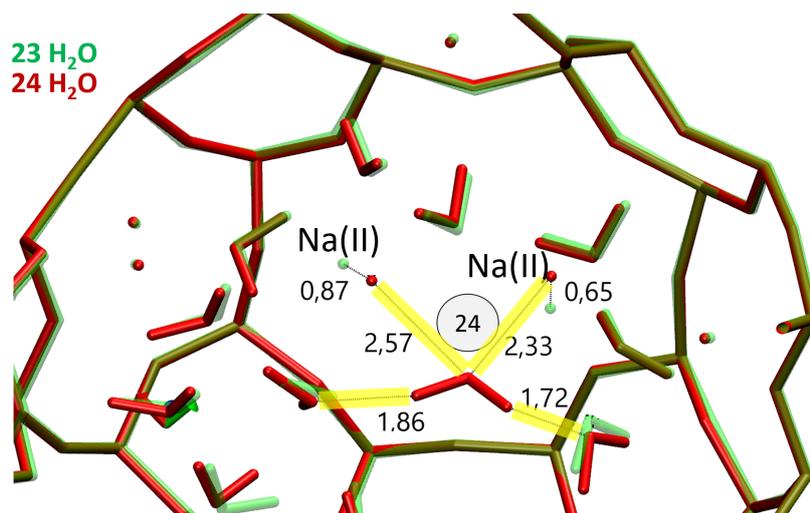


FIGURE 4.31 – Comparaison entre deux structures contenant 23 (vert) et 24 (rouge) H₂O dans la cage α . Les traits surlignés en jaune sont les interactions créées par l'ajout de la 24^e molécule d'eau.

Enfin, quand trente-trois molécules H₂O sont dans la cage, trois sont uniquement en interaction avec les autres molécules d'eau, c'est à dire isolées des atomes de la zéolithe (figure 4.32). Ces molécules d'eau liées entre elles par des liaisons hydrogène appartiennent au "bulk water" et ont également des interactions avec les autres molécules d'eau environnantes. À ce stade, nous pouvons affirmer que la cage α arrive à saturation car une molécule d'eau se trouvant sur une des fenêtre 8R est repoussée vers l'extérieur de la cage (figure 4.32b).

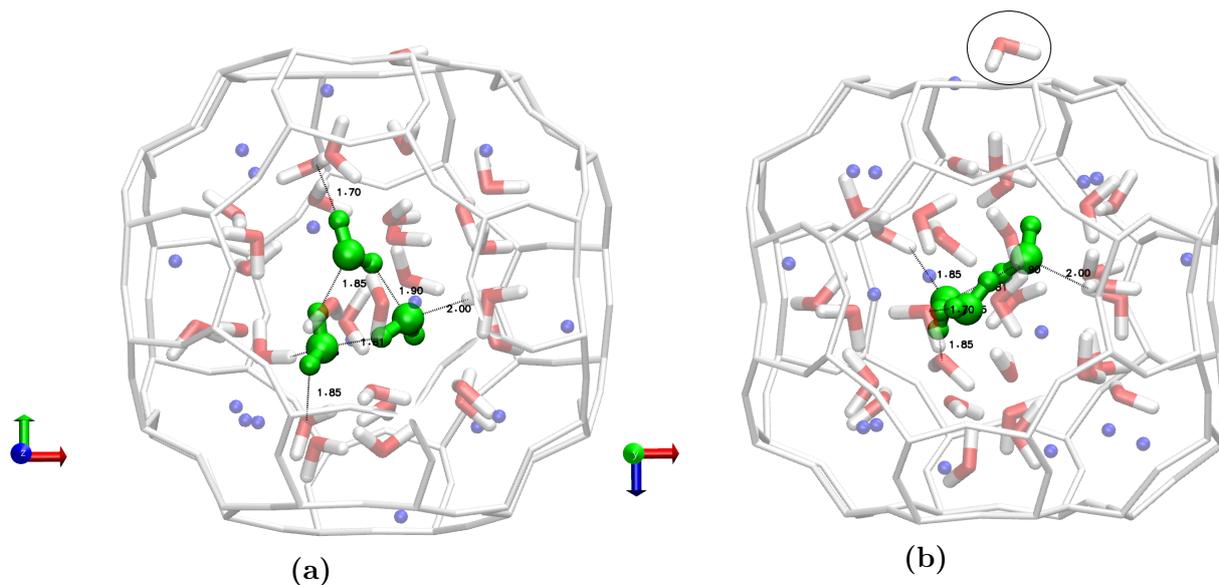


FIGURE 4.32 – Représentation sur deux vues du "bulk water" (en vert) formé par les molécules de H₂O au centre de la cage α . La molécule entourée sur la figure 4.32b est repoussée vers la supercage voisine à cause de la saturation de la cage actuelle.

L'expulsion de la molécule de H₂O de cette cage α vers une autre cage débute dès l'introduction de la molécule W26 (ce qui est en accord avec la quantité de saturation définie par Demontis *et al.* [21] et Loughlin [35]) et prend place progressivement jusqu'à W33. La position de la molécule expulsée est alors stabilisée avec un cation Na(II) partagé par les deux cages et un cation Na(III) appartenant à la cage voisine. Il est à noter que la prise en compte ultérieure de l'agitation thermique abaissera très probablement le nombre de molécules pour lesquelles ces comportements à saturation (ou à solvation) des cations Na⁺ apparaîtront.

II.2.3 Résumé sur l'étude en DFT statique

Les calculs en DFT statique nous ont permis d'étudier en détail le comportement de chaque molécule d'eau sur son site d'adsorption. Nous avons vu que l'optimisation de sa position se fait par l'interaction de son atome O_W avec un ou deux cations Na⁺ et par la liaison hydrogène qui se crée avec l'atome d'oxygène de la zéolithe O_Z le plus proche. Si une autre molécule de H₂O se trouve à proximité, les deux molécules interagissent entre elles via une liaison hydrogène O_W- -H_W qui se rajoute à l'optimisation de la position déjà faite par les atomes O_Z et Na. Nous avons pu observer par le remplissage progressif en eau des cages α et β que la création de liaisons hydrogène O-H entre molécules et entre les adsorbats et la zéolithe affecte l'évolution de l'énergie d'adsorption. Il est particulièrement intéressant, encore une fois, d'associer ce qui se passe à N=15 lors du remplissage de la cage α , où les liaisons H₂O- -H₂O commencent à dominer, au taux de chargement expérimentale de 13% où le rendement G(H₂) est maximum. Ceci établit un lien entre la production de H₂ et l'occupation des sites cationiques par H₂O.

Selon la quantité d'eau autour des cations Na⁺, un déplacement voire un changement de site peut être observé pour ce dernier. Ces déplacements entraînent une déformation au niveau des fenêtres et peuvent faciliter le passage des molécules d'une cage à une autre. La comparaison des adsorptions dans la Z4A et la ZK4 nous a permis de conclure que les différences constatées d'un point de vue énergétique et géométrique sont minimales et valident l'utilisation de la maille ZK4 à la place de Z4A pour les calculs en AIMD. En outre, nous avons vu que le comportement de l'eau est similaire dans les deux structures, d'autant plus qu'expérimentalement les cations n'occupent pas 100% des sites dans la Z4A, *i.e.* certaines fenêtres ne contiennent pas de cations Na⁺ [39], comme dans le cas du modèle ZK4.

Ces études en DFT statique ont montré l'état du système à un instant précis, sans tenir compte du chemin emprunté par le système vers la configuration optimisée. Pour l'étude d'adsorption à une et plusieurs molécules, les positions initiales influent sur les positions finales. Les configurations optimales trouvées ne sont donc valables que pour des minima locaux dépendants du point de départ.

Pour parfaire cette étude, il est nécessaire de la compléter par des simulations dynamiques par la méthode AIMD, qui combine la DFT et la Dynamique Moléculaire, afin de prendre en compte l'évolution du système au cours du temps à température ambiante.

II.3 Étude dynamique dans la ZK4

Dans cette partie, les études d'adsorption de l'eau ont été réalisées dans les deux cages α et β , avec comme objectifs de :

- regarder le comportement de la molécule dans la zéolithe ZK4 lorsque celle-ci est soumise à l'agitation thermique,
- comprendre l'effet du taux de chargement sur l'évolution de l'énergie d'adsorption de l'eau dans la ZK4,
- étudier l'effet de ce taux de chargement sur les propriétés géométriques de la structure zéolithique.

Chaque étude, c'est à dire dans la cage β puis dans la cage α , concernera l'adsorption d'une seule molécule dans un premier temps, puis nous regarderons le remplissage des cages, de façon identique aux travaux en DFT statique pour un temps de simulation de 110 ps au minimum.

II.3.1 Comportement de H₂O dans la cage β

Nous avons étudié le remplissage de la cage β en AIMD jusqu'à six molécules de H₂O comme pour la partie statique. Nous avons également nommé les molécules introduites de W1 pour la première à W6 pour la sixième.

Ces calculs nous ont permis de tracer l'évolution de l'énergie d'adsorption en fonction du nombre de molécule (N) dans la cage (figure 4.33).

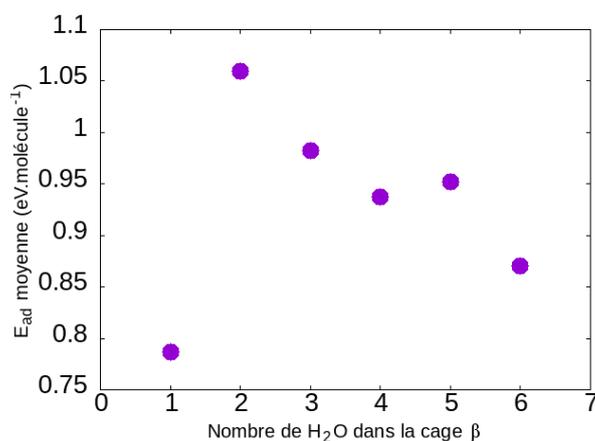


FIGURE 4.33 – Évolution de l'énergie d'adsorption moyenne par molécule en fonction du nombre de H₂O dans la cage β .

La tendance générale est la diminution de l'énergie au cours du remplissage en accord avec Loughlin [35], Faux [16] et Yamamoto et al. [42]. Cependant, l'adsorption d'une seule molécule dans la cage β semble donner lieu à une faible énergie d'adsorption comparée à d'autres valeurs de N. Comme pour les calculs en DFT statique, l'ajout d'une deuxième molécule entraîne une augmentation de l'énergie moyenne d'adsorption. La création d'une liaison hydrogène entre les deux molécules renforce leur stabilisation. Comme pressenti, les valeurs calculées en dynamique sont inférieures à celles trouvées en statique, du fait de l'introduction de l'agitation thermique dans le système. Deux positions sont possibles pour la molécule :

- l'oxygène O_W est entre deux Na(I) tandis que l'une des liaisons O-H est orientée vers un atome O_Z de la zéolithe,
- les deux atomes d'hydrogène H_W de la molécule interagissent chacun avec un atome O_Z et son atome d'oxygène interagit avec un seul cation.

Nous avons déjà rencontré les mêmes configurations dans la partie statique II.2.1.1). Pour la deuxième configuration, la molécule peut se trouver en face d'une fenêtre 6R, comme représenté sur la figure 4.11b, ou 4R (figure 4.34).

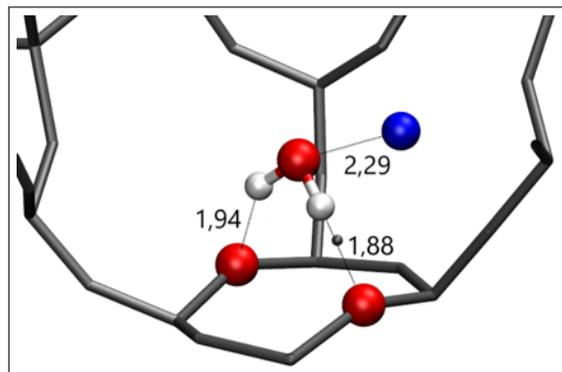


FIGURE 4.34 – Instantané de la position de la molécule H₂O dans la cage β sous l'une de ses configurations possibles pendant la séquence AIMD.

Quelle que soit la configuration, la fonction de distribution radiale (RDF) pour la distance Na- -O_W (figure 4.36) indique une valeur autour de 2,45 Å. Cela signifie que la molécule d'eau reste toujours en interaction avec au moins un cation Na(I) au cours de son mouvement pendant la séquence de calcul AIMD.

La deuxième molécule introduite dans la cage β (W2) oscille entre la fenêtre 4R et 6R. W1 et W2 interagissent entre elles par une liaison hydrogène dont la distance O_{W2}- -H_{W1} est en moyenne localisée à 1,75 Å d'après la RDF (figure 4.38a).

L'introduction d'une troisième molécule H₂O amène à la création d'une seconde liaison hydrogène O_W- -H_W qui restera présente pendant toute la durée de la simulation AIMD.

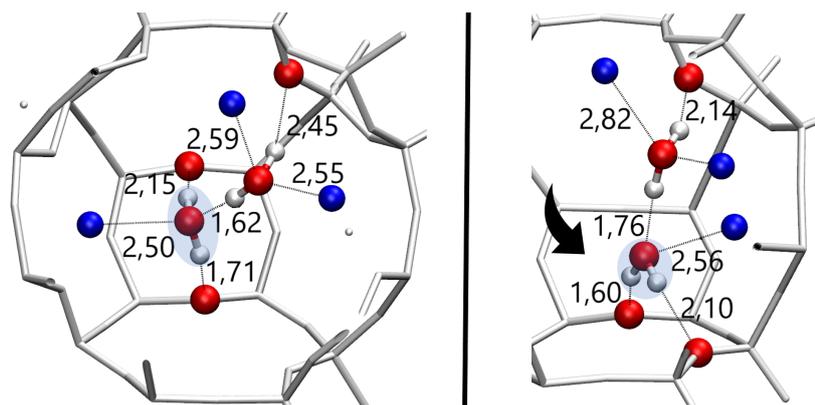


FIGURE 4.35 – Instantané des positions de W1 et W2 dans la cage β . La molécule W2 (en surbrillance) oscille entre deux configurations : en face d’une fenêtre 4R (gauche) et 6R (droite).

Chacune des trois molécules interagissent avec au moins un cation qui peut également interagir avec deux molécules d’eau. Ce comportement est analogue à ce que nous avons pu observer dans l’étude DFT statique (figure 4.18).

L’augmentation du nombre de molécule de H₂O entraîne un rapprochement des cations vers l’intérieur de la cage, ce qui explique le décalage du deuxième pic de la RDF O_W- -Na (figure 4.36) vers une valeur inférieure de r (autour de 4,2 Å pour N=1 et 3,9 Å pour N=6).

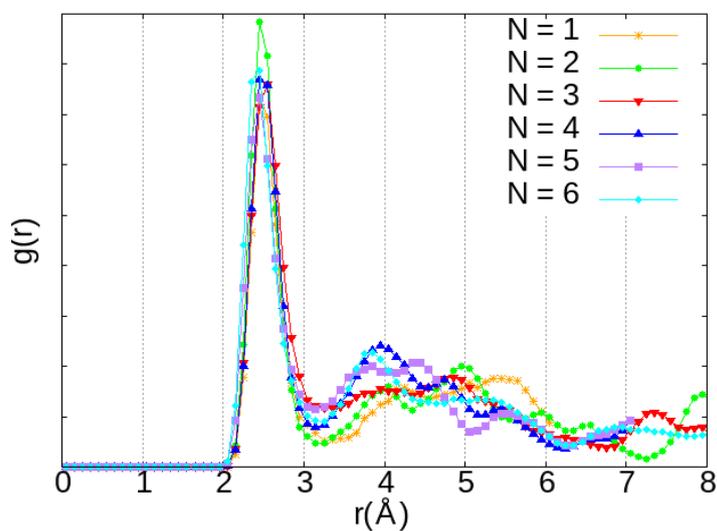


FIGURE 4.36 – RDF de la distance entre l’atome d’oxygène de la molécule d’eau et de Na⁺ : Na- -O_W.

Lorsque la quatrième molécule W4 est introduite dans la cage β , les molécules d'eau ne s'organisent pas sous forme de tétramère comme nous l'avons observé dans les parties Monte-Carlo (figure 4.5b) et DFT statique (figure 4.18), ainsi que dans la littérature [14, 16]. Une molécule H₂O se retrouve à interagir à la fois avec deux cations et les trois autres molécules d'eau dans la cage (figure 4.37b). En effet, l'absence de Na⁺ sur une fenêtre 6R dans la maille de la ZK4 conduit une des molécules à se positionner en face de celle-ci avec les deux atomes d'hydrogène orientés vers deux O_Z. Cependant, c'est une configuration qui pourrait être rencontrée dans une Z4A expérimentale où les sites I ne sont pas toujours occupés [39]. De plus cette absence de cation Na⁺ n'affecte pas la distance O_W- -Na qui reste autour de 2,45 Å.

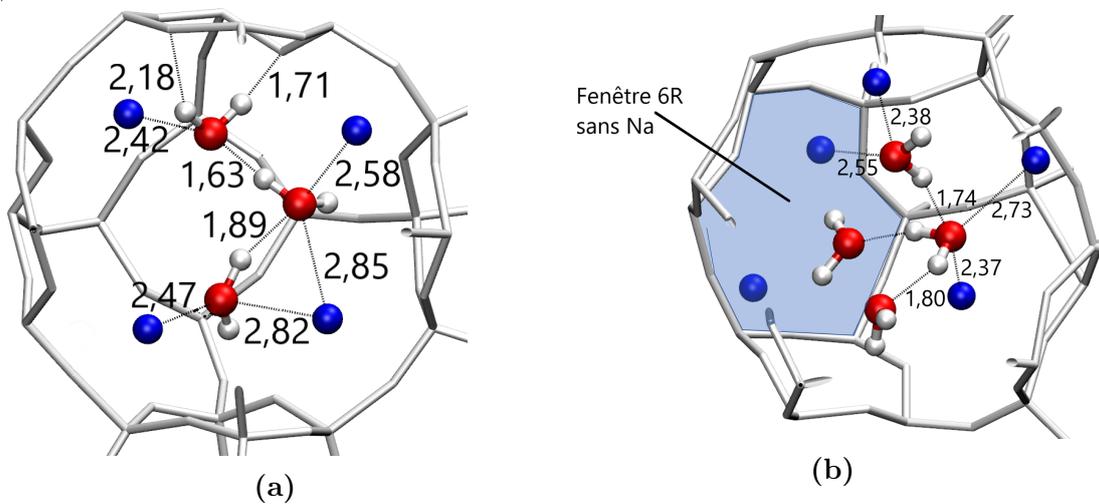


FIGURE 4.37 – Positions instantanées de trois (fig. 4.37a) et quatre (fig. 4.37b) molécules H₂O dans la cage β . Pour ce dernier cas, l'une des molécule est en face d'une fenêtre 6R sans Na (bleu clair).

L'ajout de la cinquième molécule de H₂O dans la cage β entraîne une légère augmentation de l'énergie d'adsorption (+0,015 eV par rapport à N=4) (figure 4.33). Ceci peut être dû à une réorganisation des molécules à proximité des cations avec une favorisation des interactions Na- -O_W plutôt que H₂O- -H₂O contrairement à ce qui se passe à N=4. Cela peut se constater en comparant les RDF Na-O_W (figure 4.36) et O_W-H_W (figure 4.38a) pour N=4 et N=5. Cette réorganisation peut s'observer également pour la RDF des distances O_W- -O_W (figure 4.38b) par la diminution de l'intensité du pic localisé vers 2,6 Å avec l'augmentation de N.

L'énergie d'adsorption redescend à nouveau lorsque six molécules de H₂O sont présentes dans la cage. Celles-ci forment une chaîne, elles sont toutes reliées entre elles par une liaison hydrogène (figure 4.39), les molécules interagissant avec la zéolithe soit par ses cations Na⁺, soit ses atomes d'oxygène (O_Z). Aucun changement de site des cations n'a

été constaté au cours de ces simulations.

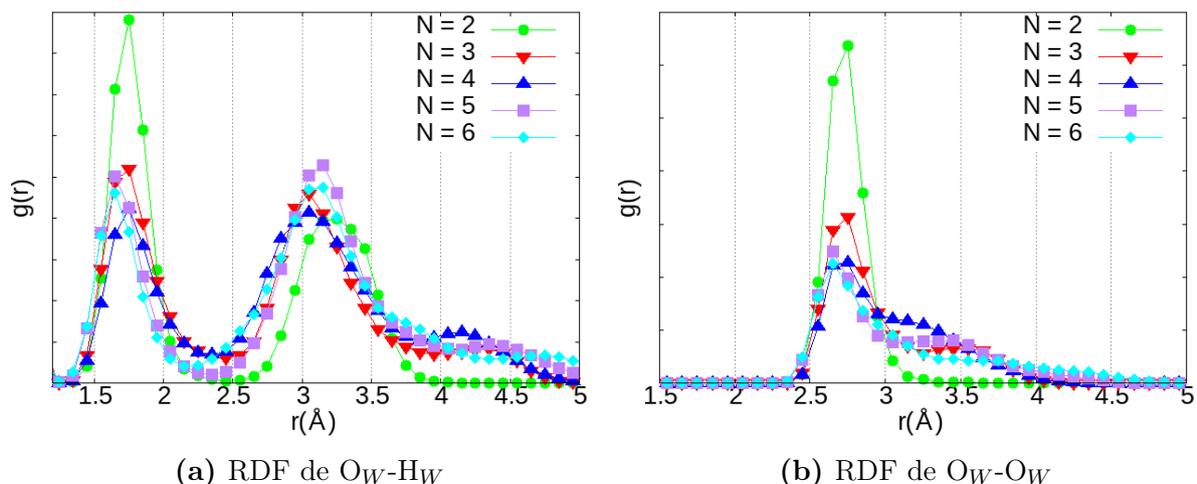


FIGURE 4.38 – Fonction de Distribution Radiale (RDF) des distances entre les molécules de H₂O. Distances oxygène- -hydrogène (fig. 4.38a) et oxygène- -oxygène (fig. 4.38b).

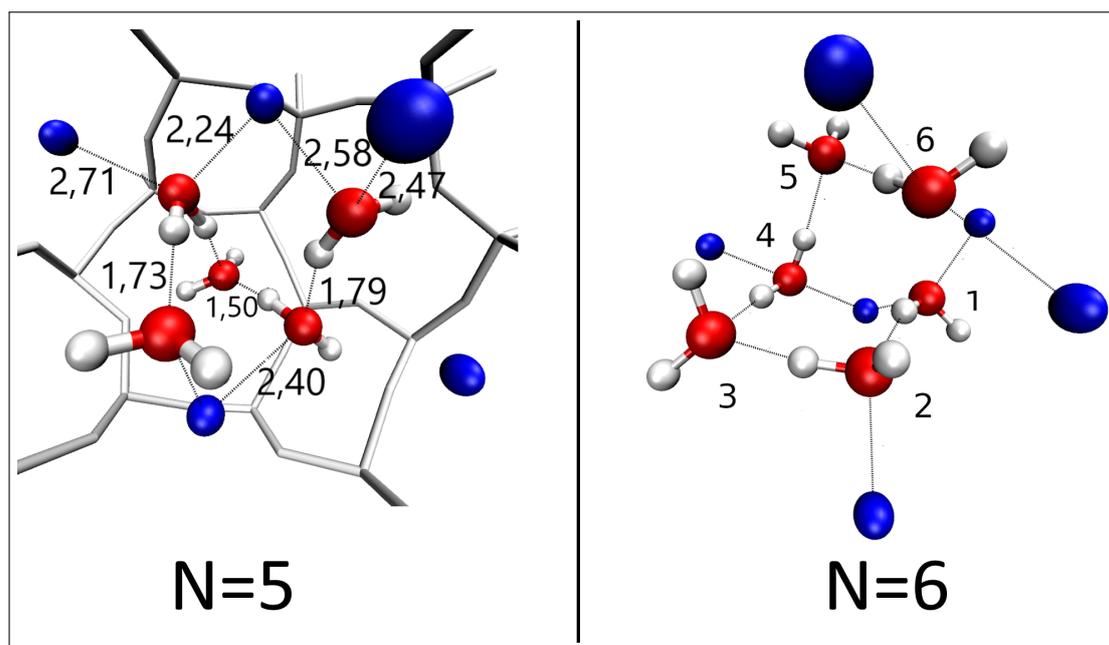


FIGURE 4.39 – Positions instantanées de cinq (N=5) et six (N=6) H₂O dans la cage β durant la séquence AIMD. Les molécules sont numérotées de 1 à 6 dans la figure de droite pour montrer la chaîne qu'elles forment. Ici les numéros ne correspondent pas à l'ordre d'insertion

II.3.2 Comportement de H₂O dans la cage α

L'adsorption des molécules de H₂O dans la cage α a également été étudiée en simulation AIMD. Les temps de calculs étant longs, nous avons choisi de réaliser des études pour $N= 1, 2, 3, 4, 5, 10, 15$ et 20 . Pour $N= 1$ à 5 , la N^e molécule introduite sera notée WN . Cette notation ne peut pas s'appliquer pour $N= 10, 15$ et 20 car il est difficile de suivre précisément la N^e molécule dans ces configurations.

Nous avons calculé l'énergie d'adsorption de H₂O pour chaque valeur de N (figure 4.40). Comme pour la cage β , l'énergie décroît à partir de trois molécules introduites pendant que le nombre de molécules dans la cage augmente.

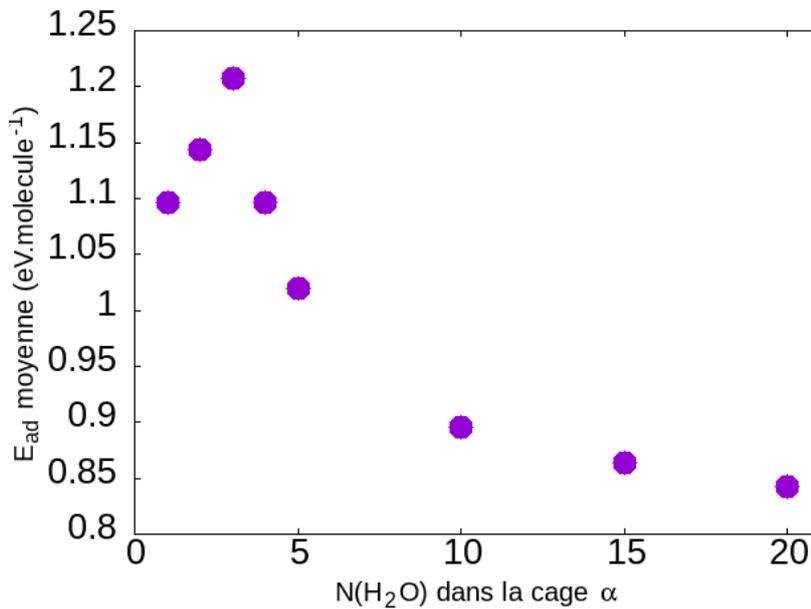


FIGURE 4.40 – Évolution de l'énergie d'adsorption moyenne de la molécule H₂O dans la cage α en fonction du nombre total de molécules introduites (N).

Pour l'étude en AIMD d'une seule molécule de H₂O dans la cage α , nous avons choisi trois positions initiales qui correspondent à celles calculées par DFT statique (figure 4.21).

Durant les 110 000 itérations (1 itération = 1 fs), indépendamment de sa position initiale, la molécule s'est positionnée sur la fenêtre 8R à proximité, en interaction avec un cation Na(II) —à une distance O_W- -Na(II) autour de 2,30 Å selon la RDF (figure 4.47a) et deux atomes d'oxygène de la zéolithe à une distance H_W- -O_Z autour de 2,00 Å.

Cette configuration est illustrée sur la figure 4.41.

Quand une deuxième molécule H₂O est introduite à proximité de la première et entre deux cations Na(I) et Na(III), les deux molécules W1 et W2 entrent en interaction via la

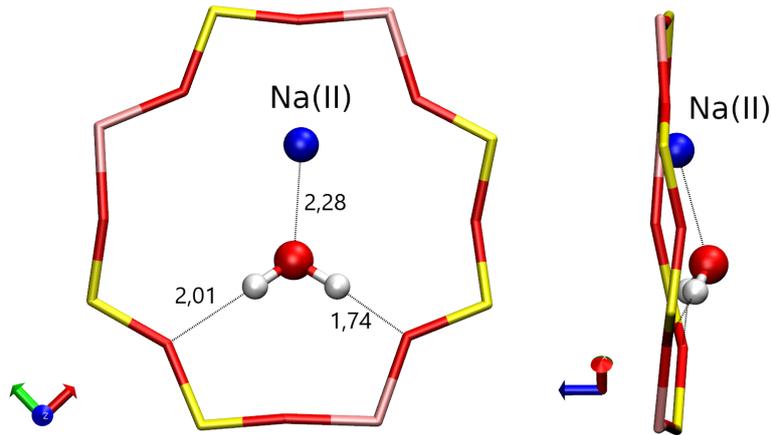


FIGURE 4.41 – Stabilisation de la molécule H₂O sur une fenêtre 8R de la ZK4 pendant la séquence AIMD.

création d'une liaison hydrogène O_{W1}- -H_{W2} (figure 4.42a). Cette interaction est restée durant toute la séquence, W2 n'a pas changé de site d'adsorption. La molécule W1 est restée quant à elle sur la fenêtre 8R, toujours en interaction avec un cation Na(II) et deux atomes d'hydrogène de la fenêtre. La stabilisation dans cette configuration est donc suffisamment forte pour que l'énergie thermique à 298 K ne déloge ni W1, ni W2.

La troisième molécule a été introduite dans la cage α , à proximité des deux premières. Pendant la séquence AIMD, celle-ci s'est déplacée vers la fenêtre 8R encore inoccupée.

La molécule W3 a pris la même configuration que W1, *i.e.* en interaction avec un cation Na(II) et deux atomes d'oxygène O_Z de la fenêtre (figure 4.42b). W1 et W2 n'ont pas changé de site d'adsorption et sont restées en interaction par une liaison hydrogène.

L'énergie commence à décroître lorsque la quatrième molécule est introduite dans la cage α passant de 1,208 à 1,096 eV (figure 4.40), équivalente à celle de la configuration à une seule molécule. L'ajout de W4 entraîne le déplacement d'un cation du site III vers un site II et fait disparaître la liaison hydrogène permanente entre W1 et W2.

Dans cette configuration, la molécule W2 est alternativement en interaction avec l'une des trois autres molécules présentes dans la cage (figure 4.43a).

Les liaisons hydrogènes se font et se défont ainsi suivant l'oscillation de la position de W2 entre les molécules W1, W3 et W4.

Lorsque la molécule W5 est ajoutée dans la cage, un cation Na(II) se retrouve partagé entre deux molécules H₂O. Une liaison hydrogène entre deux molécules prend à nouveau place de manière permanente et tous les adsorbats sont en interaction à la fois avec un cation, Na(II) pour la majorité, à une distance Na- -O_W autour de 2,35 Å (RDF Na-O figure 4.47a) et des atomes d'oxygène de la zéolithe (figure 4.43b).

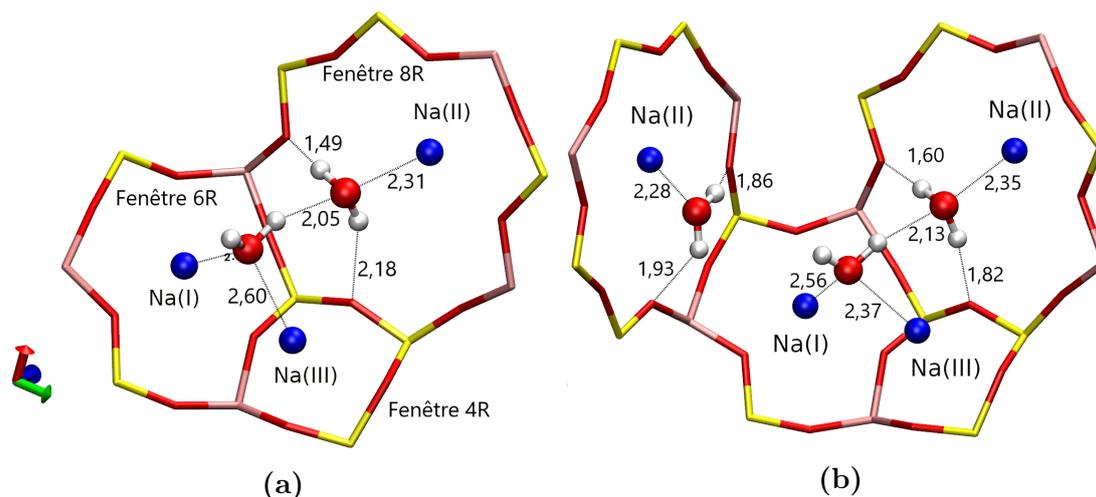


FIGURE 4.42 – Positions de deux (fig. 4.42a) et trois (fig. 4.42b) molécules de H₂O dans la cage α de la ZK4 à un instant de la simulation en AIMD. Une liaison hydrogène s’est formée entre les deux molécules W1 et W2 (fig. 4.42a), elles sont restées dans cette configuration pendant toute la séquence AIMD. La molécule W3 s’est positionnée sur une fenêtre 8R (fig. 4.42b) tandis que W1 et W2 sont restées en interaction par une liaison hydrogène.

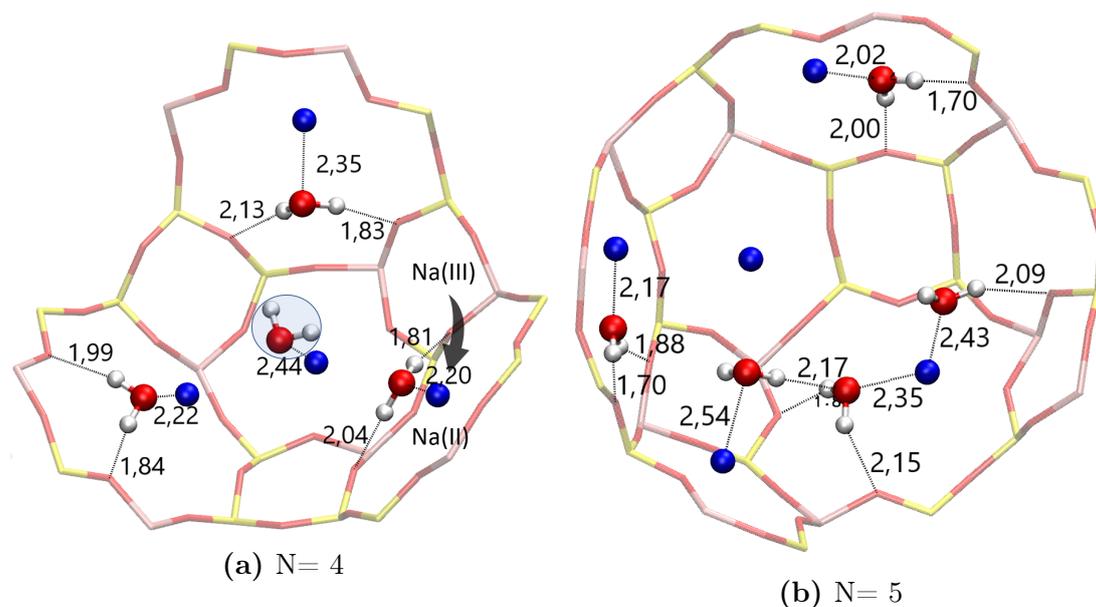


FIGURE 4.43 – Quatre (fig. 4.43a) et cinq (fig. 4.43b) molécules de H₂O dans la cage α de la ZK4. La position de W2 (encerclée fig. 4.43a) oscille entre les liaisons hydrogènes formées avec chacune des trois autres molécules. Durant la séquence AIMD, un cation Na⁺ est passé d’un site III à un site II. À N=5 (fig. 4.43b), toutes les molécules sont en interaction avec un cation Na⁺ et au moins un atome d’oxygène de la structure. Deux molécules de H₂O interagissent également entre elles par une liaison hydrogène.

Les liaisons hydrogènes entre les molécules sont devenues plus importantes lorsque dix molécules d'eau se trouvent dans la cage. Cela est illustré par la RDF de la distance entre l'atome d'oxygène et hydrogène des molécules (figure 4.47b), où le premier pic situé autour de 2 Å devient proportionnellement plus important que le second par rapport à N= 3, 4 et 5. Les molécules cherchent à créer des liaisons hydrogène entre elles, tout en étant en interaction avec la zéolithe via les cations Na⁺ ou les atomes d'oxygène des parois de la cage α (figure 4.44).

À ce stade, une grande partie des sites cationiques occupés se trouve sur les fenêtres 8R (à proximité des cation Na(II)), comme le montre le pic autour de 2,9 Å de la RDF de la distance O_W- - O_Z. Ce pic ne devient plus qu'un épaulement à N= 15, c'est à dire lorsque la majorité des molécules d'eau est localisée à 3,9 Å de la paroi de la cage α .

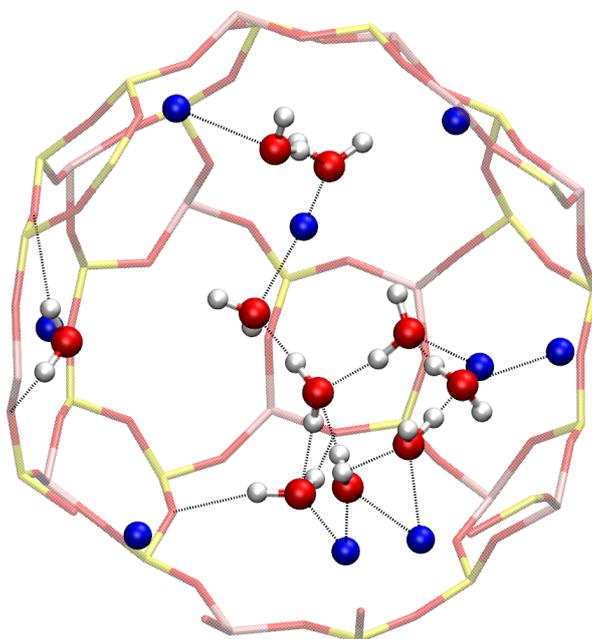


FIGURE 4.44 – Dix molécules de H₂O dans la cage α de la ZK4 en AIMD. Les liaisons hydrogène entre molécules sont devenues prépondérantes.

La figure 4.45, montre la répartition inhomogène des molécules d'eau sur la surface de la paroi de la cage α . Elles sont regroupées sur une portion de la cage afin que les liaisons hydrogène soient maintenues entre elles, tout en interagissant avec les cations de la zéolithe. C'est un comportement déjà observé par Demontis et al [21] lorsqu'ils ont étudié la diffusion de l'eau dans la zéolithe NaA.

La création de ces liaisons hydrogène amène à la formation d'anneaux constitués uniquement de molécules d'eau, ou également de cations Na⁺. Ramlich et Meier [7] ont décrit le même phénomène dans leur étude de la structure hydratée de la Z4A par rayons-X.

La taille de ces anneaux varie en fonction du nombre de molécules d'eau qui les constituent et, bien entendu, change au cours du temps en fonction des liaisons hydrogène qui se font et se défont. L'augmentation du nombre de molécules dans la cage augmente le nombre

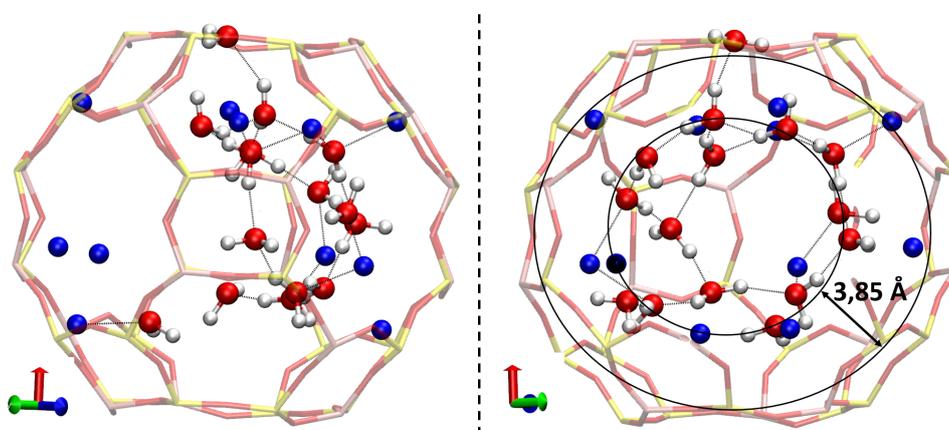


FIGURE 4.45 – Quinze molécules de H₂O dans la cage α de la ZK4. La vue de gauche montre un regroupement des molécules sur une partie de la cage. Celle de droite montre la formation d'anneaux constitués uniquement par des molécules d'eau, ou avec des cations Na⁺.

d'anneaux qui se forment mais diminue leur taille comme le montre la figure 4.46 lorsque vingt molécules d'eau sont dans la cage. Il y a également une réduction de la distance entre les molécules d'eau et la cage lorsque N augmente. Cela peut s'observer sur la RDF de la distance O_W- - -O_Z (figure 4.47d) avec le décalage du second pic vers la gauche. À vingt molécules H₂O présentes dans la cage α , cette distance est autour de 3,75 Å (figure 4.46).

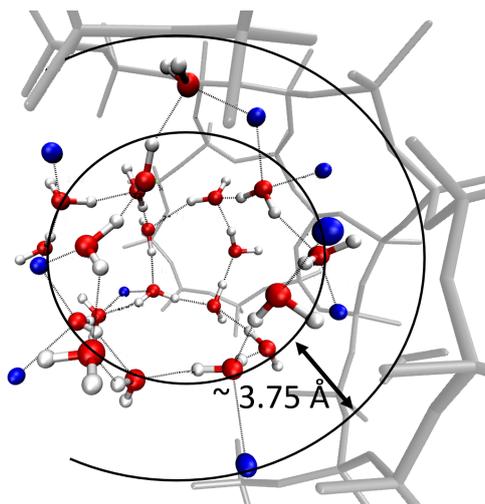


FIGURE 4.46 – Position instantanée des vingt molécules d'eau dans la cage α de la ZK4 en AIMD. La taille des anneaux formés par les molécules H₂O est moins importante que pour N= 15, mais ils sont plus nombreux.

II.3.3 Synthèse de la partie AIMD

La méthode AIMD a permis avant tout d'observer l'évolution du système au cours du temps, ce que les méthodes statiques ne permettent pas de faire. En imposant une température de 298 K au système, le comportement des molécules à l'intérieur de la structure se rapproche de ce qui est observé expérimentalement.

Nous avons pu voir que l'énergie d'adsorption diminue avec l'augmentation du nombre de molécules adsorbées, cette observation est valable dans les deux cages α et β . Cette diminution est liée à l'augmentation des nombres de molécules H₂O qui se regroupent préférentiellement autour des cations. Elles ne se répartissent pas de façon homogène sur la paroi de la cage mais se regroupent pour former un amas de molécules d'eau, où elles sont à la fois en interaction entre elles et avec la zéolithe.

L'accumulation des molécules amène à la formation d'anneaux, composés exclusivement d'une chaîne de liaisons hydrogène, ou parfois entrecoupée par un cation Na⁺.

Les cations jouent un rôle important sur l'optimisation de la position de l'adsorbat mais aussi sur sa répartition dans la structure. Les études AIMD ont montré que les cations peuvent se déplacer et changer de site sous l'influence de molécules H₂O. Le nombre de molécules nécessaire pour déplacer le cation Na⁺ dépend de la mobilité de celui-ci. Faux *et al.* [17] ont montré par la méthode MD que la mobilité des cations Na⁺ augmente avec le nombre de molécules adsorbées, avec la particularité que les cations en site (I) sont les plus difficiles à déplacer.

Suite aux études de comparaison réalisées en DFT statique, nous pouvons présumer que le

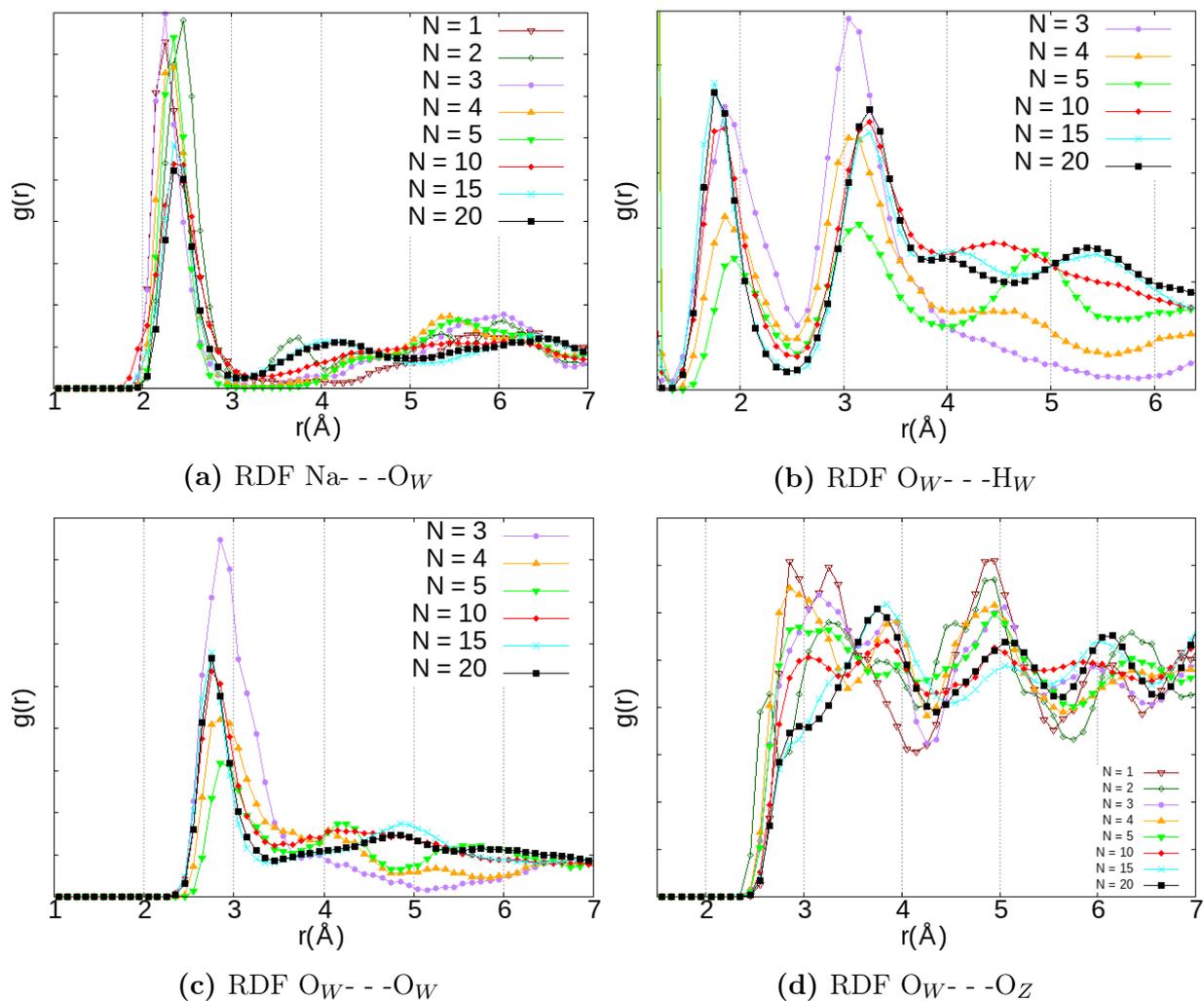


FIGURE 4.47 – Fonction de Distribution Radiale des distances Na- - -O_W (4.47a), O_W- - -H_W (4.47b), O_W- - -O_W (4.47c) et O_W- - -O_Z (4.47d) dans la cage α de la ZK4 pour différents nombre de molécules de H₂O adsorbées (N).

comportement des molécules observé dans la maille ZK4 est similaire à ce qu'on pourrait observer dans la Z4A.

Conclusion sur l'adsorption de l'eau

Nous avons voulu réaliser une étude détaillée de l'étude de l'adsorption de la molécule de H₂O dans les zéolithes Z4A et ZK4. Nous avons mis en avant le comportement de la molécule sur son site d'adsorption d'un point de vue statique et dynamique.

Cette étude a montré la forte affinité de la molécule d'eau avec les cations Na⁺ qui conditionnent :

- sa répartition sur les parois de la zéolithe,
- son orientation sur le site d'adsorption, et par rapport aux autres molécules,
- sa mobilité dans la maille.

Les simulations AIMD ont montré que le remplissage de la cage α par H₂O ne se fait pas de façon homogène. Un nombre suffisant de molécules d'eau autour d'un cation Na⁺, dès les faibles taux de remplissage, peut déplacer celui-ci afin de libérer le passage d'une cage vers une autre. Ce processus est particulièrement intéressant pour le passage entre les cages α et β , car il permet de comprendre le début de remplissage de la cage β observé sur les isothermes d'adsorption à la suite d'une première occupation de la cage α .

En plus de l'interaction avec les cations, les molécules interagissent entre elles, formant des liaisons hydrogène qui influent sur l'évolution de l'énergie d'adsorption au fur et à mesure que le nombre de ces liaisons augmente. Tandis qu'elles entraînent un fort regroupement de ces adsorbats autour d'un cation, elles conduisent à un affaiblissement de leurs interactions avec la zéolithe. En effet, nous avons pu montrer que les liaisons hydrogène entre adsorbats (H₂O- -H₂O) sont plus fortes que celles entre adsorbat et adsorbant (H₂O- -Zéolithe), néanmoins celles-ci restent faibles en comparaison aux interactions des molécules adsorbées avec les cations Na⁺ étant donné l'augmentation de la mobilité de l'eau avec le taux de chargement.

Les corrélations observées, entre le rendement de production du dihydrogène (G(H₂)) constaté expérimentalement et les taux d'occupation des sites cationique étudiés numériquement, tendent à exposer le rôle catalytique de la zéolithe, par l'intermédiaire des cations, sur la décomposition de l'eau.

Si les cations participent activement à la radiolyse de l'eau, ils devraient également jouer un rôle sur la réaction de recombinaison de H₂ et O₂. Les données expérimentales ont montré que la disparition de ces deux gaz du ciel gazeux n'est pas constaté lorsque la zéolithe est saturée en eau. En considérant la relation entre cette disparition et la réaction de recombinaison, cette dernière n'a donc pas lieu lorsque 25 molécules de H₂O sont dans

la cage α *i.e.* pas de site cationique disponible.

Une étude de l'interaction des deux molécules H₂ et O₂ avec les cations Na⁺ est donc indispensable pour confirmer (ou non) si ce dernier joue également un rôle dans le processus de recombinaison, comme cela a été le cas pour la radiolyse. Ce sera l'objet du chapitre suivant.

Bibliographie

- [1] D. Breck, W. Eversole, R. Milton, T. Reed, and T. Thomas, "Crystalline zeolites. I. The properties of a new synthetic zeolite, type A," *Journal of the American chemical society*, vol. 78, no. 23, pp. 5963–5972, 1956.
- [2] T. B. Reed and D. Breck, "Crystalline zeolites. II. Crystal structure of synthetic zeolite, type A," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 78, no. 23, pp. 5972–5977, 1956.
- [3] O. Kabanova and D. Timofeev, "The determination of the diffusion coefficient of water vapor in granulated zeolites by adsorption from a carrier-gas current," *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, vol. 12, no. 1, pp. 157–159, 1963.
- [4] D. Timofeev and O. Kabanova, "Kinetics of the desorption of water vapors from molded zeolites, types A and X," *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, vol. 15, no. 4, pp. 610–614, 1966.
- [5] A. Kiselev, "Non-specific and specific interactions of molecules of different electronic structures with solid surfaces," *Discussions of the Faraday Society*, vol. 40, pp. 205–218, 1965.
- [6] B. Morris, "Heats of sorption in the crystalline linde-A zeolite-water vapor system," *Journal of Colloid and Interface Science*, vol. 28, no. 1, pp. 149–155, 1968.
- [7] V. Gramlich and W. Meier, "The crystal structure of hydrated NaA : A detailed refinement of a pseudosymmetric zeolite structure," *Zeitschrift für Kristallographie-Crystalline Materials*, vol. 133, no. 1-6, pp. 134–149, 1971.
- [8] R. Jackson and C. Catlow, "Computer simulation studies of zeolite structure," *Molecular Simulation*, vol. 1, no. 4, pp. 207–224, 1988.
- [9] S. Calero and P. Gómez-Álvarez, "Effect of the confinement and presence of cations on hydrogen bonding of water in LTA-type zeolite," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 118, no. 17, pp. 9056–9065, 2014.
- [10] E. Jaramillo and M. Chandross, "Adsorption of small molecules in LTA zeolites. 1. NH₃, CO₂, and H₂O in zeolite 4A," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 108, no. 52, pp. 20155–20159, 2004.
- [11] Z. Tahraoui, H. Nouali, C. Marichal, P. Forler, J. Klein, and T. J. Daou, "Influence of the compensating cation nature on the water adsorption properties of zeolites," *Molecules*, vol. 25, no. 4, p. 944, 2020.
- [12] J. Kärger, H. Pfeifer, M. Rosemann, N. Feokistova, and S. danov, "Intracrystalline self-diffusion of water and short-chain-length paraffins in A-type zeolites," *Zeolites*, vol. 9, no. 3, pp. 247–249, 1989.

- [13] A. Gutsze, W. Masierak, B. Geil, D. Kruk, H. Pahlke, and F. Fujara, "On the problem of field-gradient NMR measurements of intracrystalline diffusion in small crystallites—water in NaA zeolites as an example," *Solid State Nuclear Magnetic Resonance*, vol. 28, no. 2-4, pp. 244–249, 2005.
- [14] P. Demontis, J. Gulín-González, H. Jobic, M. Masia, R. Sale, and G. B. Suffritti, "Dynamical Properties of Confined Water Nanoclusters : Simulation Study of Hydrated Zeolite NaA : Structural and Vibrational Properties," *ACS Nano*, vol. 2, pp. 1603–1614, Aug. 2008.
- [15] R. Valiullin, J. Kärger, K. Cho, M. Choi, and R. Ryoo, "Dynamics of water diffusion in mesoporous zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 142, no. 1, pp. 236–244, 2011.
- [16] D. A. Faux, W. Smith, and T. R. Forester, "Molecular Dynamics Studies of Hydrated and Dehydrated Na⁺-Zeolite-4A," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 101, pp. 1762–1768, Mar. 1997.
- [17] D. A. Faux, "Molecular dynamics studies of sodium diffusion in hydrated Na⁺-zeolite-4A," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 102, no. 52, pp. 10658–10662, 1998.
- [18] D. A. Faux, "Molecular dynamics studies of hydrated zeolite 4A," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 103, no. 37, pp. 7803–7808, 1999.
- [19] F.-X. Coudert, F. Cailliez, R. Vuilleumier, A. H. Fuchs, and A. Boutin, "Water nanodroplets confined in zeolite pores," *Faraday discussions*, vol. 141, pp. 377–398, 2009.
- [20] A. C. Fogarty, F.-X. Coudert, A. Boutin, and D. Laage, "Reorientational dynamics of water confined in zeolites," *ChemPhysChem*, vol. 15, no. 3, pp. 521–529, 2014.
- [21] P. Demontis, J. Gulín-González, M. Masia, and G. B. Suffritti, "The behaviour of water confined in zeolites : molecular dynamics simulations versus experiment," *Journal of Physics : Condensed Matter*, vol. 22, p. 284106, July 2010.
- [22] J. M. Castillo, J. Silvestre-Albero, F. Rodriguez-Reinoso, T. J. H. Vlucht, and S. Calero, "Water adsorption in hydrophilic zeolites : experiment and simulation," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 15, no. 40, p. 17374, 2013.
- [23] P. Demontis and G. B. Suffritti, "A comment on the flexibility of framework in molecular dynamics simulations of zeolites," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 125, no. 1-2, pp. 160–168, 2009.
- [24] N. E. Zimmermann, S. Jakobtorweihen, E. Beerdsen, B. Smit, and F. J. Keil, "In-depth study of the influence of host- framework flexibility on the diffusion of small gas molecules in one-dimensional zeolitic pore systems," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 111, no. 46, pp. 17370–17381, 2007.
- [25] A. García-Sánchez, D. Dubbeldam, and S. Calero, "Modeling adsorption and self-diffusion of methane in LTA zeolites : the influence of framework flexibility," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 114, no. 35, pp. 15068–15074, 2010.
- [26] J. Perez-Carbajo, S. R. Balestra, S. Calero, and P. J. Merklings, "Effect of lattice shrinking on the migration of water within zeolite LTA," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 293, p. 109808, 2020.
- [27] L. Frances, M. Grivet, J.-P. Renault, J.-E. Groetz, and D. Ducret, "Hydrogen radiolytic release from zeolite 4A/water systems under γ irradiations," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 110, pp. 6–11, May 2015.

- [28] J. Adams, D. Haselden, and A. Hewat, "The structure of dehydrated Na zeolite A (Si/Al = 1.09) by neutron profile refinement," *Journal of solid state chemistry*, vol. 44, no. 2, pp. 245–253, 1982.
- [29] V. Crupi, D. Majolino, P. Migliardo, V. Venuti, and U. Wanderlingh, "A ft-ir absorption analysis of vibrational properties of water encaged in NaA zeolites : evidence of a "structure maker" role of zeolitic surface," *The European Physical Journal E*, vol. 12, no. 1, pp. 55–58, 2003.
- [30] L. Frances, *Radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 4A : application à l'entreposage d'eau tritiée*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2014.
- [31] W. Humphrey, A. Dalke, and K. Schulten, "VMD : visual molecular dynamics," *Journal of molecular graphics*, vol. 14, no. 1, pp. 33–38, 1996.
- [32] B. G. Levine, J. E. Stone, and A. Kohlmeyer, "Fast analysis of molecular dynamics trajectories with graphics processing units—Radial Distribution Function histogramming," *Journal of computational physics*, vol. 230, no. 9, pp. 3556–3569, 2011.
- [33] T. A. Manz and N. G. Limas, "Introducing DDEC6 atomic population analysis : part 1. Charge partitioning theory and methodology," *RSC Advances*, vol. 6, no. 53, pp. 47771–47801, 2016.
- [34] E. Gabruś, J. Nastaj, P. Tabero, and T. Aleksandrak, "Experimental studies on 3A and 4A zeolite molecular sieves regeneration in TSA process : Aliphatic alcohols dewatering–water desorption," *Chemical Engineering Journal*, vol. 259, pp. 232–242, Jan. 2015.
- [35] K. F. Loughlin, "Water isotherm models for 4A (NaA) zeolite," *Adsorption*, vol. 15, pp. 337–353, Aug. 2009.
- [36] A. Gorbach, M. Stegmaier, and G. Eigenberger, "Measurement and Modeling of Water Vapor Adsorption on Zeolite 4A—Equilibria and Kinetics," *Adsorption*, vol. 10, pp. 29–46, Jan. 2004.
- [37] M. Dubinin, A. Isirikyan, A. Sarakhov, and V. Serpinskii, "Energy of adsorption of gases and vapors on microporous adsorbents," *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of chemical science*, vol. 18, no. 11, pp. 2209–2213, 1969.
- [38] J. Vergnaud, M. Mange, M. de la Hargrove, and B. Ray-Coquais, "Physicochemical study of water adsorption on type 4A molecular sieves," *Bull. Soc. Chim. France*, vol. 5, pp. 1279–1283, 1965.
- [39] J. J. Pluth and J. V. Smith, "Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of silicon,aluminum-ordered superstructure," *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, pp. 4704–4708, July 1980.
- [40] A. Baudiquez, "Mechanism of recombination of H₂ and O₂ in zeolite : adsorption study on water," tech. rep., 2019.
- [41] K. Yoshida, K. Toyoura, K. Matsunaga, A. Nakahira, H. Kurata, Y. H. Ikuhara, and Y. Sasaki, "Atomic sites and stability of Cs⁺ captured within zeolitic nanocavities," *Scientific Reports*, vol. 3, p. 2457, Dec. 2013.
- [42] T. Yamamoto, Y. H. Kim, B. C. Kim, A. Endo, N. Thongprachan, and T. Ohmori, "Adsorption characteristics of zeolites for dehydration of ethanol : Evaluation

of diffusivity of water in porous structure,” *Chemical Engineering Journal*, vol. 181, pp. 443–448, 2012.

Chapitre 5

Adsorption des molécules de O₂ ou H₂ dans les zéolithes Z4A et ZK4

Adsorption des molécules O₂ ou H₂ dans la NaA

De nombreuses études ont déjà été réalisées concernant l'adsorption de O₂ et H₂ dans les zéolithes, en particulier dans la NaA.

L'intérêt que suscite en particulier la zéolithe en milieu industriel est dû à sa propriété géométrique bien définie, son importante capacité d'adsorption et sa stabilité à haute température. Pour le cas des molécules de dioxygène ou de dihydrogène, la zéolithe permet l'amélioration des opérations tels que l'entreposage, le transport [1–5] ou encore son utilisation comme catalyseur, ou tamis moléculaire pour la séparation des gaz [6–10].

Ces études (expérimentales ou numériques) ont contribué à la compréhension du comportement des molécules de O₂ et H₂ dans la zéolithe, en particulier vis-à-vis de leur interaction avec la structure.

Harper *et al.* (1969) [11] ont réalisé une étude d'adsorption de différents gaz, dont O₂, de 323 K jusqu'à la température d'ébullition. En plus d'avoir établi l'effet de la température sur la quantité de molécules adsorbées, ces auteurs ont commencé à émettre une hypothèse sur le rôle des cations dans l'adsorption des molécules.

En 1981 Brigot *et al.* [12] mettent en évidence par un calcul *ab initio* cette importante contribution du cation Na⁺ sur l'adsorption des molécules N₂ qui, par la suite, sera confirmée pour les adsorptions de O₂ et H₂ via les simulations numériques de Koubi *et al.* [13] et Dixon *et al.* [14] et les expériences de Soussen-Jacob *et al.* [15]. De plus, Koubi *et al.* ont observé l'orientation de la molécule H₂ par rapport à la surface et plus précisément

par rapport au cation lors de l'adsorption.

Cette orientation est de type 'perpendiculaire' pour la molécule H₂, c'est à dire que les deux atomes H interagissent avec un cation. La distance d'équilibre Na- -H(H₂) est autour 2,5 Å [13, 14].

Elle est de type 'parallèle' pour la molécule de dioxygène, soit un seul des deux atomes O est en interaction avec le cation, l'axe cation- -O-O étant linéaire. Cette orientation a été montrée par Pápai *et al.* en 1995 par la simulation numérique [16]. C'est par la même étude qu'ils ont pu établir, en se focalisant sur l'énergie potentielle, la distance d'équilibre entre le centre de masse de la molécule O₂ et le cation Na à 3,17 Å (soit une distance Na- -O(O₂) de \approx 2,55 Å).

Ces informations répondent en partie à la question "comment la molécule interagit-elle avec la zéolithe?" d'un point de vue local.

D'un point de vue global, Goulay *et al.* (1996) [17] ont étudié expérimentalement l'isotherme d'adsorption de O₂ et N₂ dans différents types de zéolithes dont la NaA pour déterminer leur capacité d'adsorption pour ces gaz. Ils ont noté l'absence de molécule de O₂ dans la cage β (à 78 K). D'un autre coté, Stéphanie-Victoire *et al.* [18] ont affirmé la présence de H₂ dans la cage β (à 77 K) lors de leurs études expérimentales d'adsorption des molécules H₂ et de ses isotopes dans la zéolithe 4A, ce que Kazansky *et al.* [19] ne semblent pas observer pour la faujasite pour laquelle, comme la Z4A, le passage de la supercage vers la cage sodalite se ferait par une fenêtre 6R.

Cette présence ou non de la molécule (O₂ ou H₂) dans la cage sodalite a suscité depuis longtemps de l'ambiguïté. Pour Darkrim *et al.* [20] et Kahn *et al.* [21] par exemple, cette présence n'est pas confirmée mais reste possible. D'autres études plus récentes [1, 22, 23] ne donnent pas plus d'informations à ce sujet. De manière générale, la présence de H₂ (ou de O₂) dans la cage β n'est pas impossible, mais cependant la probabilité demeure faible. Dans la plupart des études numériques existantes, elle est négligée. En effet les travaux qui ont pour objectif de déterminer les quantités de molécules adsorbées ne font pas la différence entre celles de la cage α et et celles de la cage β .

À température ambiante (pour une pression de 10 MPa) Darkrim *et al.* [20] ont déterminé expérimentalement 192 molécules H₂ par u.c.¹. En descendant en pression (1500 kPa) Langmi *et al.* [22] ont déterminé expérimentalement un taux massique de 0,28% (\approx 19 molécules de dihydrogène par u.c.) à température ambiante. Soussen-Jacob *et al.* [15] ont tracé l'isotherme d'adsorption de la molécule O₂ à différentes températures (95 à 193 K) pour des pressions allant de 0 à 66,7 kPa (0 à 500 torr). Ils ont déterminé une quantité adsorbée inférieure à deux molécules par cavité (\approx 16 molécules par u. c.) à T = 193 K. Que ce soit pour la molécule O₂ ou H₂, les quantités adsorbées augmentent avec la dimi-

1. 1 u.c. = Na₉₆Al₉₆Si₉₆O₃₈₄

nution de la température et/ou l'augmentation de la pression. Cela implique également qu'une augmentation de la température amène à une augmentation de la mobilité des molécules dans la zéolithe.

Nous n'avons pas trouvé de données sur la quantité de molécules adsorbées dans la variété NaA à des pressions de quelques kPa et à température ambiante. Mais en nous appuyant sur ces précédentes études, nous pouvons supposer que celle-ci est inférieure à une molécule par cavité, *i.e.* certaines cages α ne contiennent pas de molécule.

Ceci nous amène à la question sur la mobilité des molécules à l'intérieur des cavités de la zéolithe. Kahn *et al.* [21] ont étudié expérimentalement la diffusion de la molécule H₂ dans la zéolithe NaA à différentes températures allant de 70 à 150 K. Ils ont observé que la structure de la zéolithe n'a pas d'effet sur le mouvement de H₂. Celle-ci se déplace librement d'une direction à une autre avec de brefs arrêts sur un site (de l'ordre de 10⁻¹² s) durant lesquels elle continue à tourner sur elle-même. La barrière de potentiel nécessaire pour passer d'un site à un autre a été estimée à 0,02 eV (≈ 2 kJ mol⁻¹). Enfin ils ont établi le coefficient de diffusion de la molécule H₂ dans la zéolithe 4A à $6 \times 10^{-4} e^{-E/RT}$ cm² s⁻¹ pour E=2 kJ mol⁻¹.

Sun et Han [23] ont étudié la diffusion de la molécule de O₂ dans la zéolithe 4A par la dynamique moléculaire, pour différentes quantités adsorbées, et ont noté que la diffusivité augmente avec le nombre de molécules (N) (pour N allant de 16 à 64 molécules u.c.⁻¹). Contrairement à H₂, la structure de la zéolithe affecte la mobilité de la molécule d'oxygène : une diffusion plus lente a été observée dans la cage β . Cette mobilité n'est pas fortement influencée par l'augmentation de la température, un coefficient de diffusion de l'ordre de 5×10^{-9} m² s⁻¹ a été évalué pour une température de 300 K. Malheureusement, les données expérimentales sur la diffusion de O₂ dans la zéolithe 4A sont encore rares.

Pour résumer cette revue bibliographique, les deux molécules O₂ et H₂ interagissent avec la zéolithe principalement par l'intermédiaire du cation Na⁺. Cependant, l'interaction de O₂ avec la zéolithe est plus importante que celle de H₂. La plupart des études ne nient pas la présence des molécules dans la cage β mais avec une faible probabilité.

Les affinités des molécules avec la structure de la zéolithe affectent leur diffusivité et celle-ci est également influencée par le nombre de molécules présentes.

Les études d'adsorption des molécules de O₂ et H₂, que ce soit par la simulation numérique ou expérimentalement se font le plus souvent à des très hautes pressions (de l'ordre de centaines de MPa) ou à faible température [1, 15, 20, 24] comparées à celles auxquelles est soumis le système que nous étudions. Ainsi les études à température ambiante et à pression atmosphérique sont quasi inexistantes. Ceci s'explique par les très faibles quantités de gaz adsorbées dans ces conditions, ce qui enlève tout son intérêt d'un point de vue

industriel. Nous avons tout de même envisagé le comportement des molécules O₂ et H₂ par la méthode classique Monte-Carlo dans de telles conditions. La figure 5.1 représente l'isotherme d'adsorption des molécules de O₂ et H₂ dans la zéolithe 4A tracées à une température de 298 K et à des pressions allant de 0 à 50 MPa.

À faible pression et à pression intermédiaire, la quantité de molécules d'oxygène est plus importante que celle de l'hydrogène. À haute pression, la molécule d'oxygène semble atteindre un plateau tandis que la quantité d'hydrogène continue d'augmenter. Darkrim *et al.* ont conclu dans leur étude qu'à 298 K, la quantité maximale ($\approx 2,5$ molécules par cage α) se trouve entre 70 et 90 MPa [20]. L'isotherme d'adsorption à l'échelle logarithmique (figure 5.1b) montre que l'adsorption de la molécule de O₂ commence à une pression inférieure par rapport à H₂. Ces données indiquent une affinité plus importante de la molécule O₂ avec la zéolithe comparée à celle de H₂.

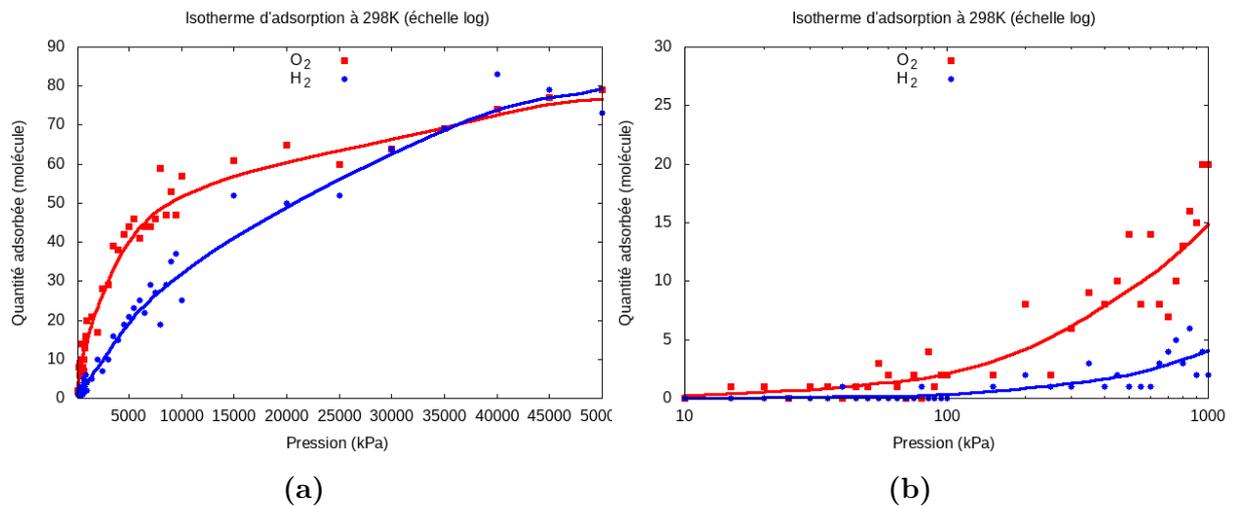


FIGURE 5.1 – Isothermes d'adsorption des molécules de O₂ et H₂ adsorbées séparément dans la zéolithe 4A à 298K et à des pressions allant de 0 à 50 MPa. La figure 5.1b représente l'isotherme d'adsorption à l'échelle logarithmique.

Par la suite, nous avons tenté de mieux comprendre le comportement des deux molécules O₂ et H₂ dans la zéolithe 4A. Nous avons notamment regardé la façon dont ces molécules interagissent avec la zéolithe.

Partie I

Études statiques

Le chapitre 4 (IV) a mis en évidence la forte interaction de l'eau avec la zéolithe par l'intermédiaire des cations Na⁺ et des liaisons hydrogène qu'elle forme avec les atomes d'oxygène de la structure.

Dans cette partie nous présentons les résultats d'une étude détaillée de l'interaction des molécules O₂ et H₂ dans les zéolithes Z4A et ZK4. Nous avons réalisé une étude DFT statique pour décrire les positions des molécules autour de leurs sites d'adsorption, ainsi que leurs interactions avec les atomes de la charpente zéolithique.

Nous avons terminé cette étude en AIMD pour voir l'évolution des molécules dans la structure de la zéolithe au cours du temps lorsque le système est soumis à une température de 298 K.

I.1 Étude DFT statique de l'interaction de H₂ et O₂ avec la structure

L'interaction de la molécule d'eau avec les parois de la zéolithe via les liaisons O_Z- -H_W et Na- -O_W était évidente même avec la méthode Monte-Carlo. Elle a été ensuite confirmée par les études DFT d'un point de vue énergétique, électronique et géométrique, notamment par l'orientation de la molécule par les atomes de la zéolithe.

Pour les molécules H₂ et O₂, les simulations Monte-Carlo n'ont pas permis de donner une définition claire sur la façon dont l'interaction molécule- -zéolithe se fait.

Nous avons donc réalisé une étude préliminaire afin de décrire l'interaction des deux molécules H₂ et O₂ avec la zéolithe en utilisant trois types de structure :

- une structure purement silicatée (sans Al ni Na) afin de définir leur affinité avec les atomes d'oxygène et silicium de la zéolithe,
- une structure constituée d'un seul cation Na⁺ (et par conséquent un atome Al) pour observer l'effet du cation Na⁺ sur l'adsorption des molécules,
- et enfin une structure avec deux cations Na⁺ pour observer la stabilisation de la molécule O₂ en se référant à la stabilité de H₂O, plus importante entre deux cations.

1.1.1 Adsorption dans la structure purement silicatée

Les molécules H₂ et O₂ ont été introduites chacune dans une structure constituée uniquement d'atomes de silicium et d'oxygène (figure 5.2). L'optimisation des positions par la méthode DFT a donné une énergie d'adsorption de 0,049 eV pour la molécule de H₂ et 0,114 eV pour celle de O₂.

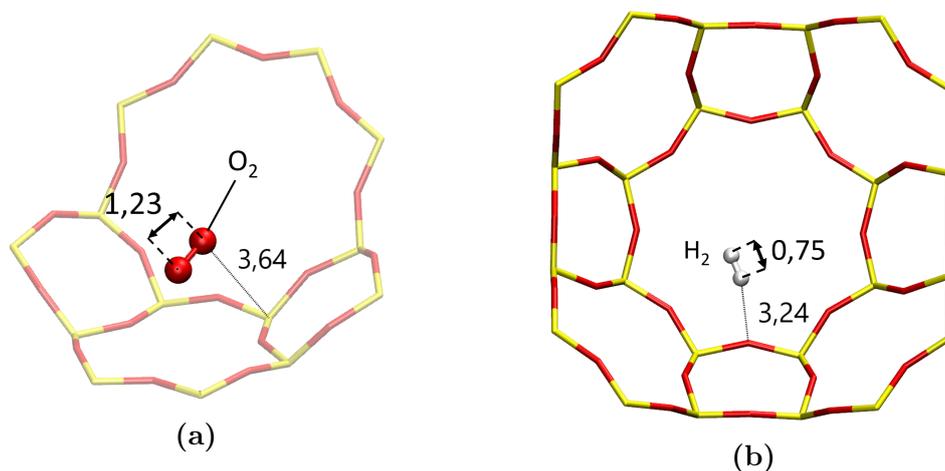


FIGURE 5.2 – Positions optimisées en DFT statique des molécules de O₂ (5.2a) et H₂ (5.2b) dans la structure LTA constituée uniquement d'atomes de silicium (jaune) et d'oxygène (rouge). La figure ne représente qu'une partie de la structure, mais les calculs sont effectués en système périodique.

La longueur de la liaison O-O de la molécule O₂ après optimisation est de 1,23 Å, il n'y a donc pas eu de variation de celle-ci. Elle semble interagir avec un des atomes de silicium de la structure dont la distance Si - -O(O₂) la plus proche est de 3,64 Å. La molécule H₂, quand à elle, semble interagir avec un atome d'oxygène de la structure à une distance O_Z- -H(H₂) de 3,24 Å.

Nous avons calculé les charges partielles des atomes Si et O de la zéolithe afin de regarder les perturbations apportées par l'ajout des molécules. Nous avons ensuite comparé ces valeurs à celles de la structure sans molécule adsorbée (figure 5.3).

Nous pouvons remarquer une diminution des charges partielles des atomes Si et O de la zéolithe, proches de la molécule.

L'atome de silicium dont la variation de charge est la plus importante (-0,005 *e*) est celui qui est en interaction avec la molécule de O₂, sa charge partielle est passée de 1,860 à 1,855 *e* soit -0,25 %.

De même pour les atomes d'oxygène, les trois qui ont les variations les plus importantes (autour de 1 %) sont ceux à proximité de la molécule de dioxygène (figure 5.4).

La molécule H₂ interagit avec un atome d'oxygène de la zéolithe à une distance H(H₂)- -O_Z de 3,24 Å (figure 5.2b). Cette distance était de 1,78 Å avant optimisation.

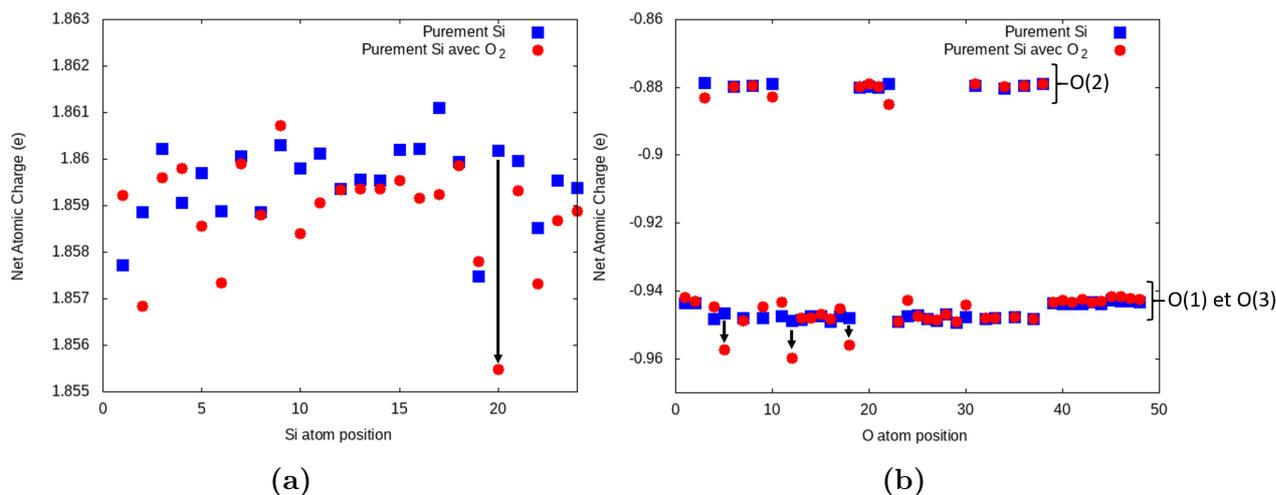


FIGURE 5.3 – Comparaisons des charges partielles (Net Atomic Charges : NAC) des atomes Si (5.3a) et O (5.3b) de la maille de la LTA : sans molécule O₂ (bleu) et avec molécule O₂ (rouge). Les flèches indiquent les charges pour lesquelles les variations ont été influencées de manière plus importante que les autres par la présence de O₂. Les charges sont différentes selon la localisation de l'atome O (O(1), O(2) et O(3)) de la zéolithe (figure 5.3b).

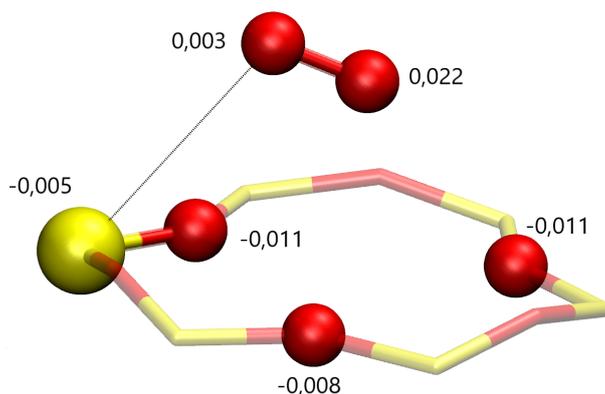


FIGURE 5.4 – Position de la molécule de O₂ proche de la fenêtre 6R de la structure purement silicatée. Les atomes de la fenêtre dont la variation de charges partielles est importante sont mis en évidence. Les valeurs indiquées près des atomes sont les variations de leurs charges en e .

L'ajout de H₂ n'a pas eu d'effet très remarquable sur la variation des charges partielles des atomes de la structure (figure 5.5). La variation la plus importante pour Si est de $-0,002 e$ soit $-0,11 \%$ (figure 5.5a). Pour l'atome O de la zéolithe en interaction avec H₂, cette variation est de $-0,004 e$ ($+0,46 \%$) (figure 5.5b). Ces données nous indiquent que les molécules O₂ et H₂ interagissent avec les atomes O et Si de la structure même si cette interaction est très faible. La présence de l'une de ces molécules n'a pas un effet très important sur les charges partielles des atomes de la zéolithe purement silicatée.

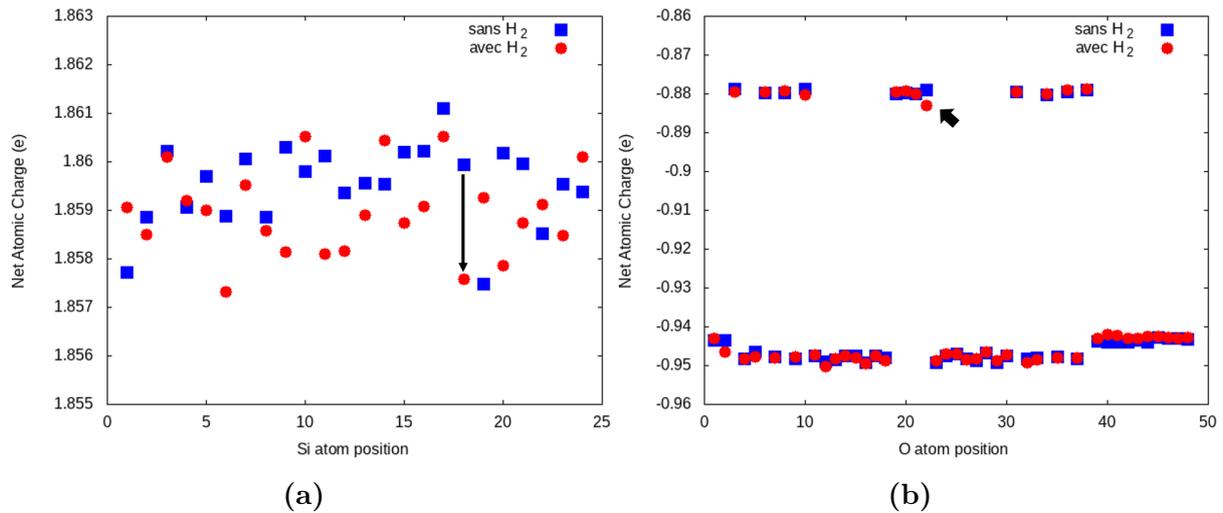


FIGURE 5.5 – Comparaison des charges partielles (Net Atomic Charges : NAC) des atomes de Si (5.5a) et O (5.5b) de la maille LTA : sans (bleu) et avec (rouge) molécule H₂. Les flèches sont situées là où les variations de charges sont les plus importantes.

1.1.2 Rôles des cations Na⁺

Les cations Na⁺ ont un rôle très important dans l'interaction de la molécule H₂O avec la zéolithe. Ils contribuent également à l'adsorption des molécules O₂ et H₂ comme l'ont montré les études expérimentales et numériques [13–16]. La façon dont ces cations influent sur l'adsorption des molécules O₂ et H₂ dans la zéolithe semble donc importante. Pour cet éclaircissement, un atome Si est remplacé par Al et un cation Na⁺ est ajouté dans la structure purement silicatée.

Nous avons d'abord analysé l'effet de ce remplacement sur la structure avant celui de l'adsorption des molécules.

1.1.2.1 Influence de la présence de cations sur la zéolithe

Un cation Na⁺ est ajouté en site I et un atome Si appartenant à la fenêtre 6R est substitué par un atome Al. Puis la charge partielle des atomes pour les deux structures avec et sans cation est analysée (figure 5.6). Les variations les plus importantes concernent les charges des atomes autour de Al et Na.

La figure (5.6a) montre une différence allant de -0,01 à -0,02 *e*, soit des variations allant de -0,78 à -1,08 % pour six atomes de Si proches du cation et de l'atome d'aluminium.

Pour les atomes d'oxygène, ce sont ceux qui forment le tétraèdre AlO₄ ainsi que ceux qui

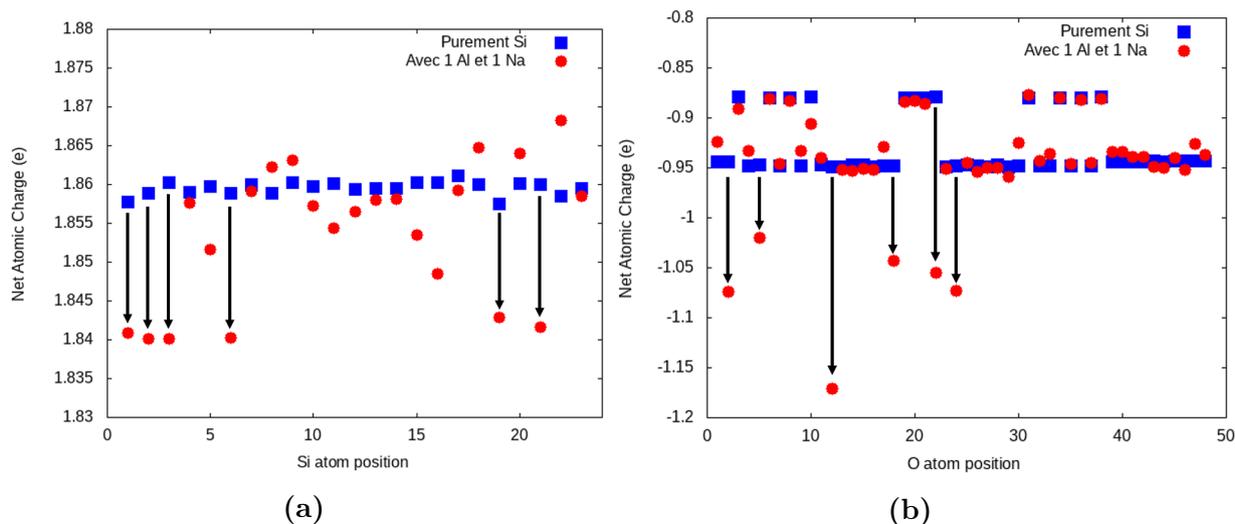


FIGURE 5.6 – Comparaisons des charges partielles (Net Atomic Charges : NAC) des atomes de Si (5.6a) et O (5.6b) de la maille LTA : sans cation Na (bleu) et avec cation Na (rouge). Les variations de charge des atomes Si et O les plus influencées par l’ajout du cation Na et de l’atome Al sont indiquées par des flèches.

sont proches du cation Na(I) qui ont les plus importantes variations de charges partielles (figure 5.6b). La figure (5.7) montre la position de ces atomes sur la fenêtre 6R.

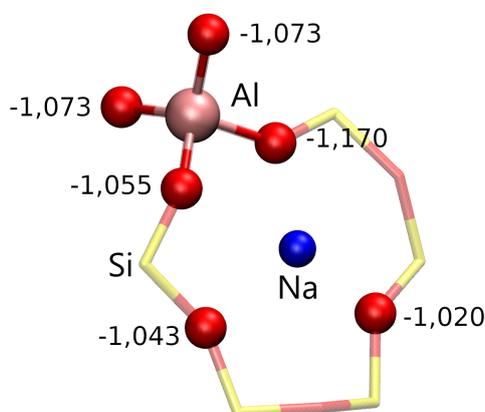


FIGURE 5.7 – Charges partielles des six atomes d’oxygène (mis en évidence en rouge) sur lesquels l’effet de l’ajout de Na (bleu) et Al (violet) a été le plus important. Les valeurs indiquées sont les charges partielles des six atomes d’oxygènes qui ont connu une variation de charge relativement importante (figure 5.6b).

I.1.2.2 Rôles du cation sur l'adsorption de O₂ et H₂

Les molécules O₂ et H₂ ont été introduites séparément pour voir leurs interactions avec la zéolithe.

Soussen-Jacob *et al.* [15] ont déterminé expérimentalement deux configurations possibles pour la molécule O₂ autour d'un cation Na (figure 5.8). Ils ont déterminé que la configuration parallèle est plus stable que la perpendiculaire ($U_{\parallel} = -0,233$ eV et $U_{\perp} = -0,203$ eV), cependant, les deux peuvent être rencontrées dans le système.

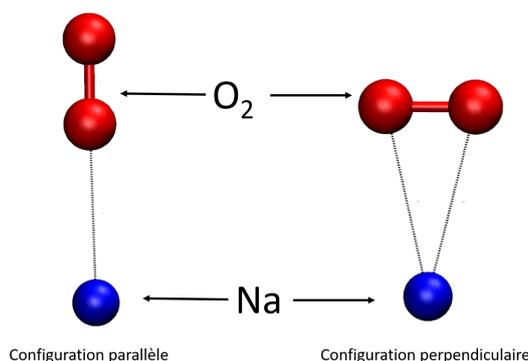


FIGURE 5.8 – Les deux configurations possibles de O₂ lorsque celle-ci est en interaction avec un cation Na⁺ selon Soussen Jacob *et al.* [15].

C'est en nous référant à cette étude que nous avons choisi l'orientation de la molécule O₂ autour du cation Na⁺ pour étudier l'effet de ce dernier sur son adsorption. Ainsi la molécule O₂ est orientée de façon à ce que seul un de ses atomes d'oxygène soit en interaction avec le cation (configuration parallèle de la figure 5.8).

La figure 5.9a montre la position de la molécule de O₂ après optimisation par la DFT. Elle a interagi avec le cation Na via une interaction O(O₂)- -Na à une distance de 2,55 Å pour une énergie d'adsorption de 0,213 eV soit 0,1 eV de plus comparée à celle de l'adsorption dans la structure purement silicatée (partie I.1.1). Ceci montre la contribution importante du cation dans la stabilisation de la position de la molécule O₂. La longueur de la liaison O-O de la molécule est restée à 1,23 Å, la présence du cation Na⁺ n'a pas eu d'effet sur sa géométrie propre.

D'un point de vue électronique, l'introduction de la molécule O₂ n'a pas eu d'effets importants sur les charges partielles des atomes d'oxygène de la structure. La variation la plus importante est de +0,014 *e* (-1,34 %) pour un atome d'oxygène (O(3)) qui appartient à la fenêtre 6R sur laquelle se trouve le cation Na.

Pour les atomes Si, la variation la plus importante est de -0,029 *e* (-1,57 %) pour un atome appartenant également à la même fenêtre 6R et premier voisin de l'atome d'oxygène cité précédemment. C'est l'indication d'une réorganisation et redistribution des électrons dans

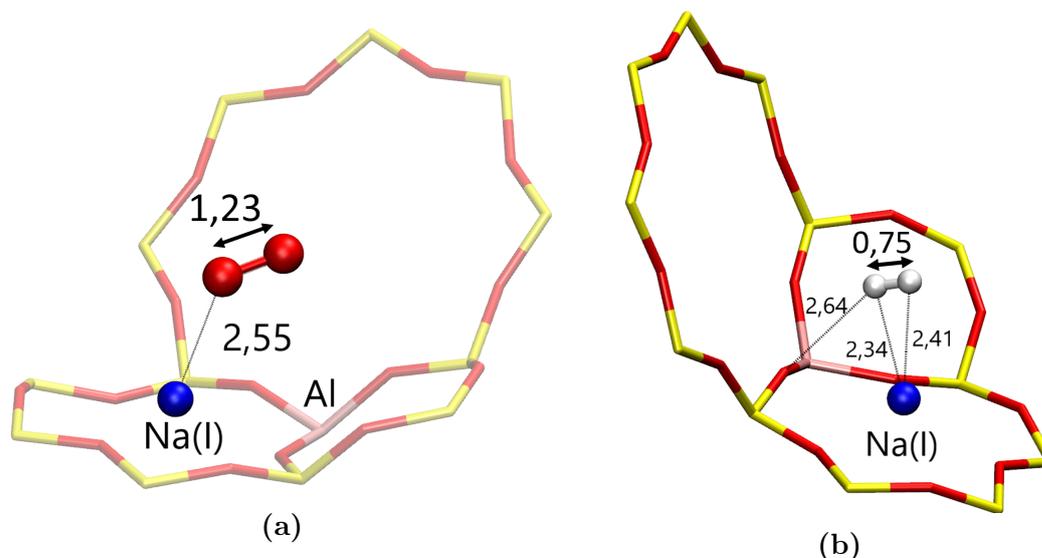


FIGURE 5.9 – Positions optimisées des molécules O₂ (fig. 5.9a) et H₂ (fig. 5.9b) à proximité de l’unique cation Na⁺ dans la cage α. Les valeurs indiquées sont les longueurs de liaison et les distances optimisées entre les atomes appartenant à O₂ ou H₂ et le cation Na⁺.

une zone limitée aux atomes autour de la molécule, sans effet important sur le reste de la structure comme le montre la figure 5.10. L’ajout de la molécule de O₂ a également entraîné la modification de la charge partielle du cation de -0,030 e (-3,22 %) ce qui indique une interaction plus importante de la molécule avec le cation qu’avec l’atome de Si.

La molécule H₂ a été positionnée suivant la configuration proposée par Benco *et al.* [25], Arean *et al.* [26] et Koubi *et al.* [13] autour du cation Na⁺, c’est à dire la même configuration ⊥ que celle de la molécule de O₂ (figure 5.9b). Les deux atomes d’hydrogène de la molécule sont entrés en interaction avec le cation Na⁺ à des distances H(H₂)- -Na de 2,34 et 2,41 Å. La molécule semble également interagir avec un atome d’oxygène de la structure à une distance H(H₂)- -O_Z de 2,64 Å.

Cette configuration a donné une valeur d’énergie d’adsorption de 0,182 eV. Celle-ci est plus importante que celle obtenue avec la structure purement silicatée (partie I.1.1), ce qui montre le rôle du cation sur l’adsorption et l’optimisation de la position de H₂, en accord avec les observations expérimentales faites par Kazansky *et al.* [19]. D’un point de vue électronique, l’ajout de H₂ à proximité du cation a entraîné des variations pour les charges des atomes Si et O de la structure (figure 5.11). La plus importante est de -1,14%, celle-ci concerne l’un des atomes d’oxygène O(3) de la fenêtre 6R en coordination avec le cation Na⁺. Les autres atomes d’oxygène appartenant à cette même fenêtre ont eu des variations de charge entre -0,66 et -0,91 %. Ailleurs, les variations des charges pour les atomes d’oxygène sont inférieures à 0,2 %. Pour les atomes de Si, les variations les plus importantes sont de l’ordre de -0,2 % avec un maximum à -0,36 %, elles concernent

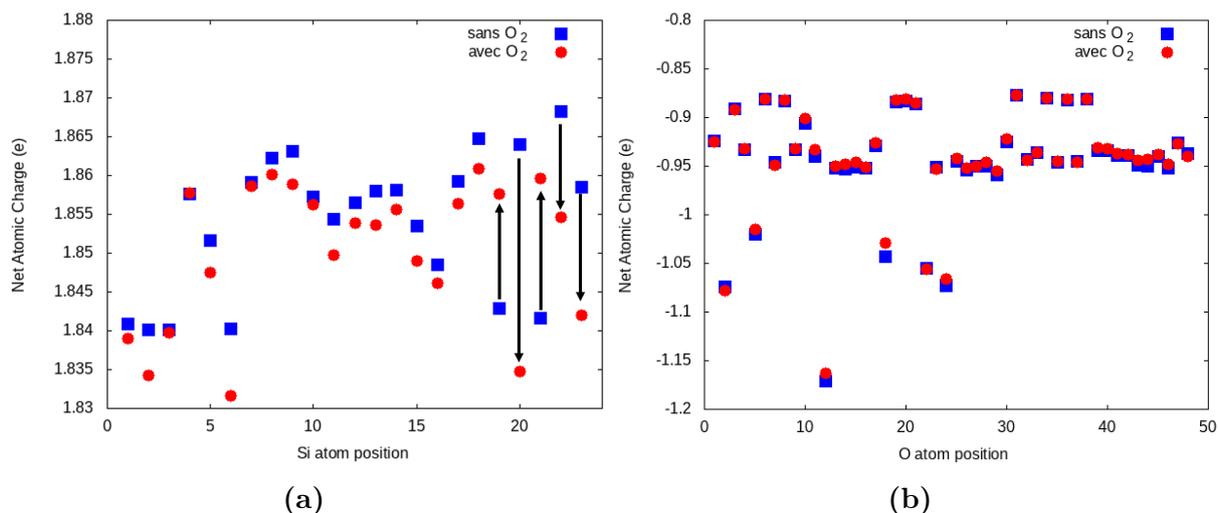


FIGURE 5.10 – Comparaisons des charges partielles des atomes de Si (5.10a) et O (5.10b) de la maille de la LTA avec un cation Na et un atome Al avec et sans molécule O₂. Les flèches indiquent les variations importantes de charge pour les atomes Si de la structure. Elles indiquent que certains atomes perdent des charges tandis que d’autres en gagnent. Ces atomes correspondent à ceux qui sont proches du site cationique. Pas de variation conséquente n’a été observée pour les atomes O.

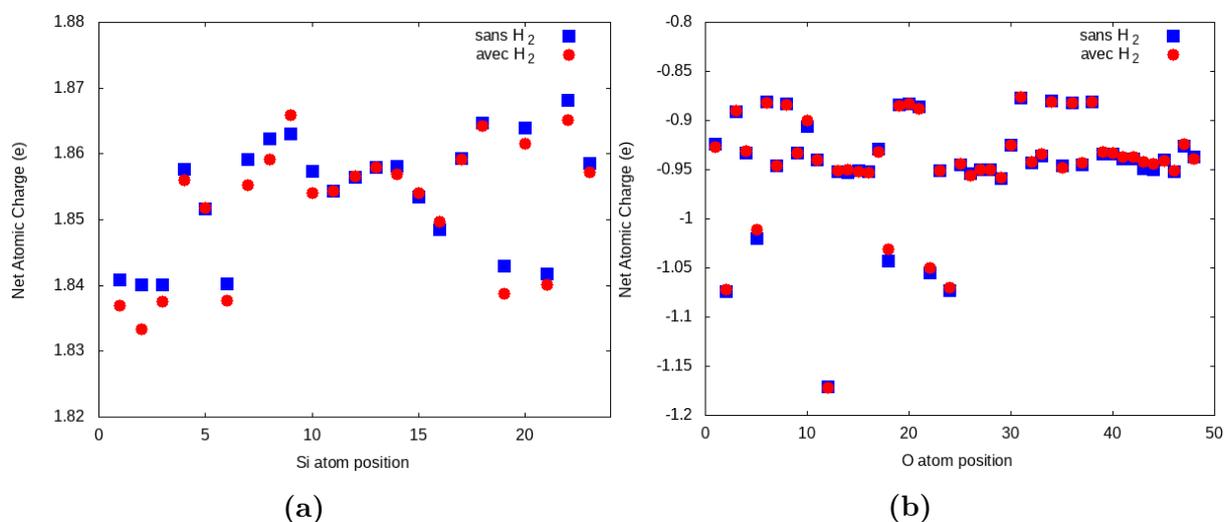


FIGURE 5.11 – Comparaisons des charges partielles des atomes de Si (5.11a) et O (5.11b) de la maille de la LTA avec un cation Na⁺ et un atome Al, avec et sans molécules H₂.

également les atomes qui appartiennent à la fenêtre 6R.

Enfin la charge partielle du cation Na⁺ a également varié de -2,72 %.

Ces données montrent que l’adsorption de la molécule H₂ affecte surtout les atomes d’oxygène de la structure ainsi que le cation Na⁺. La molécule de dihydrogène interagit bien

avec la zéolithe et principalement par l'intermédiaire des atomes d'oxygène et surtout des cations sodium.

I.1.2.3 Ajout d'un second cation Na⁺ sur les sites d'adsorption

Nous avons vu la contribution qu'apporte le cation sodium sur l'adsorption d'une molécule. Par ailleurs, l'étude de l'adsorption de la molécule H₂O (chapitre IV) a montré une meilleure stabilité de la molécule lorsque celle-ci est en interaction avec deux cations Na⁺.

Dans cette étude, nous avons voulu vérifier la récurrence de cette observation sur la molécule O₂ en introduisant un deuxième cation Na⁺ (Na(III)) dans la structure. Nous avons placé O₂ entre les deux cations qui sont en site I et III et réalisé une relaxation de la structure par la méthode DFT.

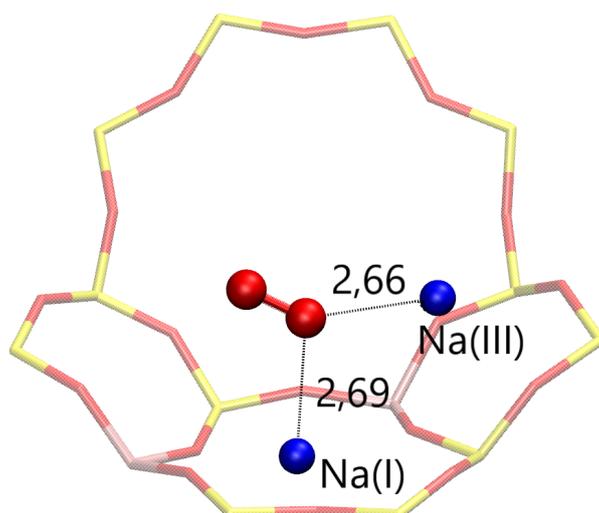


FIGURE 5.12 – Position optimisée de la molécule O₂ dans la maille contenant deux Na⁺. Un des atomes de la molécule O₂ est en interaction avec les deux cations en site I et III, à des distances O(O₂)- -Na de 2,69 et 2,66 Å respectivement.

Après optimisation, l'un des atomes de O₂ est entré en interaction avec les deux cations Na⁺ à des distances O(O₂)- -Na(I) de 2,69 Å et O(O₂)- -Na(III) de 2,66 Å (figure 5.12) pour une énergie d'adsorption de 0,294 eV. Cette énergie est plus importante (+38 %) que celle dans la structure avec un seul cation. Cette configuration n'a pas eu d'impact sur la longueur de la liaison O-O de la molécule de O₂, qui est restée à 1,23 Å.

Comme H₂O, il y a une meilleure stabilité de la molécule O₂ autour de son site d'adsorption, lorsque celle-ci se trouve entre deux cations Na⁺. Nous avons déjà évoqué dans le chapitre précédent que la probabilité de trouver les molécules entre deux cations, lorsque

celles-ci se trouvent près des parois des cages de la zéolithe, est grande, étant donné les distances intercationiques qui se situent majoritairement autour de 4,75 Å.

D'un point de vue électronique, les charges des atomes Si et O des deux structures contenant respectivement un et deux cations Na⁺ ont été comparées, pour toutes les deux en présence de O₂ (figure 5.13). L'objectif, cette fois ci, n'était pas d'estimer l'influence de la présence de l'adsorbat mais celle d'un second cation supplémentaire dans le système.

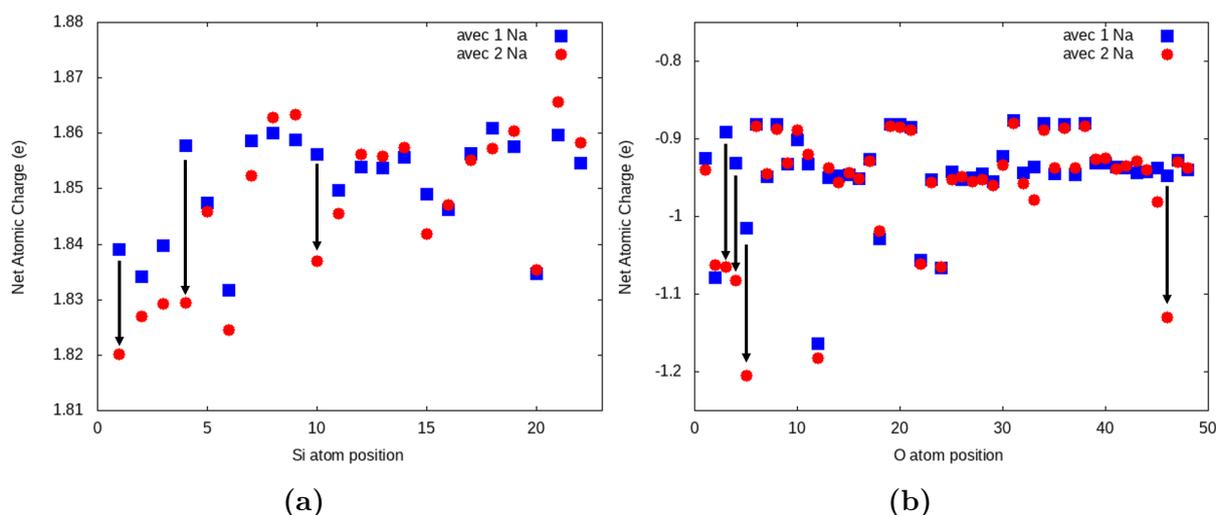


FIGURE 5.13 – Comparaison des charges partielles des atomes Si (5.13a) et O (5.13b) dans deux structures contenant respectivement un et deux cations Na⁺, en présence de la molécule O₂.

Parmi les atomes Si, trois ont eu une variation de la valeur de la charge partielle autour de -1 % (figure 5.13a). Ils appartiennent tous à la fenêtre 4R sur laquelle est localisée la deuxième cation Na⁺. Pour les atomes O de la structure, quatre ont eu une variation de la valeur de leur NAC entre +16,2 et +19,4 % (figure 5.13b). Ces atomes d'oxygène sont ceux qui font partie du tétraèdre AlO₄ où l'atome Al a été rajouté avec le deuxième cation.

I.1.3 Conclusion sur les interactions de O₂/H₂ avec la structure

Dans cette partie, nous avons pu déterminer les types d'interaction qui s'établissent entre les adsorbats (O₂, H₂) et la surface de la zéolithe.

Pour la molécule O₂, cette interaction se fait principalement par l'intermédiaire du cation Na⁺ et de manière plus faible avec les atomes Si de la structure (partie I.1.1). Pour D. Razmus *et al.* [27], les interactions autres qu'avec les cations Na⁺ peuvent être négligées car les structures tétraédriques formées par groupes aluminosilicate de la zéolithe, conduisent les atomes d'oxygène à les masquer.

La molécule H₂ interagit à la fois avec le cation Na⁺ et de manière relativement plus faible avec les atomes d'oxygène de la structure. Ceci a pu être vérifié en regardant les variations minimales des charges partielles des atomes susceptibles d'interagir avec la molécule.

Que ce soit avec la présence de O₂ ou de H₂, la réorganisation de la structure électronique de la maille reste localisée autour de la molécule adsorbée.

L'ajout des cations Na⁺ a plus d'impact sur les charges des atomes de la zéolithe, notamment pour les atomes d'oxygène. Nous avons pu le constater lors des comparaisons entre les structures purement silicatées et avec un cation (partie I.1.2.1) et entre les structures constituées respectivement de un et deux cations Na⁺ (partie I.1.2.3). Ceci s'explique par la substitution des atomes Si par Al conduisant à des variations allant jusqu'à 19 % des charges des atomes d'oxygène à proximité (figure 5.13b). Les calculs ont montré que les molécules O₂ et H₂ entrent en interaction avec la zéolithe principalement via Na⁺. La présence de cations dans la structure a donc une influence importante sur l'adsorption des molécules, mais aussi sur leurs interactions avec les atomes de la structure autre que Na⁺.

Enfin, la position de la molécule sur son site d'adsorption est plus stable lorsque celle-ci se trouve entre deux cations Na⁺. Nous avons pu vérifier ceci par le calcul des énergies d'adsorption pour différents nombres de cations autour de l'adsorbat. Pour O₂ cette énergie varie de 0,213 eV, pour une position optimisée avec un cation, à 0,294 eV lorsque la molécule interagit avec deux cations. La différence entre les deux est importante.

Étant donnée l'important rôle que jouent les cations Na⁺ sur l'adsorption des molécules O₂ et H₂, les études des interactions avec les autres atomes de la structure seront négligées pour les parties suivantes. Toutefois, pour l'analyse de la mobilité de H₂, nous gardons à l'esprit l'interaction de cette molécule avec les atomes d'oxygène de la cavité.

L'adsorption dans la cage β puis α pour les deux molécules est réalisée, même si la probabilité de rencontrer la molécule de H₂ dans la cage β semble faible dans la variété NaA, et d'autres types de zéolithe [19, 20, 28]. Elle n'est pas pour autant impossible [18], d'autant

plus dans un environnement de radiolyse de l'eau.

1.2 Adsorption dans la cage β par DFT

La pré-étude précédente nous a montré comment les molécules H₂ et O₂ interagissent avec la zéolithe. Nous allons à présent étudier l'interaction de ces molécules sur les différents sites d'adsorption de la zéolithe 4A, sachant que leurs positions et orientations dépendent de la répartition des cations Na⁺ dans la structure.

Nous avons commencé par étudier l'adsorption dans la cage β pour les mêmes raisons que lors de l'adsorption de l'eau : la taille de la cage permet d'observer le comportement des molécules avec une possibilité de configurations limitée et une rapide convergence de l'énergie du système.

Après optimisation de la position de la molécule O₂, celle-ci se positionne entre deux cations Na⁺ (en site I) (figure 5.14a) à des distance Na - -O(O₂) de 2,68 et 2,75 Å pour une énergie d'adsorption de 0,290 eV. Dans cette configuration, la longueur O-O de liaison de la molécule est de 1,24 Å, soit un étirement de 0,01 Å par rapport à la longueur initiale. L'orientation de la molécule sur le site cationique s'explique par la répartition des électrons autour de ses atomes d'oxygène, comme le montre la fonction de localisation électronique du système (figure 5.14b) en accord avec le profil de la densité d'électrons donné par Mikosch *et al.* [29].

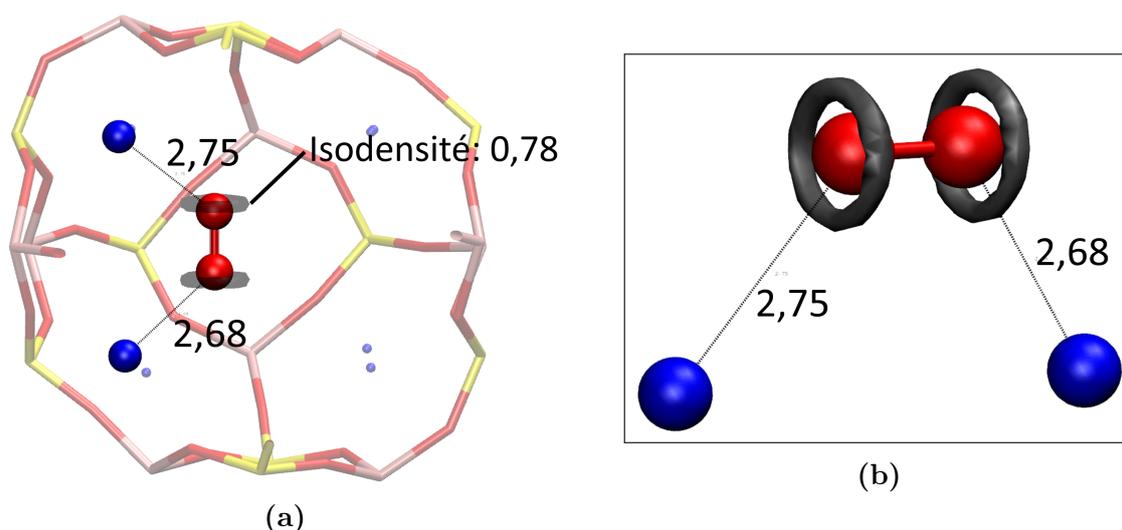


FIGURE 5.14 – Position optimisée de la molécule O₂, en interaction avec deux Na⁺, dans la cage β de la zéolithe Z4A (figure 5.14a) ainsi que la densité d'électron autour de ses atomes. La figure 5.14b montre la densité électronique autour des atomes d'oxygène de la molécule O₂ à une isodensité de 0,78.

Nous avons comparé les résultats avec l'adsorption de la molécule O₂ dans la cage β de la zéolithe ZK4. Elle a pris la même configuration que dans la Z4A avec les distance O(O₂)- -Na les plus proches à 2,75 et 2,94 Å et une longueur de liaison O-O de 1,23 Å (tableau 5.1). Ces distances entre les cations et la molécule sont supérieures à celles mesurées dans la Z4A, ce qui amène à une énergie d'adsorption légèrement plus faible (-0,266 eV) comme nous l'avons déjà pu observer pour la molécule H₂O. Ceci s'explique en partie par la différence de charge entre les atomes des deux structures, notamment pour les cations Na⁺ par lesquels se font l'interaction de la molécule de dioxygène avec la zéolithe, avec une charge moyenne de 0,915 e pour ceux de la zéolithe 4A et 0,918 e dans la ZK4.

TABLE 5.1 – Comparaison des grandeurs géométriques et énergétiques calculées dans les zéolites ZK4 et Z4A pour l'adsorption de la molécule de O₂.

Grandeurs	ZK4	Z4A
O(O ₂)- -Na1	2,75 Å	2,68 Å
O(O ₂)- -Na2	2,94 Å	2,75 Å
O-O	1,23 Å	1,24 Å
E _{ad} (O ₂)	0,266 eV	0,290 eV

Nous avons poursuivi l'étude dans la cage β par l'adsorption de la molécule de H₂. Après optimisation, elle a pris la même configuration que dans la partie I.1.2.2, c'est à dire les deux atomes d'hydrogène de la molécule en interaction avec le même cation Na⁺. Ceci est en accord avec les observations numériques faites par Koubi *et al.* [13]. Les distances H(H₂)- -Na sont de 2,79 et 2,72 Å. On note également deux interactions avec les atomes d'oxygène appartenant à la cage à des distances de 2,65 et 2,67 Å (figure 5.15). La longueur de liaison H-H est de 0,75 Å. L'énergie d'adsorption de H₂ dans cette configuration est de 0,077 eV.

L'étude de la répartition des électrons autour de la molécule O₂ à une isodensité de 0,96 montre un décalage de l'isovolume dû à la présence des atomes d'oxygène sur la parois de la cage β . Sa déformation à proximité du cation Na⁺ est une indication de l'interaction H₂- -Na. Même si celle-ci est très faible comparée à celles de l'eau et du dioxygène, elle peut intervenir dans la régulation du déplacement de la molécule dans la structure, dans le cas d'un regroupement de plusieurs molécules H₂ autour d'un cation Na⁺ [30] par exemple.

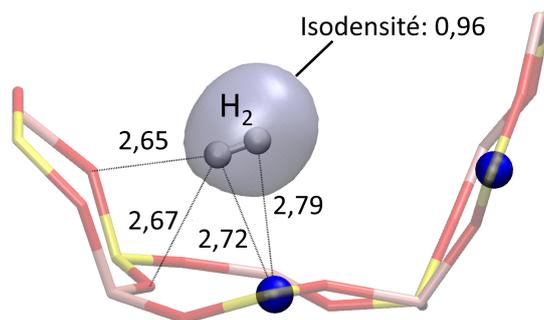


FIGURE 5.15 – Une position optimisée de la molécule H₂ adsorbée dans la cage β de la zéolithe 4A. Les distances H(H₂)- -Na et H(H₂)- -O_Z sont exprimées en Å. La densité d'électrons autour de la molécule de H₂ est représentée à une valeur d'isodensité de 0,96.

1.3 Adsorption dans la cage α par DFT

Après avoir déterminé l'équilibre des molécules O₂ et H₂ dans la cage β , nous avons étudié leur adsorption dans la cage α qui est plus grande et offre plusieurs possibilités de configurations autour des sites cationiques. Nous avons à nouveau vu le rôle principal joué par les cations dans l'optimisation des positions des adsorbats O₂ et H₂.

La molécule O₂ peut être en interaction avec un ou deux cations Na⁺, en fonction de la distance qui la sépare des cations les plus proches. Deux configurations sont possibles pour O₂ lorsqu'elle interagit avec un seul cation (figure 5.8). Deux configurations sont également possibles lorsque l'interaction se fait avec deux cations : un des atomes d'oxygène de la molécule interagit avec deux cations (configuration 1) ou chacun des deux interagit avec un cation (configuration 2).

Ces deux configurations sont présentées sur la figure 5.16.

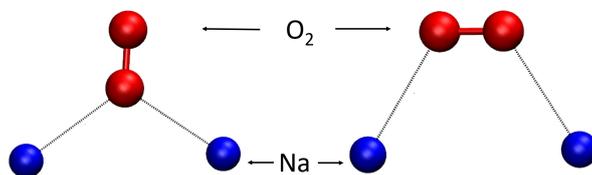


FIGURE 5.16 – Deux configurations de la molécule O₂ à l'équilibre entre deux cations Na⁺. Celle de gauche est la configuration 1 où seul un des atomes de la molécule de O₂ interagit avec deux cations Na⁺. La figure de droite montre la configuration 2 où chacun des deux atomes d'oxygène de la molécule interagit avec un cation.

Nous avons calculé les énergies d'adsorption pour chacune de ces configurations dans la

cage α dont les plus stables sont présentées sur la figure 5.17. Ce sont celles qui reviennent le plus souvent, indépendamment de la position initiale de la molécule. Elles montrent qu'une configuration n'a pas plus d'influence sur la longueur de liaison O-O qu'une autre. Dans tous les cas, l'interaction de la molécule O₂ avec les cations entraîne un étirement de 0,02 Å par rapport à la longueur en phase gaz. Cette variation de la longueur O-O, issue du calcul DFT statique, indique un léger affaiblissement de la liaison sous l'influence des cations.

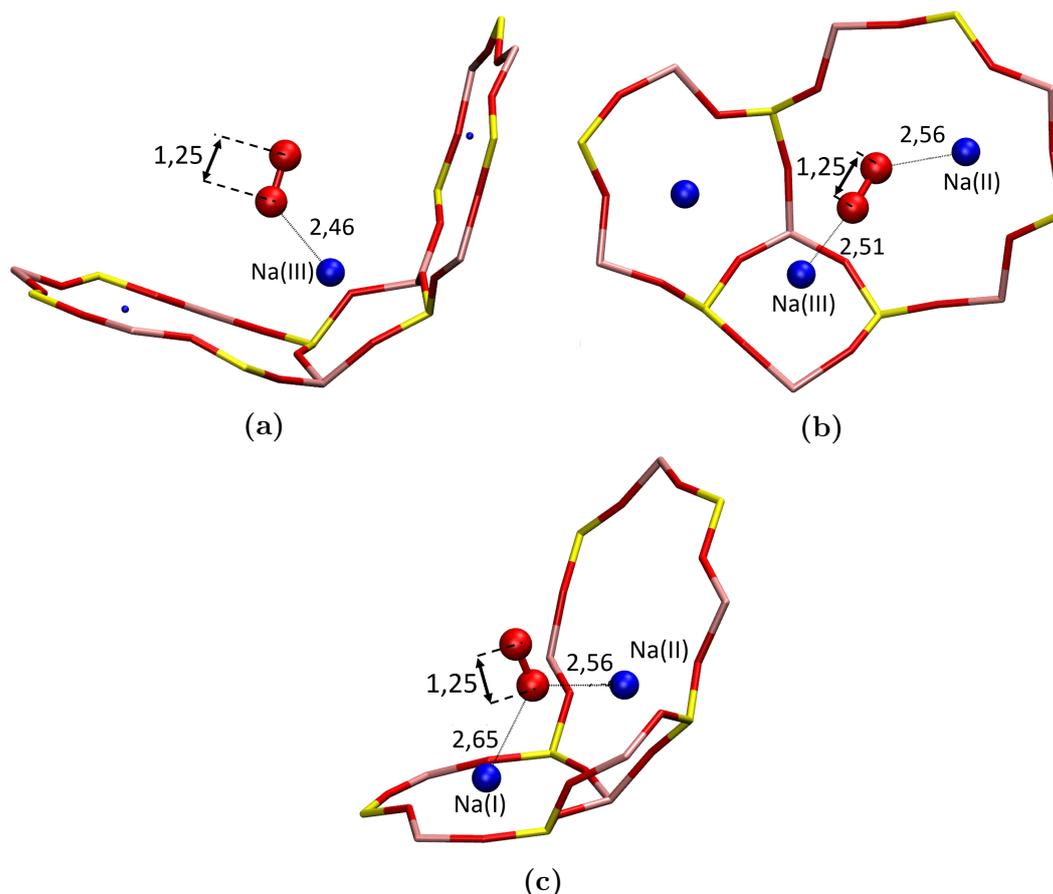


FIGURE 5.17 – Différentes possibilités de configuration de O₂ autour du cation Na⁺ (bleu) dans la cage α . Seul un des atomes d'oxygène est en interaction avec un cation Na⁺ (fig. 5.17a), chacun des atomes d'oxygène de la molécule est en interaction avec un cation Na⁺ respectivement (fig. 5.17b), un des atomes d'oxygène est en interaction avec deux cations Na⁺ (fig. 5.17c).

Les tableaux 5.2 et 5.3 ci-dessous donnent une comparaison des énergies pour les deux configurations pour la molécule O₂ placée entre les cations Na(I) et Na(II) et entre Na(I) et Na(III). Elle montre que l'adsorption est plus importante avec la configuration 2, avec une différence en énergie d'adsorption de 0,033 eV pour le cas de la molécule entre Na(I) et Na(II) et 0,023 eV pour le cas entre Na(I) et Na(III). On peut également en déduire que la position est plus stable lorsque la molécule se trouve entre les cations Na(I) et Na(III) ;

ceci est dû à la mobilité plus importante du cation Na(III) comparée à celle de Na(I) et Na(II) [31].

Malgré des valeurs d'énergie d'adsorption en accord avec la littérature pour la molécule H₂O, celles obtenues pour O₂ sont supérieures d'environ 0,1 eV par rapport à ce qui peut être trouvé expérimentalement [32, 33]. En plus de l'utilisation de la correction DFT-D2 de Grimme [34–36] pour une meilleure représentation des interactions de Van der Waals, elles ont été calculées en prenant en compte la polarisation du spin implémenté dans le code VASP qui a un effet important sur la précision des valeurs obtenues [29].

TABLE 5.2 – Distances et énergie d'adsorption mesurées lorsque la position de O₂ est optimisée entre **Na(I)** et **Na(II)**

Grandeurs	Configuration 1	Configuration 2
E _{ad} (O ₂) (eV)	0,200	0,233
O-O (Å)	1,24	1,23
Na(I)-Na(II) (Å)	4,38	4,45
O _{O₂} -Na(I) (Å)	2,90	2,68
O _{O₂} -Na(II) (Å)	2,75	2,63

TABLE 5.3 – Distances et énergie d'adsorption mesurées lorsque la position de O₂ est optimisée entre **Na(I)** et **Na(III)**

Grandeurs	Configuration 1	Configuration 2
E _{ad} (O ₂) (eV)	0,309	0,332
O-O (Å)	1,24	1,25
Na(I)-Na(III) (Å)	3,85	3,92
O _{O₂} -Na(I) (Å)	2,65	2,63
O _{O₂} -Na(III) (Å)	2,57	2,50

Les études préliminaires ont montré que la molécule H₂ interagit avec la zéolithe par les cations Na⁺ et les atomes d'oxygène de la structure. Dans un premier temps, elle a été placée sur une fenêtre 8R comme représenté sur la figure 5.18, où chacun des atomes d'hydrogène de la molécule est en interaction avec un atome d'oxygène appartenant à la fenêtre et avec un cation Na(II). Nous trouvons une énergie d'adsorption de 0,280 eV, qui est supérieure à celle de O₂. Areán *et al.* [37] ont également constaté une valeur "anormalement" élevée de l'énergie d'adsorption de H₂ dans cette configuration dans leurs études d'adsorption de la molécule dans la zéolithe CaA (de structure LTA avec des cations Ca²⁺). Ils attribuent cette forte stabilité de la molécule par sa configuration particulièrement favorable à une forte interaction électrostatique avec les atomes d'oxygène de la zéolithe, en plus de son interaction avec le cation.

Cette configuration semble donc être très stable pour H₂. On y observe un étirement de

0,01 Å de la liaison H-H (soit 0,76 Å), alors qu'elle reste à 0,75 Å dans toutes les autres configurations envisagées ultérieurement. Pour rappel, la fenêtre 8R est également le site d'adsorption le plus stable pour la molécule de H₂O dans la cage α (chapitre III).

Ce site peut, de ce fait, être d'un grand intérêt, pour observer une préparation à la dissociation de la molécule H₂, dans la perspective de sa recombinaison avec O₂.

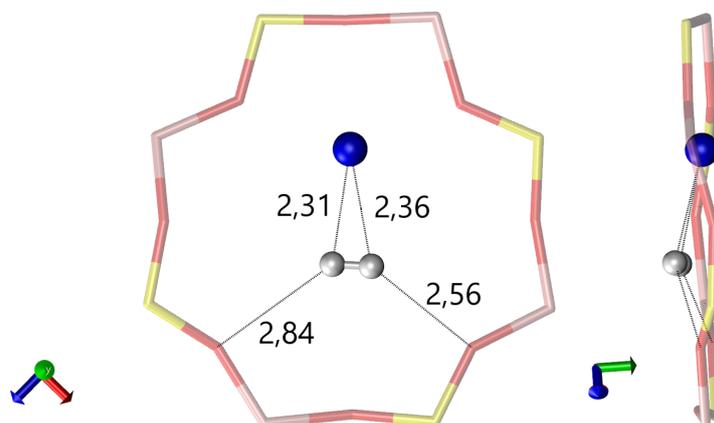


FIGURE 5.18 – Position optimisée de H₂ sur la fenêtre 8R. La molécule est en interaction avec un cation Na(II) et deux atomes d'oxygène de la structure.

Nous avons continué l'étude d'adsorption en plaçant la molécule au centre de la cage α (figure 5.19a) ou à proximité des cations. Quel que soit le site cationique choisi, la position optimisée de molécule H₂ est la même : les deux atomes H en interaction avec le même cation Na. Nous avons choisi de représenter dans ce manuscrit la position de la molécule à proximité d'un cation Na(I) (figure 5.19b).

Lorsque la molécule H₂ a été placée initialement au centre de la cage α , celle-ci n'est entrée en interaction avec aucun autre atome de la structure à la fin de l'optimisation. Les parois de la zéolithe n'ont donc pas d'effet notable sur la molécule lorsqu'elle en est suffisamment éloignée, contrairement à la molécule d'eau qui a tendance à chercher un site cationique, quelle que soit sa position initiale. Dans cette configuration, l'énergie d'adsorption calculée est de 0,027 eV.

Lorsqu'elle est suffisamment proche d'un cation Na⁺, elle entre en interaction avec celui-ci mais de manière plus faible comparée celles de la molécule de H₂O ou O₂. Sur la figure 5.19b, les distances H - -Na sont de 2,43 et 2,37 Å en accord avec celles indiquées dans la littérature [16, 20]. La longueur de liaison H-H de la molécule reste à 0,75 Å. L'énergie d'adsorption calculée pour cette configuration est de 0,151 eV.

Les grandeurs géométriques sont en accord avec la littérature, mais les énergies d'adsorption calculées sont supérieures d'environ 0,1 eV [13, 28, 38]. Néanmoins, nous pouvons observer que la position dans laquelle se trouve la molécule influence son interaction avec

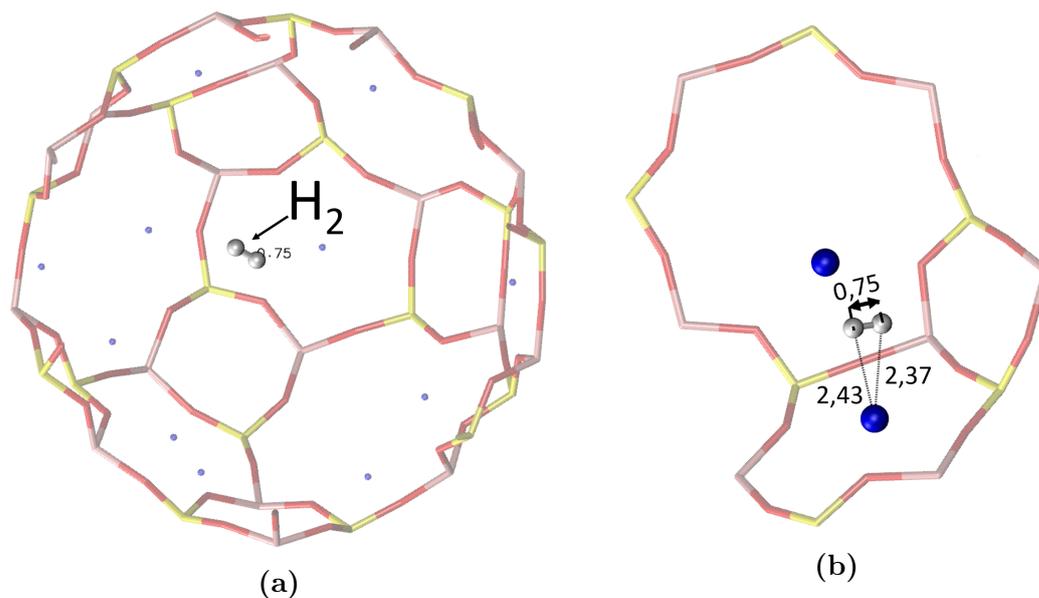


FIGURE 5.19 – Position optimisée de H₂ au centre de la cage α (fig. 5.19a) et en interaction avec un cation Na(I) (fig. 5.19b).

la zéolithe. Ainsi nous pouvons remarquer que l'énergie d'adsorption est plus importante lorsqu'elle se trouve sur la fenêtre 8R en interaction à la fois avec un cation Na et deux atomes O appartenant à la fenêtre. Cette énergie est à l'inverse très faible lorsque la molécule est au centre de la cage α , en interaction avec aucun autre atome (ici cette différence est de 0,2 eV).

I.4 Conclusion de l'étude statique

Nous avons vu dans cette partie que les molécules O₂ et H₂ interagissent toutes les deux avec le cation Na⁺ à différents degrés. Nous avons pu le montrer par les études DFT statique en observant notamment la variation des charges partielles sur les atomes de la structure causée par la proximité d'un adsorbat.

Les études MC ont montré que l'adsorption de la molécule O₂ débute à une pression inférieure à celle de H₂. Ceci indique une meilleure affinité de la molécule d'oxygène avec la zéolithe, confirmée et quantifiée par les calculs d'énergie d'adsorption des deux molécules. Néanmoins, les isothermes d'adsorption ont mis en évidence la difficulté d'introduire les molécules dans la zéolithe à faible pression et à 298 K. La littérature estime qu'à ces conditions le nombre de molécule par cavité est inférieur à un. Les observations expérimentales de la disparition de H₂ et O₂ dans le ciel gazeux environnant la Z4A chargée partiellement en eau semble montrer l'inverse, c'est à dire que des gaz entrent pour se recombiner à l'intérieur de la structure, à 298K et à pression atmosphérique.

Dans la partie suivante nous allons étudier le comportement de ces molécules par la méthode AIMD. Celle-ci permettra d'observer l'évolution de leur position sur une période relativement courte (110 ps), mais suffisante pour en étudier la mobilité.

Partie II

Étude dynamique dans la zéolithe ZK4

Dans cette partie, nous présentons les résultats obtenus lors des études dynamiques par la méthode AIMD. La méthode ainsi que les paramètres de calculs utilisés ont été les mêmes que pour l'étude de l'adsorption de la molécule d'eau.

La molécule O₂ est initialement placée sur les différents sites préférentiels d'adsorption déterminés en statique.

Puisque H₂ interagit faiblement avec la zéolithe, nous avons décidé d'étudier principalement le comportement de O₂ dans la cage α en fonction du temps.

II.1 Structure purement silicatée

Afin de comprendre l'effet des cations Na⁺ sur la mobilité de la molécule O₂, nous avons effectué l'étude dynamique dans la structure en absence de cation. La figure 5.20 présente l'évolution de la position de O₂ dans la cage α de la structure pendant la simulation de 110 ps (dont 15 ps de phase d'équilibrage). La molécule a été placée de manière aléatoire dans la cage et les images instantanées ont été récupérées lorsque celle-ci effectuait un déplacement important d'un site à un autre.

Même si la molécule ne reste pas de manière permanente sur un site, son déplacement reste proche des parois de la cage (figure 5.20, t=110 ps). Son temps de séjour sur un site est aléatoire, allant de ≈ 3 ps à 30 ps. Nous n'avons pas observé le passage de la molécule d'une cage à une autre durant la période de simulation. Cependant, nous avons remarqué que la structure n'a que peu d'influence sur le mouvement de la molécule en l'absence des cations Na⁺.

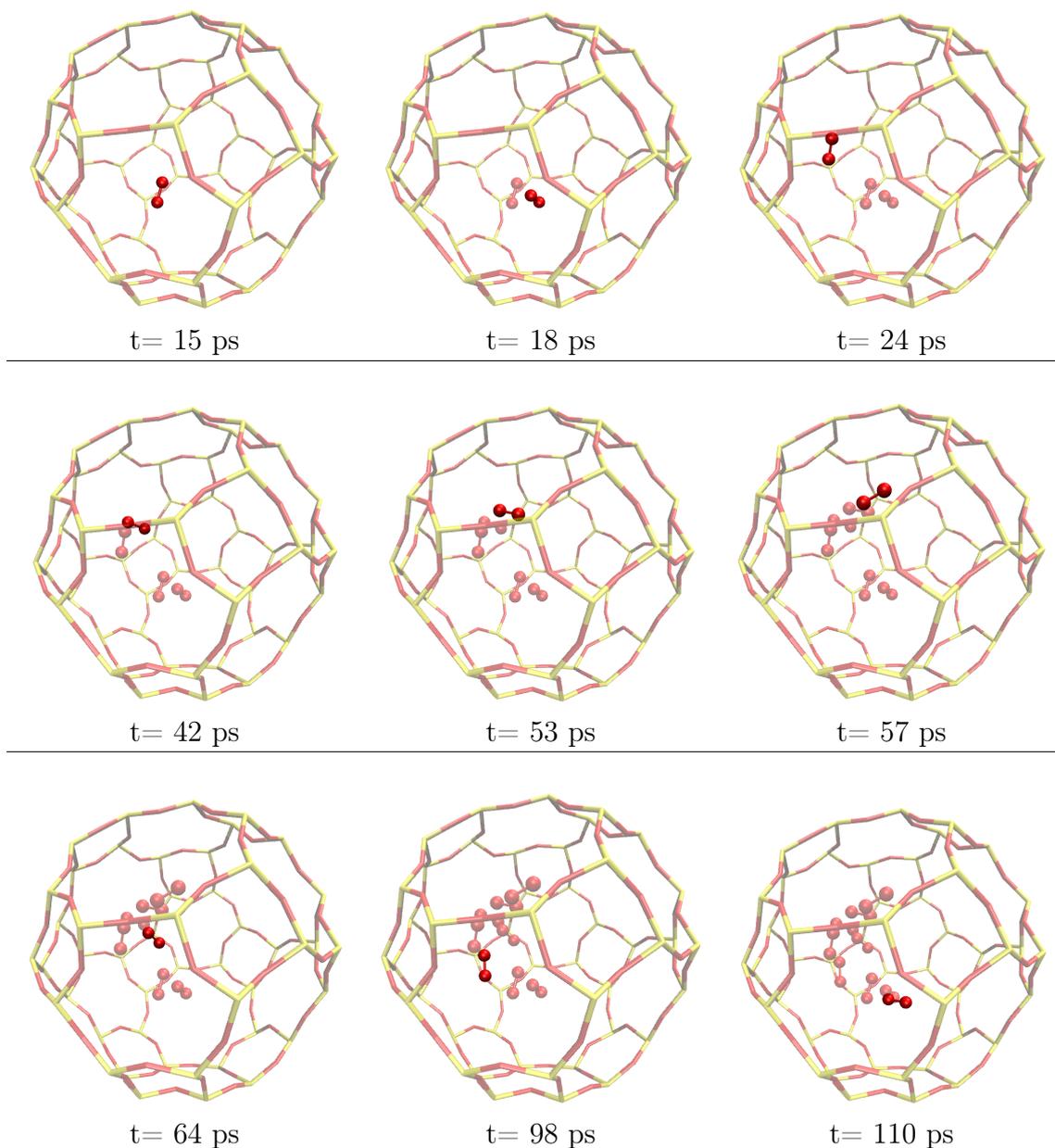


FIGURE 5.20 – Évolution de la position de la molécule de O₂ dans la cage α de la structure purement silicatée au cours du temps à une température moyenne de 298 K. En couleurs floutées, sont représentées les positions antérieures.

II.2 Cage α de la zéolithe ZK4

La molécule O₂ a été placée initialement entre un cation Na(I) et Na(III). Les quinze premières ps ont été considérées comme une phase d'équilibrage.

La figure 5.21 montre l'évolution de la position de O₂ sur les différents sites d'adsorption durant la séquence AIMD de 150 ps (150 000 itérations).

À la fin de l'équilibrage, chacun des atomes O de la molécule interagit avec un cation Na(I) et Na(III) respectivement ("configuration 1", cf figure 5.16). Elle reste dans cette position durant 2 ps puis passe en "configuration 2" pour une durée de 1 ps. Les deux configurations vont alterner sur le même site pendant une durée d'environ 37 ps.

À t= 52 ps, les deux atomes d'oxygène de la molécule interagissent avec le même cation Na(III) pendant environ 38 ps jusqu'à ce que l'un des atomes d'oxygène de la molécule entre en interaction avec un deuxième cation à proximité, qui se trouve en site II. Durant 18 ps, celle-ci oscillera entre les cations Na(II) et Na(III) jusqu'à ce qu'elle n'interagisse de nouveau qu'avec un seul cation Na(III) pour une durée de 9 ps.

À t= 117 ps, O₂ interagit avec deux cations Na(III) et Na(I), voisins du site d'introduction initial de la molécule. Elle restera sur ce site jusqu'à la fin de la séquence AIMD, soit environ 33 ps.

Ces données montrent que O₂ ne reste pas en permanence sur un même site mais évolue de site en site à une cadence observable sur 110 ps, en se plaçant à 298 K. Lorsque la molécule se trouve entre deux cations, elle se positionne en alternant les deux configurations définies précédemment et reste ainsi pendant 1~2 ps. Sa durée de séjour sur un site est d'environ une trentaine de ps lorsqu'elle est en interaction avec deux cations Na⁺. Pour les interactions avec un seul cation, cette durée est d'une dizaine de ps.

Nous pouvons constater le contraste entre les adsorptions avec et sans cations Na⁺. Pour un même intervalle de temps, la molécule de O₂ reste proche de sa position initiale à cause de son interaction avec les cations Na⁺ aux alentours (figure 5.21), tandis qu'en l'absence de ceux-ci, la molécule a franchi la moitié de la cage α (figure 5.20). Ceci peut jouer un rôle important dans le cas du processus de recombinaison entre O₂ et H₂. Le ralentissement du mouvement de la molécule de dioxygène et éventuellement l'affaiblissement de sa liaison O-O, dû à son interaction avec le cation, contribuent à sa préparation à une réaction potentielle avec H₂.

De plus, l'étude en AIMD de l'adsorption de H₂ dans la zéolithe a montré que, malgré la faible influence de la structure sur le déplacement de la molécule, son évolution dans la

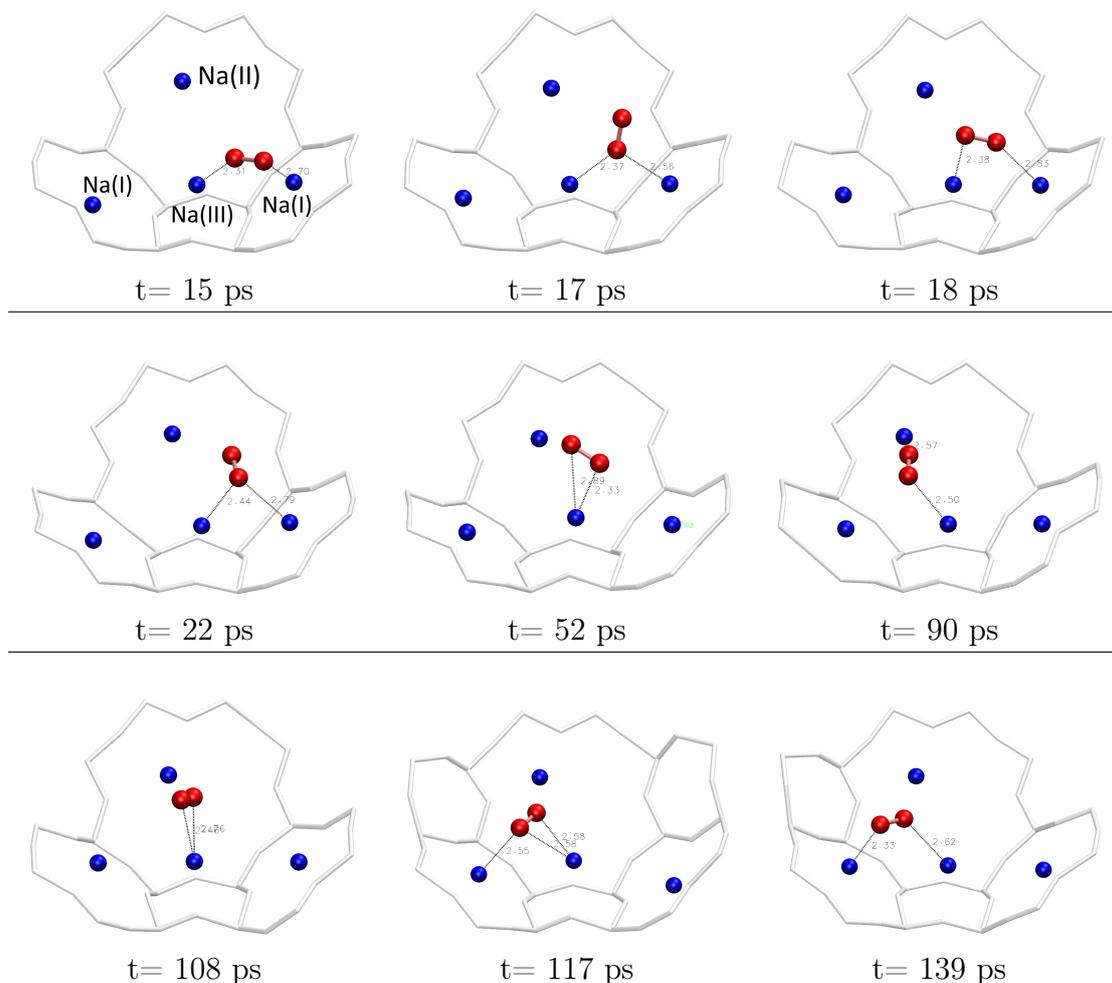


FIGURE 5.21 – Évolution de la position de la molécule O₂ sur les sites cationiques de la cage α au cours du temps à une température moyenne de 298 K.

cavité se fait de sites cationiques en sites cationiques (d'une durée très brève $\approx 0,22$ ps), lorsque celui-ci est suffisamment proche (et disponible). Compte tenu des valeurs d'énergie faibles que nous avons déterminées, la durée de cette interaction sera très brève et à une courte distance. La figure 5.22 montre quelques images instantanées des positions de H₂ dans la cage α de la ZK4 durant la simulation AIMD. Contrairement à O₂ qui est resté proche de son site d'adsorption initial, H₂ s'est déplacé sur plus de sites pour la même période en interagissant avec un cation Na⁺ lorsque celui-ci est suffisamment proche.

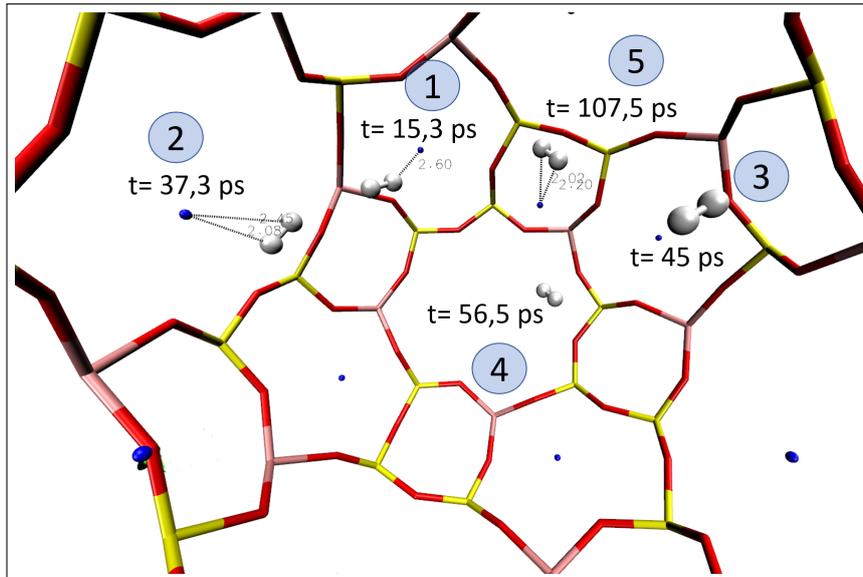


FIGURE 5.22 – Positions de la molécule H₂ dans la cage α de la zéolithe ZK4 à différents instants de la simulation. Les temps indiqués représentent l’instant (t) où la position a été enregistrée durant la séquence. Les atomes en bleu sont les cations Na⁺.

II.3 Conclusion de l’étude dynamique

Les résultats de cette étude ont confirmé les interactions des molécules O₂ et H₂ avec les cations Na⁺ de la zéolithe Z4A. Ces cations diminuent fortement la mobilité de O₂ et limitent son déplacement entre deux sites cationiques voisins pendant les 110 ps de simulation AIMD. La molécule H₂, qui interagit plus faiblement avec les cations en comparaison à O₂, a quant à elle une plus grande mobilité dans la cage α , avec un déplacement qui se fait également de site cationique en site cationique.

Ces types de déplacement des deux molécules, orientées par les cations, facilitent l’interception entre les deux même si, comme nous le verrons dans le chapitre suivant, la probabilité de celle-ci reste faible.

Conclusion

Nous avons étudié dans ce chapitre l'adsorption (séparée) des molécules O₂ et H₂ dans la zéolithe 4A par les différentes méthodes MC, DFT statique et dynamique. Nous avons ainsi pu montrer que l'affinité de la molécule d'oxygène avec la zéolithe est beaucoup plus forte que celle de l'hydrogène, mais reste toutefois inférieure à celle de l'eau. La simulation MC a montré une quantité plus importante des molécules O₂ adsorbées, comparée à celles de H₂ pour une même pression. Les difficultés d'adsorption à basse pression n'ont pas permis de déterminer le nombre de molécules dans les cavités dans les mêmes conditions expérimentales que L. Frances *et al.* [39]. Nous avons néanmoins pu localiser les différents sites préférentiels des molécules qui, comme la molécule H₂O, sont localisés à proximité des cations Na⁺. Cette interaction des molécules, que ce soit H₂ ou O₂, avec les cations a pu être confirmée par la méthode DFT statique, notamment par l'étude de l'influence du cation sur l'adsorption des molécules en réalisant des adsorptions dans des structures purement silicatées et pour différents nombres de cations. Des interactions existent entre les adsorbats et les atomes de la zéolithe, autres que les cations, mais celles-ci sont plus faibles et pourront être négligées.

Lorsque les molécules interagissent avec les cations Na⁺, une orientation est plus favorisée comparée à d'autres :

- pour la molécule O₂, il s'agit d'une orientation 'parallèle' où l'axe O-O de la molécule est parallèle à O-Na,
- pour la molécule de H₂, c'est l'orientation 'perpendiculaire' qui est favorisée avec chacun de ses deux atomes H en interaction avec le même cation.

En ce qui concerne la molécule O₂ en particulier, ces études ont montré une position d'équilibre plus stable entre deux cations. Deux orientations lui sont ainsi possibles :

- un des atomes O de la molécule interagit avec les deux cations Na⁺
- les deux atomes O interagissent chacun avec un cation. Nous les retrouvons lors des calculs en méthode AIMD.

Les trois méthodes MC, DFT statique et AIMD ont montré que l'interaction de O₂ avec la zéolithe est plus forte que celle de H₂. Une hiérarchie d'adsorption peut ainsi être établie entre les trois principaux protagonistes du phénomène de recombinaison en cas de radiolyse de l'eau : $E_{ad}(H_2O) \gg E_{ad}(O_2) > E_{ad}(H_2)$.

Une question demeure cependant concernant l'introduction des gaz appartenant au ciel gazeux situé à l'extérieur de la zéolithe. Les études MC ont montré la nécessité d'une pres-

sion élevée ou une température très basse pour que les molécules O₂ et H₂ s'introduisent dans la zéolithe. Un facteur supplémentaire pourrait donc contribuer à la décroissance de la quantité de molécule à l'extérieur de la zéolithe. Ceci explique le lent processus de retour des molécules dans le matériau [40].

Le chapitre suivant sera donc consacré à l'étude des interactions entre les adsorbats, en mélange dans la zéolithe.

Bibliographie

- [1] H. Langmi, D. Book, A. Walton, S. Johnson, M. Al-Mamouri, J. Speight, P. Edwards, I. Harris, and P. Anderson, "Hydrogen storage in ion-exchanged zeolites," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 404, pp. 637–642, 2005.
- [2] Y. Li and R. T. Yang, "Hydrogen storage in low silica type X zeolites," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 34, pp. 17175–17181, 2006.
- [3] J. Weitkamp, M. Fritz, and S. Ernst, "Zeolites as media for hydrogen storage," in *Proceedings from the ninth international zeolite conference*, pp. 11–19, Elsevier, 1993.
- [4] L. Regli, A. Zecchina, J. G. Vitillo, D. Cocina, G. Spoto, C. Lamberti, K. P. Lille-rud, U. Olsbye, and S. Bordiga, "Hydrogen storage in chabazite zeolite frameworks," *Physical Chemistry Chemical Physics*, vol. 7, no. 17, pp. 3197–3203, 2005.
- [5] J. J. Beaman, "Oxygen storage on zeolites," tech. rep., TEXAS UNIV AT AUSTIN DEPT OF MECHANICAL ENGINEERING, 1989.
- [6] R. T. Yang, *Adsorbents : fundamentals and applications*. John Wiley & Sons, 2003.
- [7] S. Yoshida, N. Ogawa, K. Kamioka, S. Hirano, and T. Mori, "Study of zeolite molecu-lar sieves for production of oxygen by using pressure swing adsorption," *Adsorption*, vol. 5, no. 1, pp. 57–61, 1999.
- [8] M. Pan, H. M. Omar, and S. Rohani, "Application of nanosize zeolite molecular sieves for medical oxygen concentration," *Nanomaterials*, vol. 7, no. 8, p. 195, 2017.
- [9] S. Nandi and P. Walker Jr, "Separation of oxygen and nitrogen using 5A zeolite and carbon molecular sieves," *Separation Science and Technology*, vol. 11, no. 5, pp. 441–453, 1976.
- [10] T. Ishihara, M. Kagawa, F. Hadama, H. Nishiguchi, M. Ito, and Y. Takita, "Thermo-stable molecular sieves, silicoaluminophosphate (SAPO)-34, for the removal of NO X with C₃H₆ in the coexistence of O₂, H₂O, and SO₂," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 36, no. 1, pp. 17–22, 1997.
- [11] R. Harper, G. Stifel, and R. Anderson, "Adsorption of gases on 4A synthetic zeolite," *Canadian Journal of Chemistry*, vol. 47, no. 24, pp. 4661–4670, 1969.
- [12] N. Brigot, E. C. de Lara, and M. Blain, "Calcul ab initio de l'interaction d'une molécule d'azote avec un ion Na⁺. comparaison avec les données expérimentales du spectre infrarouge de N₂ adsorbé dans la zéolithe NaA," *Journal de Physique*, vol. 42, no. 7, pp. 979–984, 1981.
- [13] L. Koubi, M. Blain, E. C. de Lara, and J.-M. Leclerq, "Vibrational frequency shifts of diatomic molecules in interaction with a na⁺ cation by ab initio calculations. com-parison with experiment on H₂ and N₂ adsorbed in NaA zeolite," *Chemical physics letters*, vol. 217, no. 5-6, pp. 544–550, 1994.

- [14] D. A. Dixon, J. L. Gole, and A. Komornicki, "Lithium and sodium cation affinities of hydrogen, nitrogen, and carbon monoxide," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 92, no. 5, pp. 1378–1382, 1988.
- [15] J. Soussen-Jacob, J. Tsakiris, and E. Cohen De Lara, "Adsorption of oxygen molecule in naA zeolite : isotherms and infrared measurements," *The Journal of chemical physics*, vol. 91, no. 4, pp. 2649–2655, 1989.
- [16] I. Papai, A. Goursot, F. Fajula, D. Plee, and J. Weber, "Modeling of N₂ and O₂ adsorption in zeolites," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 99, no. 34, pp. 12925–12932, 1995.
- [17] A. Goulay, J. Tsakiris, and E. Cohen de Lara, "Molecular interactions in nanoporous adsorbents. adsorption of N₂ and O₂ in zeolites with cavities or channels : Na₁₂A, Ca₆A, NaX, and decationated mordenite," *Langmuir*, vol. 12, no. 2, pp. 371–378, 1996.
- [18] F. Stéphanie-Victoire, A.-M. Goulay, and E. Cohen de Lara, "Adsorption and coadsorption of molecular hydrogen isotopes in zeolites. 1. isotherms of H₂, HD, and D₂ in NaA by thermomicrogravimetry," *Langmuir*, vol. 14, no. 25, pp. 7255–7259, 1998.
- [19] V. Kazansky, V. Borovkov, A. Serich, and H. Karge, "Low temperature hydrogen adsorption on sodium forms of faujasites : barometric measurements and drift spectra," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 22, pp. 251–259, June 1998.
- [20] F. Darkrim, A. Aoufi, P. Malbrunot, and D. Levesque, "Hydrogen adsorption in the NaA zeolite : A comparison between numerical simulations and experiments," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, pp. 5991–5999, Apr. 2000.
- [21] R. Kahn, E. Cohen de Lara, and E. Viennet, "Diffusivity of the hydrogen molecule sorbed in NaA zeolite by a neutron scattering experiment," *The Journal of chemical physics*, vol. 91, no. 8, pp. 5097–5102, 1989.
- [22] H. Langmi, A. Walton, M. Al-Mamouri, S. Johnson, D. Book, J. Speight, P. Edwards, I. Gameson, P. Anderson, and I. Harris, "Hydrogen adsorption in zeolites A, X, Y and RHO," *Journal of Alloys and Compounds*, vol. 356, pp. 710–715, 2003.
- [23] Y. Sun and S. Han, "Diffusion of N₂, O₂, H₂S and SO₂ in MFI and 4A zeolites by molecular dynamics simulations," *Molecular Simulation*, vol. 41, no. 13, pp. 1095–1109, 2015.
- [24] J. Izumi and M. Suzuki, "Oxygen selectivity on partially K exchanged Na-A type zeolite at low temperature," *Adsorption*, vol. 7, no. 1, pp. 27–39, 2001.
- [25] L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, and H. Toulhoat, "A density functional theory study of molecular and dissociative adsorption of H₂ on active sites in mordenite," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 47, pp. 22491–22501, 2005.
- [26] C. O. Areán, G. T. Palomino, E. Garrone, D. Nachtigallova, and P. Nachtigall, "Combined theoretical and FTIR spectroscopic studies on hydrogen adsorption on the zeolites Na- FER and K- FER," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 110, no. 1, pp. 395–402, 2006.
- [27] D. M. Razmus and C. K. Hall, "Prediction of gas adsorption in 5A zeolites using Monte Carlo simulation," *AIChE journal*, vol. 37, no. 5, pp. 769–779, 1991.

- [28] J. Salazar, S. Lectez, C. Gauvin, M. Macaud, J. Bellat, G. Weber, I. Bezverkhyy, and J. Simon, "Adsorption of hydrogen isotopes in the zeolite NaX : Experiments and simulations," *International Journal of Hydrogen Energy*, vol. 42, no. 18, pp. 13099–13110, 2017.
- [29] H. Mikosch, E. L. Uzunova, and G. St. Nikolov, "Interaction of molecular nitrogen and oxygen with extraframework cations in zeolites with double six-membered rings of oxygen-bridged silicon and aluminum atoms : A DFT study," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 22, pp. 11119–11125, 2005.
- [30] M. Falcetta, J. Pazun, M. Dorko, D. Kitchen, and P. Siska, "Ab initio study of the potential energy surface for the interaction of sodium (1+) with molecular hydrogen and the geometries and energies of $\text{Na}^+(\text{H}_2)_n$, $n=2-4$," *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 97, no. 5, pp. 1011–1018, 1993.
- [31] K. Chandrakumar and S. Pal, "DFT and local reactivity descriptor studies on the nitrogen sorption selectivity from air by sodium and calcium exchanged zeolite-A," *Colloids and Surfaces A : Physicochemical and Engineering Aspects*, vol. 205, no. 1-2, pp. 127–138, 2002.
- [32] D. M. Ruthven and R. I. Derrah, "Diffusion of monatomic and diatomic gases in 4A and 5A zeolites," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 71, pp. 2031–2044, 1975.
- [33] R. Jasra, N. Choudary, and S. Bhat, "Correlation of sorption behavior of nitrogen, oxygen, and argon with cation locations in zeolite X," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 35, no. 11, pp. 4221–4229, 1996.
- [34] S. Grimme, "Accurate description of van der waals complexes by density functional theory including empirical corrections," *Journal of computational chemistry*, vol. 25, no. 12, pp. 1463–1473, 2004.
- [35] S. Grimme, "Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction," *Journal of computational chemistry*, vol. 27, no. 15, pp. 1787–1799, 2006.
- [36] S. Grimme, J. Antony, S. Ehrlich, and H. Krieg, "A consistent and accurate ab initio parametrization of density functional dispersion correction (DFT-D) for the 94 elements H-Pu," *The Journal of chemical physics*, vol. 132, no. 15, p. 154104, 2010.
- [37] C. O. Areán, G. T. Palomino, M. L. Carayol, A. Pulido, M. Rubeš, O. Bludský, and P. Nachtigall, "Hydrogen adsorption on the zeolite Ca-A : DFT and FT-IR investigation," *Chemical Physics Letters*, vol. 477, no. 1-3, pp. 139–143, 2009.
- [38] P. F. Zito, A. Caravella, A. Brunetti, E. Drioli, and G. Barbieri, "Light gases saturation loading dependence on temperature in LTA 4A zeolite," *Microporous and Mesoporous Materials*, vol. 249, pp. 67–77, 2017.
- [39] L. Frances, M. Grivet, J.-P. Renault, J.-E. Groetz, and D. Ducret, "Hydrogen radiolytic release from zeolite 4A/water systems under γ irradiations," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 110, pp. 6–11, May 2015.
- [40] L. Frances, M. Douilly, M. Grivet, D. Ducret, and M. Théobald, "Self-radiolysis of tritiated water stored in zeolites 4A : Production and behavior of H_2 and O_2 ," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 51, pp. 28462–28469, 2015.

Chapitre 6

Adsorption des mélanges

Recombinaison entre O_2 et H_2

Nous avons vu dans les chapitres précédents l'interaction des molécules H_2O , O_2 et H_2 avec la zéolithe, ce qui a permis d'étudier en détail leur comportement sur les sites d'adsorption et de calibrer une hiérarchie sur leur affinité avec la structure.

Dans ce chapitre nous allons décrire l'interaction entre les adsorbats et définir le rôle de la zéolithe, en tant que catalyseur, sur les réactions qui prennent place.

De manière générale, lorsqu'on fait une recherche bibliographique sur les mélanges O_2 et H_2 , les résultats tendent à s'orienter vers les réactions de combustion et explosions [1–5]. C'est un rappel qui replace dans le contexte l'intérêt des études menées dans ce travail d'un point de vue de la sûreté. Cependant, ces réactions se produisent à des conditions de température et pression supérieures à celles auxquelles le système que nous étudions est soumis.

Nous cherchons à décrire un phénomène de recombinaison entre les molécules O_2 et H_2 dans un matériau poreux à température ambiante. Plusieurs travaux ont étudié l'adsorption du dihydrogène et du dioxygène sur différents types de surface, métalliques pour la plupart, comme le platine, l'or ou encore l'iridium [6–10].

G. J. K. Acres [11] a décrit expérimentalement la réaction O_2/H_2 sur une surface de platine et le rôle de catalyseur de celle-ci.

Il a d'abord établi que la présence de l'eau ralentit la réaction entre O_2 et H_2 . Il a ensuite observé que l'ordre d'adsorption des molécules affecte le taux de réaction. Celui-ci est rapide lorsque le dioxygène est adsorbé en premier et inversement quand c'est le dihydrogène qui est déjà présent. Malgré une affinité de O_2 avec la surface plus importante

que celle de H_2 , il a noté la difficulté pour la molécule de O_2 de déloger le dihydrogène lorsque celui-ci est adsorbé en premier. La molécule de H_2 n'est pas délogée si rapidement par le dioxygène afin qu'il puisse être activé par la surface. D'un autre côté, l'adsorption simultanée des deux molécules sur la surface ne donne qu'un taux de réaction modéré. G. J. K. Acres souligne ainsi le rôle inhibiteur de l'eau sur l'effet catalytique de la surface et relève une compétitivité entre les deux molécules H_2 et O_2 quant à l'interaction avec la surface adsorbante.

L. Morales [12], qui a étudié la recombinaison sur une surface de dioxyde de plutonium, souligne l'important rôle de catalyseur que joue la surface dans la réaction et minimise celui des radicaux formés durant la radiolyse. Lloyd et Eller [13] définissent ce rôle de catalyse de la surface comme étant un support sur lequel les molécules O_2 et H_2 se dissocient avant de se recombinaison. Morales a également remarqué, comme Acres [11], que la présence d'eau sur la surface réduit le taux de réaction à cause de la forte adsorption de celle-ci, qui limite l'accès de O_2 à la surface.

Bien qu'ils se font sur des systèmes différents du notre, ces constats vont dans le sens de ce que nous avons observé dans nos études d'adsorption des trois molécules (H_2O , O_2 et H_2) pour ce qui est du rôle de la zéolithe dans les réactions de radiolyse et de recombinaison. En ce qui concerne cette dernière, les résultats expérimentaux de L. Frances [14, 15] impliquent également le rôle de l'eau. Ces deux facteurs seront donc à surveiller de près dans ce chapitre.

Shubin *et al.* [16] ont étudié l'adsorption dissociative de H_2 sur Zn^{2+} dans la zéolithe ZSM-5 par la méthode DFT. Dans ce système, la dissociation de la molécule H_2 se fait lorsqu'elle est située entre un atome O appartenant à la zéolithe et le cation Zn^{2+} . Dans cet état de transition, la longueur de la liaison H-H augmente de 0,28 Å. Elle se brise ensuite pour former une liaison O(zéolithe)-H d'un coté et Zn-H de l'autre. Le même mécanisme est décrit par Benco *et al.* [17] pour l'adsorption de H_2 dans la mordenite, où la molécule interagit avec le cation Zn^{2+} et un atome O de la zéolithe avant de se dissocier. Seulement, ce mécanisme se fait avec des cations localisées sur de forts sites de Lewis *eg* Zn^{2+} . Cette dissociation n'a pas été observée avec des sites faibles tels que Na^+ .

Pour ce qui est de la dissociation de la molécule O_2 , les études ont surtout été réalisées sur des surfaces métalliques [18–21]. Ceci est lié à l'intérêt que porte l'industrie à l'étude de l'oxydation des métaux.

Peu d'études ont été réalisées sur ce sujet dans la zéolithe et encore moins dans les zéolithes avec des cations Na^+ . Chen *et al.* [22] ont étudié la dissociation de O_2 dans la zéolithe Cu-CHA, où ils ont défini un chemin de réaction vers la dissociation de la molécule lorsque celle-ci est située entre les deux cations Cu^{2+} . Étant donnés les structures différentes entre les deux zéolithes (CHA et LTA) et le cation utilisé, ce résultat ne peut

pas forcément s'extrapoler à notre système, cependant les études de Chen *et al.* et autres permettent de se faire une idée des chemins de réaction.

Partie I

Interaction des molécules O₂ et H₂ avec H₂O

Les trois molécules H₂O, O₂ et H₂ interagissent toutes avec la zéolithe, principalement à travers les cations compensateurs de charge qui affectent leur mobilité dans les cavités de l'adsorbant. Nous avons notamment montré que l'interaction de l'eau avec son site d'adsorption est plus importante que celles des molécules de dihydrogène et de dioxygène. Les chapitres précédents nous ont permis d'établir la hiérarchie suivante dans l'adsorption des molécules : $E_{ads}(H_2O) > E_{ads}(O_2) > E_{ads}(H_2)$.

De ce fait, en plus des cations, l'eau joue un rôle important dans la répartition des molécules O₂ et H₂ lors d'un processus de co-adsorption car elle impose l'interaction (ou non) des autres molécules avec la zéolithe et par conséquent leur comportement dynamique dans la structure.

Dans cette partie, nous allons décrire cette interaction de la molécule d'eau avec O₂ et H₂ afin de mieux comprendre la place qu'occupe l'eau dans le phénomène de recombinaison. Pour cela, les deux méthodes de calculs DFT, statique et AIMD, ont été utilisées.

I.1 Études statiques dans la zéolithe 4A.

Nous avons étudié en méthode DFT statique l'interaction des adsorbats avec la molécule d'eau qui est ici considérée comme composante de l'adsorbant. Nous regarderons dans un premier temps l'interaction de la molécule de O₂ avec la molécule de H₂O, puis celle de H₂.

I.1.1 Interaction entre O₂ et H₂O

Pour cette étude, les positions optimisées de la molécule H₂O, sur différents sites de la zéolithe Z4A, ont été prises comme point de départ : dans la cage sodalite (figure 6.1a), en interaction avec un seul cation en site III (figure 6.1b), sur une fenêtre 8R (figure 6.1c) et entre deux cations Na(I) et Na(III) (figure 6.1d). Les positions initiales des molécules sont représentées en transparence sur les figures afin de pouvoir les comparer avec celles optimisées.

La molécule de O_2 a ensuite été introduite à proximité de H_2O afin de procéder à une relaxation complète du système suivant les mêmes étapes que lors de l'adsorption de l'eau (partie II.1.2, tableau 4.3).

Dans la cage β , la molécule de H_2O reste en interaction avec deux cations à des distances $Na-O_W$ de 2,56 et 2,61 Å tandis que O_2 se positionne entre deux cations, comme lors du chapitre précédent, où la distance $O(O_2)$ la plus proche est de 2,71 Å (figure 6.1a). L'ajout de la molécule O_2 a entraîné un léger décalage de 0,21 Å de la position de H_2O par rapport à sa position initiale, indiquant une faible reconfiguration de sa position d'équilibre. Dans cette configuration la distance la plus courte entre l'un des atomes d'hydrogène de H_2O et l'un des atomes d'oxygène de O_2 ($H_W-O(O_2)$) est de 2,41 Å.

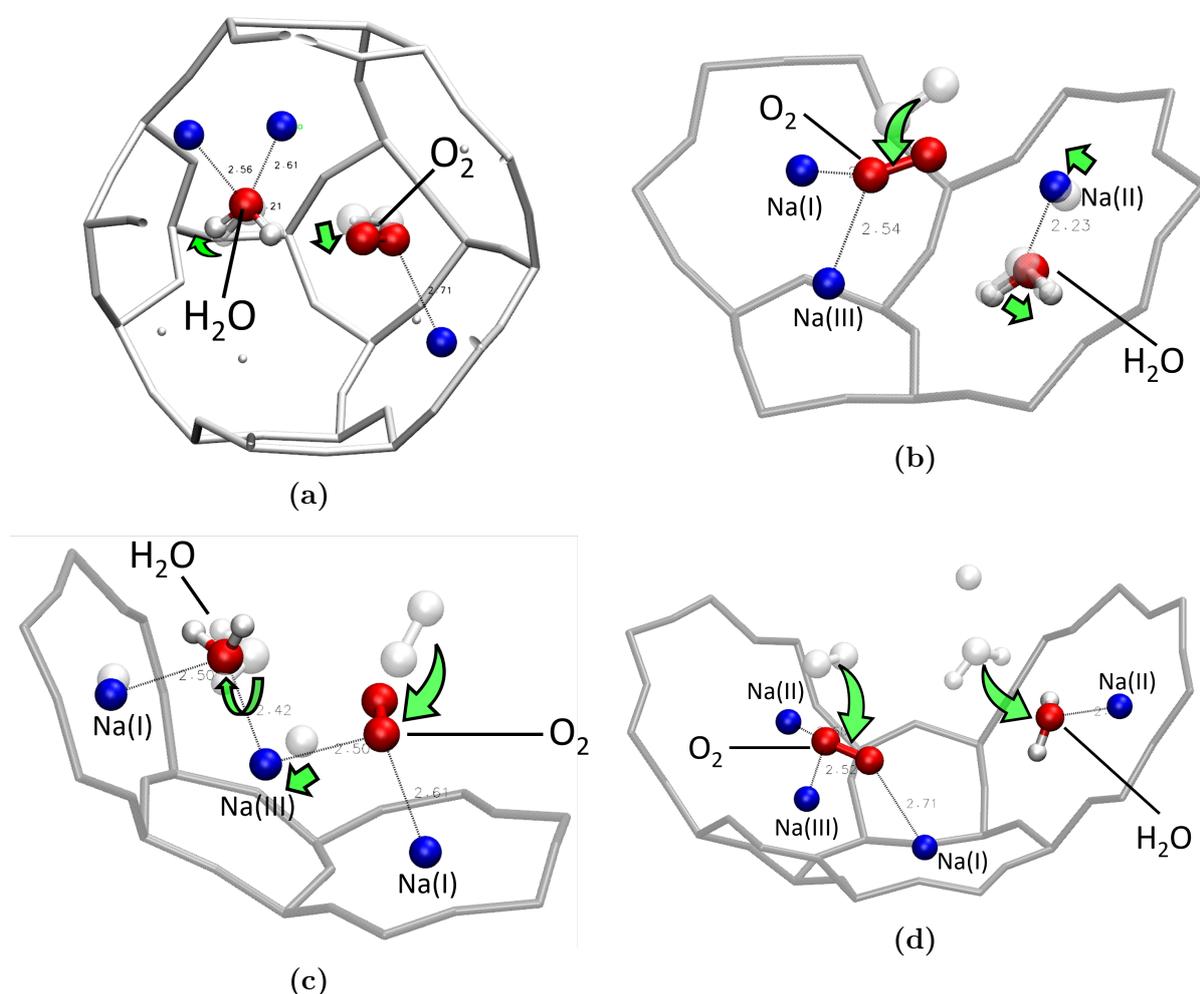


FIGURE 6.1 – Positions optimisées des molécules H_2O et O_2 adsorbées simultanément sur différents sites cationique de la zéolithe 4A par la DFT statique. Les adsorbats ainsi que les cations représentés en couleurs sont à leurs positions finales. Ceux en transparences représentent leurs positions avant optimisation. Les flèches indiquent le déplacement des molécules et cations durant l'optimisation.

Dans la cage α , quand la molécule de H_2O est déjà en équilibre avec un cation Na(II) et deux atomes d'oxygène d'une fenêtre 8R (figure 6.1b), l'introduction à sa proximité d'une molécule de dioxygène ne perturbe pas non plus sa position.

La molécule O_2 se stabilise entre deux cations Na(I) et Na(III) , à des distances $\text{O(O}_2\text{)}-\text{-Na(I)}=2,68 \text{ \AA}$ et $\text{O(O}_2\text{)}-\text{-Na(III)}=2,54 \text{ \AA}$, avec lesquels interagit un de ses atomes. Le site d'adsorption sur lequel se trouve la molécule d'eau est le plus stable dans la cage α . La présence de O_2 n'a donc que peu d'effet sur son équilibre, à par un léger éloignement par rapport au dioxygène, entraînant un faible déplacement du cation Na(II) avec lequel elle interagit.

Lorsque la position de H_2O est initialement optimisée entre deux cations Na(I) et Na(III) (figure 6.1c), l'ajout de O_2 ne l'a pas délogée de son site d'adsorption mais a modifié son orientation. L'un des deux atomes de la molécule de dioxygène interagit avec deux cations Na(I) et Na(III) à des distances $\text{O(O}_2\text{)}-\text{-Na}$ de 2,61 et 2,50 \AA respectivement. Les molécules H_2O et O_2 interagissent avec le même cation Na(III) , affaiblissant l'interaction initiale qu'avait la molécule d'eau avant l'introduction du dioxygène, ce qui explique sa réorientation. La même configuration dans le chapitre IV (partie II.2.2.2), où deux molécules partagent le même cation a conduit à la diminution de l'énergie d'adsorption moyenne du système. Il est ainsi également possible que l'introduction de O_2 ait produit le même effet.

La position d'équilibre de la molécule H_2O est la plus perturbée par l'introduction de O_2 , lorsqu'elle est initialement en interaction avec un seul cation (figure 6.1d). H_2O est alors déplacée vers un site proche, plus stable, pour interagir avec un cation Na(II) et deux atomes O appartenant à une fenêtre 8R ($\text{O}_W-\text{-Na(II)}=2,26 \text{ \AA}$). La perturbation apportée par O_2 suffit à basculer H_2O vers un minimum d'énergie très stable offert par la fenêtre 8R qui est proche.

La molécule O_2 , quant à elle, s'est positionnée pour avoir un de ses atomes en interaction avec deux cations Na(II) et Na(III) à des distances $\text{O}_2-\text{-Na(II)}=2,60$ et $\text{O(O}_2\text{)}-\text{-Na(III)}=2,52 \text{ \AA}$. L'autre atome O de la molécule semble également interagir, mais de manière plus faible, avec un troisième cation Na(I) à une distance $\text{O(O}_2\text{)}-\text{-Na(I)}$ de 2,71 \AA . Pour cette configuration la distance $\text{H}_W-\text{-O(O}_2\text{)}$ est de 4,58 \AA .

Ces descriptions montrent que la molécule O_2 favorise l'interaction avec les cations plutôt qu'avec la molécule d'eau lorsque ceux-ci sont disponibles. Elle perturbe peu la position d'équilibre de H_2O , à moins que celle-ci ne se trouve elle-même dans une configuration pseudo-stable susceptible de faire basculer la molécule vers une meilleure position d'équilibre. D'après ce qui a été observé dans le chapitre IV, l'introduction de O_2 a sans doute entraîné un affaiblissement de l'interaction de H_2O avec la zéolithe, expliquant les petites reconfigurations de sa position d'équilibre. Cet affaiblissement n'est cependant pas suffi-

sante pour la déloger de son site d'adsorption.

Le chapitre V précédent a établi l'interaction de H_2 avec Na^+ . Dans la partie suivante, nous allons voir l'effet de cette interaction du dihydrogène avec le cation sur l'adsorption de H_2O . D'autant plus que la molécule de dihydrogène est également susceptible d'interagir avec les oxygènes de la cage de la zéolithe.

1.1.2 Interaction entre H_2 et H_2O

Comme pour l'étude de l'adsorption du mélange O_2/H_2O (partie I.1.1), nous avons pris comme position initiale celle optimisée de la molécule d'eau sur son site d'adsorption, à laquelle nous avons introduit, à proximité, une molécule H_2 .

Dans les cages α et β , l'introduction de la molécule de dihydrogène n'affecte pas de manière importante la position d'équilibre de H_2O (figures 6.2a et 6.2c), à moins qu'elle ne se trouve en interaction avec un seul cation (figure 6.2b) ou que H_2 soit placée directement sur un cation Na^+ avec lequel H_2O est déjà en interaction (figure 6.2d). Ce sont donc les mêmes observations que celles obtenues lors de la coadsorption de O_2 et H_2O étudiée dans la partie précédente.

Dans la cage β (figure 6.2a), l'atome d'oxygène de H_2O est en interaction avec deux cations $Na(I)$ à des distances $O_W - -Na(I)$ de 2,46 et 2,63 Å tandis que les deux atomes H de H_2 interagissent avec un même cation à $H(H_2) - -Na(I) = 2,44$ et 2,45 Å. La distance $O_W - -H(H_2)$ la plus proche est de 3,08 Å.

Lorsque la molécule d'eau est initialement en interaction avec un seul cation $Na(III)$, l'introduction de H_2 suffit à perturber sa position d'équilibre et l'amène à se déplacer sur un site plus stable à proximité, *i.e.* sur une fenêtre 8R, en interaction avec un cation $Na(II)$ ($O_W - -Na = 2,30$ Å) et au moins un atome O qui appartient à la fenêtre ($H_W - -O(\text{zéolithe}) = 1,82$ Å) (figure 6.2b). La molécule H_2 introduite prend la précédente position de H_2O et ses deux atomes H interagissent avec le cation $Na(III)$ à des distances $H(H_2) - -Na(III)$ de 2,36 et 2,33 Å. Ceci ne signifie pas que l'interaction $H_2 - -zéolithe$ soit suffisamment forte pour déloger la molécule d'eau de sa position d'équilibre, seulement, la position initiale dans laquelle se trouvait H_2O n'était pas la plus stable. Dans cette configuration la distance $O_W - -H(H_2)$ est de 2,42 Å.

Quand la molécule H_2O est déjà positionnée sur la fenêtre 8R en interaction avec un cation $Na(II)$ et les deux atomes O_Z , l'introduction de la molécule H_2 n'affecte pas sa position (figure 6.2c). La distance $O_W - -Na(II)$ est à 2,22 Å tandis que les distances $H_W - -O(\text{zéolithe})$ sont à 1,86 et 1,89 Å. Les deux atomes H de la molécule H_2 sont en interaction avec le même cation $Na(III)$ à des distances $H(H_2) - -Na(III)$ de 2,40 et 2,35 Å. La distance $H_2 - -O_W$ est de 2,45 Å.

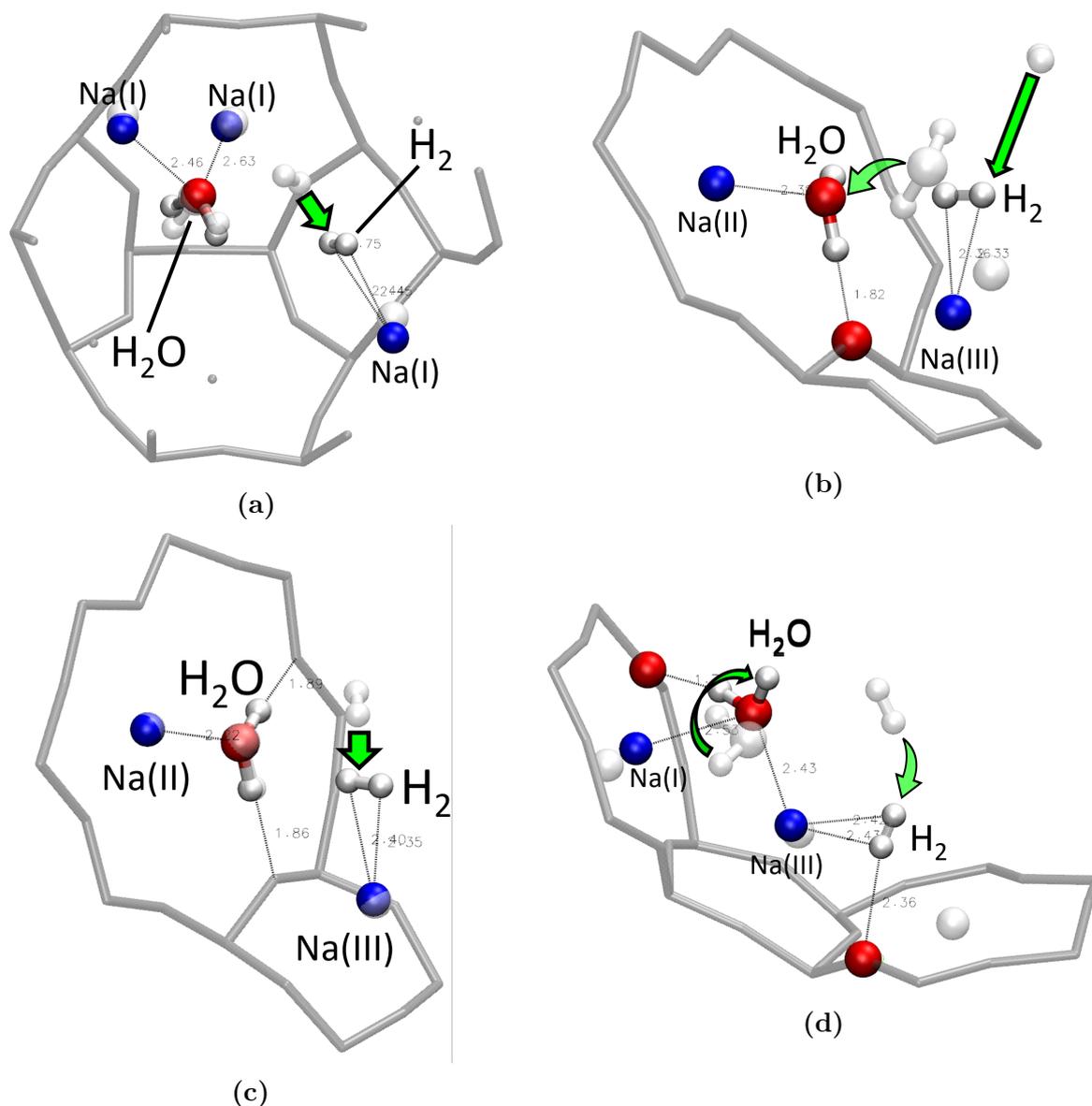


FIGURE 6.2 – Positions optimisées (DFT statique) des molécules H₂O et H₂, représentées en couleurs, sur les différents sites d’adsorption de la zéolithe 4A. Leurs positions initiales sont représentées en transparence. Les cations Na⁺ sont représentés en bleu. Les flèches indiquent les déplacements des molécules vers une position d’équilibre optimisée.

Enfin, dans le système où la molécule H₂O est initialement optimisée entre deux cations Na(I) et Na(III) (figure 6.2d), lorsque H₂ est introduite à proximité, celle-ci s’approche et entre en interaction avec le cation Na(III) qui contribue déjà à l’équilibre de la molécule de H₂O. Ceci entraîne une réorientation de cette dernière mais elle reste sur son site d’adsorption, en interaction avec les deux cations à des distances O_W- -Na de 2,53 et 2,43 Å, ainsi qu’avec un atome d’oxygène de la structure à une distance H_W- -O(O₂) de 1,71 Å. Comme pour les autres systèmes, les deux atomes H de la molécule de dihydrogène

sont en interaction avec le même cation Na(III) à des distances H(H₂)- -Na(III) de 2,43 et 2,42 Å. Un de ses atomes H est également en interaction avec un atome O de la structure à une distance H(H₂)- -O(zéolithe) de 2,36 Å. La distance O_W- -H(H₂) la plus proche ici est de 3,68 Å. Cette distance O_W- -H(H₂) est trop grande pour caractériser une liaison hydrogène, néanmoins, cette configuration de H₂ est similaire à celle décrite par Benco *et al* [17] comme étant favorable à sa dissociation.

Comme pour O₂, la molécule H₂ favorise l'interaction avec les cations plutôt qu'avec la molécule H₂O lorsque le site cationique est accessible. Aucune liaison hydrogène (H₂O- -O₂, H₂O- -H₂) ne semble se former. Toutefois, nous avons montré que, même si H₂O est déjà en interaction avec un cation, H₂ peut également interagir avec celui-ci (figure 6.2d). Cette configuration, que ce soit dans le cas de l'ajout de O₂ ou celui de H₂, entraîne une reconfiguration de la position d'équilibre de H₂O et affaiblit son interaction avec la zéolithe sans pour autant la conduire à changer de site. La molécule d'eau a changé de site, seulement parce que sa position d'équilibre a été établie sur un minimum local d'énergie. L'utilisation de la méthode dynamique est donc nécessaire pour définir correctement les positions les plus stables des molécules.

1.2 Études dynamiques

L'adsorption du mélange H₂O/O₂ par la méthode AIMD est réalisée afin de clarifier l'influence de l'eau sur la mobilité des molécules adsorbées.

Pour cela, huit systèmes contenant différentes quantités de H₂O dans la cage α (N=5 (3%), 6 (4%), 7 (5%), 8 (6%), 9 (7%), 10 (8%), 15 (13%) et 20 (16 %)) ont été étudiées. Les valeurs en % sont les équivalences en taux de chargement en eau dans la zéolithe du système expérimental que nous étudions.

Le chapitre précédent a montré que la molécule O₂ interagissait principalement avec les cations Na⁺. En absence de molécule d'eau, son déplacement dans la structure se fait de site cationique en site cationique. L'étude d'adsorption de O₂ en présence de H₂O a mis en évidence une préférence d'interaction avec le cation plutôt qu'avec l'eau lorsque le site est disponible.

1.2.1 Influence du nombre de molécules O₂

Dans un premier temps, nous nous sommes intéressés à l'influence d'une molécule O₂ sur la mobilité de la seconde, en comparant deux systèmes contenant chacun une et deux molécules O₂ dans la cage α . Cinq molécules d'eau ont également été réparties sur les sites cationiques afin de n'en laisser que quelques un disponibles. Les molécules H₂O sont

toutes en interaction avec au moins un cation Na^+ et certaines forment une liaison hydrogène entre elles.

La figure 6.3 présente des images instantanées des systèmes à 25 ps d'intervalle entre 40 et 90 ps, durant une simulation totale de 110 ps, dont 15 ps de phase qu'équilibre, à 298 K. Pour une même période, les molécules H_2O restent sur leur site d'adsorption, à la différence de O_2 qui évolue de site en site.

La RDF de la distance O_2 - - Na^+ (figure 6.4a) montre cette localisation du dioxygène sur les sites cationiques, avec un premier pic situé à 2,65 Å. Son interaction avec la zéolithe est plus faible, par rapport à celle de la molécule O_2 adsorbée dans une structure sans eau (chapitre V), à cause de l'occupation par H_2O de la majorité des sites cationiques. En comparaison, la forte concentration du pic localisé autour d'une distance O_W - - Na^+ de 2,35 Å (figure 6.4c) montre la forte interaction de l'eau avec son site d'adsorption. Quand la seconde molécule de dioxygène est introduite dans la cage α , les deux se trouvent le plus souvent à une distance de 3,85 Å l'une de l'autre comme le montre la RDF pour la distance $\text{O}(\text{O}_2)$ - - $\text{O}(\text{O}_2)$ (figure 6.4b). Chacune d'elles se trouve sur un site cationique encore non occupé par une molécule H_2O .

La présence de la deuxième molécule n'affecte pas la distance $\text{O}(\text{O}_2)$ - - Na^+ , qui reste à 2,65 Å pour le premier pic (pour $N=1$ et 2) (6.4a). Néanmoins, elle entraîne une diminution de la mobilité de O_2 , se traduisant par l'augmentation de l'intensité du pic et une diminution de sa largeur, la mobilité des molécules dans la cage est donc plus restreinte pour deux O_2 comparé à un seul.

L'occupation de sites cationiques encore disponibles par la deuxième molécule limite la possibilité de la première à se déplacer sur d'autres sites que ceux avec lesquels elle est déjà en interaction. Le décalage du premier pic de la distance $\text{O}(\text{O}_2)$ - - O_W vers la gauche (passant de 3,95 à 3,55 Å) (figure 6.4d) et l'augmentation de son intensité confirme cette limitation de la mobilité de O_2 due à la présence d'un deuxième adsorbat. Ce constat semble aller à l'encontre de ce qui est observé généralement sur la diffusion de O_2 dans la zéolithe où la mobilité de l'adsorbat augmente avec le nombre de molécules adsorbées [23]. Cependant, la distance donnée par la RDF de la distance $\text{O}(\text{O}_2)$ - - $\text{O}(\text{O}_2)$ à 3,85 Å ((figure 6.4b) pour deux O_2 dans la cage est encore supérieure au diamètre cinétique du dioxygène qui est situé à 3,46 Å [23]. Il n'y a donc pas de phénomène de répulsion entre les deux molécules pour une faible quantité de O_2 dans la cage mais d'encombrement. C'est une information intéressante étant donné que, même à une température plus faible (192 K) que celle dans laquelle nous étudions notre système (298 K), la quantité de molécules par cage α reste inférieure à 1 pour une pression de 99 kPa [24]. D'autant plus que l'augmentation de la quantité de H_2O dans la cage pourrait ajouter une contrainte supplémentaire à la mobilité du dioxygène.

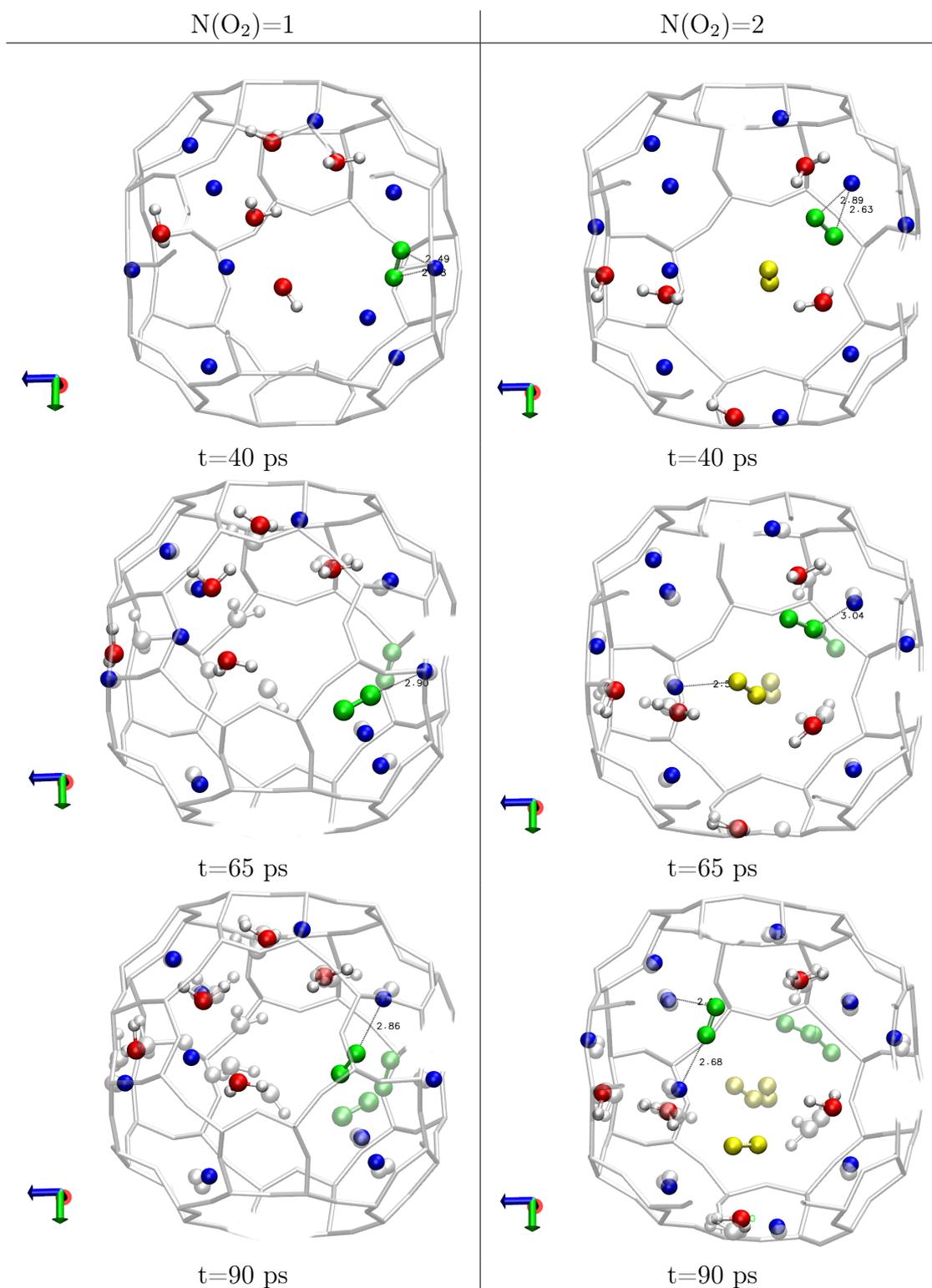


FIGURE 6.3 – Positions, toutes les 25 ps, de O_2 (en vert et jaune) dans la cage α contenant cinq molécules H_2O , pendant une simulation AIMD à 298 K. Un et deux O_2 sont dans la cage α pour la colonne de gauche et droite respectivement. La présence de H_2O augmente la mobilité de O_2 .

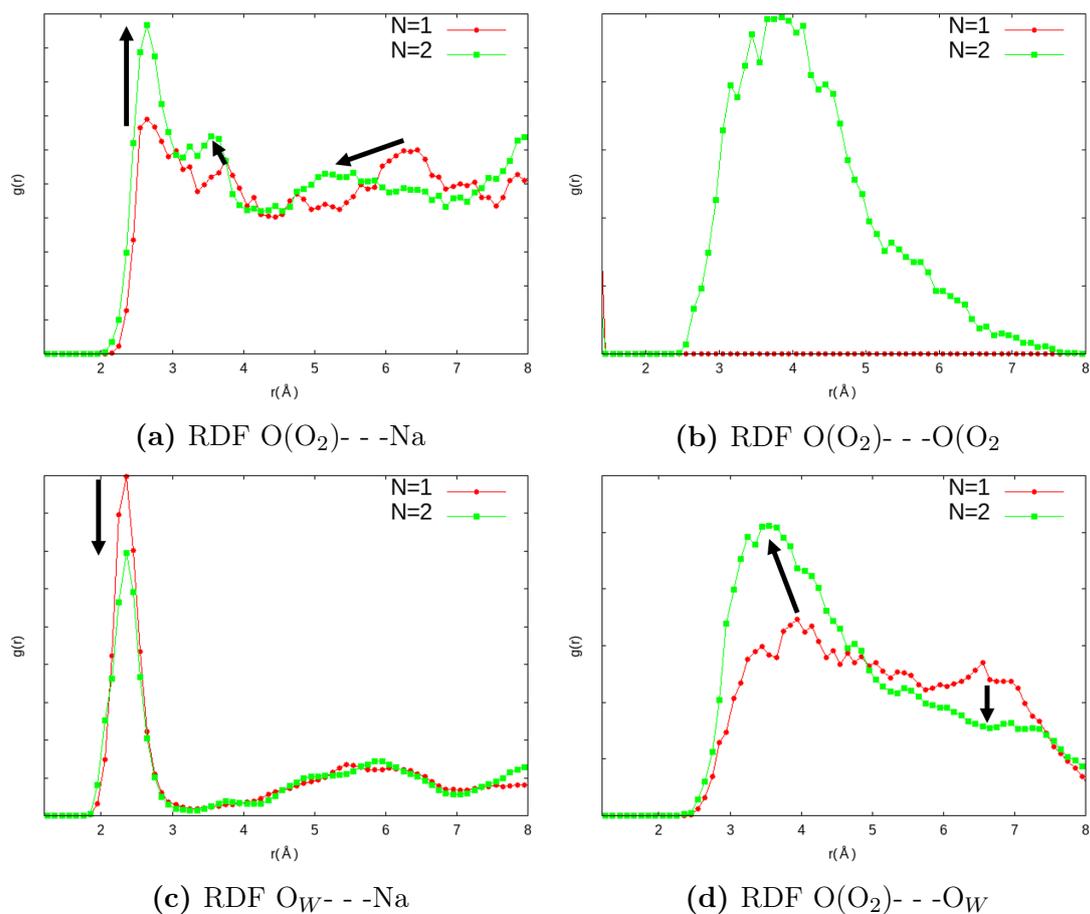


FIGURE 6.4 – Comparaison des fonctions de distribution radiale entre une et deux molécules O₂ (N=1 et N=2 respectivement) dans un système contenant cinq H₂O pendant la séquence AIMD à 298 K. Les flèches indiquent l'évolution de l'intensité des pics avec l'ajout d'une deuxième molécule O₂ dans la cage α .

1.2.2 Influence du nombre de molécules H₂O

Les molécules O₂ et H₂O interagissent toutes deux avec Na⁺, mais avec différentes intensités. La présence de molécule d'eau sur les sites cationiques a mis en lumière la modification du comportement de O₂ dans les cavités de la zéolithe ZK4 (et Z4A). Nous allons regarder de plus près l'effet de cette présence de l'eau sur l'occupation des sites cationiques par la molécule de dioxygène. Pour cela, le système a été étudié avec différentes quantités de H₂O dans la cage α (N=5 (3%), 6 (4%), 7 (5%), 8 (6%), 9 (7%), 10 (8%), 15 (13%) et 20 (16 %)). Chacun de ces systèmes contient deux molécules d'oxygène. La figure 6.5 présente les RDF des distances entre les molécules adsorbées (O₂ ou H₂O) et Na⁺ (figures 6.5a et 6.5b), entre les atomes O des adsorbats et l'atome H de H₂O (figures 6.5c et 6.5d).

Sur la figure 6.5a, l'augmentation du nombre de molécules H₂O dans la cage α entraîne la diminution de l'intensité du premier pic pour la distance O(O₂)- -Na. Elle entraîne également un décalage de ce premier pic vers la droite (passant de 2,65 à 2,75 Å). Ces changements peuvent s'expliquer par l'affaiblissement des interactions entre O₂ et les cations Na⁺ et donc une mobilité plus importante de O₂ avec l'augmentation du nombre de H₂O. En comparaison, la figure 6.5b de la RDF de la distance entre H₂O et Na⁺ montre une stabilité de la molécule d'eau sur son site d'adsorption au cours de l'augmentation de N. À N=15, le premier pic disparaît au profit d'un nouveau localisé à 5 Å. Cela signifie que dans cette configuration tous les sites cationiques sont occupés par au moins une molécule d'eau (*cf* chapitre IV sur l'adsorption de l'eau), les molécules d'oxygène n'ont donc plus (ou peu) d'accès aux cations. Ceci a pour conséquence une augmentation en intensité du pic pour la distance entre O₂ et H₂O (à environ 4 Å), ainsi qu'une diminution de l'intensité du second pic (localisé autour de 7 Å) (figure 6.5c) lorsque N passe de 10 à 15 molécules par cage α . Quand N=20, le pic de la distance O₂- -Na est complètement décalé à 6 Å (figure 6.5a). À cette étape du remplissage en eau de la cage, la molécule de O₂ n'est plus en interaction avec les cations et n'a donc plus de contact avec la zéolithe, seulement avec les molécules d'eau à une distance O(O₂)- -H_W proche de 3,6 Å. Ceci caractérise une très faible interaction entre O₂ et H₂O en comparaison avec les interactions H₂O- -H₂O (figure 6.5c), par le biais des liaisons hydrogène.

La figure 6.6a, qui représente la RDF de la distance entre les molécules de dioxygène, montre que les deux molécules restent à une distance minimale d'environ 4 Å l'une de l'autre. Elle indique que les deux molécules O₂ semblent se rapprocher le plus souvent à N=5, 7 et 10 H₂O avec une intensité plus élevée des premiers pics, pour ces nombres de molécule d'eau, et une disparition des pics situés entre 6 et 7 Å.

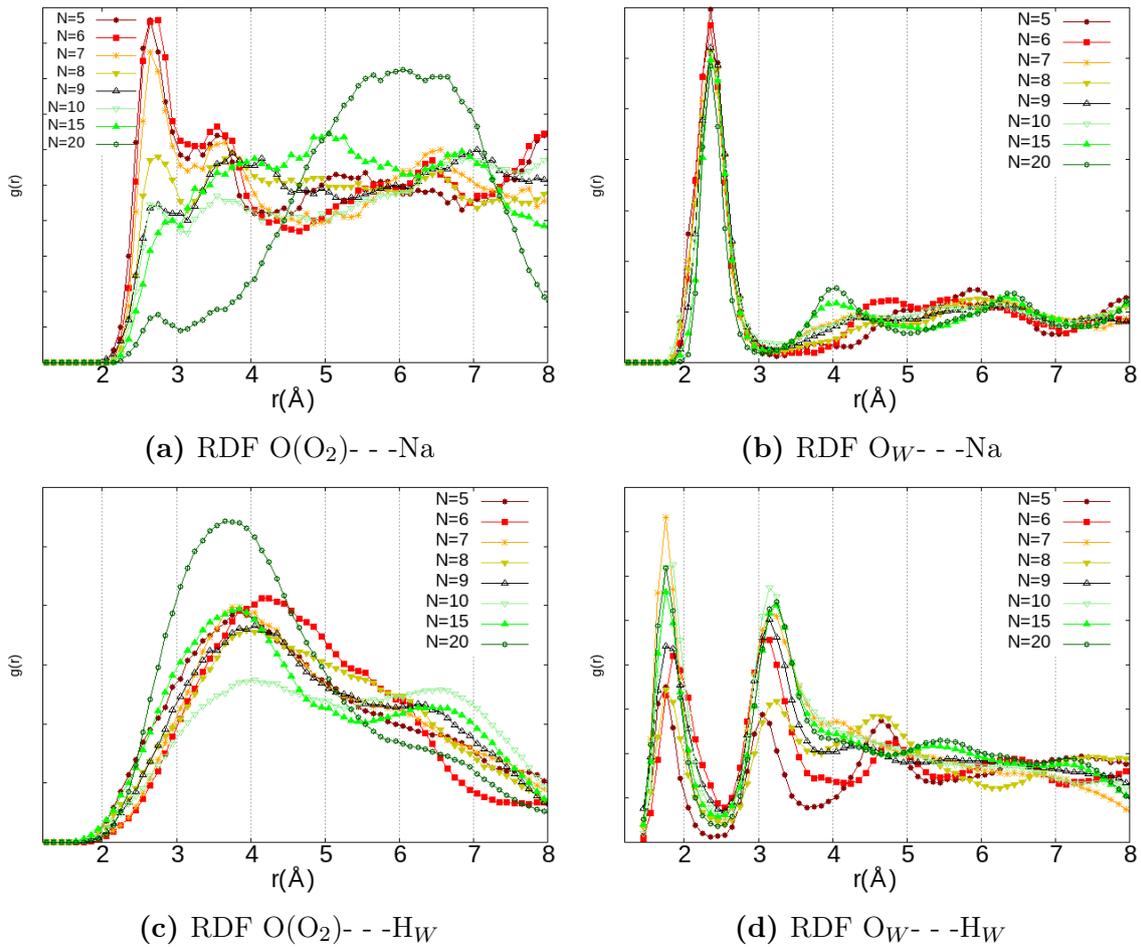


FIGURE 6.5 – RDF des distances entre le dioxygène et la zéolithe (fig. 6.5a), entre l'eau et la zéolithe (fig. 6.5b), entre l'eau et le dioxygène (fig. 6.5c) et enfin entre les molécules d'eau (fig. 6.5d). N est le nombre de molécules H_2O présentes dans la cage α .

Les valeurs des distances O_2---O_2 et O_2---H_2O sont cohérentes avec le diamètre cinétique du dioxygène, calculé par Sun *et al.* [23] (3,46 Å). Les molécules d'eau restreignent donc, non seulement, l'accès de O_2 aux sites cationiques, mais également son degré de liberté (d'un point de vue local). Cette restriction est d'autant plus importante avec l'introduction d'une deuxième molécule de dioxygène dans la cage α . Comme la molécule O_2 va occuper prioritairement les sites Na^+ encore disponibles, la proximité des deux dioxygènes dépend de la disponibilité ou non de sites voisins. Pour $N=5, 7$ et 10 , une réorganisation de la répartition des molécules d'eau permet cette configuration. Ceci permet alors aux deux molécules O_2 de rester plus longtemps à une distance de 4 Å l'une de l'autre.

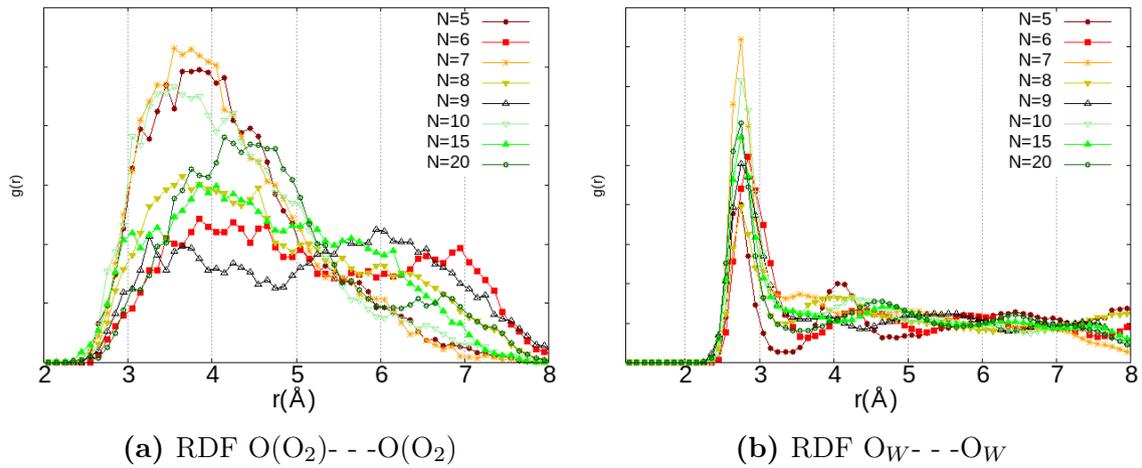


FIGURE 6.6 – Fonctions de distribution radiale des distances entre les atomes O des dioxygènes (fig. 6.6a) et entre les atomes O des molécules d'eau (fig. 6.6b). N est le nombre de molécules H₂O présentes dans la cage α .

1.3 Conclusion

Les études en DFT statique et dynamique de l'interaction des molécules O₂ et H₂ avec H₂O ont permis de mettre en avant le rôle joué par la molécule d'eau sur l'interaction des autres adsorbats avec la zéolithe.

Les trois molécules H₂O, O₂ et H₂ interagissent toutes avec les cations Na⁺ mais l'interaction la plus forte est celle de l'eau. Ceci a pour conséquence la modification des comportement de O₂ et H₂ en fonction du taux de chargement en eau *i.e* l'occupation des cations.

Les études semblent montrer que O₂ et H₂ interagissent faiblement avec la molécule d'eau, la présence de H₂O sur les sites cationiques ne fait donc qu'occulter l'attraction des autres molécules avec les cations.

Les études dynamiques de l'adsorption de O₂ avec H₂O ont permis de conclure que l'augmentation du nombre de molécules d'eau entraîne une augmentation de la mobilité de O₂, principalement parce que les cations sont de moins en moins accessibles.

À l'inverse, l'augmentation du nombre de molécule de O₂ (pour une même quantité de H₂O) encombre la mobilité de celle-ci.

Nous n'avons pas étudié par la dynamique la co-adsorption de H₂ et H₂O, l'adsorption par AIMD de H₂ ayant montré la faible influence que la zéolithe a sur celui-ci. Néanmoins, étant donné la faible interaction entre la molécule de dihydrogène et l'eau, nous pouvons nous attendre à un même comportement dynamique que pour O₂.

Partie II

Interaction entre H₂ et O₂

Nous avons clairement démontré jusqu'à maintenant que les molécules O₂ et H₂ interagissent avec la zéolithe principalement via les cations Na⁺, qui deviennent de moins en moins accessibles lorsqu'ils sont déjà occupés par H₂O. De plus, la présence graduelle de H₂O joue un rôle de régulatrice du comportement de O₂ et H₂, étant donnée leur plus faible interaction avec la molécule d'eau.

Dans cette partie, nous présentons les premiers résultats sur la co-adsorption des molécules O₂ et H₂ dans la zéolithe pour élucider l'effet de la présence de l'une sur l'autre.

Puisque l'environnement qui semble préparer ces deux molécules à la recombinaison a été complètement décrit, c'est en effet par le biais de leur stabilisation dans la structure que nous pouvons à présent envisager leur interaction.

II.1 Études statiques dans la zéolithe 4A

II.1.1 Orientation réciproque des molécules sans la structure

Les molécules O₂ et H₂ ont chacune leur propre configuration la plus stable autour des cations Na⁺ lorsqu'elles sont envisagées séparément.

Afin d'étudier l'interaction entre les deux, nous avons recherché la meilleure configuration lorsqu'elles se trouvent proche l'une de l'autre. Pour cela, trois orientations de H₂ autour de O₂ ont été étudiées :

- orientation 1 : les axes H-H et O-O sont perpendiculaires avec un des atomes H orienté vers la liaison O-O (figure 6.7a),
- orientation 2 : les axes O-O et H-H sont perpendiculaires avec un des atomes O orienté vers la liaison H-H (figure 6.7b),
- orientation 3 : les axes O-O et H-H sont parallèles (figure 6.7c).

Nous avons calculé les énergies pour chaque configuration en fonction de la distance (r) entre les deux molécules (figure 6.8).

L'orientation 3 semble plus stable que les autres mais la convergence est plus rapide

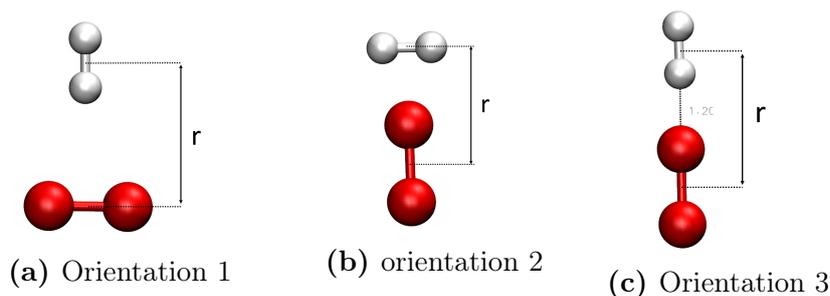


FIGURE 6.7 – Différentes positions étudiées de la molécule H_2 (blanc) à proximité de O_2 (rouge). r est la distance entre les atomes des deux molécules suivant l'axe vertical.

pour l'orientation 1. Néanmoins, quelle que soit la configuration, les trois orientations convergent toutes autour de la même distance r à $\approx 3,3 \text{ \AA}$. L'orientation n'a donc pas beaucoup d'influence sur l'interaction entre O_2 et H_2 , contrairement à ce que nous avons pu observer concernant leur interaction avec le cation sodium. Cette étude préliminaire

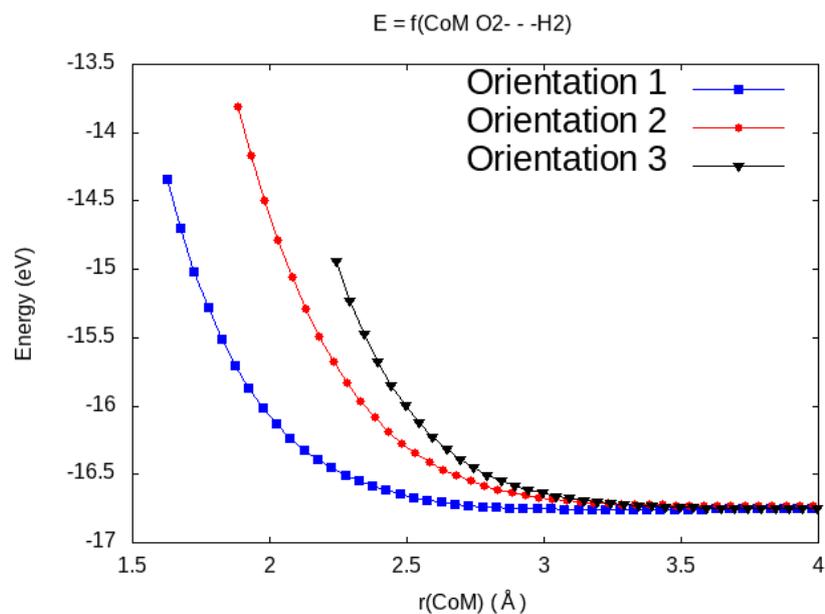


FIGURE 6.8 – Évolution de l'énergie en fonction de la distance (r) entre les centres de masse (CoM) de O_2 et H_2 pour différentes orientations de H_2 par rapport à O_2 .

nous a permis de définir la distance d'équilibre entre O_2 et H_2 .

Pour la suite nous avons étudié la co-adsorption des molécules O_2 et H_2 dans les cages α et β de la zéolithe 4A. Comme à l'accoutumée, nous commencerons par la cage β qui est plus petite.

II.1.2 Études dans la cage β

La cage β a l'avantage de donner un nombre limité de configurations possibles aux molécules qui y sont introduites.

Même si la probabilité d'y rencontrer O_2 et H_2 est faible selon Kahn *et al.*, Darkrim *et al.* et Stephanie-Victoire *et al.* [25–27], étudier leur adsorption dans cette cavité permet d'observer leur comportement dans un environnement plus restreint que la cage α , la proximité des parois donne un meilleur point de vue sur l'interaction de la molécule avec d'autres atomes que Na^+ et enfin, les calculs effectués dans la cage β convergent rapidement car les molécules trouvent leur position d'équilibre plus facilement.

De plus, dans notre cas, la présence de molécules d'eau dans la cage β implique très probablement la présence de H_2 suite à la réaction de radiolyse.

Nous avons pris comme position de départ la position stabilisée de O_2 à proximité de laquelle nous avons introduit H_2 . La figure 6.9 montre les positions relatives de O_2 et H_2 dans la cage β de la zéolithe 4A, après optimisation. Les positions des molécules avant l'optimisation y sont également représentées (molécules grisées).

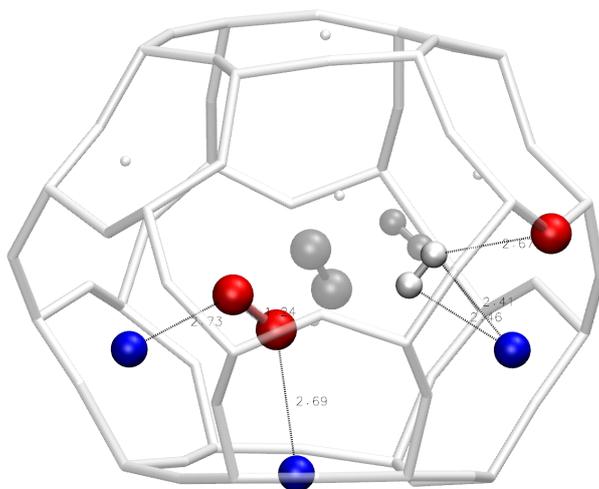


FIGURE 6.9 – Positions optimisées des molécules O_2 (rouge) et H_2 (blanc) adsorbées ensemble dans la cage β de la zéolithe 4A. Leur position avant l'optimisation est représentée par les molécules de couleur gris.

La molécule de O_2 est en interaction avec deux cations $Na(I)$ à des distances $O(O_2)$ - $-Na$ de 2,73 et 2,69 Å. Les deux atomes H de H_2 , quant à eux, interagissent avec le même cation à des distances $H(H_2)$ - $-Na$ de 2,41 et 2,46 Å. Un des atomes H interagit également avec un atome O de la structure à une distance $H(H_2)$ - $-O$ (zéolithe) de 2,67 Å. Enfin la distance O_2 - $-H_2$ la plus proche est de 2,75 Å.

Nous avons calculé les énergies d'adsorption pour chaque molécule adsorbée par les mé-

thodes suivantes :

$$E_{ads}(O_2) = E(Z4A + O_2 + H_2) - E(Z4A + H_2) - E(O_2) \quad (6.1)$$

$$E_{ads}(H_2) = E(Z4A + O_2 + H_2) - E(Z4A + O_2) - E(H_2) \quad (6.2)$$

Les énergies d'adsorption sont de 0,216 et 0,126 eV pour O_2 et H_2 respectivement. Encore une fois, ces énergies obtenues sont supérieures aux valeur expérimentales [28,29]. Néanmoins, elles permettent de remarquer que lors de la co-adsorption des deux molécules dans la cage β , l'interaction de O_2 avec la zéolithe est plus forte que celles de H_2 . La partie suivante étudie la co-adsorption des deux molécules dans la cage α .

II.1.3 Études dans la cage α

Pour cette partie, nous avons pris comme positions initiales les positions optimisées de la molécule de O_2 décrites dans le chapitre cinq (en absence de H_2 ou H_2O). Nous présentons les résultats obtenus avec six systèmes notés S1 à S6 qui se décrivent comme suit :

- S1 : un des atomes O de O_2 est entre deux cations Na(I) et Na(II),
- S2 : chacun des deux atomes O de O_2 interagit avec un cation Na(I) et Na(II) respectivement,
- S3 : O_2 a la même configuration de départ que dans S2, la molécule H_2 est placée directement sur le cation qui interagit avec le dioxygène.
- S4 : un des deux atomes O de O_2 interagit avec deux cations Na(I) et Na(III),
- S5 : chacun des deux atomes O de O_2 interagit avec un cation Na(I) et Na(III) respectivement,
- S6 : même configuration de départ que S5 pour la molécule O_2 avec la molécule H_2 placée sur le cation avec lequel la molécule de dioxygène est déjà en interaction.

Dans les systèmes S1, S2, S4 et S5 la molécule H_2 a été placée suivant les orientations décrites ci-dessus à proximité de la molécule O_2 . Pour les systèmes S3 et S6, H_2 est placée directement sur un des cations avec lequel O_2 est déjà en interaction.

La figure 6.10 représente les positions optimisées des molécules O_2 et H_2 dans la cage α de la zéolithe 4A.

Dans le système S1, l'introduction de la molécule H_2 a entraîné une réorientation de O_2 . L'un des atomes O de la molécule est resté en interaction avec les deux cations Na(I) et Na(II) à des distances de 2,85 et 2,67 Å. Dans cette configuration, H_2 interagit avec la zéolithe uniquement par l'intermédiaire d'un atome O de la structure à une distance H(H_2)- - O_Z de 2,73 Å et la distance O(O_2)- -H(H_2) la plus proche est de 3,12 Å. Pour

le système S1, les énergies d'adsorption calculées sont de 0,203 eV pour O_2 et 0,081 eV pour H_2 .

Dans le système S2, l'introduction de H_2 a changé la configuration de la molécule O_2 sur son site d'adsorption. Après optimisation, seul un de ses atomes O est en interaction avec les deux cations Na(I) et Na(II) à des distances de 2,63 et 3,56 Å. La molécule H_2 s'est positionnée sur un cation Na(II) avec chacun de ses deux atomes à 2,47 et 2,49 Å du même cation Na^+ . Les énergies d'adsorption calculées pour les molécules O_2 et H_2 sont de 0,213 eV et 0,193 eV respectivement pour cette configuration.

Pour le système S3, lorsque H_2 est placée directement sur un des cations avec lequel O_2 est déjà en interaction, ceci change l'orientation du dioxygène. À la fin de l'optimisation, elle n'est plus en interaction qu'avec un seul des cations Na^+ initiaux à 2,56 Å, l'autre cation étant occupé par H_2 à des distances H(H_2)- -Na de 2,37 et 2,45 Å. Les énergies d'adsorption calculées pour les molécules dans cette configuration sont de 0,220 eV pour O_2 et 0,171 eV pour H_2 .

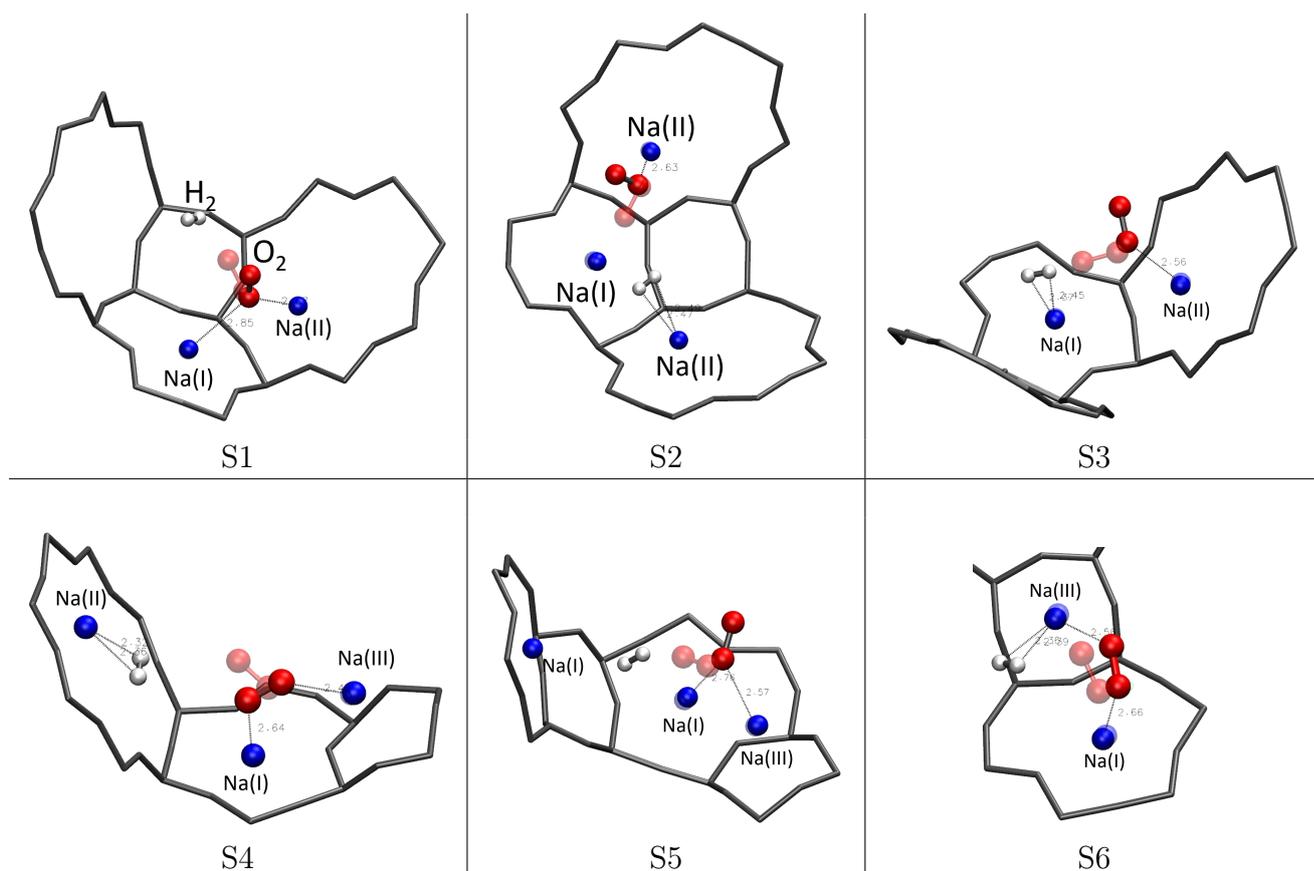


FIGURE 6.10 – Positions optimisées des molécules O_2 et H_2 co-adsorbées dans la cage α de la zéolithe 4A après un calcul DFT statique. La position initiale de O_2 avant optimisation est représentée par une molécule rouge avec transparence.

Pour le système S4, la molécule H_2 est entrée en interaction avec un cation $Na(II)$ et deux atomes O_Z . Son introduction à proximité a changé l'orientation de O_2 pour prendre une configuration plus stable, où seul un des atomes de la molécule interagit avec deux cations. La même observation a été faite pour S5 lorsque H_2 est en interaction avec l'un des cations qui stabilise O_2 .

Pour S6, l'interaction de H_2 avec un des cations Na^+ , avec lesquels O_2 est en interaction, n'a pas changé l'orientation du dioxygène. Cependant, la présence de H_2 a affaibli l'interaction $O_Z - Na(III)$. Cet affaiblissement est représenté par une augmentation de la distance entre les deux.

Lorsque H_2 est placée suffisamment proche d'un cation et de O_2 , elle préfère donc interagir avec le cation le plus proche. Mais, loin d'un site cationique (comme pour le système S1), elle interagit avec un des atomes d'oxygène de la structure le plus proche ou n'interagit avec aucun autre atome de la zéolithe.

Le tableau 6.1 résume les grandeurs mesurées ainsi que les énergies d'adsorption calculées pour les 6 systèmes après la simulation en DFT statique.

TABLE 6.1 – Énergie d'adsorption des molécules (eV), distances les plus proches (Å) et ordres de liaison (OL) de O-O et H-H des molécules O_2 et H_2 respectivement après optimisation dans les cages β (β) et α (S1 à S6). Les longueurs de liaison et les ordres de liaison des molécules sont comparés aux valeurs calculées en phase gaz (gaz).

	β	S1	S2	S3	S4	S5	S6	gaz
$E_{ad}(O_2)$	0,216	0,203	0,213	0,220	0,342	0,306	0,321	
$E_{ad}(H_2)$	0,126	0,081	0,193	0,171	0,289	0,122	0,213	
$H_2 - - O_2$	2,75	3,12	3,38	2,81	3,47	2,90	2,88	
$O_2 - - Na$	2,69	2,70	2,64	2,60	2,50	2,56	2,56	
$H_2 - - Na$	2,41	-	2,47	2,37	2,32	3,55	2,36	
O-O	1,24	1,24	1,23	1,23	1,25	1,24	1,24	1,23
H-H	0,75	0,75	0,75	0,75	0,76	0,75	0,75	0,75
OL(O_2)	1,78	1,77	1,76	1,75	1,74	1,75	1,73	1,81
OL(H_2)	0,85	0,88	0,86	0,87	0,85	0,88	0,85	0,93

Les grandeurs géométriques n'indiquent pas une interaction évidente entre O_2 et H_2 . Les énergies d'adsorption calculées proviennent essentiellement de l'interaction des molécules avec les cations Na^+ . Ceci peut s'observer pour le cas de la molécule H_2 dans le système S1 qui n'interagit pas avec un cation et qui a une énergie d'adsorption faible comparée à celle des autres systèmes. Cependant, nous pouvons remarquer que les longueurs de liaison O-O et H-H sont légèrement plus grandes dans le système S4 (tableau 6.1), *i.e.* lorsque chacun des deux atomes O de O_2 est en interaction avec un cation Na^+ et lorsque H_2 se trouve sur une fenêtre 8R en interaction à la fois avec un cation Na^+ et au moins

un atome O appartenant à la fenêtre. Benco *et al.* [17] estiment que la dissociation de H_2 se fait lorsque la molécule est en interaction, à la fois, avec un atome O_Z et un cation (figure 6.11). On retrouve cette configuration de H_2 pour le système S6. Dans ces deux systèmes S4 et S6, les ordres de liaison (OL) pour les molécules O_2 et H_2 sont les plus faibles. Les valeurs de OL calculées pour O_2 avec la méthode DDEC6 sont cohérentes avec la corrélation entre l'allongement de O-O et l'affaiblissement de celle-ci, représentées par la figure 6.12 issue des travaux de T. Manz [30].

Ces légers allongements de la longueur de liaison et diminution de l'ordre de liaison pourraient donc être considérés comme une préparation des molécules à une éventuelle réaction de dissociation avant l'étape de recombinaison.

La partie AIMD suivante permet d'observer l'évolution des deux molécules au cours du temps et donc de comprendre le comportement de l'une par rapport à l'autre.

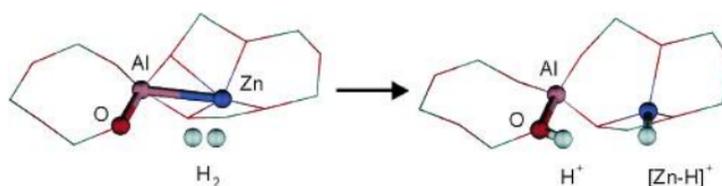


FIGURE 6.11 – Mécanisme de dissociation de H_2 entre le cation Zn_2^+ et O_Z d'après les travaux de Benco *et al.* [17]. H_2 est à la fois en interaction avec O_Z et le cation pour ensuite se dissocier.

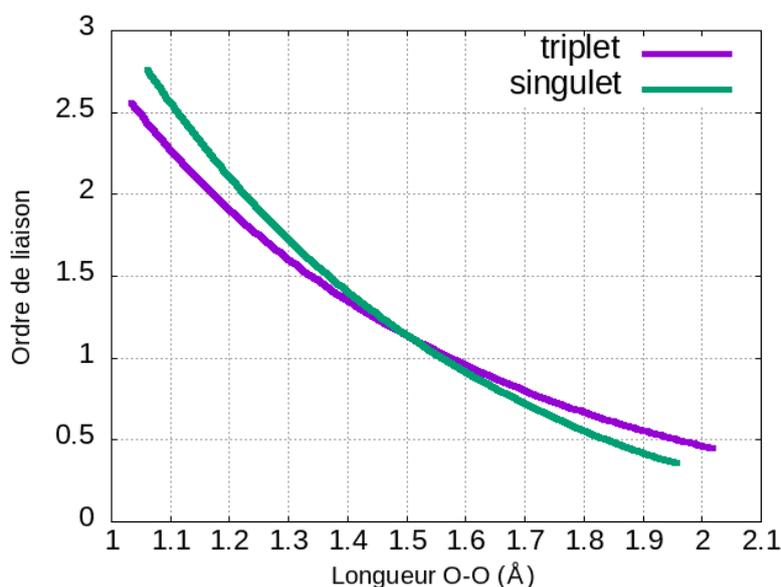


FIGURE 6.12 – Variation de l'ordre de liaison (bond order) en fonction de la longueur de liaison pour la molécule O_2 dans différents états de spin d'après T. Manz [30]. Pour une même longueur de liaison ($< 1,5 \text{ \AA}$), l'état triplet est plus réactif que l'état singulet.

II.2 Études dynamiques

II.2.1 Une molécule O₂ et une molécule H₂ dans la cage α

Dans cette partie, les deux molécules O₂ et H₂ sont adsorbées ensemble dans la cage α . Les études en statique n'ont pas permis d'établir la présence d'une interaction claire entre les deux molécules. Nous nous appuyons donc sur la méthode dynamique pour nous aider à observer l'évolution des adsorbats dans la cage afin d'établir une dépendance du mouvement de l'une par rapport à l'autre.

La figure 6.13 illustre les positions des molécules O₂ et H₂ adsorbées simultanément dans la cage α à différents instants. Cette trajectoire a été obtenue sur une période de 150 ps dont les 15 premières ps sont considérées comme faisant partie de la phase d'équilibrage. Les positions initiales des deux molécules sont données sur la figure à $t=0$ ps.

Les figures montrent que les trajectoires des deux molécules sont inhérentes aux localisations des cations Na⁺. Comme nous l'avons déjà montré dans les études précédentes, la molécule de O₂ évolue sur les sites d'adsorption autour de sa position initiale tandis que H₂ se déplace d'un cation à un autre sur une plus grande partie de la cage.

Les cations ont donc une influence sur le déplacement de O₂ et H₂ dans les cages de la zéolithe, conséquence de leurs affinités avec les Na⁺, en orientant leurs trajectoires selon la disponibilité des sites cationiques. Ceci augmente notamment la probabilité de rencontre entre les deux molécules. À $t= 30,1$ et $132,1$ ps, la molécule de H₂ semble entrer en contact avec O₂ mais ces configurations ne durent que 0,19 ps environ. Les études de fonction de distribution radiale permettront de mieux caractériser ces contacts. Néanmoins, nous avons pu constater l'apport des cations dans la restriction de la mobilité des molécules, surtout celle de O₂.

La figure 6.14 est une superposition des positions de O₂ et H₂ pour ces différents instants représentés sur la figure 6.13. Elle permet de voir que les mouvements de la molécule de dioxygène restent localisés autour de son site d'adsorption initiale et de faire la comparaison avec les zones parcourues par H₂.

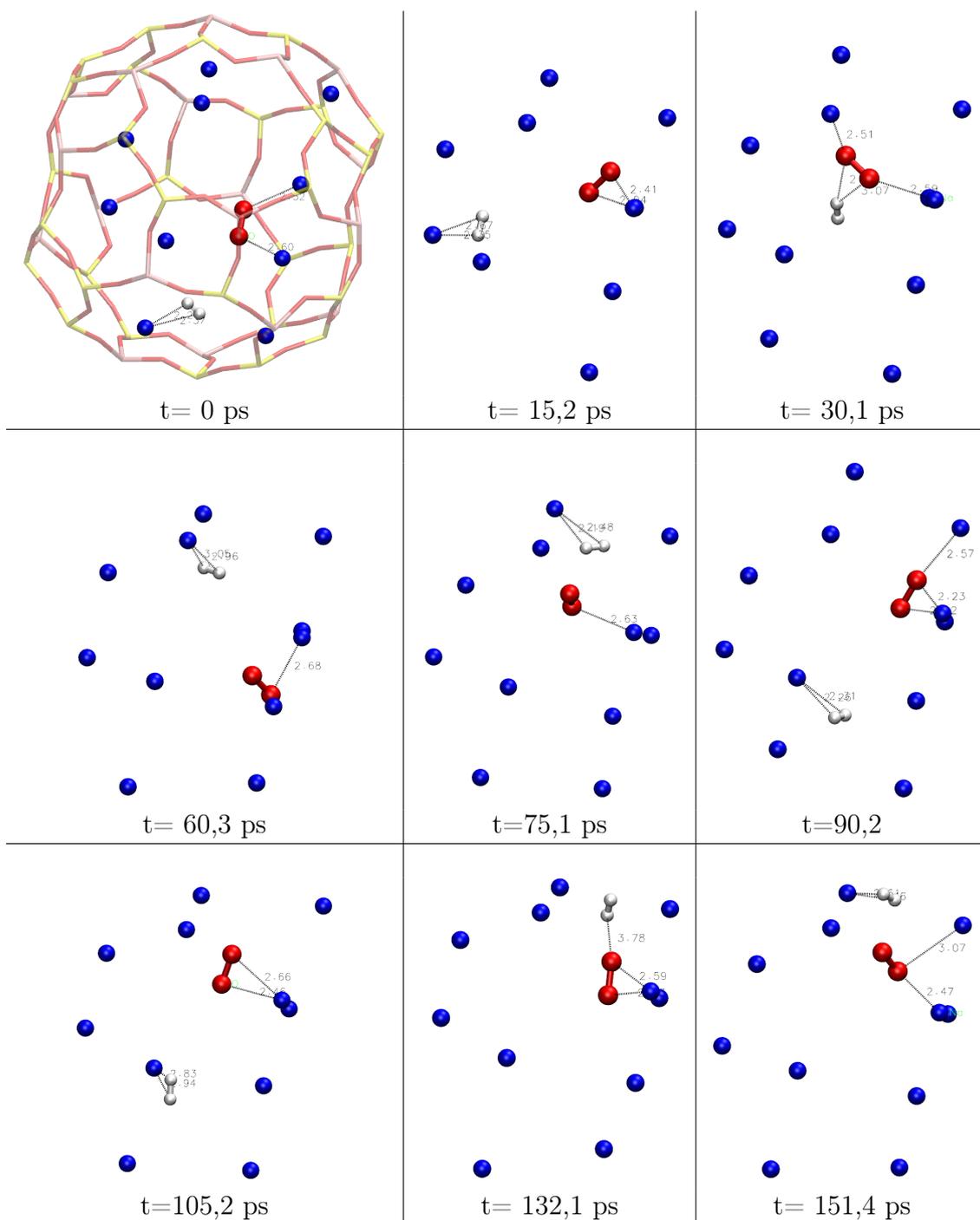


FIGURE 6.13 – Position des molécules O_2 (rouge) et H_2 (blanc) à différents instants t le long de la simulation AIMD à une température 298 K. Les deux molécules sont toujours en interaction avec un cation Na^+ (bleu).

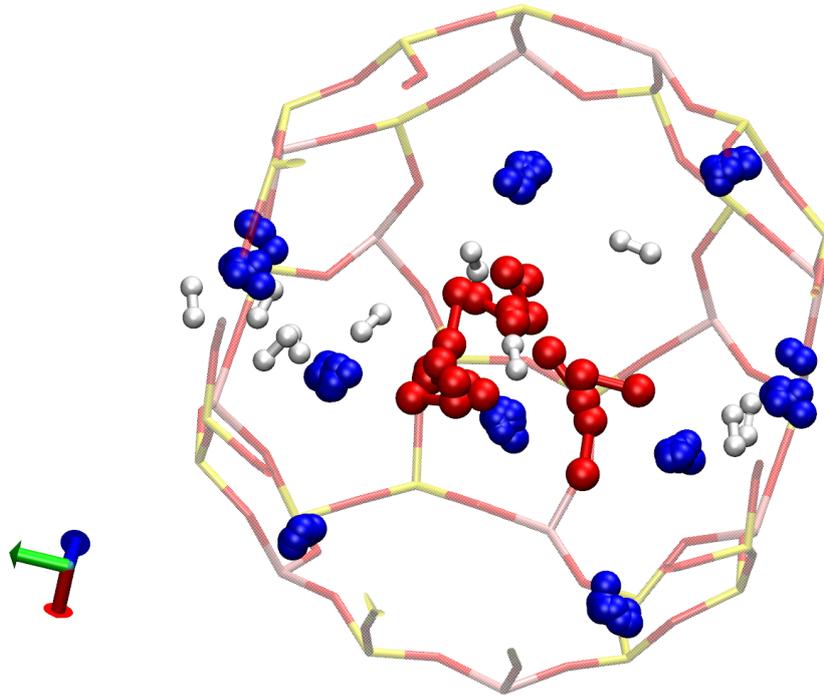


FIGURE 6.14 – Superposition des différentes positions des molécules O_2 (rouge) et H_2 (blanc) à différents instants t de la simulation AIMD sur 151,4 ps. Les cations Na^+ (bleu) sont également superposés. O_2 reste localisée autour de trois sites cationiques voisins, tandis que H_2 évolue sur un nombre plus important de sites.

La fonction de distribution radiale des distances entre l'atome O de la molécule de dioxygène et Na^+ (figure 6.15a) et entre l'atome H de la molécule d'hydrogène et Na^+ (figure 6.15b) met en évidence cette interaction des adsorbats avec les cations durant la séquence AIMD. La molécule de dihydrogène semble cependant n'interagir que très faiblement avec les atomes O_Z de la zéolithe (figure 6.15c).

Que ce soit pour H_2 ou O_2 , la présence de l'un ne semble pas perturber la mobilité de l'autre de façon importante. Une légère baisse de l'intensité du premier pic (localisé à 2,35 Å) est cependant constatée pour la RDF de la distance $H(H_2) \cdots Na$. La présence de la molécule O_2 augmente que légèrement la mobilité de H_2 . La distance la plus probable entre les deux molécules est majoritairement située autour de 3,8 Å (figure 6.15d) ce qui reste élevée pour être considérée comme étant une formation de liaison hydrogène. Elles peuvent toutefois se trouver à une distance proche de 2 Å, avec une probabilité faible mais réelle. Celle-ci pourrait être liée, par exemple, à la statistique en supposant qu'une augmentation du nombre de molécules augmenterait leur probabilité de rencontre.

C'est en effet ce que nous avons cherché à déterminer dans la partie suivante.

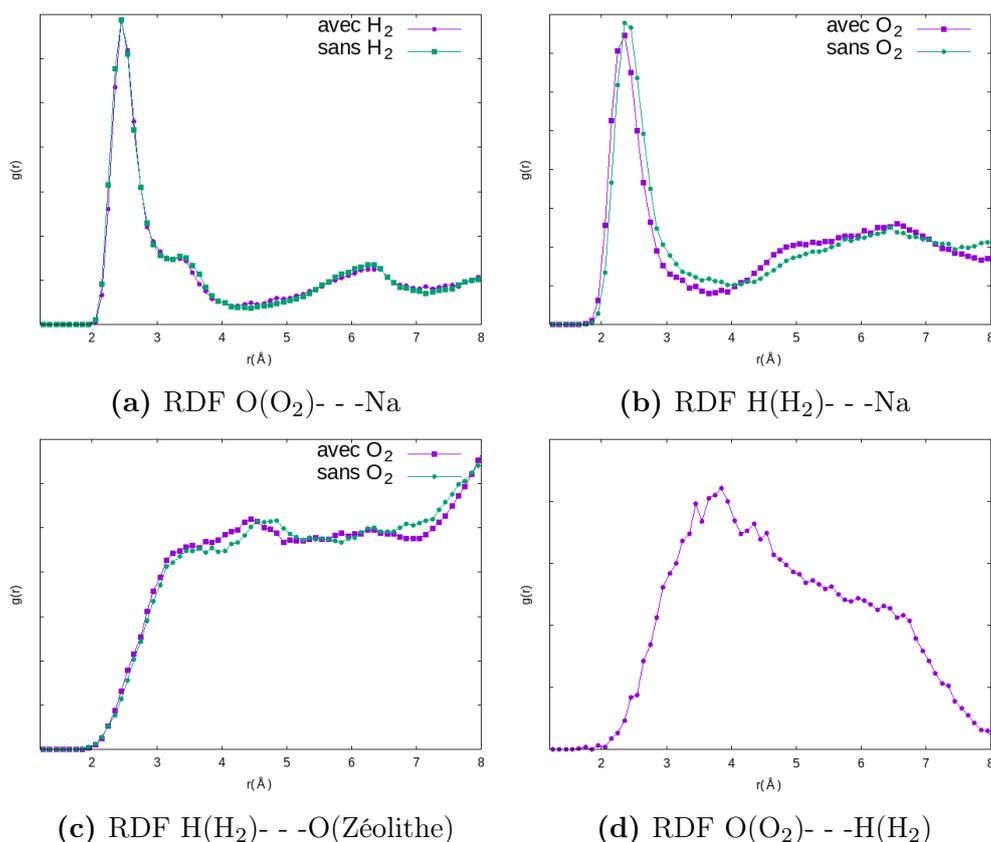


FIGURE 6.15 – RDF des distances entre les molécules adsorbées et la zéolithe ainsi que entre les adsorbats eux-mêmes dans la cage α de la zéolithe ZK4 pendant la simulation AIMD de 110 ps à 298 K. Les figures 6.15b, 6.15a et 6.15c font la comparaison entre l’adsorption d’une molécule seule et celle d’un mélange O₂/H₂.

II.2.2 Augmentation du nombre de molécules

Nous avons augmenté la quantité de O₂ et H₂ dans la cage afin d’accroître la probabilité de rencontre entre les deux. À cet effet, dix molécules H₂ et cinq molécules O₂ sont introduites, avec un rapport stoechiométrique pour lequel les recombinaisons se produisent.

La figure 6.16 présente les positions des molécules dans la cage α à 110,2 ps. Elle montre que la majorité des sites cationiques sont occupés par les deux molécules et principalement par H₂. Celles qui ne sont pas en contact avec un cation Na⁺ n’interagissent avec aucune autre molécule.

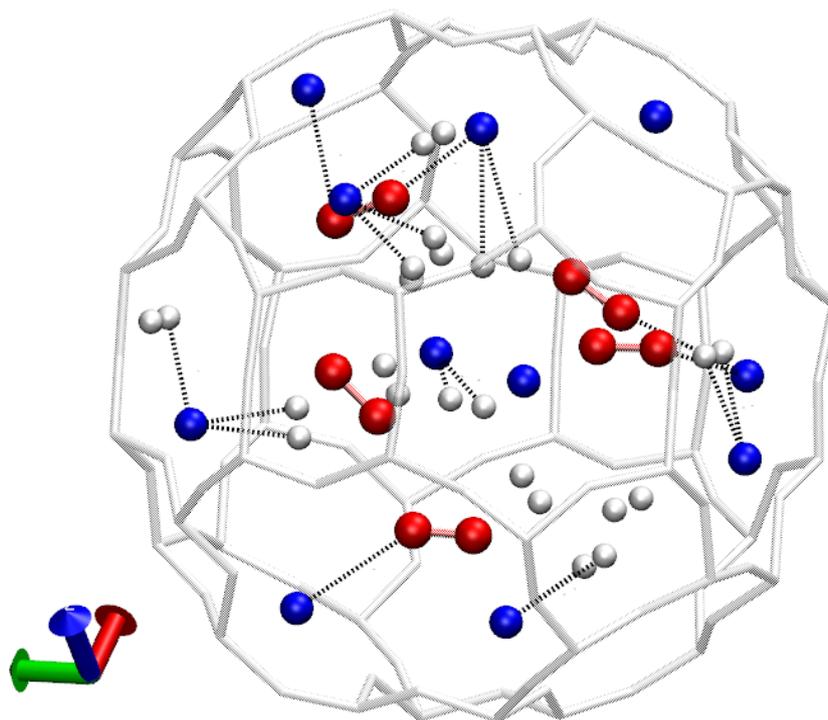


FIGURE 6.16 – Positions des 5 O₂ (rouge) et 10 H₂ (blanc) dans la cage α à $t=110$ ps de la simulation AIMD. La majorité des molécules sont en interaction avec un cation Na⁺ (bleu).

Les fonctions de distribution radiale des distances O(O₂)- -Na et H(H₂)- -Na (figures 6.17a et 6.17b respectivement) affichent cette interaction des molécules avec les cations. La diminution en intensité des pics, localisés à 2,6 Å pour O(O₂)- -Na et 2,45 Å pour H(H₂)- -Na, indique une augmentation de la mobilité des molécules O₂ et H₂ dans la cage et plus particulièrement celle de O₂. La forte présence de molécules de dihydrogène empêche l'accès de O₂ aux sites cationiques, mais n'encombre pas sa mobilité dans la cavité de la structure, car c'est la présence des autres molécules de O₂ qui peut ralentir son déplacement (*cf* partie I.2.1). Cette observation rejoint celle faite par Acres [11] sur les molécules de dihydrogène qui ne sont pas rapidement délogées par l'oxygène lorsque celles-ci se trouvent déjà pré-adsorbées.

L'augmentation du nombre de molécules dans la cage entraîne également une diminution des distances intermoléculaires (O₂- -H₂), représentée par le décalage du pic de la RDF de la distance O(O₂)- -H(H₂) (figure 6.17c) passant de 3,85 à 3,25 Å. L'accentuation de l'épaule située à 6 Å indique une augmentation de la fréquence de rencontre entre les deux molécules. En augmentant la quantité de O₂ et H₂ dans la cage, nous avons donc 'forcé' la proximité des deux molécules et augmenté leur probabilité de se croiser. Bien qu'il y ait eu une réduction de la distance O₂- -H₂ à 3,25 Å, celle-ci reste encore élevée

pour une liaison hydrogène.

Ceci confirme la rareté d'un évènement de rencontre qui favoriserait une réaction directe entre les deux molécules de dioxygène et de dihydrogène. Il faut également considérer l'action de l'eau qui occupera prioritairement les sites cationiques, comme nous avons pu le voir dans les parties précédentes.

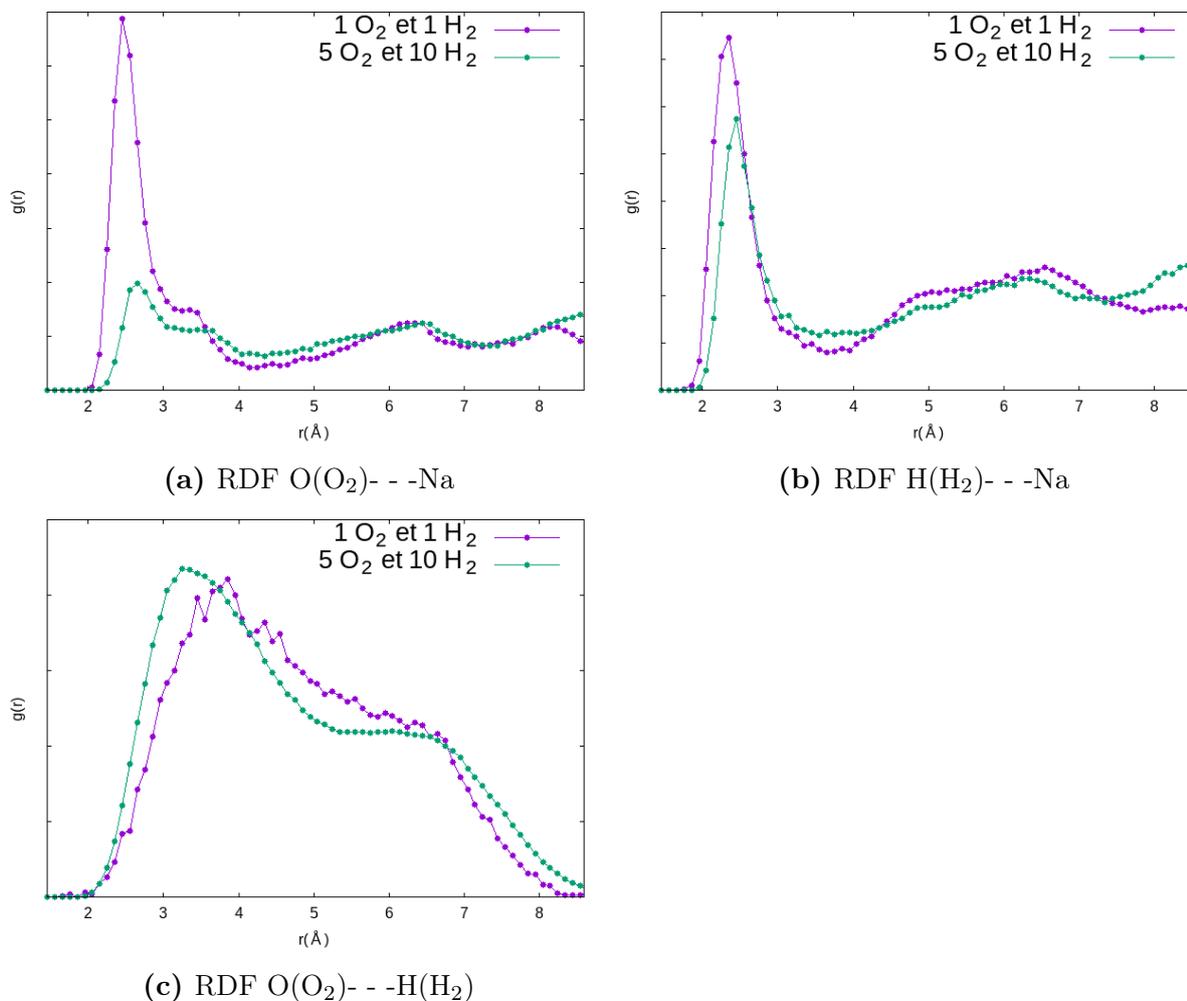


FIGURE 6.17 – Comparaison entre les fonctions de distribution radiale des systèmes contenant 1H₂/1O₂ et 10H₂/5O₂ pour les distances entre O₂ et Na (fig. 6.17a) , entre H₂ et Na (fig. 6.17b) et entre O₂ et H₂ (fig. 6.17c).

II.3 Conclusion sur l'interaction entre O₂ et H₂

Les études statiques et dynamiques n'ont pas mis en évidence une interaction forte entre les deux molécules O₂ et H₂, la distance entre les deux reste en majorité au-dessus de 3 Å. Elles ont montré que les molécules O₂ et H₂ favorisent une interaction avec les cations de la zéolithe, ce sont ces cations qui régissent la répartition des molécules dans les cavités.

Les études statiques ont révélé que l'introduction de la molécule H₂ à proximité du site d'adsorption de O₂ peut perturber sa configuration d'équilibre sans l'enlever de son site. Cependant, la présence en grande quantité de la molécules de H₂ dans la cage α influence la mobilité de O₂. Les études dynamiques ont montré une augmentation de la mobilité de O₂ en présence de H₂, en effet cette dernière peut perturber l'accès de la molécule d'oxygène aux sites cationiques sans pour autant ralentir sa mobilité. Ceci est dû à la distance minimale entre les deux molécules ($\approx 3,3$ Å) *i.e.* sans interaction O- -H.

Si O₂ et H₂ n'interagissent pas directement, les calculs des ordres de liaison ont mis en évidence que leur interaction avec les cations Na⁺ amène à un affaiblissement de leur liaison. Celle-ci est plus importante lorsque les deux atomes O de la molécule d'oxygène interagissent chacun avec un cation et lorsque H₂ est sur la fenêtre 8R en interaction avec un cation et deux atomes O de la fenêtre.

Pas d'interaction directe entre H₂ et O₂ n'a été observée. La réaction de recombinaison passerait donc par une dissociation des molécules sous l'action de la surface adsorbante, ce qui se fera vraisemblablement par l'intermédiaire des cations Na⁺ si on se réfère à l'ensemble des résultats que nous avons obtenus. Ce constat rejoint les observations expérimentales des études de recombinaison de G. K. K Acres [11], L. Morales [12] et Lloyd et Eller [13] ainsi que les études numériques de Shubin *et al* [16] et Benco *et al* [17] que nous avons discuté à l'introduction de ce chapitre.

Conclusion

Dans ce chapitre nous avons étudié la co-adsorption des molécules O_2/H_2O , H_2/H_2O et O_2/H_2 dans les zéolithes 4A et ZK4 par les deux méthodes DFT statique et dynamique. Par ces études nous avons voulu mettre en évidence et quantifier l'influence réciproque de ces molécules sur leur adsorption. Nous avons également voulu regarder la présence d'une quelconque interaction entre les molécules adsorbées et ainsi comprendre le rôle de catalyseur de la structure zéolithique.

Ces études ont confirmé le rôle important des cations sur l'adsorption des molécules que ce soit O_2 ou H_2 . Les adsorbats favorisent l'interaction avec les cations tant que ceux-ci sont disponibles.

Après les cations Na^+ , c'est la molécule d'eau qui joue un rôle important sur l'adsorption des molécules. Plus précisément, elle joue un rôle de régulateur étant donnée sa forte interaction avec les cations, comparée à celle des autres molécules O_2 et H_2 , ainsi que sa faible interaction avec les autres molécules co-adsorbées.

Nous avons exposé que l'occupation des sites cationiques par la molécule d'eau modifie le comportement des autres adsorbats d'un point de vue dynamique, étant donné que H_2O reste de façon permanente sur son site d'adsorption sans que O_2 ni H_2 ne puisse la substituer.

Pour le cas de O_2 par exemple, l'augmentation de la quantité d'eau dans la cage augmente sa mobilité, ce qui explique la diminution de son accès aux sites cationiques propices à la pré-conditionner à la recombinaison.

L'étude de la co-adsorption des molécules O_2 et H_2 n'a pas mis en évidence une affinité particulière entre les deux. Les études, statique et dynamique, ont montré que les deux interagissent principalement avec les cations.

Notons toutefois que la présence de la molécule H_2 peut perturber l'équilibre de O_2 sur son site d'adsorption en ravissant l'un des deux cations voisins qui contribuent à la stabilisation de la position initiale d'adsorption de O_2 . Si cette présence se fait en grande quantité, H_2 peut gêner l'accès de la molécule O_2 aux sites cationiques, mais par la même occasion, augmenter sa mobilité. D'un autre côté la présence d'autres molécules de O_2 réduit sa mobilité.

Ces informations semblent indiquer que la recombinaison observée entre les deux molécules se fait à la suite d'une dissociation des deux, indépendamment de leur interaction. Les études de co-adsorption de O_2 et H_2 menées en statique montrent une préparation possible

des molécules à ce mécanisme.

Ajoutons que compte tenu des délais observés avant recombinaison par Frances *et al.* [14,31], son processus déclencheur est à chercher dans les événements peu probables, avec par exemple des distances H₂/O₂ particulièrement courtes.

Bibliographie

- [1] V. Schröder, B. Emonts, H. Janßen, and H.-P. Schulze, “Explosion limits of hydrogen/oxygen mixtures at initial pressures up to 200 bar,” *Chemical Engineering & Technology : Industrial Chemistry-Plant Equipment-Process Engineering-Biotechnology*, vol. 27, no. 8, pp. 847–851, 2004.
- [2] S. Wang, C. Ji, J. Zhang, and B. Zhang, “Improving the performance of a gasoline engine with the addition of hydrogen–oxygen mixtures,” *International journal of hydrogen energy*, vol. 36, no. 17, pp. 11164–11173, 2011.
- [3] N. Tsuboi, Y. Watanabe, T. Kojima, and A. K. Hayashi, “Numerical estimation of the thrust performance on a rotating detonation engine for a hydrogen–oxygen mixture,” *Proceedings of the Combustion Institute*, vol. 35, no. 2, pp. 2005–2013, 2015.
- [4] U. Maas and J. Warnatz, “Ignition processes in hydrogen–oxygen mixtures,” *Combustion and flame*, vol. 74, no. 1, pp. 53–69, 1988.
- [5] X. Wang and C. K. Law, “An analysis of the explosion limits of hydrogen-oxygen mixtures,” *The Journal of chemical physics*, vol. 138, no. 13, p. 134305, 2013.
- [6] S. Motoo and N. Furuya, “Hydrogen and oxygen adsorption on Ir (111),(100) and (110) planes,” *Journal of electroanalytical chemistry and interfacial electrochemistry*, vol. 167, no. 1-2, pp. 309–315, 1984.
- [7] J. E. Benson and M. Boudart, “Hydrogen-oxygen titration method for the measurement of supported platinum surface areas,” *Journal of Catalysis*, vol. 4, no. 6, pp. 704–710, 1965.
- [8] J. Clavilier, A. Rodes, K. El Achi, and M. Zamakhchari, “Electrochemistry at platinum single crystal surfaces in acidic media : hydrogen and oxygen adsorption,” *Journal de chimie physique*, vol. 88, pp. 1291–1337, 1991.
- [9] A. G. Sault, R. J. Madix, and C. T. Campbell, “Adsorption of oxygen and hydrogen on Au (110)-(1 × 2),” *Surface science*, vol. 169, no. 2-3, pp. 347–356, 1986.
- [10] J. L. Gland, G. B. Fisher, and E. B. Kollin, “The hydrogen-oxygen reaction over the Pt (111) surface : Transient titration of adsorbed oxygen with hydrogen,” *Journal of Catalysis*, vol. 77, no. 1, pp. 263–278, 1982.
- [11] G. Acres, “The reaction between hydrogen and oxygen on platinum,” *Platinum Metals Review*, vol. 10, no. 2, pp. 60–64, 1966.
- [12] L. Morales, “Preliminary report on the recombination rates of hydrogen and oxygen over pure and impure plutonium oxides,” *Los Alamos National Laboratory*, pp. 1–37, 1998.

- [13] J. A. Lloyd, P. G. Eller, and L. Hyder, "Literature search on hydrogen/oxygen recombination and generation in plutonium storage environments," *Los Alamos National Laboratory, LA-UR-98-4557, Los Alamos, NM*, 1998.
- [14] L. Frances, *Radiolyse de l'eau confinée dans les zéolithes 4A : application à l'entreposage d'eau tritiée*. PhD thesis, Université de Franche-Comté, 2014.
- [15] L. Frances, M. Douilly, M. Grivet, D. Ducret, and M. Théobald, "Self-radiolysis of tritiated water stored in zeolites 4A : Production and behavior of H₂ and O₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 51, pp. 28462–28469, 2015.
- [16] A. Shubin, G. Zhidomirov, V. Kazansky, and R. Van Santen, "DFT cluster modeling of molecular and dissociative hydrogen adsorption on Zn₂⁺ ions with distant placing of aluminum in the framework of high-silica zeolites," *Catalysis letters*, vol. 90, no. 3-4, pp. 137–142, 2003.
- [17] L. Benco, T. Bucko, J. Hafner, and H. Toulhoat, "A density functional theory study of molecular and dissociative adsorption of H₂ on active sites in mordenite," *The Journal of Physical Chemistry B*, vol. 109, no. 47, pp. 22491–22501, 2005.
- [18] D.-J. Liu and J. W. Evans, "Dissociative adsorption of O₂ on unreconstructed metal (100) surfaces : Pathways, energetics, and sticking kinetics," *Physical Review B*, vol. 89, no. 20, p. 205406, 2014.
- [19] K. Honkala and K. Laasonen, "Oxygen molecule dissociation on the Al (111) surface," *Physical review letters*, vol. 84, no. 4, p. 705, 2000.
- [20] T. Zambelli, J. Barth, J. Winterlin, and G. Ertl, "Complex pathways in dissociative adsorption of oxygen on platinum," *Nature*, vol. 390, no. 6659, pp. 495–497, 1997.
- [21] K. Kato and T. Uda, "Chemisorption of a single oxygen molecule on the Si (100) surface : Initial oxidation mechanisms," *Physical Review B*, vol. 62, no. 23, p. 15978, 2000.
- [22] L. Chen, H. Falsig, T. V. Janssens, J. Jansson, M. Skoglundh, and H. Grönbeck, "Effect of al-distribution on oxygen activation over Cu-CHA," *Catalysis Science & Technology*, vol. 8, no. 8, pp. 2131–2136, 2018.
- [23] Y. Sun and S. Han, "Diffusion of N₂, O₂, H₂S and SO₂ in MFI and 4A zeolites by molecular dynamics simulations," *Molecular Simulation*, vol. 41, no. 13, pp. 1095–1109, 2015.
- [24] A. Goulay, J. Tsakiris, and E. Cohen de Lara, "Molecular interactions in nanoporous adsorbents. adsorption of N₂ and O₂ in zeolites with cavities or channels : Na₁₂A, Ca₆A, NaX, and decationated mordenite," *Langmuir*, vol. 12, no. 2, pp. 371–378, 1996.
- [25] R. Kahn, E. Cohen de Lara, and E. Viennet, "Diffusivity of the hydrogen molecule sorbed in NaA zeolite by a neutron scattering experiment," *The Journal of chemical physics*, vol. 91, no. 8, pp. 5097–5102, 1989.
- [26] F. Darkrim, A. Aoufi, P. Malbrunot, and D. Levesque, "Hydrogen adsorption in the NaA zeolite : A comparison between numerical simulations and experiments," *The Journal of Chemical Physics*, vol. 112, pp. 5991–5999, Apr. 2000.
- [27] F. Stéphanie-Victoire, A.-M. Goulay, and E. Cohen de Lara, "Adsorption and coadsorption of molecular hydrogen isotopes in zeolites. 1. isotherms of H₂, HD, and D₂ in NaA by thermomicrogravimetry," *Langmuir*, vol. 14, no. 25, pp. 7255–7259, 1998.

- [28] D. M. Ruthven and R. I. Derrah, "Diffusion of monatomic and diatomic gases in 4A and 5A zeolites," *Journal of the Chemical Society, Faraday Transactions 1 : Physical Chemistry in Condensed Phases*, vol. 71, pp. 2031–2044, 1975.
- [29] R. Jasra, N. Choudary, and S. Bhat, "Correlation of sorption behavior of nitrogen, oxygen, and argon with cation locations in zeolite X," *Industrial & engineering chemistry research*, vol. 35, no. 11, pp. 4221–4229, 1996.
- [30] T. A. Manz, "Introducing DDEC6 atomic population analysis : part 3. comprehensive method to compute bond orders," *RSC advances*, vol. 7, no. 72, pp. 45552–45581, 2017.
- [31] L. Frances, M. Grivet, J.-P. Renault, J.-E. Groetz, and D. Ducret, "Hydrogen radiolytic release from zeolite 4A/water systems under γ irradiations," *Radiation Physics and Chemistry*, vol. 110, pp. 6–11, May 2015.

Conclusion générale et perspectives

Les travaux présentés dans ce manuscrit ont été réalisés dans le cadre de l'optimisation du système d'entreposage d'eau tritiée du CEA de Valduc. Les contraintes de sûreté et expérimentales ne permettent pas une étude en détail des phénomènes qui s'y déroulent sans la nécessité de lourds protocoles.

Avec le développement des outils numériques qui se sont faits au cours des années, les études par la simulation numérique tendent à devenir de plus en plus adaptés pour aider à comprendre les phénomènes observés expérimentalement et parfois les prévoir.

Les résultats obtenus lors de cette étude illustrent cette complémentarité entre l'expérience et la simulation.

Nous avons, tout d'abord, investigué finement la structure de la zéolithe 4A, matériau principal du système, à l'aide des outils numériques. Ces travaux d'optimisation de la structure ont donné des résultats satisfaisants qui sont en bon accord avec les données expérimentales de la littérature, notamment d'un point de vue géométrique. Une des propriétés mise en évidence est l'importante mobilité des cations Na^+ en site (II) et (III) comparée à celle en site (I) à cause de leur coordination avec les atomes d'oxygène des fenêtres auxquelles ils appartiennent [1, 2]. Cette mobilité des cations influe leurs interactions avec les molécules adsorbées. En particulier H_2O a la position d'équilibre la plus stable à proximité du cation le plus mobile (en site (III)). Les cations Na^+ jouent donc un rôle important dans l'adsorption des molécules, car la distribution de ces dernières dans les cages dépend de la localisation des cations.

Les grandeurs géométrique et électronique pour les molécules de H_2O , O_2 et H_2 en phase gaz ont été établies afin de pouvoir les comparer avec celles des molécules adsorbées dans la zéolithe. Ainsi, il est démontré que l'interaction de ces molécules avec les atomes de la zéolithe modifient leur configuration électronique ainsi que leurs propriétés géométriques. En particulier, on note un léger étirement des liaisons covalentes O-O et O-H des molécules O_2 et H_2O respectivement, indiquant leur affaiblissement et leur probable préparation à la réaction de recombinaison, observée expérimentalement.

L'étude de l'adsorption des molécules : H_2O , O_2 et H_2 dans la zéolithe 4A a permis le calcul des énergies d'adsorption et donc l'établissement d'une hiérarchie d'adsorption pour

les trois adsorbats concernés ($E_{ads}(H_2O) \gg E_{ads}(O_2) > E_{ads}(H_2)$). Au delà de cette quantification, par les méthodes quantiques, c'est aussi la nature de l'ensemble des interactions qui stabilisent les adsorbats, qui est solutionnée. La molécule d'eau est celle qui a le plus d'affinité avec la zéolithe, elle occupe donc prioritairement les sites cationiques et ceux qui sont encore disponibles seront occupés par O_2 . Bien que plus faiblement, la molécule H_2 interagit aussi avec les cations. Ces différents niveaux d'interaction impactent la mobilité des molécules dans la structure.

Les études dynamiques sur des séquences de 110 ps à 298 K, ont révélé que la molécule d'eau reste en permanence sur son site d'adsorption. La molécule O_2 reste, en moyenne, une trentaine de ps sur son site d'adsorption avant de passer à un autre site cationique adjacent. La molécule H_2 évolue quant à elle, plus rapidement comparée aux deux précédentes. Son temps d'interaction avec les cations est inférieur à 1 ps. Les résultats des calculs dynamiques sont cohérents avec la hiérarchie d'adsorption obtenue lors des calculs statiques.

Les études des interactions entre les adsorbats nous ont permis d'observer la faible interaction entre les molécules adsorbées ($H_2O - -O_2$, $H_2O - -H_2$, $H_2 - -O_2$). C'est avant tout l'interaction avec la zéolithe via les cations Na^+ qui est favorisée.

Ce constat ainsi que les résultats cités précédemment nous amène à relever trois conclusions qui sont d'importance pour la compréhension des conditions dans lesquelles une recombinaison pourrait être observée :

- La molécule d'eau joue le rôle de simple régulateur pour la mobilité des molécules O_2 et H_2 dans la structure, étant donné les faibles interactions H_2O/O_2 et H_2O/H_2 . Ceci est particulièrement vérifié pour O_2 .
- L'interaction de O_2 avec les cations de la zéolithe, inférieure à celle de H_2O , le force à céder la priorité à cette dernière pour l'occupation des sites cationiques. De ce fait, O_2 sera en interaction uniquement avec les cations des sites encore inoccupés par H_2O .
- La faible interaction de H_2 avec les autres molécules adsorbées et avec les cations de la zéolithe rend sa diffusion très importante. Elle est la moins prioritaire pour l'occupation des sites cationiques. Si ceux-ci sont encore disponibles, son évolution dans les cavités se fera de site en site. Mais son temps d'interaction avec les cations sera inférieur à 1 ps à 298 K.

Lien avec les observations expérimentales

Ces résultats nous permettent d'établir un lien avec ce qui a été observé expérimentalement lors de travaux précédents [3, 4] sur l'autoradiolyse de l'eau tritiée dans la zéolithe 4A.

La comparaison des données obtenues expérimentalement avec les résultats de nos travaux numériques montrent que la forte interaction de l'eau avec la zéolithe favorise le phénomène de radiolyse de l'eau. En effet, les résultats expérimentaux ont montré que le rendement de production de H_2 est le plus important lorsque le taux de chargement en eau de la zéolithe est autour de 13%. L'analyse numérique de la structure de la zéolithe indique que ce taux correspond à celui pour lequel tous les sites cationiques sont occupés par au moins une molécule d'eau. La zéolithe joue donc un rôle de catalyseur pour la réaction de radiolyse de l'eau. L'interaction de la molécule d'eau avec les cations ainsi que la création d'une liaison hydrogène entre H_2O et les parois de la zéolithe affaiblissent la liaison O-H de la molécule. Or, nos calculs montrent que c'est cet affaiblissement qui peut *in fine* se traduire par l'augmentation de $G(H_2)$. Mais, la zéolithe 4A intervient aussi pleinement dans le processus de la recombinaison entre O_2 et H_2 .

Les calculs dynamiques ont montré que la présence de H_2O sur un site cationique empêche O_2 à y accéder. Par conséquent, l'augmentation du nombre de molécules d'eau dans la zéolithe diminue la possibilité pour O_2 d'interagir avec les cations et *de facto* augmente sa mobilité. Expérimentalement, ceci se traduit par l'observation que la diminution des quantités de matière de O_2 et H_2 , dans le ciel gazeux, se fait de plus en plus tard au fur et à mesure que le taux de chargement en eau augmente.

Comme ces diminutions synchrones sont associées à une réaction de recombinaison entre O_2 et H_2 , le délai provoqué par l'augmentation de la quantité d'eau montre que l'accès de O_2 aux sites cationiques est nécessaire pour que la réaction ait lieu. Comme élément supplémentaire, cette diminution en quantité de O_2 et H_2 n'est pas observée dès lors que la zéolithe est saturée en eau, c'est-à-dire lorsque O_2 n'a pas accès aux sites cationiques comme l'ont montré les graphes RDF des calculs dynamiques.

Ces observations peuvent se résumer en quelques points :

- La zéolithe, par l'intermédiaire des cations, favorise la décomposition de l'eau et la recombinaison de O_2 et H_2 en H_2O .
- La présence de H_2O en grande quantité retarde l'enclenchement de la réaction de recombinaison.

- La réaction de recombinaison ne peut pas se faire si les sites cationiques ne sont pas accessibles à O₂ (et H₂ à foriori).

L'ensemble de nos calculs quantiques, aussi bien sous forme statique que dynamique, vont tout à fait dans le sens de ces observations. Au delà de rendre compte numériquement des effets observés, ils les quantifient et constituent une étape primordiale pour l'interprétation de ces phénomènes inédits.

Perspectives

Ces travaux de thèse font partie d'un projet d'ensemble, dont l'objectif est la détermination du mécanisme de recombinaison de O₂ et H₂ pour former H₂O.

Ils ont donné des éclaircissements à quelques phénomènes observés lors de l'étude expérimentale du système d'entreposage d'eau tritiée adsorbée dans la zéolithe 4A. Ils ont notamment mis en avant le rôle important que jouent les cations sur le comportement des molécules adsorbées.

Si les calculs ont confirmé que l'interaction des molécules avec la zéolithe les prépare à la dissociation, deux événements d'importance restent à explorer : l'absence de nouvelles présences de O₂ et H₂ dans le ciel gazeux, après la recombinaison, et le déclenchement du mécanisme de recombinaison lui-même.

Des études plus approfondies aux niveaux local et global du système eau/zéolithe sont nécessaires pour établir un ou plusieurs chemin(s) de réaction possible(s) qui mènera à cette recombinaison. Ce but est de comprendre le parcours des molécules O₂ et H₂, depuis leur production jusqu'à la création des conditions suffisamment favorables pour déclencher la réaction de recombinaison.

Les calculs DFT ont été réalisés avec le code VASP qui, bien qu'il soit optimisé, bien parallélisé et très utilisé pour les calculs sur les structures périodiques, ne nous a pas permis d'observer plus précisément la réactivité O₂/H₂.

Les travaux à mener devront probablement combiner l'efficacité de plusieurs types de codes (VASP et Gaussian) pour atteindre les objectifs fixés pour ce projet.

À titre exploratoire, nous avons réalisé une étude d'énergie potentielle en fonction de la distance O₂- -H₂ lorsque les deux molécules sont dans la cage α de la zéolithe 4A. Un des atomes de O₂ est en interaction avec deux cations Na(I) et Na(III), H₂ est à sa proximité avec les axes O-O et H-H alignés. Les résultats obtenus, par les calculs avec le logiciel de chimie quantique Gaussian [5], ont permis de situer une barrière de potentiel, autour de 1 eV à 298 K pour une distance O₂- -H₂ autour de 1,4 Å, à franchir pour que la réactivité entre O₂/H₂ se produise (figure 6.18). Cela équivaut à une réaction qui prendrait place sur

plusieurs jours pouvant expliquer la lente décroissance des quantités de matières observées dans le ciel gazeux, dès lors que la réaction se déclenche.

Compte tenu de la distance O_2 - H_2 donnée par la fonction de distribution radiale issue de nos calculs sur les mélanges, celle favorable à une réaction de recombinaison reste donc un évènement rare. Il apparaît alors que sans perdre en précision de calcul, nous devons pouvoir simuler des temps plus longs que ≈ 100 ps. L'une des pistes suivie aujourd'hui est l'utilisation d'un code de calcul mixte onde plane/gaussienne, bien adapté aux systèmes périodiques : CP2K [6]. Les premiers travaux semblent montrer un facteur de gain de temps de ≈ 10 .

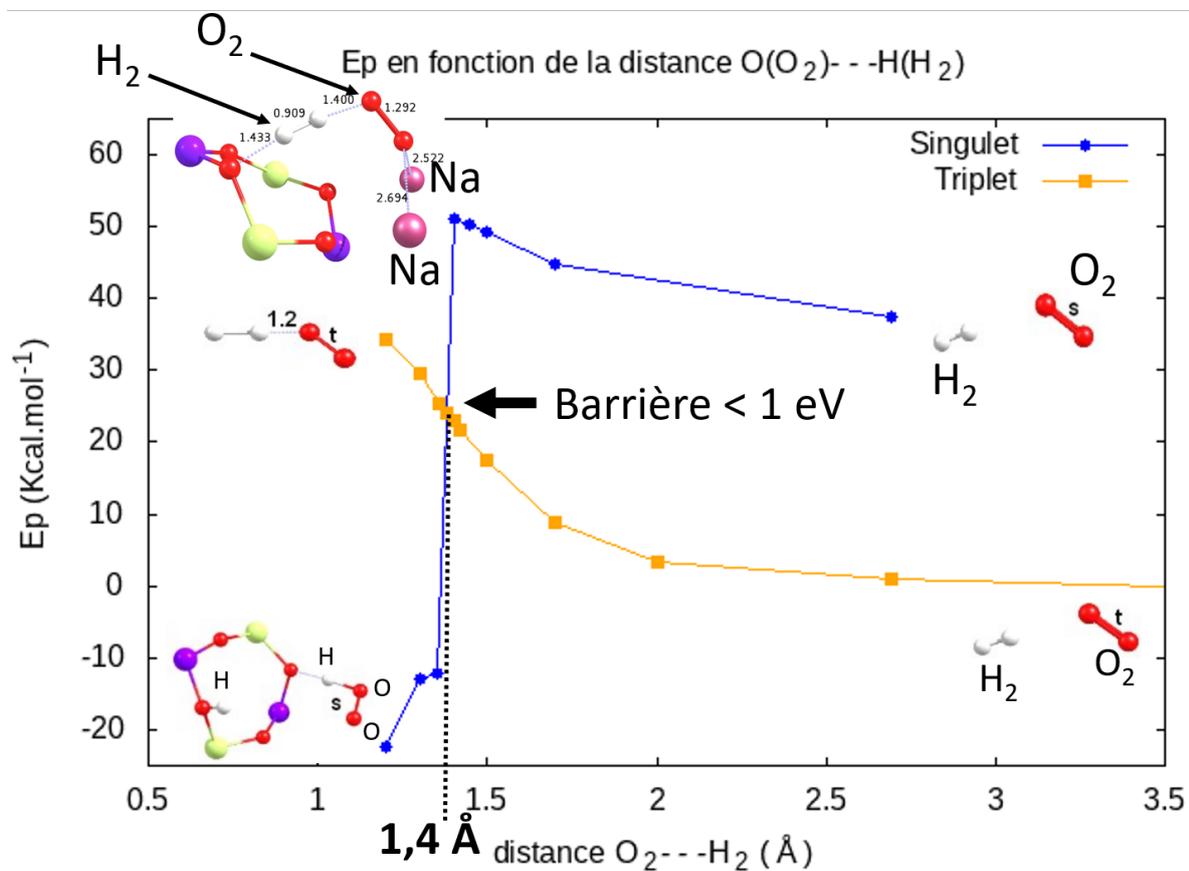


FIGURE 6.18 – Variation des énergies potentielles en fonction de la distance entre les atomes des molécules O_2 et H_2 , pour les états triplet et singulet de O_2 . Pour chacun des cas, la distance entre O_2 et H_2 a été variée afin de déterminer la barrière de potentiel à franchir, pour activer la recombinaison entre O_2 et H_2 , *i.e.* point d'intersection des deux courbes (singulet et triplet) localisé autour de 1,4 Å.

Enfin, les travaux par la méthode MC cinétique ont également été entrepris dans le cadre de l'étude du système à une échelle plus grande, afin de se rapprocher encore plus des

conditions d'entreposage et donner une meilleure compréhension des mouvements des molécules en prenant en compte l'interface ciel-gazeux/zéolithe qui n'a pas été abordé dans ces travaux de thèse. Ce type de simulation nécessite toutefois d'intégrer les grandeurs que nous avons précisément calculées par la DFT. Cette prochaine étape est incontournable, car les observations expérimentales ne peuvent rendre compte que de la disponibilité des espèces gazeuses au dessus du système d'entreposage, sans présager de la compétition production/élimination de toutes les espèces radiolytiques qui se passe au niveau moléculaire dans la zéolithe.

Bibliographie

- [1] J. J. Pluth and J. V. Smith, “Accurate redetermination of crystal structure of dehydrated zeolite A. Absence of near zero coordination of sodium. Refinement of silicon,aluminum-ordered superstructure,” *Journal of the American Chemical Society*, vol. 102, pp. 4704–4708, July 1980.
- [2] V. Subramanian and K. Seff, “A near zero coordinate sodium ion in dehydrated zeolite 4A, Na12-A,” *The Journal of Physical Chemistry*, vol. 81, no. 24, pp. 2249–2251, 1977.
- [3] L. Frances, *Radiolyse de l’eau confinée dans les zéolithes 4A : application à l’entreposage d’eau tritiée*. PhD thesis, 2014.
- [4] L. Frances, M. Douilly, M. Grivet, D. Ducret, and M. Théobald, “Self-radiolysis of tritiated water stored in zeolites 4A : Production and behavior of H₂ and O₂,” *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 51, pp. 28462–28469, 2015.
- [5] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, X. Li, M. Caricato, A. V. Marenich, J. Bloino, B. G. Janesko, R. Gomperts, B. Mennucci, H. P. Hratchian, J. V. Ortiz, A. F. Izmaylov, J. L. Sonnenberg, D. Williams-Young, F. Ding, F. Lipparini, F. Egidi, J. Goings, B. Peng, A. Petrone, T. Henderson, D. Ranasinghe, V. G. Zakrzewski, J. Gao, N. Rega, G. Zheng, W. Liang, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, K. Throssell, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. J. Bearpark, J. J. Heyd, E. N. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. A. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. P. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, J. M. Millam, M. Klene, C. Adamo, R. Cammi, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, O. Farkas, J. B. Foresman, and D. J. Fox, “Gaussian~16 Revision C.01,” 2016. Gaussian Inc. Wallingford CT.
- [6] T. D. Kühne, M. Iannuzzi, M. Del Ben, V. V. Rybkin, P. Seewald, F. Stein, T. Laino, R. Z. Khaliullin, O. Schütt, F. Schiffmann, D. Golze, J. Wilhelm, S. Chulkov, M. H. Bani-Hashemian, V. Weber, U. Borštnik, M. TAILLEFUMIER, A. S. Jakobovits, A. Lazzarro, H. Pabst, T. Müller, R. Schade, M. Guidon, S. Andermatt, N. Holmberg, G. K. Schenter, A. Hehn, A. Bussy, F. Belleflamme, G. Tabacchi, A. Glöß, M. Lass, I. Bethune, C. J. Mundy, C. Plessl, M. Watkins, J. VandeVondele, M. Krack, and J. Hutter, “CP2K : An electronic structure and molecular dynamics software package - Quickstep : Efficient and accurate electronic structure calculations,” *The Journal of Chemical Physics*, vol. 152, no. 19, p. 194103, 2020.

Communications scientifiques

Cette partie est un résumé des activités de communications des résultats, réalisées au cours de ces années de thèse, que ce soit sous forme d'intervention orale, à l'aide de posters ou par publication dans un journal. Elle liste également les déplacements effectués dans le cadre de collaborations ou de formations.

Liste des publications

- Randrianandraina, J., Badawi, M., Cardey, B., Grivet, M., Groetz, J. E., Ramseyer, C., Torrealba Anzola, F., Chambelland, C., Ducret, D., **Effect of the water coverage on the interaction of O₂ and H₂ with Na-LTA zeolite by first-principle simulations**, Physical Chemistry Chemical Physics, à venir.
- Randrianandraina, J., Badawi, M., Cardey, B., Grivet, M., Groetz, J. E., Ramseyer, C., Torrealba Anzola, F., Chambelland, C., Ducret, D. (2021). **Adsorption of water in Na-LTA zeolite : an Ab Initio Molecular Dynamics investigation**. Physical Chemistry Chemical Physics, 23, 19032-19042, DOI : 10.1039/D1CP02624K.
- Randrianandraina, J., Grivet, M., Ramseyer, C., Groetz, J. E., Cardey, B., Torrealba Anzola, F., Ducret, D., Chambelland, C. (2021) **Adsorption Study of Main Gas Products from Water Radiolysis on 4A Zeolite by Numerical Simulations**, Fusion Science and Technology, 77 :1, 19-25, DOI : 10.1080/15361055.2020.1842680.

Publication à caractère grand public

- Chambelland C., Grivet M., Randrianandraina J., Ramseyer C., Groetz J.E., Ducret D., Cardey B., Torrealba Anzola F. (mars-avril 2021) **L'eau tritiée fait sa propre radiolyse**, l'Actualité Chimique, 460-461, 101.

Communications

- Du 19 au 20/06/2018 : Présentation de **Poster** à la Journée de la Chimie du CEA DAM, Salives.
- 8/11/2018 : Présentation **Orale** des résultats de la première année à la Journée des Doctorants de Valduc, Dijon,
- 17/12/2018 : Présentation **Orale** des résultats à la Journée des Doctorants du laboratoire Chrono-Environnement, Besançon,
- 15/02/2019 : Présentation **Orale** au Colloque "**Zéolithe et simulation**" au laboratoire Chrono-Environnement, Besançon,
- 28/03/2019 : Présentation des avancements des travaux devant le département tritium du CEA, Centre de Valduc,
- Du 23 au 26/04/2019 : Présentation de **Poster** au congrès Tritium 2019, **Adsorption study of main gas products from water radiolysis on 4A zeolite, by numerical simulations**, Busan, Corée du Sud,
- Du 7 au 12/07/2019 : Présentation de **Poster**, par Caroline Chambelland, à l'International Zeolite Conference (IZC), **Numerical simulation study of water and water radiolysis products adsorptions in NaA zeolite**, Perth, Australie,
- 01/10/2019 : Présentation **Orale** des résultats de la deuxième année à la Journée Des Doctorants de Valduc, Dijon,
- 24/01/2020 : Présentation **Orale** devant des élèves de l'école primaire Helvetie dans le cadre d'une sensibilisation à la vulgarisation scientifique, Besançon.

Autres déplacements

- Du 10 au 14/12/2018 : Déplacement dans le cadre de formations à la chimie théorique organisées par le RCTGE (Réseau de Chimie Théorique du Grand-Est) (première partie), Strasbourg,
- Du 7 au 11/01/2019 : Déplacement dans le cadre de formations à la chimie théorique organisées par le RCTGE (deuxième partie), Nancy,
- Du 12 au 14/06/2019 : Déplacement à Saint-Avold dans le cadre d'une collaboration mise en place avec Michael Badawi du Laboratoire de Physique et Chimie Théoriques (LPCT, Université de Lorraine) dans le but d'approfondir l'application de la méthode de calcul AIMD (*Ab Initio* Molecular Dynamics),
- 24/06/2019 : Participation à la journée des "Grands Challenges" Joliot-Curie au Très Grand Centre de Calcul (TGCC) du centre CEA DAM Île-de-France, Bruyères-le-Châtel.

Titre : Étude par DFT statique et dynamique de l'adsorption de H₂O/O₂/H₂ dans la zéolithe LTA, en vue de la recombinaison des gaz issus de la radiolyse de l'eau tritiée en entreposage.

Monts clés : Radiolyse de l'eau, simulation numérique, zeolithe LTA, adsorption, recombinaison,

Les molécules O₂ et H₂ font partie des principaux produits stables de la radiolyse de l'eau. De précédentes études expérimentales sur la radiolyse de l'eau dans la zéolithe 4A¹, ont fait état de leur disparition progressive du ciel gazeux, plusieurs centaines de jours après le début de la radiolyse. Deux points intéressants ont été observés durant le suivi de la production des deux gaz : 1) la diminution de quantité de matière se fait de manière synchrone et de plus en plus tard, après le début de la radiolyse, avec l'augmentation du taux de chargement en eau, 2) il n'y a plus de nouvelles productions de O₂ et H₂ une fois qu'ils ont disparu du ciel gazeux. L'hypothèse d'une recombinaison entre les molécules H₂ et O₂ pour former H₂O peut être avancée pour expliquer cette disparition. Dans l'objectif d'en proposer un mécanisme, nous avons étudié, par des simulations statique et dynamique, l'adsorption de ces trois molécules dans la zéolithe Z4A pour une description détaillée de leur comportement dans le matériau nanoporeux. Nous avons ainsi : — optimisé les positions d'équilibre de chaque molécule sur les sites d'adsorption pour établir le rôle important des cations Na⁺, dans leur préparation aux réactions de radiolyse et de

recombinaison, —calculé leurs énergies d'adsorption pour définir une hiérarchie dans l'affinité des adsorbats avec la zéolithe ($E_{ad}(H_2O) \gg E_{ad}(O_2) > E_{ad}(H_2)$), — et enfin étudié l'adsorption des mélanges pour expliquer le rôle de l'eau sur les délais, observés expérimentalement, avant la diminution en quantité de O₂ et H₂. Au vu des faibles interactions entre adsorbats, nos résultats nous ont permis de conclure que c'est l'eau qui régule l'accès de O₂ et H₂ aux sites cationiques. Cet accès aux cations Na⁺ est pourtant une condition *sine qua non* pour conduire les deux molécules vers une réaction de recombinaison. Il est alors possible de théoriser qu'elle ne pourra avoir lieu dès lors que les sites cationiques ne sont plus accessibles à H₂ et O₂, c'est-à-dire après le taux de chargement à ~ 13% et jusqu'à saturation. Nos études numériques décrivent le cheminement de l'ensemble des composants du système, en amont de la réaction de recombinaison. Elles établissent les conditions dans lesquelles cette réaction va se réaliser. Les résultats obtenus au cours de ces travaux amènent à la recherche d'un (ou plusieurs) événement(s) déclencheur(s) de la réaction, qui se poursuivra par la description de son mécanisme.

Titre : Static and dynamic DFT studies of H₂O/O₂/H₂ adsorption in LTA zeolite, for the purpose of the recombination of gas products from the radiolysis of stored tritiated water.

Keywords : Water radiolysis, numerical simulation, LTA zeolite, adsorption, recombination

O₂ and H₂ molecules are amongst the main stable products of the water radiolysis. Previous experimental studies on the radiolysis of water in 4A zeolite¹ have shown the gradual disappearance of O₂ and H₂ molecules from the gaseous formation above the studied system, several hundred days after radiolysis has begun. Two interesting points were noticed from the follow-up of O₂ and H₂ gas production : 1) the decrease in their observed amount occurs synchronously but increasingly later, after the start of radiolysis, as the water loading rate increases, 2) there is no more sight of new gas production once the two molecules have disappeared from the gaseous formation. The hypothesis of a H₂/O₂ recombination to form H₂O can be advanced to explain this disappearance. We, thus, studied through static and dynamic simulations, the adsorption of these three molecules in the Z4A structure to describe in detail their confined behavior : —equilibrium positions of each molecule have been optimized on their adsorption sites to establish the important role of Na⁺ in the preparation of the adsorbates to radiolysis and recombination, —their adsorption energies have been

calculated to define a hierarchy in the adsorbates-zeolite affinity ($E_{ad}(H_2O) \gg E_{ad}(O_2) > E_{ad}(H_2)$), —and finally, the adsorption of the mixtures have been studied to explain the role of water on the delays, observed experimentally, before the decrease of the quantity of O₂ and H₂ molecules. Regarding the weak inter-adsorbates interactions, our results have led us to conclude that the water regulates the access of O₂ and H₂ molecules to the cationic sites, which is however a required condition to lead the two molecules towards a recombination reaction. It is then possible to put forward the hypothesis that it cannot take place as soon as the cationic sites are no longer accessible to H₂ and O₂ molecules, *i.e.* after the loading rate at ~ 13% and until saturation. Our numerical studies describe the path of all the components of the system, towards the recombination reaction. They establish the conditions under which this reaction will take place. The results obtained during this work lead to the search for one (or several) event(s) triggering the reaction, which will be followed by the description of its mechanism.



Université Bourgogne Franche-Comté
32, avenue de l'Observatoire
25000 Besançon

1. L. Frances, M. Douilly, M. Grivet, D. Ducret, and M. Théobald, "Self-radiolysis of tritiated water stored in zeolites 4A : Production and behavior of H₂ and O₂," *The Journal of Physical Chemistry C*, vol. 119, no. 51, pp. 28462–28469, 2015

