



HAL
open science

Modélisation des processus de piégeage, par la glace d'eau et les clathrates hydrates, de petites molécules d'intérêt astrophysique

Julien Joliat

► **To cite this version:**

Julien Joliat. Modélisation des processus de piégeage, par la glace d'eau et les clathrates hydrates, de petites molécules d'intérêt astrophysique. Astrophysique [astro-ph]. Université Bourgogne Franche-Comté, 2023. Français. NNT : 2023UBFCD053 . tel-04579414

HAL Id: tel-04579414

<https://theses.hal.science/tel-04579414>

Submitted on 17 May 2024

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 Bourgogne Franche-Comté

Préparée à l'Université de Franche-Comté
au sein de l'institut UTINAM UMR CNRS 6213

Ecole doctorale n°553 Carnot-Pasteur

Spécialité : physique

par

Julien JOLIAT

**Modélisation des processus de piégeage, par la
glace d'eau et les clathrates hydrates, de petites
molécules d'intérêt astrophysique**

Thèse présentée et soutenue à Besançon, le 20 décembre 2023

Composition du jury :

Jean-Pierre BELLAT	Professeur des Universités UB	ICB - Dijon	Président
Delphine BONNETON	Maîtresse de Conférences UFC	UTINAM - Besançon	Co-directrice de thèse
Alexis BOUQUET	Chargé de Recherche CNRS	PIIM - Marseille	Examinateur
Anne BOUTIN	Directrice de Recherche CNRS	PASTEUR - Paris	Examinatrice
Benoît COASNE	Directeur de Recherche CNRS	LiPhy - Grenoble	Rapporteur
Sylvain PICAUD	Directeur de Recherche CNRS	UTINAM - Besançon	Directeur de thèse
Jean-Marc SIMON	Maître de Conférences UB	ICB - Dijon	Examinateur
Gabriel TOBIE	Directeur de Recherche CNRS	LPG - Nantes	Rapporteur

Remerciements

Le travail que vous vous apprêtez à lire dans les pages qui suivent constitue une étape significative pour moi, marquant la conclusion de mes trois années en tant que doctorant, ou "thésard" comme certains aiment à le dire. Tout au long de cette période, j'ai été accompagné par différentes personnes que je tiens sincèrement à remercier.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers les membres du jury qui ont généreusement consacré leur temps à évaluer mon travail. Je les remercie chaleureusement pour les discussions scientifiques extrêmement enrichissantes que nous avons eues lors de la soutenance. Ainsi, je souhaite adresser des remerciements particuliers à Jean-Pierre Bellat d'avoir accepté le rôle de président du jury, ainsi qu'à Anne Boutin, Alexis Bouquet et Jean-Marc Simon pour leur rôle en tant qu'examineurs de ma soutenance. Un remerciement spécial va à Benoît Coasne et Gabriel Tobie pour avoir accepté d'assumer la responsabilité de rapporteurs. Je suis profondément honoré d'avoir eu l'opportunité de vous rencontrer, vous qui êtes les auteurs d'articles et de livres qui ont enrichi bon nombre de mes soirées.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers Sylvain Picaud et Delphine Bonneton, mes directeurs de thèse, pour avoir placé leur confiance en moi et m'avoir offert l'opportunité de mener à bien cette thèse. Un immense merci à Sylvain, dont le soutien, les conseils avisés et les enseignements transmis depuis mon premier stage de Master ont façonné ma trajectoire académique. Sous sa direction, j'ai pu accomplir des exploits que je n'aurais pas cru possibles, notamment réaliser des présentations orales de qualité devant des publics variés, qu'ils soient composés d'experts du domaine ou du grand public. Les échanges que nous avons partagés autour d'une tasse de café resteront parmi mes souvenirs les plus marquants. Mes remerciements spéciaux vont à Delphine pour son implication, ses conseils scientifiques précieux et ses orientations pédagogiques éclairées. Les discussions que nous avons eues lors des déjeuners ont laissé une empreinte significative dans ma mémoire, tout comme le soutien continu qu'elle m'a apporté tout au long de l'écriture de la thèse, et surtout pendant la préparation de la soutenance en encourageant mes nombreuses répétitions.

Je suis profondément reconnaissant envers Antoine Patt, ancien doctorant du laboratoire, pour ses précieux conseils en début de thèse et la continuité fructueuse de notre collaboration par la suite. Nos échanges ont été extrêmement enrichissants, marquant une phase essentielle de mon parcours. Les moments que nous avons partagés aux conférences resteront gravés dans ma mémoire.

Mes remerciements s'adressent également à Jean-Marc Simon, cette fois en tant que collaborateur. Les moments que nous avons passés à échanger ont été d'une grande richesse.

Je tiens à exprimer ma sincère gratitude envers Pál Jedlovszky pour notre collaboration, qui m'a apporté de précieuses connaissances et m'a permis d'acquérir de nouvelles techniques d'analyse de simulations. Avoir eu l'opportunité de le rencontrer a été un immense honneur et une expérience des plus enrichissantes.

Je tiens à exprimer ma profonde gratitude envers toutes les personnes que j'ai rencontrées au cours de ces trois années, ainsi que celles qui ont croisé mon chemin tout au long de mes études et qui continuent d'être présentes aujourd'hui. Je souhaite particulièrement mentionner Julymar, Aurélien, Sarah, Victoire, Nicolas, Bastien, Ludovic, ainsi que tous les autres membres du laboratoire que je n'ai pas cités.

Un remerciement spécial va à mon partenaire de bureau, Jean-Marie Vigoureux, pour nos belles interactions. Mes remerciements s'étendent également aux stagiaires, Yann, Bastien et Théo, qui ont partagé mon espace de travail. Les moments passés avec chacun d'entre vous ont été autant de chapitres précieux dans cette belle aventure.

Ma gratitude va à ma famille ainsi qu'à mes amis pour leur soutien tout au long de cette thèse parfois très prenante sur le plan du temps libre. En particulier, je tiens à remercier mon ami Florentin, présent à mes côtés depuis de nombreuses années. Mes remerciements s'adressent également à Pierre-Jean, Mehdi et tous les autres pour les bons moments partagés. Enfin, un merci particulièrement tendre à Agathe, qui a été d'un soutien indéfectible depuis le début.

Table des matières

Liste des figures	vii
Liste des tableaux	xvii
1 Introduction	1
2 Contexte général	7
2.1 Les différentes formes d'eau solide	10
2.1.1 Les phases de la glace	10
2.1.2 La glace	12
2.1.3 Les clathrates hydrates	16
2.2 Positionnement de mon travail de thèse	28
3 Simulations moléculaires	31
3.1 Mécanique statistique classique	33
3.1.1 Principe ergodique	35
3.1.2 Ensembles statistiques	36
3.2 Simulations Monte Carlo	42
3.2.1 Algorithme de Metropolis	43
3.2.2 Mouvements Monte Carlo	46
3.2.3 Chaleur isostérique d'adsorption	53
3.2.4 Tests d'insertions de Widom	53
3.3 Représentation des interactions interatomiques	56
3.3.1 Interactions intermoléculaires	56
3.3.2 Interactions intramoléculaires	59
3.3.3 Conditions aux bords périodiques	60
3.4 Représentation de la glace	60
3.4.1 Champs de forces	60
3.4.2 Structures de glace étudiées	62
4 Application aux atmosphères planétaires et satellitaires	67
4.1 Adsorption de composés organiques à la surface des grains de glace d'Encelade .	69
4.1.1 Contexte de l'étude	70
4.1.2 Détails des simulations	71
4.1.3 Résultats	74

4.1.4	Discussion et conclusion	87
4.2	Adsorption des alcools $C_2 - C_5$ à la surface de l'eau solide	91
4.2.1	Précisions sur les simulations	92
4.2.2	Résultats et discussion	94
4.3	Comparaison des propriétés d'adsorption sur la glace des deux isomères du propanol	113
4.3.1	Quelques précisions sur les simulations	114
4.3.2	Résultats et discussion	114
4.4	Adsorption compétitive entre $C_4H_{10}O$ et $C_2H_4O_2$ à la surface de la glace	134
4.4.1	Quelques précisions sur les simulations	135
4.4.2	Résultats et discussion	136
4.5	Sélectivité moléculaire dans les clathrates mixtes de $N_2 - CH_4$	152
4.5.1	Quelques précisions sur les simulations	152
4.5.2	Résultats et discussion	155
4.5.3	Conclusion	169
5	Conclusions et Perspectives	171
A	Paramètres utilisés	177
A.1	Ethylène	178
A.2	Hexanal	179
A.3	Alcools	181
A.4	Propanol OPLS-UA	183
A.5	Acide acétique	185
A.6	Azote	187
A.7	Méthane	188
	Bibliographie	189

Liste des figures

2.1	Diagramme de phase simplifié de l'eau [36].	9
2.2	Diagramme de phase de la glace. Les phases marquées d'un chiffre romain noir sont des phases où les hydrogènes sont désordonnés; celles marquées d'un chiffre rouge sont des phases où les hydrogènes sont ordonnés; celles marquées d'un chiffre bleu sont des phases métastables. Les flèches rouges pleines représentent les transitions directes entre les phases désordonnées et ordonnées en hydrogène. Les flèches rouges en pointillés représentent des transitions ordonnées-désordonnées qui traversent le domaine de stabilité d'une autre phase. Repris de [40].	11
2.3	Représentation 2D d'un réseau cristallin de molécules d'eau possédant les hydrogènes ordonnés comparé à un réseau cristallin ayant les hydrogènes désordonnés. Inspiré par la Figure du livre de J. Finney [43].	12
2.4	Représentation de Titan selon le scénario de Tobie <i>et al.</i> [66] et d'Encelade selon Cable <i>et al.</i> [67].	14
2.5	Représentation d'un grain glacé du milieu interstellaire, inspiré par [4].	16
2.6	Représentation en volume des cages composant les hydrates de types I, II et H. Sont présents : le dodécaèdre pentagonal 5^{12} , petite cage commune aux trois structures; le tétradécaèdre $5^{12}6^2$, grande cage de la structure I; l'hexadécaèdre $5^{12}6^4$, grande cage de la structure II; le dodécaèdre irrégulier $4^35^66^3$ et l'icosaèdre $5^{12}6^8$, respectivement la moyenne cage et la grande cage de la structure H. La constitution de chaque structure d'hydrate est aussi indiquée. Adapté de [80].	18
2.7	Projection dans le plan des trois structures de clathrates hydrates les plus communes (sI, sII, sH). Code couleur correspondant aux cages de la Figure 2.6. Adapté de [80].	19
2.8	Relation entre tailles des molécules invitées et cages pouvant être occupées. La structure préférentielle formée pour chaque espèce est indiquée à droite. Les clathrates de structures I et II correspondent à des clathrates remplis avec une seule espèce. La structure H nécessite au moins 2 types de molécules pour stabiliser ses cages $5^{12}6^8$ et $4^35^66^3$. Adapté de [79, 80].	20
2.9	Emplacements des gisements connus de clathrates hydrates sur Terre. Les cercles bleus correspondent aux gisements où ont été ou sont encore extraits des hydrates. Les cercles rouges indiquent les gisements confirmés, par méthode directe ou indirecte, d'hydrates. Figure retracée à partir des données de l'USGS, basées sur les travaux de Kvenvolden <i>et al.</i> [95]. Repris de [80].	21

3.1	Représentation de l'ensemble (N, V, E)	38
3.2	Représentation de l'ensemble (N, V, T)	40
3.3	Représentation de l'ensemble (N, P, T)	41
3.4	Représentation de l'ensemble (μ, V, T)	42
3.5	Représentation du <i>configurational bias</i> appliqué à la construction d'une molécule. (a) Test de k_{max} positions pour insérer l'atome i et sélection de la position $k = 2$. (b) Test de k_{max} positions pour insérer l'atome $i + 1$ et sélection de la position $k = 3$	52
3.6	Représentation 2D des conditions aux bords périodiques [207].	60
3.7	Représentations <i>All Atoms</i> et <i>United Atoms</i> du n-propanol.	61
3.8	Représentation des modèles TIPnP.	62
3.9	Représentation des règles de la glace.	63
3.10	Représentation 2D de la structure de glace I _h utilisée pour les simulations. Re- présentée dans la boîte de simulation.	64
3.11	Représentation des structures clathrate hydrates. Les polyèdres de couleur bleue représentent les petites cages (5^{12}) de sI et sII, tandis que les polyèdres de cou- leur noire et rouge représentent respectivement les grandes cages de la structure I ($5^{12}6^2$) et de la structure II ($5^{12}6^4$).	65
3.12	Représentation d'une simulation GCMC de clathrates hydrates.	65
4.1	Représentation de la surface d'Encelade, des sources hydrothermales et du che- min que parcourent les molécules éjectées par les geysers ¹	69
4.2	Représentation <i>United Atoms</i> d'une molécule d'éthylène [255], de n-propanol [256] et d'hexanal [257].	73
4.3	Exemple d'atteinte d'équilibre thermodynamique. La fluctuation de l'énergie au cours de la simulation est représentée en haut de la Figure et celle du nombre de molécules de n-propanol est affichée en bas. Ces deux grandeurs physiques varient au fil des itérations pour finalement converger et fluctuer autour d'une valeur moyenne (pointillés rouge), calculée sur les 10^8 dernières itérations.	74
4.4	Isotherme d'adsorption de l'éthylène sur la glace. Les flèches indiquent les points de simulation étudiés pour déterminer les distributions de plusieurs grandeurs physique.	75
4.5	Profils de densités de l'éthylène le long de l'axe z . Les molécules de H ₂ O à la surface sont représentées par les tirets bleus. Les molécules de C ₂ H ₄ sont re- présentées par les cercles verts (Système 1), les triangles rouges (Système 2), les carrés roses (Système 3) et les croix cyan (Système 4). En encart est présenté un cliché de simulation zoomé à l'interface gaz/glace.	76

- 4.6 Distributions de $\cos \theta_1$. Le Système 1 est représenté par les cercles verts, le Système 2 par les triangles rouges et le Système 3 par les carrés roses. L'encart représente la définition de l'angle θ_1 . Il correspond à l'angle formé entre l'axe z (normal à la surface de glace) et l'axe allant du premier carbone au second de la molécule de C_2H_4 77
- 4.7 Distributions énergétiques en fonction de l'énergie (a) entre une molécule de C_2H_4 et les molécules de H_2O et (b) entre molécules de C_2H_4 . Le Système 1 est représenté par les cercles verts, le Système 2 par les triangles rouges et le Système 3 par les carrés roses. 78
- 4.8 Isothermes d'adsorption à 236 K du n-propanol (cercles rouges) et de l'hexanal (triangles noirs). Le nombre moyen de molécules dans la boîte de simulation est indiqué en fonction de la fugacité appliquée au système. Les flèches rouges et noires indiquent les systèmes étudiés pour les analyses statistiques du n-propanol et de l'hexanal, respectivement. 79
- 4.9 Taux de couverture de la surface de glace Γ (a) du n-propanol à 236 K en fonction de la fugacité relative f_{rel} et (b) de l'hexanal à 236 K en fonction de la fugacité relative f_{rel} . Les courbes rouge (n-propanol) et noire (hexanal) représentent les meilleurs fit de Langmuir. 80
- 4.10 Profils de densité en fonction de la distance le long de l'axe z (a) du centre de masse des molécules de C_3H_8O , (b) de l'atome C_3 des molécules de C_3H_8O , (c) de l'atome O des molécules de C_3H_8O et (d) de l'atome H des molécules de C_3H_8O . Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3 et les croix cyan le Système 4. 82
- 4.11 Profils de densité en fonction de la distance le long de l'axe z (a) du centre de masse des molécules de $C_6H_{12}O$, (b) de l'atome C_6 des molécules de $C_6H_{12}O$, (c) de l'atome O des molécules de $C_6H_{12}O$ et (d) de l'atome C_1 des molécules de C_3H_8O . Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3 et les croix cyan le Système 4. 83
- 4.12 Distributions des énergies d'interaction (a) entre une molécule de C_3H_8O et les molécules de H_2O , (b) entre une molécule de $C_6H_{12}O$ et les molécules de H_2O , (c) entre molécules de C_3H_8O et (d) entre molécules de $C_6H_{12}O$. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. 85
- 4.13 Distributions (a) de $\cos \theta_1$ du n-propanol, (b) de $\cos \theta_1$ de l'hexanal, (c) de $\cos \theta_2$ du n-propanol, (d) de $\cos \theta_2$ de l'hexanal et (e) de $\cos \theta_3$ du n-propanol. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. En encarts sont représentés les angles considérés pour chaque analyse. 88

- 4.14 Isothermes d'adsorption des différents alcools étudiés en fonction de la fugacité à 228 K. Les Systèmes étudiés pour les analyses statistiques sont désignés par les flèches. Isotherme d'adsorption (a) de l'éthanol, (b) du n-propanol, (c) du n-butanol et (d) du n-pentanol. 95
- 4.15 Isothermes d'adsorption, exprimées en Γ , de différents alcools en fonction de la pression relative P/P_0 à 228 K. Les courbes vertes représentent les meilleurs ajustements par une fonction de Langmuir. Les encarts sont des zooms de certaines parties des Figures. Isotherme d'adsorption (a) de l'éthanol, (b) du n-propanol, (c) du n-butanol et (d) du n-pentanol. 97
- 4.16 Profils de densité $\rho_{CM}(z)$ des différents alcools le long de l'axe z . Les encarts représentent une image de simulation des alcools piégés à la surface de la glace. Profils de densité du centre de masse (a) des molécules d'éthanol, (b) des molécules de n-propanol, (c) des molécules de n-butanol et (d) des molécules de n-pentanol. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3 et les croix cyan le Système 4. 99
- 4.17 Distributions énergétiques entre chaque type d'alcool et la glace $P(U_{ads-w})$ en fonction de l'énergie. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. Distributions énergétiques (a) entre une molécule d'éthanol et les molécules d'eau, (b) entre une molécule de n-propanol et les molécules d'eau, (c) entre une molécule de n-butanol et les molécules d'eau et (d) entre une molécule de n-pentanol et les molécules d'eau. 101
- 4.18 Distributions énergétiques entre molécules d'alcools $P(U_{ads-ads})$ en fonction de l'énergie. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. Distributions énergétiques (a) entre molécules d'éthanol, (b) entre molécules de n-propanol, (c) entre molécules de n-butanol et (d) entre molécules de n-pentanol. 102
- 4.19 Distributions des orientations de différents alcools à la surface de la glace. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. Figures à gauche : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules d'éthanol ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). Figures à droite : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de n-propanol ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). 104

- 4.20 Distributions des orientations de différents alcools à la surface de la glace. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. Figures à gauche : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de n-butanol ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). Figures à droite : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de n-pentanol ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). 105
- 4.21 Taux de couverture en molécules d'alcool de la surface de glace Γ en fonction de la pression du gaz appliquée. Les triangles verts non reliés représentent les données expérimentales de Sokolov *et al.* [19]. Les autres symboles reliés représentent les données issues des simulations GCMC à différentes températures, verts 228 K, rouges 233 K, gris 238 K et violets 245 K. En encarts sont présentés des zooms de chaque Figure. Taux de couverture (a) de l'éthanol, (b) du n-propanol, (c) du n-butanol et (d) du n-pentanol. 107
- 4.22 Taux de couverture en molécules d'alcool de la surface de glace Γ en fonction de la pression du gaz appliquée. Les triangles non reliés représentent les données expérimentales de Sokolov *et al.* [19] et les carrés violets non reliés représentent les données expérimentales de Peybernes *et al.* [194]. Les autres symboles reliés représentent les données issues des simulations GCMC à différentes températures (voir légendes). (a) Taux de couverture de l'éthanol. En encart est présenté un zoom de la Figure. Taux de couverture (b) du n-butanol et (c) du n-pentanol. 110
- 4.23 Isothermes d'adsorption des deux isomères du propanol pour deux modèles différents en fonction de la fugacité à 227 K (symboles roses). Les Systèmes étudiés pour les analyses statistiques sont désignés par les flèches dans chaque Figure. Isotherme d'adsorption (a) du n-propanol AUA, les triangles noirs représentent l'isotherme à 228 K, (b) du n-propanol OPLS-UA, (c) du 2-propanol AUA et (d) du 2-propanol OPLS-UA. 115
- 4.24 Profils de densité $\rho_{CM}(z)$ du propanol en fonction de la distance le long de l'axe z . Les cercles verts sont les profils issus de l'analyse des Systèmes 1 et les triangles rouges correspondent à ceux des Systèmes 2. Les encarts sont des clichés issus de simulations. Profils de densité (a) du n-propanol AUA, (b) du n-propanol OPLS-UA, (c) du 2-propanol AUA et (d) du 2-propanol OPLS-UA. 117
- 4.25 Distributions orientationnelles des deux modèles du n-propanol à la surface de la glace. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1 et les triangles rouges le Système 2. Figures à gauche : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de n-propanol AUA ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). Figures à droite : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de n-propanol OPLS-UA ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). En encarts sont représentés les différents angles θ_i . 119

- 4.26 Distributions orientationnelles des deux modèles du 2-propanol à la surface de la glace. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2. Figures à gauche : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de 2-propanol AUA ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). Figures à droite : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de 2-propanol OPLS-UA ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). En encarts sont représentés les différents angles θ_i 121
- 4.27 Distributions des cosinus des torsions $P(\cos(\text{tors}_i))$ du n-propanol en fonction des valeurs de $\cos(\text{tors}_i)$. Deux Systèmes ont été étudiés : les cercles verts représentent les valeurs du Système 1 et les triangles rouges celles du Système 2. Distributions des cosinus des angles de (a) la torsion $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$ du modèle AUA, (b) la torsion $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$ du modèle OPLS-UA, (c) la torsion $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$ du modèle AUA et (d) la torsion $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$ du modèle OPLS-UA. 123
- 4.28 Distributions des cosinus des torsions $P(\cos(\text{tors}_i))$ du 2-propanol en fonction des valeurs de $\cos(\text{tors}_i)$. Deux Systèmes ont été étudiés : les cercles verts représentent les valeurs du Système 1 et les triangles rouges celles du Système 2. Distributions des cosinus des angles de (a) la torsion $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{O} - \text{H}$ du modèle AUA et (b) la torsion $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{O} - \text{H}$ du modèle OPLS-UA. 124
- 4.29 Distributions énergétiques du n-propanol en fonction de l'énergie à 227 K. Les cercles verts représentent les résultats des Systèmes 1 et les triangles rouges représentent ceux obtenus pour les Systèmes 2. Les Figures de gauche sont celles obtenues avec le modèle AUA. Les Figures de droite sont celles obtenues avec le modèle OPLS-UA. 125
- 4.30 Distributions énergétiques du 2-propanol en fonction de l'énergie à 227 K. Les cercles verts représentent les résultats des Systèmes 1 et les triangles rouges représentent ceux obtenus pour les Systèmes 2. Les Figures de gauche sont celles obtenues avec le modèle AUA. Les Figures de droite sont celles obtenues avec le modèle OPLS-UA. 126
- 4.31 Isothermes d'adsorption converties en taux de couverture Γ du propanol en fonction de la pression relative P/P_0 . En encarts sont représentés des zooms des isothermes pour des valeurs de P/P_0 allant de 0 à 0.1. Γ du n-propanol représenté par (a) le modèle AUA et (b) le modèle OPLS-UA. Γ du 2-propanol représenté par (c) le modèle AUA et (d) le modèle OPLS-UA. 128

- 4.32 (a) Isothermes d'adsorption des molécules de n-propanol à la surface de la glace en fonction de la pression, obtenues avec les modèles AUA et OPLS-UA à 227 K et 233 K. Les isothermes théoriques sont comparées à l'isotherme expérimentale (cercles vides) de Sokolov et Abbatt [19]. (b) Taux de couverture de la surface de glace en molécules de n-propanol en fonction de la pression. Les points de simulations sont comparés aux points expérimentaux (cercles vides) issus du travail de Sokolov et Abbatt [19]. La courbe pointillée rose représente l'ajustement des points expérimentaux par un modèle de Langmuir. (c) Taux de couverture de la surface de glace en molécules de 2-propanol en fonction de la pression. Les points de simulations sont comparés aux points expérimentaux (cercles vides) issus du travail de Newberg et Bluhm [20]. La courbe pointillée rose représente l'ajustement des points expérimentaux par un modèle de Langmuir. 130
- 4.33 Comparaison des taux de couverture (simulés) de la surface de glace des deux isomères du propanol à la même température, en fonction de la pression. Comparaison du taux de couverture à (a) 227 K entre le n-propanol et le 2-propanol, tous deux représentés avec le modèle AUA, (b) 227 K entre le n-propanol et le 2-propanol, tous deux représentés avec le modèle OPLS-UA, (c) 233 K entre le n-propanol et le 2-propanol, tous deux représentés avec le modèle AUA et (d) 233 K entre le n-propanol et le 2-propanol, tous deux représentés avec le modèle OPLS-UA. 132
- 4.34 Représentation schématique du piégeage à la surface de la glace du n-butanol et de l'acide acétique. 134
- 4.35 Isothermes d'adsorption du n-butanol et de l'acide acétique à la surface de la glace, ainsi que leurs deux mélanges considérés, en fonction de la pression totale à une température de 233 K. Les points expérimentaux sont aussi reportés pour les cas purs de la phase gazeuse (symboles gris) [21]. Isothermes d'adsorption (a) du n-butanol (cercles rouges), (b) de l'acide acétique (triangles rouges), (c) du n-butanol (cercles bleus) et de l'acide acétique (triangles bleus) pour un mélange 25 : 75 en phase gaz et (d) du n-butanol (cercles verts) et de l'acide acétique (triangles verts) pour un mélange 62:38 en phase gaz. 137
- 4.36 Profils de densité $\rho_{CM}(z)$ du centre de masse des molécules le long de l'axe z de la boîte de simulation à 233 K. En encarts sont présentés des clichés issus de simulations. Les premières couches de molécules d'eau en surface de la glace sont présentées en pointillés bleus. Les résultats des Systèmes 1 et Systèmes 2 du n-butanol sont représentés par les cercles verts et les triangles rouges, respectivement. Ceux de l'acide acétique sont représentés par les cercles violets et les triangles bleus, respectivement. Profils de densité le long de l'axe z (a) du n-butanol, (b) de l'acide acétique, (c) du n-butanol et de l'acide acétique pour un mélange 25:75 et (d) du n-butanol et de l'acide acétique pour un mélange 62:38. 139

- 4.37 Distributions énergétiques en fonction de l'énergie pour le n-butanol et l'acide acétique en corps purs à 233 K. Les résultats en Systèmes 1 sont représentés par les cercles verts et ceux en Systèmes 2 par les triangles rouges. Distributions d'énergies (a) entre molécules de n-butanol et d'eau, (b) entre molécules d'acide acétique et d'eau, (c) entre molécules de n-butanol et (d) entre molécules d'acide acétique. 140
- 4.38 Distributions énergétiques en fonction de l'énergie pour le n-butanol et l'acide acétique lors d'un mélange 25 : 75 en phase gaz à 233 K. *ads1* désigne les molécules de n-butanol et *ads2* désigne les molécules d'acide acétique. Les résultats des Systèmes 1 sont représentés par les cercles verts et ceux des Systèmes 2 par les triangles rouges. Distributions des énergies (a) entre molécules de n-butanol et molécules d'eau, (b) entre molécules d'acide acétique et molécules d'eau, (c) entre molécules de n-butanol, (d) entre molécules d'acide acétique, (e) entre une molécule de n-butanol et les molécules d'acide acétique et (f) entre une molécule d'acide acétique et les molécules de n-butanol. 141
- 4.39 Distributions énergétiques en fonction de l'énergie pour le n-butanol et l'acide acétique lors d'un mélange 62 : 38 en phase gaz à 233 K. *ads1* désigne les molécules de n-butanol et *ads2* désigne les molécules d'acide acétique. Les résultats des Systèmes 1 sont représentés par les cercles verts et ceux des Systèmes 2 par les triangles rouges. Distributions des énergies (a) entre molécules de n-butanol et molécules d'eau, (b) entre molécules d'acide acétique et molécules d'eau, (c) entre molécules de n-butanol, (d) entre molécules d'acide acétique, (e) entre une molécule de n-butanol et les molécules d'acide acétique et (f) entre une molécule d'acide acétique et les molécules de n-butanol. 142
- 4.40 Distributions énergétiques à 233 K (a) entre molécules de n-butanol et toutes les autres molécules avec 100% de n-butanol en phase gaz, (b) entre molécules d'acide acétique et toutes les autres molécules avec 100% d'acide acétique en phase gaz, (c) entre molécules de n-butanol et toutes les autres molécules lors d'un mélange 25 : 75, (d) entre molécules de acide acétique et toutes les autres molécules lors d'un mélange 25 : 75, (e) entre molécules de n-butanol et toutes les autres molécules lors d'un mélange 62 : 38 et (f) entre molécules d'acide acétique et toutes les autres molécules lors d'un mélange 62 : 38. Les Systèmes 1 sont représentés par les cercles verts et le Systèmes 2 par les triangles rouges. 143

- 4.41 Isothermes d'adsorption en fonction de la pression partielle de l'espèce en phase gaz. (a) Isothermes d'adsorption du n-butanol à la surface de la glace. Les cercles rouges représentent les résultats obtenus en corps pur. Les cercles bleus représentent les résultats obtenus pour un mélange 25 : 75. Les cercles gris représentent les données expérimentales de [21]. (b) Isothermes d'adsorption de l'acide acétique à la surface de la glace. Les triangles rouges représentent les résultats obtenus en corps pur. Les triangles verts représentent les résultats obtenus pour un mélange 62 : 38. Les triangles gris représentent les données expérimentales de [21]. 145
- 4.42 Distributions spatiales des atomes de carbone auxquels les groupes fonctionnels alcool (points roses) ou acide (points bleus) sont attachés en fonction des axes x et y de la boîte de simulation (a) lors d'un mélange 25 : 75 et (b) lors d'un mélange 62 : 38. Distributions de $\cos \theta_1$ (c) pour les molécules de n-butanol et (d) pour les molécules d'acide acétique. Les cas purs sont représentés par les symboles rouges, le cas 25% n-butanol (cercles) : 75% acide acétique (triangles) est représenté par les symboles bleus et le cas 62% n-butanol (cercles) : 38% acide acétique (triangles) est représenté par les symboles verts. En encart est représenté l'angle θ_1 147
- 4.43 Isothermes d'adsorption du n-butanol (cercles rouges) et de l'acide acétique (triangles rouges) en fonction de la pression à (a) 228 K et à (b) 233 K pour les corps purs. 148
- 4.44 Isothermes d'adsorption de mélanges de n-butanol et d'acide acétique en fonction de la pression totale à 228 K et 233 K. Comparées avec les isothermes générées par IAST. Mélange (a) 25 : 75 à 228 K, (b) 25 : 75 à 233 K, (c) 62 : 38 à 228 K et (d) 62 : 38 à 233 K. 148
- 4.45 Sélectivité $\alpha_{C_4H_{10}O/C_2H_4O_2}$ en fonction de la pression totale de gaz. Les symboles pleins représentent les sélectivités à 228 K et les symboles vides celles à 233 K. . . 150
- 4.46 Taux d'occupation des structures clathrates en fonction de la pression totale appliquée en phase gaz. (a) θ_{occ} pour la structure sI en contact avec différents mélanges en phase gaz, à 256 K et avec les potentiels TraPPE-UA et TraPPE pour CH_4 et N_2 . (b) θ_{occ} pour la structure sII en contact avec différents mélanges en phase gaz, à 256 K et avec les potentiels TraPPE-UA et TraPPE pour CH_4 et N_2 . (c) θ_{occ} pour la structure sI en contact avec différents mélanges en phase gaz, à 256 K et avec les potentiels TraPPE-UA et B-P pour CH_4 et N_2 . (d) θ_{occ} pour la structure sII en contact avec différents mélanges en phase gaz, à 256 K et avec les potentiels TraPPE-UA et B-P pour CH_4 et N_2 156
- 4.47 Chaleur isostérique de piégeage q_{st} en fonction de la fraction d'occupation du clathrate θ_{occ} . (a) q_{st} pour la sI, pour les clathrates de CH_4 (triangles bleus), N_2 TraPPE (cercles roses) et N_2 B-P (cercles bleus). (b) q_{st} pour la sII, pour les clathrates de CH_4 (triangles rouges), N_2 TraPPE (cercles verts) et N_2 B-P (cercles rouges). 159

- 4.48 Fraction d'occupation des cages en fonction de la pression totale pour les modèles TraPPE (CH₄) et B-P (N₂). Les triangles représentent l'occupation des grandes cages et les cercles celle des petites cages. Taux d'occupation θ_{cages} des petites et grandes cages (a) dans une structure sI pour un mélange 0 : 1 à 256 K, (b) dans une structure sII pour un mélange 0 : 1 à 256 K, (c) dans une structure sI pour un mélange 1 : 0 à 256 K et (d) dans une structure sII pour un mélange 1 : 0 à 256 K. 161
- 4.49 Fraction d'occupation des cages en fonction de la pression totale pour les modèles TraPPE (CH₄) et B-P (N₂) pour un mélange 1 : 9 à 256 K. Les triangles représentent l'occupation des grandes cages et les cercles celle des petites cages. (a) Taux d'occupation en structure I. (b) Taux d'occupation en structure II. 162
- 4.50 Fraction d'occupation des cages en fonction de la pression totale pour les modèles TraPPE (CH₄) et B-P (N₂) pour un mélange 1 : 1 à 256 K. Les triangles représentent l'occupation des grandes cages et les cercles celle des petites cages. (a) Taux d'occupation en structure I. (b) Taux d'occupation en structure II. 163
- 4.51 Fraction d'occupation des cages en fonction de la pression totale pour les modèles TraPPE (CH₄) et B-P (N₂) pour un mélange 9 : 1 à 256 K. Les triangles représentent l'occupation des grandes cages et les cercles celle des petites cages. (a) Taux d'occupation en structure I. (b) Taux d'occupation en structure II. 163
- 4.52 Fractions molaires dans les phases clathrates χ_i de N₂ et CH₄ en fonction de la fraction molaire de CH₄ en phase gaz y_{CH_4} . (a) χ_i en structure I. (b) χ_i en structure II. Les données expérimentales ainsi que les calculs thermodynamiques sont tirés de [18]. 166
- 4.53 Sélectivité α_{CH_4/N_2} en fonction de la fraction molaire de CH₄ (y_{CH_4}) en phase gaz. Les cercles roses représentent la sélectivité en sI avec les modèles TraPPE-UA (CH₄) et TraPPE (N₂). Les cercles verts représentent la sélectivité en sII avec les modèles TraPPE-UA (CH₄) et TraPPE (N₂). Les cercles bleus représentent la sélectivité en sI avec les modèles TraPPE-UA (CH₄) et B-P (N₂). Les cercles rouges représentent la sélectivité en sII avec les modèles TraPPE-UA (CH₄) et B-P (N₂). Les cercles gris représentent la sélectivité des données thermodynamiques [18]. Les cercles vides représentent la sélectivité expérimentale [18]. 166
- 4.54 Taux d'occupation à (a) 94 K en structure I, (b) 94 K en structure II, (c) 150 K en structure I et (d) 150 K en structure II. 168
- 4.55 Taux d'occupation à (a) 200 K en structure I et (b) 200 K en structure II. 169
- A.1 Représentation d'une molécule d'éthylène UA. 178
- A.2 Représentation d'une molécule d'hexanal UA. 179
- A.3 Représentation de molécules de n-propanol et de 2-propanol UA. 181
- A.4 Représentation d'une molécule d'acide acétique UA. 185
- A.5 Représentation d'une molécule d'azote UA. 187
- A.6 Représentation d'une molécule de méthane UA. 188

Liste des tableaux

3.1	Paramètres du modèle TIP4P/Ice [237].	63
3.2	Géométrie du modèle TIP4P/Ice [237].	63
4.1	Paramètres du meilleur ajustement de Langmuir pour chaque isotherme simulée, pour les deux isomères du propanol considérés, à 227 K et 233 K. La couverture simulée N_{\max} à la pression de saturation est également donnée entre parenthèses à titre informatif. Les valeurs expérimentales disponibles pour le n-propanol à 228 K [19] et pour le 2-propanol à 227 K [20], sont également rapportées.	129
4.2	Tableau regroupant les écarts relatifs moyens entre isothermes simulées et isothermes issues de l'IAST (Figure 4.44), pour plusieurs compositions et plusieurs températures.	147
A.1	Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle AUA4 [255].	178
A.2	Paramètres Lennard-Jones et charges AUA4 [257].	179
A.3	Paramètres de liaisons et d'angles du potentiel AUA4 [257].	179
A.4	Paramètres de torsions du modèle AUA4 [257].	180
A.5	Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle AUA4 [256].	181
A.6	Paramètres de liaisons et d'angles du potentiel AUA4 [256].	181
A.7	Paramètres de torsions du modèle AUA4 [256].	182
A.8	Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle OPLS-UA pour le n-propanol [287].	183
A.9	Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle OPLS-UA pour le 2-propanol [287].	183
A.10	Paramètres de liaisons et d'angles du modèle OPLS-UA pour le n-propanol et le 2-propanol [287].	183
A.11	Paramètres de torsions du modèle OPLS-UA pour le n-propanol et le 2-propanol [287].	184
A.12	Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle AUA4 [294].	185
A.13	Paramètres de liaisons et d'angles du potentiel AUA4 [294].	185
A.14	Paramètres de torsions du modèle AUA4 [294].	186
A.15	Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle TraPPE [303].	187
A.16	Paramètres de liaisons et d'angles du modèle TraPPE [303].	187
A.17	Paramètres Buckingham du modèle B-P [305].	187
A.18	Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle TraPPE-UA [229].	188

A.19 Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle de Möller <i>et al.</i> [306].	188
A.20 Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle de Guillot <i>et al.</i> [307].	188

« Je ne sais qu'une chose, c'est que je ne sais rien »

Socrate

Chapitre 1

Introduction

E manuscrit de thèse présente les travaux de simulations moléculaires que j'ai effectués sur le piégeage de différentes molécules à la surface de la glace d'eau et dans le volume des clathrates hydrates. Lors de ces études, aucune chimie (c'est-à-dire la création/destruction de liaisons covalentes entre molécules) n'a été explicitement prise en compte, et le terme "piégeage" signifie donc la physisorption à la surface des glaces d'eau ou l'encapsulation dans les clathrates hydrates, via des forces intermoléculaires de faible intensité (provenant typiquement d'interactions de van der Waals et coulombiennes).

L'eau solide est abondamment présente dans l'Univers sous différentes formes, telles que la glace cristalline, la glace amorphe ou encore les clathrates hydrates [1, 2]. On notera que, par simplification de langage, nous utiliserons fréquemment le terme "glace" dans la suite de ce manuscrit pour désigner ce que les astrophysiciens précisent comme étant en réalité la glace d'eau. On retrouve principalement l'eau solide sur les grains de poussière du milieu interstellaire, sur les comètes ainsi que sur plusieurs planètes et lunes du Système Solaire. Sur les grains du milieu interstellaire, la présence d'eau solide et d'autres formes de glaces (de petites molécules telles que CO, CO₂, etc.) ainsi que les rayonnements cosmiques peuvent contribuer à la formation de petites molécules organiques [3] qui restent piégées dans le solide ou en surface de la glace, ou qui peuvent être relarguées dans la phase fluide environnante. Ces processus de piégeage/relargage sont potentiellement sélectifs, c'est-à-dire qu'ils dépendent fortement de l'espèce considérée et de ses interactions avec la glace. Ils jouent un rôle fondamental dans toute chimie en phase hétérogène à la surface ou dans le volume des grains, en concentrant certaines espèces au détriment d'autres et en favorisant ainsi des rencontres entre réactifs, hautement improbables en phase gazeuse [4]. Une description plus précise de ces systèmes complexes revêt donc une importance fondamentale pour mieux comprendre le rôle joué par les grains du milieu interstellaire dans la chimie de l'Espace [5].

Dans les petits corps du Système Solaire (satellites planétaires, comètes...) où les conditions thermodynamiques sont favorables à la préservation de l'eau sous forme solide, la glace et les clathrates hydrates sont également des systèmes capables de piéger et de relarguer des espèces moléculaires de manière sélective, appauvrissant ou enrichissant ainsi la phase fluide

en contact avec ces glaces. Ces phénomènes suscitent donc un intérêt croissant, dans la mesure où ils peuvent perturber la mesure de la composition de ces petits corps et influencer les modèles de formation et d'évolution qui en découlent [6]. Ainsi, l'étude de Bouquet *et al.* [7] a montré que la nature exacte des geysers observés sur Encelade était fortement dépendante des interactions entre les espèces éjectées et les grains de glace composant le panache éruptif, tout comme du passage de ce panache à travers la croûte glacée de ce satellite de Saturne. Ces phénomènes suscitent un questionnement quant à la corrélation entre les conclusions de l'analyse de la composition du panache et les concentrations moléculaires déduites pour le lac subglaciaire à l'origine de ce panache. Sur Titan, autre lune de Saturne, ce sont les clathrates hydrates qui sont susceptibles d'influencer le cycle des hydrocarbures et la composition des océans, en piégeant préférentiellement certaines espèces au détriment d'autres [8]. Là encore, la relation entre les mesures de la composition de la phase gazeuse et la composition exacte du corps étudié peut être remise en question si l'existence d'un piégeage différencié n'est pas mieux intégrée dans les modèles. Toutes ces questions sur l'influence de l'eau solide dans la physico-chimie de la phase fluide environnante rappellent, d'une certaine façon, les interrogations nées dans la deuxième moitié du 20^e siècle à propos de la disparition saisonnière de l'ozone stratosphérique. Celles-ci ont finalement conduit à la découverte du rôle fondamental joué par les cristaux de glace formant les nuages stratosphériques polaires [9] et ont ouvert un nouveau champ de recherche, qui s'est ensuite étendu à la quantification du rôle des cirrus dans la troposphère et de la neige sur la composition de la couche limite [10-13]. Les observations de terrain, les mesures en laboratoire et les simulations à l'échelle moléculaire ont ainsi permis, en quelques années, d'accroître considérablement la compréhension de la physico-chimie atmosphérique, même si de nombreuses questions restent encore sans réponse claire [14, 15].

S'il est assez immédiat d'établir un parallèle entre les processus aux interfaces gaz/glace dans l'atmosphère terrestre et ceux qui devraient être pris en compte dans le contexte astrophysique, l'une des grandes différences provient sans doute des moyens d'investigations disponibles. Les observations directes des atmosphères planétaires ou satellitaires, de la surface des petits corps du Système Solaire ou encore des grains du milieu interstellaire posent d'énormes défis technologiques. Les expériences de laboratoire ne sont parfois pas simples à mener dans des conditions représentatives des milieux considérés. Les approches *in silico* revêtent alors tout leur intérêt, grâce à la grande versatilité de leurs possibilités de mise en œuvre, pour des coûts financiers relativement limités, pour peu que les simulations effectuées soient capables de reproduire certaines observations ou résultats expérimentaux, dans certaines conditions (même si la question de la transférabilité de ces approches à d'autres conditions peut toujours être posée).

Mon travail au sein de l'institut UTINAM

Mon travail de thèse s'est déroulé au sein de l'institut UTINAM¹, dans l'équipe SPACE², sous la direction de Sylvain Picaud, directeur de recherche au CNRS, et de Delphine Bonneton-Vardanega, maîtresse de conférences à l'Université de Franche-Comté. Il s'inscrit dans la continuité des travaux menés depuis une vingtaine d'années à l'institut UTINAM sur la modélisation des interfaces gaz/glace [16], et plus spécifiquement dans le cadre du projet PASCOA, dédié aux Processus d'Adsorption Sélective des Composés Organiques sur les glaces d'intérêt Astrophysique (2020-2023), financé par la Région Bourgogne Franche-Comté. À noter que cette thématique des interfaces gaz/glace, en particulier dans son volet concernant les clathrates, fait également l'objet d'une étroite collaboration avec Jean-Marc Simon, maître de conférences à l'Université de Bourgogne (laboratoire interdisciplinaire Carnot de Bourgogne).

D'une manière générale, l'objectif poursuivi est d'utiliser des approches à l'échelle moléculaire pour apporter à la communauté astrophysique des éléments chiffrés permettant d'améliorer la prise en compte des objets glacés et de leur influence dans les modèles de formation et d'évolution. Ainsi, les simulations moléculaires que j'ai effectuées donnent accès aux énergies de piégeage des molécules étudiées, à leur arrangement structural et orientationnel (information fondamentale pour des études ultérieures de réactivité), ainsi qu'à la compétition qui peut exister pour occuper les sites de piégeage. Elles permettent également de quantifier directement la concentration respective des espèces piégées par rapport à la situation dans la phase fluide en contact avec la glace. Ce dernier point représente d'ailleurs la véritable originalité de mon travail, puisque toutes les études de simulation moléculaire précédemment réalisées ne s'intéressaient qu'à l'adsorption de corps purs à la surface de la glace. Cependant, dans la réalité, la glace est le plus souvent en contact avec une phase fluide mixte, composée de plusieurs molécules en diverses proportions. Connaître l'influence de la glace sur la composition de cette phase fluide est d'une grande importance, comme cela a été souligné par le passé dans le cadre de la chimie atmosphérique [17] et récemment remis en perspective dans le contexte astrophysique, par la publication du modèle macroscopique de Bouquet *et al.* [7], appliqué à Encelade et, très certainement, extensible à d'autres corps glacés.

Toutefois, simuler à l'échelle moléculaire un processus d'adsorption compétitif nécessite de disposer de champs de force fiables pour décrire les interactions entre phase fluide et glace. C'est pourquoi, mes travaux se sont concentrés, dans un premier temps, sur la caractérisation du processus d'adsorption de quelques gaz purs à la surface de la glace (en particulier les alcools), dans la mesure où il existe dans la littérature plusieurs études expérimentales permettant la comparaison directe entre résultats des calculs et données mesurées. Par ailleurs, la méthode GCMC n'ayant jamais été utilisée dans le cadre de l'adsorption d'un mélange d'espèces sur la glace, je l'ai parallèlement mise en œuvre pour une étude sur la sélectivité des

1. Univers, Temps-fréquence, Interfaces, Nanostructures, Atmosphère et environnement, Molécules

2. Spectroscopie, Planétologie, Atmosphères, Clathrates, Environnement

clathrates de Titan, de façon à montrer la maîtrise que j'ai acquise de cette technique, là encore en considérant un système pour lequel une comparaison directe était possible avec des résultats expérimentaux [18].

Plan du manuscrit de thèse

À la suite de cette introduction, le chapitre 2 présente succinctement le contexte général de l'eau sous sa forme solide (glace et clathrates hydrates) dans les milieux astrophysiques. Ce cadre étant toutefois particulièrement vaste et, par ailleurs, bien documenté dans la littérature, j'ai fait le choix de ne focaliser la rédaction que sur les points principaux permettant de bien positionner mon travail de thèse.

Le chapitre 3 est consacré aux techniques de simulation utilisées dans mon travail. Il débute par une brève introduction à la physique statistique qui permet, ensuite, de décrire les méthodes de simulation de type Monte Carlo, en particulier dans l'ensemble grand canonique (GCMC). L'objectif est de donner au lecteur toutes les informations nécessaires à la compréhension des applications numériques développées par la suite. Ce chapitre se termine par la présentation de la modélisation, à l'échelle moléculaire, des systèmes considérés dans les différentes applications (molécules étudiées, glace et clathrates).

Le quatrième chapitre présente le détail des cinq applications faites de la méthode GCMC à des systèmes gaz/glace d'intérêt astrophysique. Il est donc divisé en cinq sections distinctes, présentées par ordre de publication des résultats correspondants, bien que certaines études aient été menées en parallèle :

1. La première section est dédiée à la caractérisation de l'adsorption de trois molécules (n-propanol, hexanal et éthylène) sur la glace cristalline, dans le contexte d'Encelade, une lune de Saturne. Chaque type de molécule est considéré indépendamment, afin de comparer leurs caractéristiques d'adsorption et montrer comment il est ainsi possible de fournir des données d'entrée fiables aux modèles macroscopiques d'adsorption tel que celui développé par Bouquet *et al.* [7]. Les résultats des simulations sont également comparés aux données disponibles dans la littérature [7].
2. La deuxième section est focalisée sur le comportement des alcools à la surface de la glace cristalline, dans la mesure où il existe une série de données expérimentales [19] permettant de tester la validité des champs de force utilisés dans les simulations via une comparaison minutieuse entre les résultats des calculs et ceux des expériences. Plus précisément, les simulations portent sur les molécules d'éthanol, de n-propanol, de n-butanol et de n-pentanol, dans des conditions de température typiques de la troposphère terrestre et permettent de fournir quelques données utiles à une meilleure compréhension, à l'échelle moléculaire, du processus d'adsorption de ces molécules sur la glace.

3. Dans la troisième section, c'est une étude comparative de l'adsorption des deux isomères du propanol (n-propanol et 2-propanol) qui est présentée, là encore assortie d'une comparaison entre résultats des simulations moléculaires et résultats expérimentaux [20]. L'objectif est de mettre en évidence de possibles causes à la différence de comportement entre ces deux isomères sur la glace, suggérée par l'interprétation des résultats expérimentaux. On soulignera que la découverte récente de ces deux isomères dans certains milieux astrophysiques, avec des abondances différentes, renforce l'intérêt de cette étude.
4. La quatrième section est consacrée à la compétitivité des processus d'adsorption sur la glace, dans le cas d'un mélange gazeux de n-butanol et d'acide acétique, qui constitue l'un des deux seuls systèmes pour lesquels des résultats expérimentaux sont disponibles dans la littérature [21] (l'autre étant le mélange acide formique/acide acétique [17]). On notera que le choix de traiter ce système en premier a principalement été dicté par notre étude précédente sur la fiabilité des modèles utilisés pour représenter les interactions alcools – glace dans les simulations moléculaires. Les résultats que nous avons obtenus dans cette première étude, par simulation GCMC, d'un processus d'adsorption compétitive sur la glace, permettent de mieux comprendre la sélectivité de la surface de la glace vis-à-vis de ces deux espèces, dans une large gamme de pressions et pour différentes compositions de la phase gaz.
5. La dernière section de ce chapitre présente une étude sur la sélectivité du piégeage de mélanges $N_2 - CH_4$ dans le volume de clathrates hydrates susceptibles de se former dans les conditions de Titan. Les résultats des simulations sont comparés à ceux disponibles dans la littérature, provenant à la fois de mesures expérimentales et de calculs thermodynamiques [18]. Là encore, les simulations moléculaires donnent un éclairage précieux sur le processus de sélectivité du clathrate, complémentaire aux études expérimentales.

Enfin, les principales conclusions de mon travail de thèse sont résumées dans le dernier chapitre de ce manuscrit, accompagnées d'une réflexion sur quelques autres applications possibles des approches mises en œuvre au cours de ma thèse, essentiellement dans des conditions caractéristiques d'environnements extraterrestres.

Chapitre 2

Contexte général

DERRIÈRE la simplicité apparente de sa formule chimique (H_2O), l'eau et ses propriétés physico-chimiques restent à ce jour le sujet de nombreuses études, non seulement dans les conditions thermodynamiques naturellement présentes sur Terre, mais également dans celles rencontrées ailleurs, dans l'immensité de l'Univers, où la molécule d'eau est susceptible de se trouver plus ou moins abondamment et sous ses trois états, gaz, liquide et solide [22].

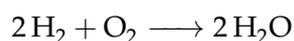
L'eau a invariablement exercé la même fascination dès les débuts de l'humanité, car les premiers hommes dépendaient de leur proximité avec des sources d'eau douce à même d'assurer leur survie. L'eau possédait de multiples utilisations vitales, que ce soit pour l'hydratation, l'agriculture, ou les rites religieux. Indéniablement fondamentale pour la vie, elle ne suscitait cependant pas un vif intérêt en termes de compréhension approfondie. Il fallut attendre l'époque des anciens Grecs, en particulier Thalès de Milet, pour obtenir une description précise de l'eau, que ce dernier plaça même parmi les quatre "éléments" fondamentaux, aux côtés du feu, de la terre et de l'air, formant ensemble les *piliers* du monde entourant l'homme. Pendant près de deux mille ans, peu d'efforts furent déployés pour remettre en question ces postulats, jusqu'à ce que le 18^e siècle ouvre la voie à une redéfinition de l'eau comme un composé constitué d'éléments plus fondamentaux. Les grandes découvertes concernant l'eau amenèrent la révolution chimique, les prémices de la théorie atomique et les débuts de l'électrochimie [23].

C'est le scientifique et aristocrate anglais, Cavendish qui, ayant découvert l'hydrogène (l'appelant "air inflammable"), signala également sa capacité à produire de l'eau en réagissant avec l'oxygène (appelé "air déphlogistiqué") [24]. Il fut ainsi l'un des premiers à établir, avec Lavoisier, l'eau en tant que composé, et non comme "élément" selon la conception grecque antique. Lavoisier attribua à cet "air inflammable" le nom d'hydrogène, dérivé du grec signifiant "formateur d'eau"¹. Cavendish détermina la composition de l'eau (divisée en deux parties d'hydrogène pour une partie d'oxygène) vers 1781, découverte confirmée par les travaux de Gay-Lussac et von Humboldt en 1804 qui, quasi-simultanément, démontrèrent que l'eau était

1. "hydrogène" se compose du préfixe *hydro-*, du grec ancien signifiant "eau", et du suffixe *-gène*, du grec ancien signifiant "qui génère, forme, engendre".

composée de deux volumes d'hydrogène pour chaque volume d'oxygène.

Sur la base de sa théorie atomique, Avogadro posa en 1811 la relation suivante (retranscrite en notation actuelle) [25] :



qui sous-entendait la réunion de deux atomes d'hydrogène avec un atome d'oxygène pour former une molécule d'eau. Cette idée est explicitée par Gaudin en 1833 dans sa *Nouvelle manière d'envisager les corps gazeux, avec son application à la détermination du poids relatif des atomes* [26]².

Il faudra cependant attendre le 20^e siècle pour voir apparaître, en 1916 dans un article de Lewis, la notion de liaisons OH internes à la molécule d'eau ainsi que celle de doublets libres sur l'atome d'oxygène. Puis, ce sera la découverte de la géométrie coudée de la molécule d'eau, indispensable pour expliquer les spectres de vibration-rotation de H₂O et proposée par Pauling en 1939, avant d'être confirmée par la théorie VSEPR (valence-shell electron-pair repulsion) de Gillespie et Nyholm, en 1957 [27]. C'est en effet l'angle caractéristique de 104,5 degrés entre les atomes H – O – H de la molécule d'eau et la disposition spatiale des atomes dans la molécule qui, en engendrant une légère charge positive sur chaque hydrogène et une charge négative sur l'oxygène, conduisent à l'existence d'un fort moment dipolaire permettant d'interpréter les expériences. On notera que la valeur de ce moment dipolaire dépend de l'état physique de l'eau (eau liquide : $2.95 \pm 0.2 \text{ D}$ à 27 °C [28], glace I_h : 3.09 D [29]).

Cette géométrie interne de la molécule d'eau joue un rôle essentiel, notamment dans la manière dont les molécules d'eau interagissent entre elles, par des liaisons électrostatiques spécifiques, plus faibles que les liaisons chimiques intramoléculaires. Ce sont des élèves de Lewis, Latimer et Rodebush en 1917, puis Huggins en 1919, qui les premiers ont émis l'idée qu'un atome d'hydrogène pouvait, parfois, être attaché à deux paires d'électrons de deux atomes différents, agissant ainsi comme *une liaison lâche entre ces atomes*. Plus précisément, chaque molécule d'eau peut former deux liaisons de ce type en utilisant ses atomes d'hydrogène (on parle alors de *liaisons hydrogène donneuses de protons*), ainsi que deux autres en s'attachant, par son oxygène, aux atomes d'hydrogène de deux molécules voisines (liaisons hydrogène acceptrices de protons). Ces quatre liaisons hydrogène s'organisent de manière optimale sous une forme tétraédrique autour de chaque molécule d'eau. Dans une structure optimisée, une liaison hydrogène équivaut à $23 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ dans l'eau liquide [30] et $28 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ en phase solide I_h [31, 32].

2. Avec ses frères Charles et Alexis, Antoine Marc Augustin GAUDIN (1804-1880) est surtout connu pour être l'un des pionniers de la photographie. Mais, ancien élève de Dumas, il est aussi le premier chimiste à avoir donné une définition claire de la notion d'atomes et de molécules, dans sa publication de 1833.

Ce sont ces interactions électrostatiques entre l'atome d'oxygène de la molécule d'eau et son doublet libre, d'une part, et les atomes d'hydrogène et leur déficit d'électron, d'autre part, qui permettent d'expliquer la grande stabilité physique des phases liquides et solides de l'eau ainsi que la solubilité de substances non ioniques [33, 34].

Certaines des propriétés de l'eau ont des répercussions profondes sur les écosystèmes et, plus généralement, le vivant. Par exemple, l'anomalie de densité à 3.984 °C favorise la formation de glace à la surface de l'eau liquide et empêche la solidification de grandes étendues d'eau en profondeur. Cette caractéristique est cruciale pour la préservation des écosystèmes aquatiques pendant les périodes froides [35]. De même, la capacité thermique élevée de l'eau joue un rôle vital dans le maintien de températures stables dans les milieux aquatiques, ce qui a un impact crucial sur la survie de nombreuses espèces.

D'une manière générale, les propriétés exceptionnelles de l'eau expliquent son importance fondamentale en tant que molécule indispensable à la vie telle que nous la connaissons sur Terre.

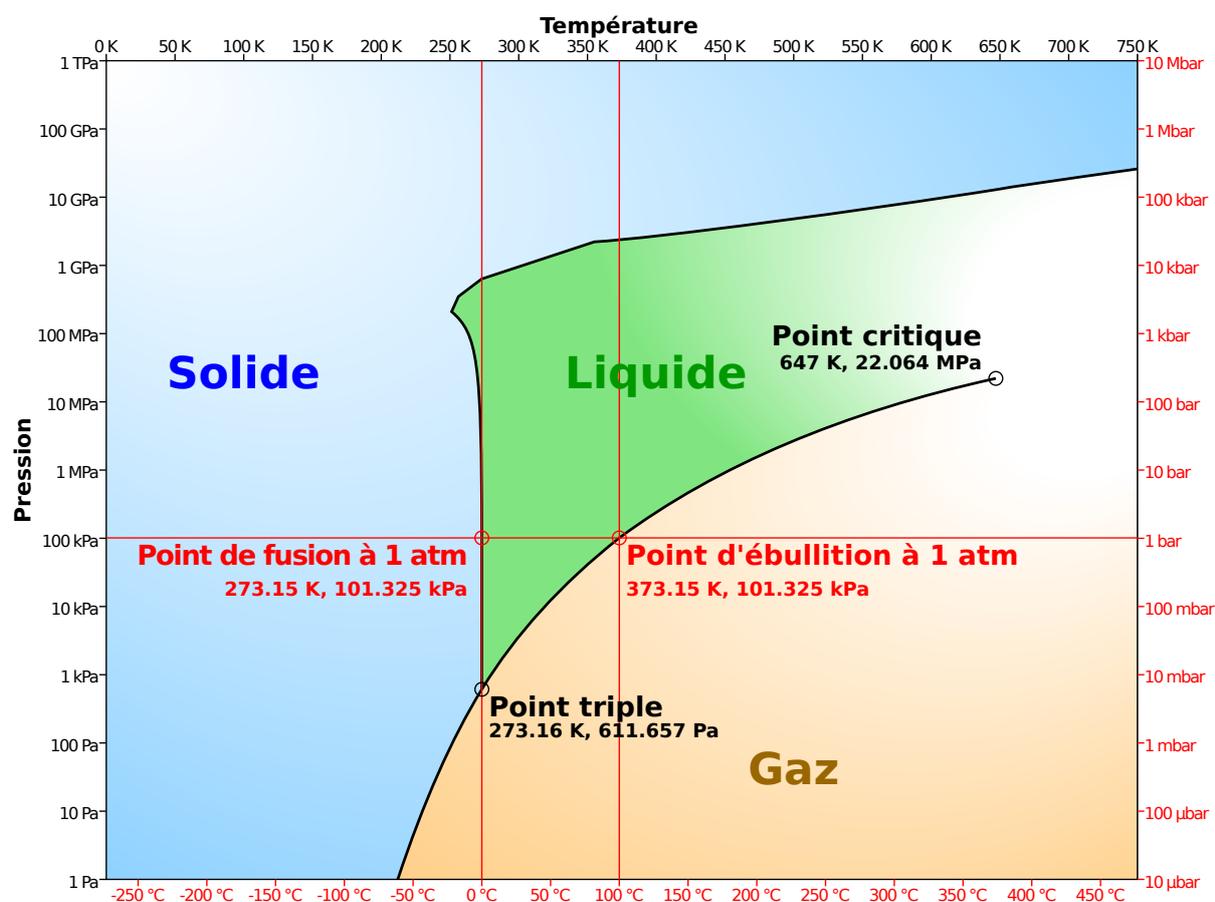


FIGURE 2.1 – Diagramme de phase simplifié de l'eau [36].

Mais l'eau, sous sa forme liquide, est également présente dans d'autres régions du Système

Solaire [22]. Ainsi, des océans subglaciaires d'eau liquide ont été détectés sur des lunes telles qu'Europe et Encelade, qui orbitent respectivement autour de Jupiter et Saturne. De plus, des indices révèlent que Mars possédait autrefois de l'eau liquide en surface, comme en témoignent les traces de probables ruissellements à sa surface. Toutefois, à l'échelle de l'Univers, on trouve principalement l'eau sous forme de gaz ou de glace (cristalline ou amorphe) en raison de conditions de pression et de température qui sont en général hors de l'étroit domaine de stabilité de l'eau liquide dans le diagramme de phase (p,T) (Figure 2.1) de la molécule H₂O [1]. La glace, principalement amorphe, se forme notamment sur les grains du milieu interstellaire, ainsi que sur les comètes et d'autres corps célestes [2].

Étant donné que la glace est donc un substrat très répandu, et qu'elle peut piéger diverses espèces, soit par adsorption des gaz environnants, soit par rétention des espèces ayant été directement formées *in situ*, la chimie à la surface de la glace peut jouer un rôle significatif dans les processus conduisant à la formation des premières molécules élémentaires essentielles à la vie [4, 37]. Il n'est donc pas étonnant que l'étude des processus physico-chimiques impliquant la glace s'inscrive dans un des grands objectifs de la science moderne, qui est la compréhension des origines de la vie telle que nous la connaissons sur Terre. On notera que cette chimie à la surface de la glace est d'ailleurs évoquée pour expliquer le phénomène d'homochiralité des molécules du vivant [38].

2.1 Les différentes formes d'eau solide

2.1.1 Les phases de la glace

La glace est un solide complexe, comme en témoigne l'existence d'une vingtaine de formes cristallines différentes qui ont pu être synthétisées expérimentalement (voir Figure 2.2) [39, 40], ainsi que de trois phases amorphes de différentes densités [41]. Ce grand nombre de formes d'eau solide est directement lié à l'arrangement tétraédrique des liaisons hydrogène que peut former chaque molécule d'eau et repose sur le respect des règles fondamentales, dites *ice rules*, établies par Bernal et Fowler [42].

Parmi les diverses formes de glace, il est possible de distinguer deux arrangements spécifiques des molécules d'eau (voir Figure 2.3). Le premier, appelé «*proton ordered*», correspond à des orientations parfaitement définies des molécules d'eau et de leurs atomes d'hydrogène. Cela signifie qu'il est donc possible de construire l'arrangement des molécules d'eau dans ce type de glace via la définition d'une cellule unitaire, reproductible dans les trois directions de l'espace. Le second arrangement moléculaire, plus courant, est appelé «*proton disordered*». Dans ce cas, seules les positions des atomes d'oxygène sont régulièrement fixées dans le réseau cristallin de la glace, les positions des atomes d'hydrogène étant aléatoires, à condition toutefois de toujours respecter les *ice rules*. On notera que l'arrangement tétraédrique des liaisons hydrogène autour de chaque atome d'oxygène conduit donc à 6 orientations possibles pour chaque molécule d'eau, soit a priori 6^N configurations différentes pour un ensemble de

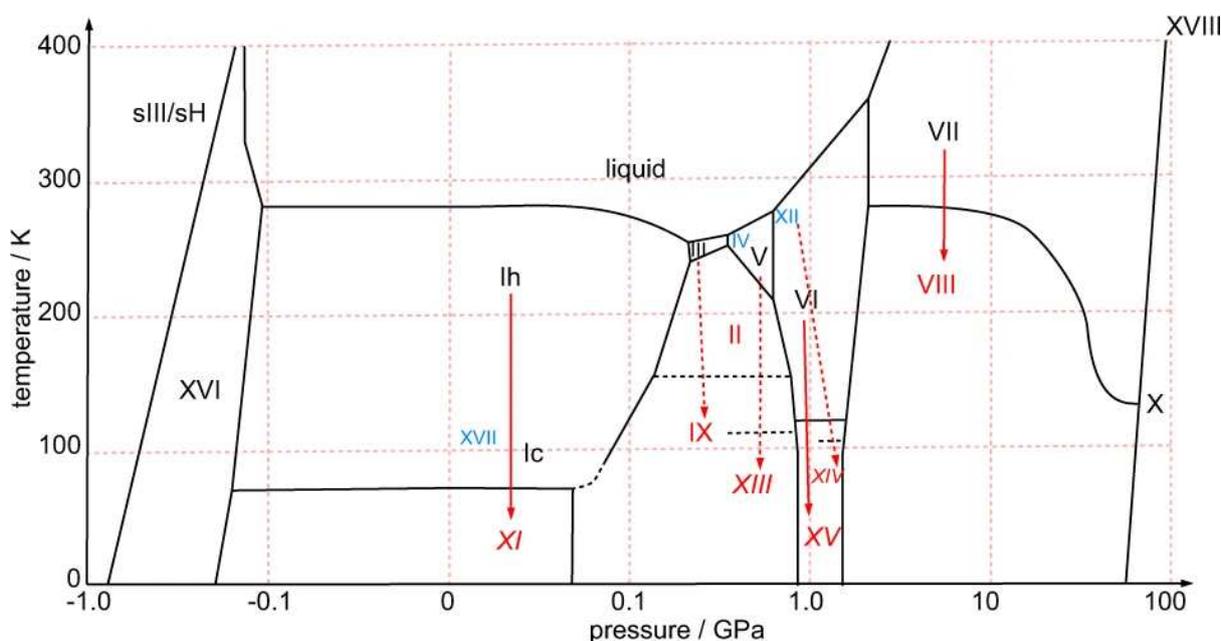


FIGURE 2.2 – Diagramme de phase de la glace. Les phases marquées d'un chiffre romain noir sont des phases où les hydrogènes sont désordonnés ; celles marquées d'un chiffre rouge sont des phases où les hydrogènes sont ordonnés ; celles marquées d'un chiffre bleu sont des phases métastables. Les flèches rouges pleines représentent les transitions directes entre les phases désordonnées et ordonnées en hydrogène. Les flèches rouges en pointillés représentent des transitions ordonnées-désordonnées qui traversent le domaine de stabilité d'une autre phase. Repris de [40].

N molécules d'eau. Ainsi, une (quasi)infinité d'arrangements orientationnels caractérise les molécules d'eau dans cette glace *proton disordered* (avec néanmoins comme contrainte la minimisation du moment dipolaire total) et, en toute rigueur, il n'est donc pas possible de définir de cellule unitaire incluant les orientations moléculaires (nous verrons plus loin comment ce point est intégré dans les simulations moléculaires).

La glace amorphe est, quant à elle, caractérisée par l'absence d'arrangement ordonné des atomes d'oxygène à longue distance, bien que chacun d'entre eux soit toujours entouré de quatre voisins, de façon à respecter les *ice rules*. Il existe trois phases différentes de glace amorphe, distinguées selon leurs densités. La glace LDA (*Low Density Amorphous ice*) possède une plus faible densité ($\approx 0.9435 \text{ g.cm}^{-3}$) que la glace HDA (*High Density Amorphous ice*), laquelle est elle-même de plus faible densité ($\approx 1.1347 \text{ g.cm}^{-3}$) que la glace amorphe VHDA (*Very High Density Amorphous ice*) dont la densité est égale à $\approx 1.2616 \text{ g.cm}^{-3}$ [44, 45].

Les découvertes récentes de nouvelles structures de glaces sont souvent basées sur un étroit couplage entre simulations numériques à l'échelle moléculaire et manipulations expérimentales [46], les simulations étant en effet capables d'explorer un grand nombre de conditions de pressions et de températures préalablement aux expériences et pour des coûts très inférieurs.

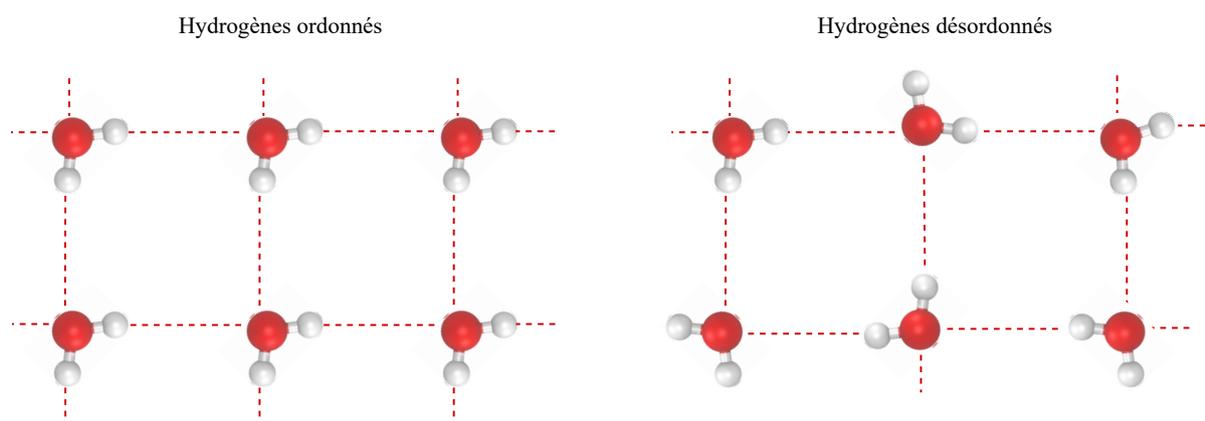


FIGURE 2.3 – Représentation 2D d'un réseau cristallin de molécules d'eau possédant les hydrogènes ordonnés comparé à un réseau cristallin ayant les hydrogènes désordonnés. Inspiré par la Figure du livre de J. Finney [43].

2.1.2 La glace

Sur Terre

Sur Terre, seule la glace cristalline hexagonale I_h est naturellement présente, du fait des conditions de pression et de température rencontrées sur notre planète. De façon très exceptionnelle, la glace cubique (I_c) pourrait également être présente dans la haute troposphère, même si la question n'est pas définitivement tranchée [47]. D'ailleurs, les premiers véritables échantillons de glace I_c n'ont été formés expérimentalement qu'en 2020 [48, 49], les échantillons décrits antérieurement comme glace cubique étant en fait des cristaux de glace présentant des symétries particulières ayant induit une interprétation erronée [50].

En règle générale, la glace ne peut pas se former sous une forme monocristalline de grande dimension. Elle se présente au contraire sous la forme de polycristaux, présentant de nombreux défauts (du type joints de grain), et prenant diverses formes macroscopiques, allant de petites particules dans les cirrus, aux flocons de neige, en passant par les grêlons dans l'atmosphère et la glace au sol (givre, névé, glace présente sur les glaciers et la banquise ou encore la glace de mer) [11]. Les vastes étendues recouvertes de neige exercent une influence cruciale sur le climat terrestre en raison d'un fort albédo contribuant au refroidissement de la planète [51], alors que les cirrus participent au réchauffement par piégeage du rayonnement infrarouge terrestre.

Par ailleurs, la surface de la glace présente des spécificités structurales et dynamiques, liées au fait que les molécules d'eau interfaciales ne sont, par nature, pas dans le même environnement moléculaire que celles situées dans le volume de la glace. Ainsi, certaines molécules de surface n'ont que trois molécules d'eau voisines, ce qui leur donne une plus grande liberté de mouvement et, dans le même temps, laisse également *pendante* leur quatrième liaison, rendue ainsi disponible pour s'attacher aux molécules du gaz environnant. Cette couche de surface,

souvent appelée couche *quasi-liquide* ou QLL (*quasi liquid layer*), a été évoquée pour la première fois par Faraday, au milieu du 19^e siècle [52, 53]. D'un point de vue macroscopique, cette couche est caractérisée par un phénomène de pré-fusion qui se produit à des températures inférieures au point de fusion théorique de la glace, sur des profondeurs néanmoins faibles, de l'ordre de quelques dizaines de nanomètres (bien que de grandes incertitudes demeurent sur l'épaisseur réelle de cette QLL). Ce phénomène singulier est très important, car il influence la croissance et la morphologie des cristaux de glace, le développement des nuages, le retrait des banquises en Arctique et en Antarctique, ou encore l'électrification des nuages d'orage. Il intervient également dans les réactions chimiques à l'interface vapeur-glace [54, 55].

La glace et la neige jouent, de plus, le rôle de réservoirs pour d'importants composés environnementaux, participant ainsi activement à l'échange de gaz présents à l'état de traces avec l'atmosphère. Par exemple, en Antarctique, des taux élevés de polluants persistants peuvent être mesurés loin de toute source d'émission, en raison de la capacité de la neige à stocker et à transférer ces polluants de l'atmosphère aux océans ou aux sols [13].

Les particules de glace présentes dans les nuages stratosphériques polaires (PSC) sont connues pour jouer un rôle essentiel dans la diminution saisonnière de la couche d'ozone stratosphérique (le fameux *trou* dans la couche d'ozone), en favorisant la conversion de composés chlorés "inertes" en molécules "actives", participant à la chimie de l'ozone [9]. À des altitudes légèrement inférieures, dans les conditions de températures extrêmement basses de la haute troposphère où les cirrus se forment, les particules de glace qui les composent favorisent une physico-chimie hétérogène, éventuellement réactive, capturant et relargant certaines espèces semi-volatiles [10]. L'importance environnementale de ces processus a conduit à de nombreuses études, tant expérimentales que théoriques, de l'adsorption de gaz à l'état de traces sur les surfaces de glace au cours des dernières décennies [10, 11, 13, 56, 57].

Un défi pour la communauté scientifique travaillant dans le domaine des sciences de l'atmosphère et du climat reste de modéliser de manière fiable les processus de nucléation/condensation de la glace dans l'atmosphère, en particulier autour des aérosols, ainsi que leurs répercussions sur les nuages et les précipitations, afin de mieux intégrer ces phénomènes dans les modèles numériques utilisés pour étudier la météo et le climat [58-60].

Dans le système solaire et le milieu interstellaire

Comme mentionné plus haut, la présence d'eau solide est observée sur divers corps du système solaire [22], suscitant l'intérêt de la communauté scientifique qui cherche à déterminer les types de glaces présents et leurs impacts sur l'évolution de ces corps. Parmi les planètes concernées, Mars est un cas étudié avec une attention particulière, car la découverte de glace renforce la motivation d'y entreprendre des explorations humaines, cette glace pouvant servir de ressource aux futurs colons qui s'y installeraient pour une longue durée [61, 62].

Plus loin de la Terre, un grand nombre de lunes possèdent des surfaces glacées [63], principalement autour de Jupiter et de Saturne. Ainsi, Titan qui gravite autour de Saturne (Figure 2.4) est considérée comme une possible candidate pour abriter la vie ou ses précurseurs, car elle possède un océan d'eau liquide sous une couche de glace en surface, ainsi qu'une atmosphère riche en N_2 , CH_4 et d'autres hydrocarbures [64]. L'activité géologique de la glace pourrait faciliter le transfert de composés organiques vers l'océan, offrant ainsi une opportunité pour l'émergence de molécules complexes [64]. Europe est une autre lune d'intérêt, gravitant autour de Jupiter, et qui abrite sous sa surface glacée un océan salé en contact direct avec un noyau rocheux potentiellement actif. Ce milieu océanique fait d'ailleurs d'Europe une cible privilégiée dans la recherche d'un environnement habitable en dehors de la Terre [65]. Par ailleurs, la sonde spatiale JUICE (*Jupiter Icy Moons Explorer*), mission menée par l'Agence Spatiale Européenne (ESA), a été envoyée en direction de Jupiter en avril 2023 et devrait se placer en orbite autour de Jupiter à l'horizon 2031. JUICE a pour objectif d'apporter des éléments à la compréhension des conditions de formation et d'évolution du système jovien, ainsi que les processus physiques et chimiques qui s'y déroulent.

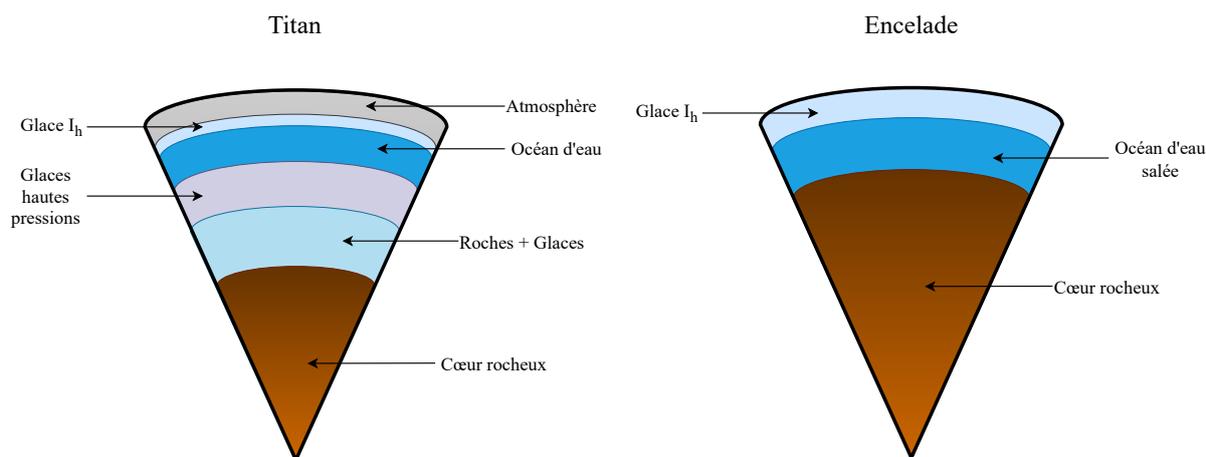


FIGURE 2.4 – Représentation de Titan selon le scénario de Tobie *et al.* [66] et d'Encelade selon Cable *et al.* [67].

Un autre exemple de lune glacée est Encelade (Figure 2.4), située en orbite autour de Saturne. Cette lune présente des similitudes avec Europe, abritant elle aussi un océan d'eau liquide salée sous une croûte de glace en surface (cet océan serait même global), avec un noyau rocheux chaud. Les températures dans son noyau sont suffisamment élevées pour créer des colonnes hydrothermales générant des geysers à son pôle sud, observés et analysés par la sonde spatiale *Cassini* dans les années 2000. Ces geysers contiennent ainsi une abondance de particules glacées accompagnées de nombreuses molécules organiques volatiles (VOCs) de différentes espèces [67, 68]. Cette lune pose également des questions sur l'émergence de la vie ou, du moins, d'acides aminés indispensables à la vie, car elle réunit les éléments clés de l'habitabilité [69], à savoir : présence d'éléments CHONPS [70, 71], d'énergie, de conditions physico-chimiques favorables et d'eau liquide [67].

Les comètes sont d'autres objets qui contiennent de l'eau. Elles prennent forme dans les confins du système solaire, au-delà de la ligne des glaces, là où tous les composés se trouvent à l'état solide. Elles représentent des trésors intemporels du système solaire primitif, possédant une altération minimale depuis ces temps lointains [72]. Leurs noyaux se composent en grande partie d'eau solide, pouvant constituer jusqu'à 80 % de leur masse totale [22]. Cette glace prédomine sous une forme amorphe, même si des structures cristallines peuvent se présenter, ainsi que des clathrates hydrates selon certaines hypothèses [73]. Lorsqu'une comète approche du Soleil, les glaces à la surface de son noyau subliment, créant des éjections de gaz et de poussières qui forment la traînée lumineuse de la comète, appelée *coma*. Cette activité intense rend cependant le noyau de la comète difficile à analyser depuis la Terre. Un exemple illustrant l'intérêt majeur des comètes est la mission de la sonde *Rosetta* qui, en 2014, a atteint la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko, permettant des analyses approfondies révélatrices de la présence d'une grande diversité de composés organiques [72, 73].

Au-delà de notre système solaire, l'eau sous forme solide est présente dans/sur les grains de poussière du milieu interstellaire (ISM). Ceux-ci peuvent avoir un cœur minéral ou carboné, formé d'un assemblage d'hydrocarbures aromatiques polycycliques (PAH) [74] et présentent des propriétés intéressantes. Ainsi, les grains du ISM influencent les propriétés thermiques de leur milieu par l'absorption et la ré-émission de la lumière stellaire. Ils offrent des surfaces propices aux réactions chimiques qui sont à l'origine de la synthèse d'une grande variété de molécules astronomiques cruciales, s'étendant des éléments les plus élémentaires tels que H_2 (connue pour être formée exclusivement sur les grains du ISM [75, 76]) et H_2O , jusqu'aux molécules organiques complexes telles que les sucres et les alcools. Les grains de poussière sont les briques élémentaires de la formation des comètes, des astéroïdes, des planétésimaux et des planètes [4, 77]. Ils sont recouverts d'une multitude de glaces (au sens de composés à l'état solide), dont la glace d'eau, suscitant ainsi un vif intérêt scientifique pour comprendre quelles molécules sont les plus susceptibles de se piéger sur/dans ces grains. Une fois emprisonnées, certaines molécules peuvent même diffuser à l'intérieur de la glace, subir différentes décompositions et/ou réactions avec d'autres molécules elles-aussi piégées, conduisant alors à la formation de molécules plus élaborées, par des processus qui auraient été très peu probables en phase gaz. La glace peut donc jouer le rôle d'un véritable catalyseur chimique, éventuellement aidé par les rayonnements stellaires [4, 37]. Les travaux de recherche dans ce domaine sont grandement basés sur la compréhension fine des processus d'adsorption/diffusion et la quantification des énergies correspondantes [78].

On notera que la mise en orbite récente du télescope *James Webb* autour de la Terre, ouvre la possibilité de mener des observations avec un niveau de résolution inédit (principalement dans l'infrarouge) qui permettront d'en apprendre davantage sur les glaces du système solaire et du milieu interstellaire [76].

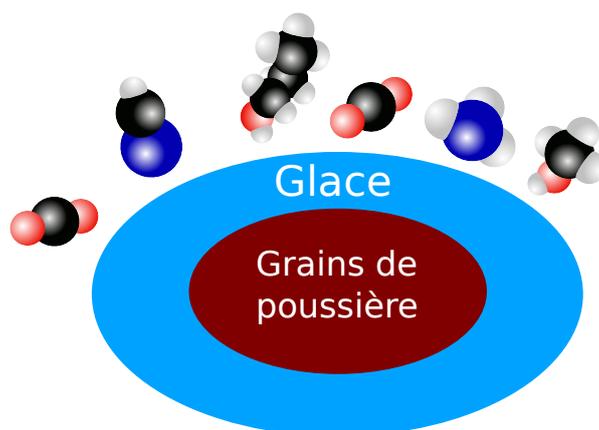


FIGURE 2.5 – Représentation d'un grain glacé du milieu interstellaire, inspiré par [4].

2.1.3 Les clathrates hydrates

Les clathrates hydrates, également appelés *hydrates de gaz*, sont des composés cristallins au sein desquels les molécules d'eau (appelées « molécules hôtes ») forment des cages piégeant d'autres molécules de gaz (appelées « molécules invitées »). Ces gaz peuvent inclure des hydrocarbures tels que le méthane, l'éthane, le propane, ainsi que des gaz plus légers comme l'azote et le dioxyde de carbone. La formation des clathrates hydrates se produit généralement à des températures relativement basses et à des pressions élevées, typiquement dans les régions océaniques profondes ou dans le pergélisol.

Le sujet étant vaste et abondamment documenté par ailleurs, seul un bref aperçu en sera donné dans ce qui suit, le lecteur étant renvoyé, pour plus de détails, au livre de référence de E.D. Sloan [79] ou, pour une synthèse récente, à la thèse d'A. Patt [80].

Les structures

Les clathrates hydrates constituent une catégorie distincte parmi les phases de l'eau solide. Leur singularité réside dans le fait qu'ils ne peuvent se former et être stables qu'en présence de molécules invitées, piégées à l'intérieur de cages constituées par des molécules d'eau [79] reliées entre elles par des liaisons hydrogène, conformément aux *ice rules* [42]. Toutefois, la géométrie de ces structures moléculaires diffère grandement de celle des autres formes de glace et la stabilité globale du clathrate hydrate est assurée par les interactions intermoléculaires de type van der Waals entre les molécules invitées et les cages d'eau. Les clathrates hydrates sont composés de plusieurs types de cages, de tailles différentes. Une fois assemblées entre elles, ces cages composent les trois structures de clathrates les plus courantes : la structure I (sI), la structure II (sII) et la structure H (sH). D'autres structures numérotées de III à VII existent également [81], mais beaucoup plus rares dans la nature et ne se formant que dans des circonstances très spécifiques [79]. Ainsi, dans la suite de ce manuscrit, je me concentrerai uniquement sur les structures I, II et H.

Les cages sont des polyèdres constitués de polygones dont les sommets sont des molécules d'eau. Ces cages possèdent une nomenclature universelle propre aux clathrates [81], déterminée par les polygones qui les forment. Ainsi, un polyèdre régulier possédant m faces identiques à n côtés est noté n^m , tandis qu'un polyèdre avec plusieurs types de faces est représenté par la concaténation de chaque type et nombre de polygones qu'il contient (par exemple : $n^m n'^{m'}$ signifie que le polyèdre est formé de m polygones à n côtés, et m' polygones à n' côtés).

Les différentes cages possibles sont illustrées dans la Figure 2.6 et comprennent :

- Le dodécaèdre pentagonal 5^{12} , constitué de 12 pentagones réguliers.
- Le dodécaèdre irrégulier $4^3 5^6 6^3$, constitué de 3 carrés, 6 pentagones et 3 hexagones.
- Le tétradécaèdre $5^{12} 6^2$, constitué de 12 pentagones et de 2 hexagones.
- L'hexadécaèdre $5^{12} 6^4$, constitué de 12 pentagones et de 4 hexagones.
- L'icosaèdre $5^{12} 6^8$, constitué de 12 pentagones et de 8 hexagones.

La structure I possède une maille élémentaire cubique avec un paramètre $a = 12 \text{ \AA}$. Cette maille contient 46 molécules d'eau, composées de 2 cages 5^{12} et 6 cages $5^{12} 6^2$, respectivement appelées « petites cages » et « grandes cages » de la structure I. Les petites cages occupent le centre et les coins de la maille élémentaire, tandis que les grandes cages les relient, s'empilant par leurs faces hexagonales pour former des colonnes dans les trois directions de l'espace.

La structure II possède une maille élémentaire cubique face centrée de paramètre $a = 17.3 \text{ \AA}$. Elle se compose de 136 molécules d'eau, réparties en 16 petites cages 5^{12} et 8 grandes cages $5^{12} 6^4$. On remarquera que les structures I et II partagent la même géométrie pour leurs petites cages, alors que les grandes cages de la structure II sont plus grandes que celles de la structure I. Dans la structure II, les grandes cages s'assemblent en groupes de 5, sous la forme de tétraèdres, en reliant leurs faces hexagonales. Les petites cages s'insèrent ensuite par groupes de 3 sur les tétraèdres formés par les grandes cages.

La structure H possède une maille élémentaire hexagonale, caractérisée par les paramètres $a = 12.2 \text{ \AA}$, $c = 10.1 \text{ \AA}$, $\alpha = \beta = 90^\circ$ et $\gamma = 120^\circ$. Sa maille élémentaire contient 34 molécules d'eau et trois types de cages : 3 petites cages 5^{12} (identiques aux petites cages des structures I et II), 2 moyennes cages $4^3 5^6 6^3$ et 1 grande cages $5^{12} 6^8$, propres à cette structure H.

Ces trois structures sont représentées en Figure 2.7 en projection 2D.

L'encombrement stérique des molécules invitées joue un rôle déterminant dans la formation des cages des clathrates qui doivent, en effet, être de dimension adaptée au piégeage stabilisé de l'invitée. Cette corrélation entre les cages occupées et les dimensions des molécules invitées est illustrée dans la Figure 2.8. Les tailles des molécules piégées sont représentées sur l'axe de gauche, en fonction de leurs dimensions en \AA , équivalant à deux fois leur rayon de van

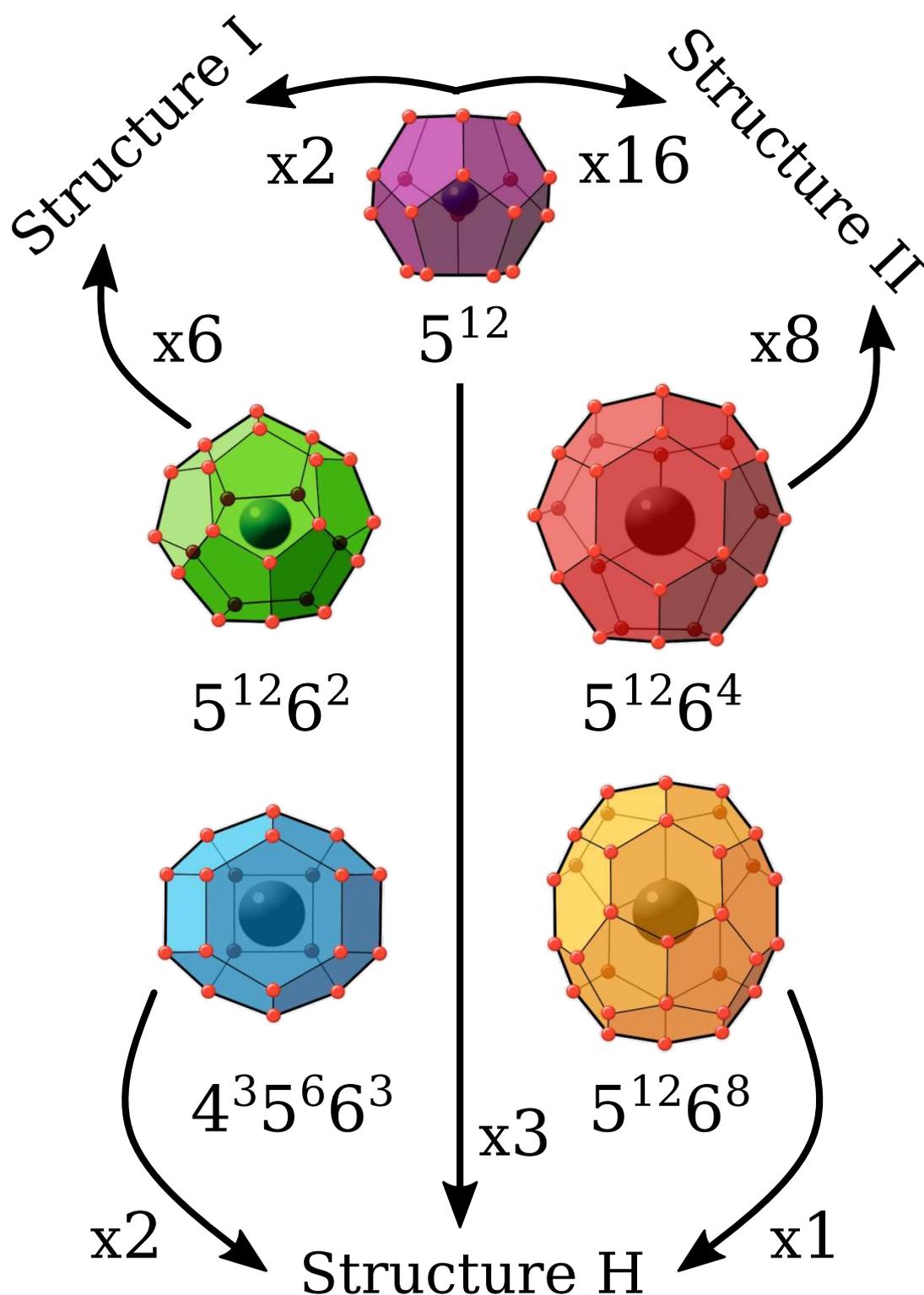


FIGURE 2.6 – Représentation en volume des cages composant les hydrates de types I, II et H. Sont présents : le dodécaèdre pentagonal 5^{12} , petite cage commune aux trois structures; le tétradécaèdre $5^{12}6^2$, grande cage de la structure I; l'hexadécaèdre $5^{12}6^4$, grande cage de la structure II; le dodécaèdre irrégulier $4^35^66^3$ et l'icosaèdre $5^{12}6^8$, respectivement la moyenne cage et la grande cage de la structure H. La constitution de chaque structure d'hydrate est aussi indiquée. Adapté de [80].

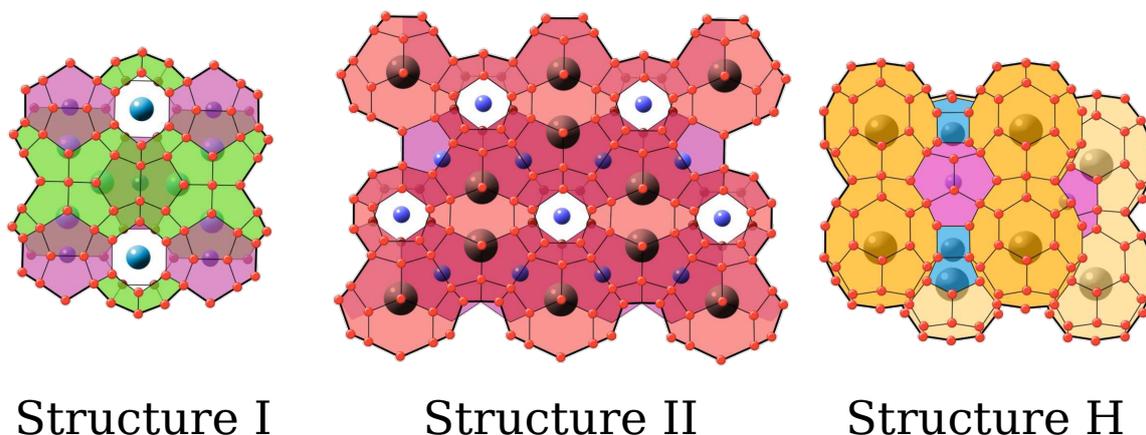


FIGURE 2.7 – Projection dans le plan des trois structures de clathrates hydratés les plus communes (sI, sII, sH). Code couleur correspondant aux cages de la Figure 2.6. Adapté de [80].

der Waals. Les cages potentiellement occupées par les molécules invitées sont représentées au centre. Il est important de noter que lorsque les petites molécules sont capables d'occuper les petites cages, elles occupent également les grandes cages. En revanche, les molécules plus grandes peuvent stabiliser les structures sI ou sII en n'occupant que les grandes cages, laissant ainsi les petites cages vides. La stabilisation de la structure sH, quant à elle, nécessite que les grandes et les petites cages soient occupées [79].

Dans ce contexte, les petites molécules, ayant une taille inférieure à 4.2 \AA , tendent à former préférentiellement la structure sII [82, 83]. Cependant, les cages des clathrates peuvent ne se stabiliser qu'avec des molécules ayant une taille supérieure à 3.5 \AA , dans des conditions de pression et de température normales, c'est-à-dire des pressions inférieures à 30 MPa , à des températures comprises entre 260 et 290 K [79]. À des pressions extrêmement élevées, cette règle ne s'applique toutefois plus, et des molécules comme le dihydrogène peuvent également stabiliser des clathrates malgré leur petite taille [84].

En règle générale, une seule molécule est nécessaire pour stabiliser une cage. Il a néanmoins été démontré expérimentalement que N_2 pouvait occuper doublement les grandes cages de la structure II [85]. D'autres molécules, comme O_2 [86], CO [87, 88] ou encore H_2 [89], peuvent également montrer une occupation multiple des cages de clathrates.

Sur Terre

Loin d'être de simples curiosités de laboratoire, les clathrates hydratés suscitent depuis longtemps un fort intérêt dans l'industrie pétrolière et gazière, ainsi que, plus récemment, dans la communauté des sciences du climat, dans la mesure où, sur Terre, les clathrates naturels sont principalement des pièges de méthane.

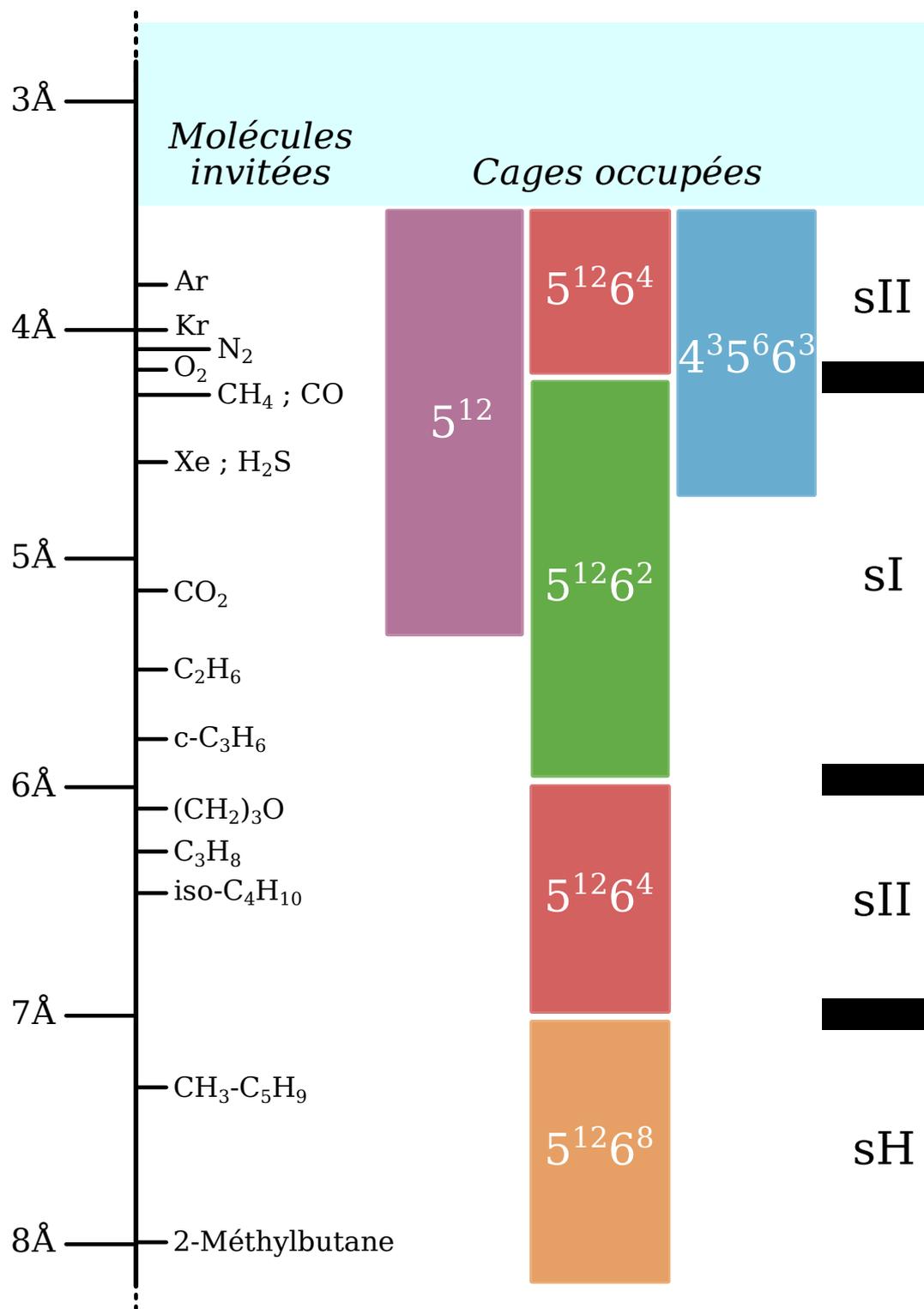


FIGURE 2.8 – Relation entre tailles des molécules invitées et cages pouvant être occupées. La structure préférentielle formée pour chaque espèce est indiquée à droite. Les clathrates de structures I et II correspondent à des clathrates remplis avec une seule espèce. La structure H nécessite au moins 2 types de molécules pour stabiliser ses cages 5¹²6⁸ et 4³5⁶6³. Adapté de [79, 80].

La caractérisation des clathrates hydrates par l'industrie pétrolière a commencé lorsqu'en 1934 des hydrates ont été détectés comme bouchons dans des pipelines de gaz [90], mettant en danger la sécurité du personnel et endommageant les équipements de production. Afin de prévenir ces incidents, les pétroliers ont développé de nombreux travaux visant spécifiquement à mieux comprendre les conditions de formation des clathrates ainsi qu'à trouver les moyens de prévenir leur agglomération dans les conduits de transports [91, 92]. Cette thématique constitue un véritable défi, la formation d'hydrates pouvant se produire dans des environnements hostiles, tels que l'Arctique où des températures très basses sont rencontrées, et dans les pipelines sous-marins où la pression peut atteindre des valeurs élevées.

Les hydrates de gaz sont également naturellement présents sur Terre le long des côtes continentales, au fond des océans ainsi que dans les sols gelés des régions polaires où ils représentent des sources potentiellement considérables de méthane. Les gisements actuellement connus sont représentés en Figure 2.9. Les hydrates de gaz sont capables de concentrer CH_4 à l'intérieur de leurs cages, 1 m^3 d'hydrate de gaz pouvant emprisonner jusqu'à 180 m^3 de méthane, mesurés aux conditions standard de température et de pression [93, 94].

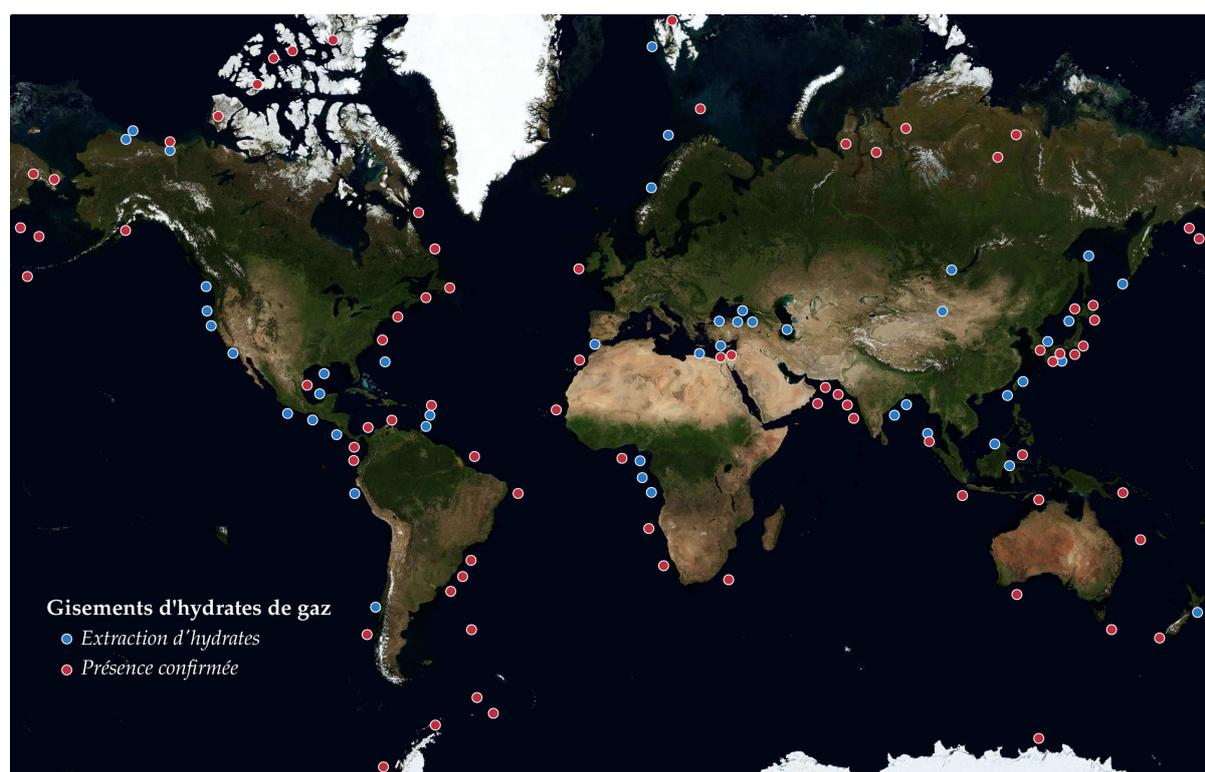


FIGURE 2.9 – Emplacements des gisements connus de clathrates hydrates sur Terre. Les cercles bleus correspondent aux gisements où ont été ou sont encore extraits des hydrates. Les cercles rouges indiquent les gisements confirmés, par méthode directe ou indirecte, d'hydrates. Figure retracée à partir des données de l'USGS, basées sur les travaux de Kvenvolden *et al.* [95]. Repris de [80].

Les estimations des ressources mondiales en méthane provenant des clathrates hydrates

ont considérablement varié au fil des publications et des années. Les premières évaluations de la quantité de gaz emprisonné dans les gisements d'hydrates exploitables à l'échelle mondiale étaient gigantesques, atteignant jusqu'à $3 \times 10^{18} \text{ m}^3$ en 1973, soit bien plus que toutes les autres sources d'hydrocarbures combinées [96]. Cependant, une meilleure compréhension des hydrates a conduit à revoir ces estimations à la baisse. Par exemple, elles étaient d'environ $\approx 3 \times 10^{14} \text{ m}^3$ en 2011 [97]. Aujourd'hui, les estimations des quantités potentiellement récupérables de gaz à partir des gisements d'hydrates se situent entre $\approx (1.5 - 6.3) \times 10^{13} \text{ m}^3$ [92, 98], ce qui équivaut à une production de méthane pouvant couvrir environ 12 ans de consommation mondiale. Par comparaison, les réserves "conventionnelles" de gaz sont estimées être dix fois plus importantes, à $6.7 \times 10^{14} \text{ m}^3$ [99].

Les clathrates hydrates représentent également une source d'inquiétude en ce qui concerne le réchauffement climatique car le méthane qu'ils renferment est un puissant gaz à effet de serre dont la libération dans l'atmosphère pourrait s'avérer très problématique. On estime que la quantité totale de CH_4 piégée dans les hydrates de gaz sur Terre est d'environ $\approx 3 \times 10^{15} \text{ m}^3$, soit 100 fois plus que ce qui est potentiellement exploitable par l'homme [93, 97]. Cependant, de nombreux facteurs, tels que la profondeur des hydrates de gaz dans les sédiments et la capacité des bulles de méthane émises depuis le fond de la mer à transporter ce gaz jusqu'à l'interface air-mer, atténuent l'impact de la dissociation des hydrates de gaz sur les concentrations atmosphériques de gaz à effet de serre. S'il n'y a, actuellement, pas de preuve concluante que le méthane provenant des hydrates atteint l'atmosphère, des données observationnelles plus nombreuses et des modèles numériques plus sophistiqués pourront probablement, dans un futur proche, contribuer à mieux caractériser l'impact des hydrates de gaz sur le climat.

Dans le contexte du changement climatique, les hydrates de gaz sont également vus comme de possibles réservoirs pour le stockage de CO_2 . Il est ainsi envisagé de créer des hydrates de CO_2 dans des endroits où ils ne se trouvent pas naturellement. Différents emplacements sont imaginés pour ce type de procédé, allant des fonds océaniques les plus profonds à des zones côtières maritimes, des régions du pergélisol à des réservoirs de gaz épuisés [100]. Il existe également des travaux poursuivant un double objectif : d'une part, réduire la quantité de CO_2 dans l'atmosphère, et d'autre part, offrir la possibilité d'exploiter le méthane présent dans les cages des hydrates, sans prendre le risque de les dissocier, en remplaçant CH_4 par CO_2 , voire un mélange de $\text{CO}_2\text{-N}_2$ ou $\text{CO}_2\text{-H}_2$ [100, 101]. Tous ces développements technologiques doivent cependant être évalués en termes de potentiel de stockage, de risques pour la biodiversité, de complexité technique et de compétitivité économique [101].

Les hydrates de gaz se présentent également comme une alternative (prometteuse ?) pour le stockage et le transport de l'hydrogène. L'exploration de cette voie est motivée par plusieurs avantages intrinsèques des clathrates, dont notamment [102] :

- L'aspect écologiquement sûr du processus de formation des clathrates, car il repose sur

l'utilisation d'eau et de concentrations très faibles de promoteurs pour optimiser les conditions de formations ;

- Le fait que l'hydrogène soit stocké sous forme moléculaire au sein des cages clathrates, ce qui faciliterait son utilisation grâce à une simple dépressurisation ou une légère élévation thermique ;
- La possibilité de stocker l'hydrogène à des conditions de température et de pression modérées, en présence de faibles concentrations de promoteurs ;
- Une densité d'hydrogène relativement élevée par unité de volume ;
- La nature intrinsèquement non explosive des clathrates, offrant une sécurité accrue ;
- Un coût potentiellement faible (utilisation d'eau et d'hydrogène).

Cependant, il existe quelques défis à relever pour rendre le stockage de l'hydrogène sous forme d'hydrates efficient, notamment :

- La cinétique de formation des hydrates d'hydrogène, qui est plus lente que ce qui est attendu par le marché ;
- La stabilité des hydrates d'hydrogène dans des conditions ambiantes, qui peut poser des problèmes de durabilité :
- Une capacité de stockage d'hydrogène relativement faible lorsqu'il est associé à des promoteurs qui occupent les cages des hydrates ;
- Certains promoteurs sont nocifs pour les piles à combustible ou les turbines (par exemple le Tetrahydrofuran (THF)).

De nombreux travaux de recherche se poursuivent donc pour surmonter ces obstacles et améliorer l'efficacité de cette méthode de stockage et de transport de l'hydrogène [102, 103]. On citera, par exemple, l'implication des modélisateurs bisonnins dans le projet ANR PhySH (*Promoting hydrogen storage in clathrate hydrates 2023-2026*), porté par L. Martin-Gondre, et reposant sur une collaboration étroite avec le groupe expérimental de A. Desmedt à l'ISM-Bordeaux.

On notera que les hydrates de gaz présentent un intérêt significatif pour d'autres applications, telles que le refroidissement [104] et la désalinisation de l'eau de mer [103, 105-107].

Bien que les technologies associées à l'utilisation des clathrates dans les applications mentionnées ci-dessus n'en soient encore qu'à leurs débuts pour certaines, les avancées réalisées jusqu'à présent laissent entrevoir des perspectives prometteuses, tout en soulignant la nécessité d'études plus approfondies, sans aucun doute grâce à des approches pluridisciplinaires mêlant différentes facettes de la science et de l'ingénierie.

Ailleurs que sur Terre

L'existence des clathrates hydrates ailleurs que sur Terre est une hypothèse qui suscite un grand intérêt, d'autant plus que ces structures pourraient y piéger d'autres molécules que CH_4

[108-110]. Ainsi, dès les années 1960, l'existence des hydrates de gaz tels que H_2 , H_2S , C_2H_6 , C_2H_4 , C_2H_2 et CO_2 a été envisagée sur les grains du milieu interstellaire [111]. La présence des clathrates hydrates sur d'autres planètes, leurs satellites glacés ou encore certaines comètes est désormais intégrée dans quelques modèles de formation et d'évolution en planétologie [112]. De plus, des formes de clathrates basées sur d'autres molécules que l'eau sont également envisagées dans ces environnements "extra-terrestres", comme, par exemple, le clathrate d'acide sulfurique (H_2SO_4) sur Europe [113]. Les hydrates ont également été proposés comme explication à l'abondance élevée de radicaux observée sur les comètes, une libération soudaine de molécules due à la dissociation des hydrates pouvant provoquer le morcellement des grains de glace et la formation d'un halo caractéristique autour de la comète [114, 115].

Les planétologues suggèrent désormais que les hydrates pourraient jouer un rôle majeur dans la composition des surfaces et des structures internes des corps planétaires et de leurs satellites. Par exemple, sur Titan où les températures peuvent descendre jusqu'à 92-94 K, des clathrates hydrates d'hydrocarbures pourraient expliquer l'absence de gaz nobles dans son atmosphère [110]. D'autres clathrates d'hydrocarbures, formés dans la croûte glacée de ce satellite de Saturne, pourraient également impacter son activité géologique dynamique, entraînant des émissions de méthane par la dissociation des clathrates ou par un échange de méthane avec l'éthane présent dans l'atmosphère [8, 64, 116].

D'autres lunes glacées suscitent également un grand intérêt pour l'étude des clathrates hydrates. Par exemple, Europe, lune de Jupiter, pourrait voir la composition de son océan influencée par les clathrates [117, 118], notamment ceux de CO_2 [119]. La présence d'hydrates d' O_2 pourrait expliquer l'abondance du dioxygène (O_2) à la surface de cette lune [120]. De même, Encelade, lune de Saturne, possède un océan liquide subglaciaire potentiellement influencé par les hydrates de méthane [121]. Les niveaux faibles en Krypton (Kr) et Xénon (Xe) observés pourraient être expliqués par leur emprisonnement dans des clathrates [122]. Les geysers détectés en surface d'Encelade seraient, eux aussi, influencés par la présence d'hydrates, en particulier d'ammoniac [123].

Sur Mars, des clathrates de CO_2 seraient présents dans ses calottes polaires [124] et la formation dans des temps anciens de clathrates de CH_4 pourrait expliquer le dégagement saisonnier actuel de méthane dans son atmosphère [125-127]. Des clathrates contenant des gaz rares pourraient également y être présents [128].

D'une manière générale, la présence d'eau à l'état solide est confirmée ou a été déduite à partir d'observations sur d'autres corps célestes que ceux évoqués ci-dessus, tels que Ganymède (lune de Jupiter), Pluton ou encore la planète naine Cérès. Tous ces petits corps du système solaire sont susceptibles eux-aussi d'abriter des endroits favorables à la formation de clathrates

hydrates [63, 129, 130].

En dehors des planètes et de leurs lunes, la présence de clathrates dans les comètes est également envisagée [131, 132]. Ainsi, la sonde spatiale *Rosetta* a pu s'approcher de la comète 67P, et détecter quelques indices laissant penser que des clathrates hydrates y seraient stabilisés [73, 131-134]. Ainsi, la présence d'hydrates permettrait d'expliquer les abondances relatives de différentes espèces moléculaires observées sur cette comète [112]. Par ailleurs, des simulations moléculaires ont permis, à partir de la comparaison entre les abondances de N₂ et CO mesurées sur la comète et les quantités possiblement emprisonnées dans les clathrates, de suggérer que le noyau de la comète 67P aurait pu s'agréger à partir de clathrates formés à une température comprise entre 30 et 70 K [135]. La présence de clathrates dans les comètes, qui se déplacent sur de très longues distances, suggère que ces objets pourraient jouer un rôle important dans la fourniture de composés tels que le méthane à d'autres corps célestes [136, 137], alimentant ainsi en réactifs, une chimie à l'origine de la formation de molécules essentielles pour l'apparition d'acides aminés.

On notera toutefois que certaines expériences récentes en laboratoire ont remis en question la possible existence des clathrates dans le milieu interstellaire [138] et que cette thématique "clathrates dans les milieux astrophysiques" est encore en pleine évolution.

Quoi qu'il en soit, l'abondance probable des hydrates dans différents corps célestes souligne l'importance de mieux les caractériser dans un large éventail de conditions thermodynamiques, en particulier du point de vue expérimental [139-141]. Dans ce cadre, les difficultés techniques comme les coûts associés à la mise en œuvre d'expériences représentatives de différents milieux astrophysiques donnent tout leur sens au développement de méthodes de modélisation théorique, parmi lesquelles les simulations à l'échelle moléculaire ont montré toute leur pertinence.

Simulations moléculaires

Afin d'apporter des éléments de réponse aux questions soulevées par la présence d'eau solide dans divers milieux, les simulations numériques à l'échelle moléculaire apparaissent comme une approche astucieuse et économique, permettant d'obtenir de nombreux détails sur les propriétés à l'échelle moléculaire et, par conséquent, à même d'expliquer des phénomènes inobservables lors d'expériences réelles. Les trois principales méthodes de simulation utilisées pour la modélisation de l'eau solide sont la *dynamique moléculaire*, la méthode *Monte Carlo* et les simulations *DFT*.

La dynamique moléculaire (MD) repose sur l'intégration des équations du mouvement pour suivre l'évolution temporelle du système moléculaire. Cette approche se révèle particulièrement adaptée à l'étude de phénomènes comme la nucléation et la croissance de la glace [142,

143]. De plus, la MD permet d'accéder à diverses propriétés cinétiques (coefficient de diffusion, coefficient d'adhésion, tension de surface, etc.) [144-146] et d'explorer les détails du processus d'adsorption de diverses molécules à la surface de la glace, à différentes pressions, fournissant ainsi des informations sur l'énergie d'adsorption, la dynamique en surface, etc. [147-150].

Les simulations Monte Carlo (MC), quant à elles, sont basées sur la génération d'une multitude de configurations du système, énergétiquement équivalentes et représentatives. L'analyse de ces configurations, une fois l'équilibre thermodynamique atteint, permet de déduire des informations sur le système (méthode présentée en détail dans la section dédiée aux simulations Monte Carlo 3.2). Cette méthode s'applique particulièrement bien aux études d'adsorption de molécules à la surface de la glace [16], où les énergies et les isothermes d'adsorption peuvent être déterminées. D'autres grandeurs physiques peuvent être calculées via la méthode Monte Carlo, comme la constante diélectrique de la glace [151]. On notera cependant qu'aucune information sur la dynamique du système étudié ne peut être obtenue par les méthodes de Monte Carlo.

L'étude de la réactivité chimique à la surface ou dans le volume de l'eau solide nécessite de mettre en œuvre les méthodes issues de la chimique quantique, parmi lesquelles la méthode DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité) a souvent été utilisée pour des questions de coût numérique relativement réduit [152-155]. Avec l'émergence du *machine learning* (ML), des approches hybrides associant calculs DFT et ML ont vu le jour pour prédire des propriétés cinétiques [156, 157] ainsi que thermodynamiques [158] de la glace. Ces méthodes tirent parti de l'entraînement d'algorithmes de réseaux de neurones sur des données issues de simulations DFT.

L'intérêt ancien porté aux clathrates hydrates, en particulier pour l'industrie pétrolière et gazière, a conduit très tôt à la mise au point de modèles basés sur la thermodynamique classique, avant même l'essor des méthodes numériques citées ci-dessus. Les différents codes thermodynamiques permettant de prédire les conditions de stabilité et de remplissage des clathrates se basent, pour la plupart, sur la théorie de van der Waals-Platteeuw (vdW-P) [159]. Le code le plus connu est le code CSMGem, construit par Sloan *et al.* [79]. Une revue récente retrace l'évolution du modèle, la théorie statistique et thermodynamique, les développements successifs et les points qui restent à améliorer [160].

Cette méthode phénoménologique se base sur 4 hypothèses :

- Les molécules invitées ne déforment pas les cages qui les piègent et le volume global du réseau de cages ne change pas lors de l'encapsulation des molécules invitées ;
- Chaque cage dans la phase hydrate ne peut contenir qu'une seule molécule invitée ;
- Les interactions entre les molécules invitées sont négligeables ;

- La mécanique statistique classique s'applique à l'analyse du système hydrate. Il n'y a pas d'effets quantiques liés au confinement des molécules invitées dans les cages.

Grâce à sa relative simplicité, le modèle de van der Waals et Platteeuw présente des avantages certains. En particulier, il peut être facilement adapté aux hydrates mixtes et permet d'avoir une première idée des domaines de stabilité des hydrates avant de commencer des investigations expérimentales [160].

Néanmoins, ce modèle présente certaines limitations, lesquelles portent principalement sur le calcul simplifié des interactions intermoléculaires indispensables à la détermination des constantes de Langmuir intervenant dans le calcul des abondances à l'intérieur du clathrate. Pour cette raison, une approche à l'échelle moléculaire, similaire à celle mise en œuvre pour la glace, peut fournir des informations que les modèles thermodynamiques ne donnent pas forcément de manière satisfaisante. En utilisant la dynamique moléculaire (MD), il a ainsi été possible de rendre compte de la double occupation des grandes cages dans les clathrates de N_2 , CO_2 [161-163] et Ar [164], ce qui est par principe non envisageable avec l'approche de van der Waals et Platteeuw. Les simulations à l'échelle moléculaire des hydrates sont d'ailleurs largement dominées par l'utilisation des méthodes de la dynamique moléculaire. Parmi les propriétés des hydrates fréquemment étudiées en MD, on trouve la nucléation, la croissance, la stabilité et la dissociation de ces hydrates. Pour plus de détails, il est conseillé de se référer à une revue récente de la littérature qui recense bon nombre de simulations MD appliquées aux hydrates [165]. Des techniques plus spécifiques telles que la *dynamique moléculaire hors équilibre* (NEMD) [166] ont permis la description des effets liés à l'application d'un champ électrique au système simulé. Ce champ électrique, lorsqu'il atteint une certaine intensité (qui dépend des conditions de simulation et du type de clathrate étudié), a pu conduire à la dissociation des hydrates [167]. Des recherches dans ce domaine pourraient potentiellement amener à la découverte d'alternatives à certains inhibiteurs de clathrates [167].

Des simulations *ab initio* ou DFT ont également été menées sur les hydrates, permettant d'étudier par exemple la variation des paramètres de maille des structures en fonction du taux de remplissage des cages [168]. De plus, la stabilité et les barrières d'énergie de diffusion des molécules invitées entre deux cages ont également été calculées [169-171].

Les simulations Monte Carlo (MC) sont largement utilisées pour étudier les hydrates, et de nombreuses études sont répertoriées dans les références suivantes [172, 173]. Les méthodes MC offrent en effet une grande variété d'applications, notamment le calcul de diagrammes de phase [174, 175], la mise en évidence de la double occupation des cages [176, 177], l'observation des limitations et des améliorations possibles de la théorie de van der Waals-Platteeuw [172], l'étude de la capacité de stockage des hydrates en H_2 [178]. De plus, la méthode Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC) a montré son aptitude à explorer en détail

les processus de sélectivité moléculaire, d'occupations par type de cages, ainsi que d'autres grandeurs physiques d'intérêt spécifique (voir 3.2.3) [179-183]. Une méthode dont l'usage est moins répandu est le Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs isotherme-isobare (GEMC), où la phase gazeuse est simulée dans une seconde boîte de simulation. Cette approche, déjà mise en œuvre pour des hydrates simples, présente des perspectives prometteuses [184-186].

2.2 Positionnement de mon travail de thèse

L'étude de l'adsorption des composés organiques volatils (VOCs) sur la glace a connu de grands développements au début des années 2000 [10, 187, 188], dans le cadre de questionnements sur les processus de chimie hétérogène dans la haute troposphère où les nuages cirrus sont nombreux. Ces interrogations découlaient directement tout d'abord de la découverte, vers les années 1980, du rôle clé joué par les nuages stratosphériques polaires dans le cycle de réactions chimiques conduisant à la disparition saisonnière de l'ozone, le fameux *trou dans la couche d'ozone* stratosphérique [9], puis de la mise en évidence d'un piégeage significatif et irréversible des acides forts (en particulier HCl et HNO₃) par la glace [11]. Ainsi, de nombreux travaux expérimentaux, en particulier basés sur la technique du réacteur à écoulement, ont permis de mieux comprendre, et dans quelques cas, de quantifier, l'impact réel des cirrus sur la composition de l'atmosphère environnante [188]. Pour la plupart des molécules organiques étudiées, il a été montré que cet effet restait probablement limité, dans la mesure où la phase gaz n'était appauvrie que de quelques pour cent par le piégeage sur la glace. Toutefois, pour les alcools et, surtout, pour les acides organiques faibles, les quantités potentiellement piégées se sont avérées non négligeables, allant jusqu'à représenter près de la moitié des molécules présentes dans le gaz [17, 189]. Ces études expérimentales ont suscité, en parallèle, quelques travaux de modélisation à l'échelle moléculaire, basés soit sur des approches de chimie quantique [190-192], soit sur la mise en œuvre des méthodes de la dynamique moléculaire avec utilisation de champs de force paramétrés [149, 193-195]. Puis, ce sont les méthodes Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique (GCMC) qui ont été utilisées pour décrire les processus d'adsorption des VOCs sur la glace, après une première publication mettant en évidence la pertinence du GCMC à reproduire les isothermes mesurées expérimentalement dans le cas du méthanol interagissant avec la glace [148]. Une grande variété de composés organiques a ensuite été considérée dans les simulations GCMC, l'objectif étant d'envisager, via quelques cas significatifs, toutes les grandes classes de molécules organiques présentes dans l'atmosphère (aldéhydes, alcools, cétones, acides organiques, amines, hydrocarbures polycycliques aromatiques, molécules hydrogénéochlorofluorocarbonées, etc.) [16]. Tous ces calculs, réalisés dans le cadre de la chimie troposphérique, n'ont envisagé que la glace hexagonale comme substrat, seuls de rares composés (méthylamine, acétamide, formamide, benzonitrile, oxyde de propylène) ayant fait également l'objet de calculs sur la glace amorphe [16, 196-199], compte tenu du potentiel intérêt des systèmes correspondants en astrophysique.

Mon travail de thèse s'inscrit directement dans la suite de ces travaux de modélisation, à l'échelle moléculaire, des processus d'interaction gaz/glace. Ils ont été motivés en partie par la

publication, en 2019, d'un modèle d'adsorption proposé par Bouquet *et al.* [7] pour quantifier la répartition phase gaz/phase adsorbée des composés organiques dans les glaces d'Encelade. Or, l'un des ingrédients majeurs de ce modèle est l'énergie d'interaction gaz/glace, laquelle n'est connue avec précision que pour certaines des espèces détectées sur cette lune de Saturne. Par ailleurs, l'une des conclusions importantes de l'application du modèle de Bouquet *et al.* est qu'en fonction de ces énergies d'adsorption, il peut exister une réelle compétition entre différentes espèces pour occuper les sites d'adsorption sur la glace. La nécessité de bien connaître ces énergies d'adsorption et, plus généralement, les caractéristiques de la phase adsorbée, nous a donc conduit à étudier, par la méthode GCMC, quelques-unes des espèces évoquées dans l'article de Bouquet *et al.* [7] [200]. Puis, ayant conclu que ces calculs étaient assez dépendants des champs de forces utilisés, nous avons simulé l'adsorption des alcools sur la glace, dans la mesure où des résultats expérimentaux disponibles dans la littérature nous permettaient de regarder la pertinence du modèle AUA4 (l'un des champs de force les plus couramment utilisés pour les alcools) à décrire correctement les interactions alcool/glace pour une série de molécules de taille croissante [201], en considérant (pour la première fois) également des molécules branchées (comparaison n-propanol/2-propanol) [202].

Mais, comme signalé ci-dessus, les travaux de Bouquet *et al.* ont également mis en évidence l'importance de l'éventuelle compétition qui peut exister entre différentes molécules pour occuper les sites d'adsorption sur la glace, avec pour conséquence, une composition de la phase adsorbée potentiellement très différente de celle de la phase gaz. Cette sélectivité du processus d'adsorption sur la glace est tout à fait similaire à celle observée pour la formation des clathrates hydrates en présence d'une phase fluide constituée d'un mélange de gaz. Or, cette problématique a été abordée avec succès récemment par des calculs GCMC, réalisés dans le cadre d'une étroite collaboration entre les groupes de Besançon et Dijon [80, 135, 181-183, 203]. Sur la base de l'expérience ainsi acquise, j'ai abordé la question de l'adsorption sélective sur une surface de glace hexagonale, après m'être familiarisé aux détails de ce genre de simulations via une étude sur le piégeage du mélange $N_2 - CH_4$ dans les clathrates, dans le contexte de Titan [18]. C'est ainsi que j'ai simulé le processus d'adsorption d'une phase gaz composée d'un mélange de molécules de n-butanol et d'acide acétique, choix dicté par l'une des rares études expérimentales ayant été publiées sur ces questions d'adsorption compétitive, dans le contexte de la chimie troposphérique [21].

En définitive, le contexte de ma thèse m'a donc amené à réaliser, dans le cadre de l'étude des phénomènes de piégeages à la surface de la glace cristalline ou dans les cages des clathrates, des simulations moléculaires très nombreuses, principalement axées sur la validation de champs de force par comparaison avec des résultats expérimentaux, avec l'objectif de pouvoir disposer de paramètres fiables pour des études ultérieures venant alimenter des modèles tels que celui de Bouquet *et al.* Si les premiers travaux se sont inscrits dans la continuité directe de ceux développés depuis de nombreuses années dans l'équipe de Besançon, le travail

sur la simulation de la sélectivité du processus d'adsorption sur la glace est, quant à lui, totalement inédit et ouvre de nombreuses perspectives pour l'étude d'autres systèmes d'intérêt atmosphérique ou astrophysique.

Chapitre 3

Simulations moléculaires

LES simulations moléculaires ont vu le jour au début des années 1950 avec l'introduction des méthodes de dynamique moléculaire et de Monte Carlo, offrant ainsi une nouvelle voie pour explorer le monde à l'échelle atomique et/ou moléculaire. Tandis que la dynamique moléculaire explore l'évolution temporelle (génération de trajectoires dans l'espace de phase) des systèmes moléculaires en résolvant les équations du mouvement associées à chaque atome, la méthode Monte Carlo, tirant son nom du célèbre casino de Monaco, repose sur la génération aléatoire d'un très grand nombre de configurations pour en déduire les configurations énergétiquement les plus stables. Au fil des années, les méthodes de simulation correspondantes sont devenues des outils incontournables des recherches en physico-chimie, aux côtés des études expérimentales et théoriques.

En particulier, les simulations moléculaires constituent une approche unique pour explorer des systèmes qui pourraient être difficiles, dangereux ou trop onéreux à étudier par des méthodes expérimentales classiques. De plus, elles contribuent de manière significative à l'approfondissement de notre compréhension de phénomènes jusqu'alors mal ou peu compris, en permettant d'appliquer les outils de la physique statistique aux assemblages de molécules constitutifs des systèmes étudiés. Cette importance découle en grande partie de la réduction considérable des coûts numériques associés à la mise en oeuvre des méthodes de simulation à l'échelle moléculaire et de la grande versatilité de leur utilisation.

D'une manière générale, les simulations à l'échelle moléculaire reposent sur la description des interactions entre les espèces atomiques ou moléculaires considérées, ce qui conduit à distinguer habituellement deux grandes familles de simulations moléculaires :

- Les simulations issues des méthodes de la chimie quantiques, qu'elles soient purement *ab initio* (signifiant littéralement « depuis l'origine », basées sur la résolution de l'équation de Schrödinger) ou DFT (Théorie de la Fonctionnelle de la Densité, basée sur la résolution de l'équation de Kohn-Sham), qui sont particulièrement adaptées pour l'étude des liaisons chimiques et/ou phénomènes de réactivité dans les petits systèmes moléculaires.

Ces simulations permettent notamment l'optimisation ou la relaxation de structures moléculaires, la détermination des états de transition le long d'un chemin réactionnel, ainsi que le calcul des distributions de densités de charges électroniques, donnant ainsi un éclairage sur des causes de réactivité. Ces méthodes présentent toutefois des coûts de calcul encore très élevés et restent donc limitées à des systèmes contenant tout au plus quelques dizaines d'atomes.

- Les simulations dites « classiques », dans lesquelles les interactions moléculaires sont représentées par des formes analytiques simples, empiriques, reposant sur des paramètres ajustés par rapport à des résultats expérimentaux. Les modèles associés (dits « champs de force ») présentent l'avantage d'être simples à utiliser, souvent transposables d'un système à l'autre et conviennent donc parfaitement à l'étude numérique de systèmes moléculaires de très grandes tailles, pouvant contenir plusieurs milliers de molécules polyatomiques par simulation. On notera qu'il existe désormais des champs de force paramétrés de façon à singer la réactivité chimique (champs de force "réactifs", tels que ReaxFF [204] ou AIREBO [205]), permettant ainsi de simuler des systèmes réactifs en considérant un très grand nombre d'atomes dans les calculs.

Les concepts des méthodes de simulation moléculaires sont présentés dans de nombreux ouvrages [80, 206-211]. Toutefois, afin de faciliter une meilleure compréhension de mon travail de thèse, j'ai choisi de présenter, dans ce chapitre, quelques notions fondamentales de la mécanique statistique classique à l'équilibre ainsi que les principes généraux des simulations moléculaires utilisant la méthode Monte Carlo.

3.1 Mécanique statistique classique

La mécanique statistique permet d'établir un lien entre les propriétés macroscopiques d'un système thermodynamique (ex : pression, température) et les propriétés microscopiques de ses constituants élémentaires (atomes, molécules, ...) qui forment un système complexe. Chaque particule constitutive du système est, en effet, en perpétuel mouvement et en interaction avec le reste du système.

Considérons un système composé de N particules, à un instant t donné. L'espace des phases Γ associé à ce système est constitué de l'ensemble des états microscopiques (ou « micro-états ») qui lui sont accessibles, c'est-à-dire les $3N$ coordonnées des particules, $\mathbf{r} = \{\mathbf{r}_1, \dots, \mathbf{r}_N\}$ ainsi que leurs $3N$ moments conjugués $\mathbf{p} = \{\mathbf{p}_1, \dots, \mathbf{p}_N\}$. Γ comportera donc $6N$ dimensions. Un micro-état noté $\sigma = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ sera une configuration du système (\mathbf{r}, \mathbf{p}) connue à $(\Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{p})$ près.

Nous prendrons l'approximation que $\Delta\mathbf{r}$ et $\Delta\mathbf{p}$ sont négligeables devant (\mathbf{r}, \mathbf{p}) $\left(\Delta\mathbf{r}, \Delta\mathbf{p} \geq \frac{\hbar}{2}\right)$.

Chaque micro-état possède une énergie qui lui est propre. Cela peut se traduire par l'expression d'un hamiltonien \mathcal{H} , qui représente l'énergie totale du micro-état et qui est la somme d'une énergie cinétique \mathcal{K} et d'une énergie potentielle \mathcal{U} . Cet hamiltonien peut évoluer classiquement en suivant les équations de Hamilton.

$$\mathcal{H}(\sigma) = \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) = \mathcal{K}(\mathbf{p}) + \mathcal{U}(\mathbf{r}) \quad (3.1)$$

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

$$\mathcal{K}(\mathbf{p}) = \sum_i^N \frac{\mathbf{p}_i^2}{2m_i} \quad (3.2)$$

où \mathbf{p}_i est le moment et m_i la masse de la i^e particule. \mathcal{U} quant à elle traduit la somme de toutes interactions se produisant dans le système. Elle ne dépend que des positions \mathbf{r} des particules.

Chaque micro-état présente un poids statistique en fonction de son énergie, ce poids étant proportionnel au *facteur de Boltzmann* $\exp(-\mathcal{H}(\sigma)/k_B T)$, où k_B est la constante de Boltzmann et T la température du système. Cette expression traduit le concept selon lequel les états de plus basse énergie sont privilégiés par rapport aux états à haute énergie. De plus, elle illustre l'idée que l'élévation de la température élargit la distribution des énergies accessibles, ce qui a

pour effet d'accroître l'énergie moyenne du système.

A partir de ce facteur fondamental en physique statistique est définie la probabilité, $P(\sigma)$, de trouver le système dans un micro-état σ :

$$P(\sigma) = \frac{1}{Q} \exp[-\beta\mathcal{H}(\sigma)] \quad (3.3)$$

dans cette équation, apparaît Q qui est la fonction de partition du système, servant de fonction de normalisation aux probabilités $P(\sigma)$ et la constante $\beta = 1/k_B T$.

La fonction de partition Q est définie par l'expression suivante :

$$Q = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \int \exp[-\beta\mathcal{H}(\sigma)] d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (3.4)$$

dans laquelle le facteur h^{3N} apparaît pour représenter le volume d'un état discret de l'espace des phases Γ , héritage de la mécanique quantique. Ici, h désigne la constante de Planck et $N!$ est lié aux différentes combinaisons possibles de N particules identiques occupant un même état.

Ainsi, Q possède une expression propre pour chaque ensemble thermodynamique considéré et permet de déterminer certaines grandeurs thermodynamiques propres aux différents ensembles statistiques.

Pour un système macroscopique classique composé de N particules et d'un ensemble discret M de micro-états, il est évident qu'il est pratiquement impossible de mesurer les $6N$ variables nécessaires pour décrire complètement le système à chaque instant.

La perte d'information sur l'état du système lors du passage de l'état microscopique à l'état macroscopique est donc importante. Il est néanmoins possible de tirer parti du grand nombre de particules présentes dans le système pour compenser cette perte, via le calcul de la fonction entropie statistique introduite par Boltzmann dans les années 1870. Celle-ci repose sur la probabilité $P(\sigma_i)$ associée à l'apparition du micro-état σ_i d'énergie $\mathcal{H}(\sigma_i)$ lors des fluctuations du système.

Dans ce contexte, l'entropie est définie par :

$$S(P(\sigma_1), P(\sigma_2), \dots, P(\sigma_M)) = -k_B \sum_{i=1}^M P(\sigma_i) \ln P(\sigma_i) \quad (3.5)$$

où k_B représente la constante de Boltzmann. Il est important de noter que la condition suivante doit être respectée :

$$P(\sigma_i) \ln P(\sigma_i) = 0 \text{ si } P(\sigma_i) = 0 \quad (3.6)$$

De plus, il est important de souligner que la probabilité d'un micro-état est toujours comprise entre 0 et 1 :

$$0 \leq P(\sigma_i) \leq 1 \text{ pour tout } i \in \{1, \dots, M\} \quad (3.7)$$

Enfin, la somme des probabilités $P(\sigma_i)$ pour l'ensemble des micro-états M est toujours égale à 1 :

$$\sum_{i=1}^M P(\sigma_i) = 1 \quad (3.8)$$

3.1.1 Principe ergodique

Soit un système composé de x particules, dont on commence à mesurer une grandeur physique \mathcal{O} à partir de l'instant t_0 jusqu'à l'instant $t_0 + \tau$. Si τ est suffisamment long, on peut considérer que le système aura atteint l'équilibre et il sera alors possible de réaliser une moyenne temporelle des valeurs prises par \mathcal{O} à chaque instant, exprimée ainsi :

$$\langle \mathcal{O} \rangle_t = \lim_{\tau \rightarrow \infty} \frac{1}{\tau} \int_{t_0}^{t_0 + \tau} \mathcal{O}(t) dt = \mathcal{O}_{eq} \quad (3.9)$$

Maintenant, supposons qu'au lieu d'étudier un seul système à x particules, nous examinons N répliques du système, toutes dans des conditions identiques à celles du système macroscopique "initial". Les N répliques auront des valeurs différentes de la grandeur physique \mathcal{O} à un instant t , mais leurs moyennes temporelles seront les mêmes. En d'autres termes, ces systèmes seront microscopiquement distincts mais macroscopiquement équivalents. Ainsi, on peut définir une moyenne d'ensemble de la grandeur physique \mathcal{O} , notée $\langle \mathcal{O} \rangle$:

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \mathcal{O}_i \quad (3.10)$$

où N est le nombre de systèmes et \mathcal{O}_i représente la valeur de la grandeur physique \mathcal{O} pour le i^{e} système à l'instant t .

Le principe ergodique (ou postulat ergodique, selon les sources) énonce que la moyenne temporelle d'une grandeur physique \mathcal{O} sur une période suffisamment longue (afin de tenir compte des fluctuations des valeurs de \mathcal{O}) est équivalente à la moyenne d'ensemble de \mathcal{O} calculée sur un grand nombre N de systèmes, et que ces deux moyennes tendent vers la même valeur \mathcal{O}_{eq} .

Ainsi, on en déduit que :

$$\langle \mathcal{O} \rangle_t = \langle \mathcal{O} \rangle \rightarrow \mathcal{O}_{eq} \text{ lorsque } \tau \rightarrow \infty \text{ et } N \rightarrow \infty \quad (3.11)$$

Cette valeur de \mathcal{O} à l'équilibre (\mathcal{O}_{eq}) est nommée « observable », car elle peut être comparée à la valeur de la grandeur physique \mathcal{O} déterminée expérimentalement.

Ce principe constitue la base de la mécanique statistique, ainsi que de la méthode Monte Carlo, dont nous examinerons les répercussions plus tard dans ce chapitre.

3.1.2 Ensembles statistiques

Basé sur le principe ergodique, un ensemble statistique englobe une série de répliques virtuelles d'un système physique, représentant l'ensemble des micro-états accessibles dans lesquels le système pourrait se trouver, selon les contraintes extérieures qui lui sont appliquées, telles que volume, température, nombre de particules et énergie. Différents ensembles statistiques peuvent être considérés, chacun possédant ses caractéristiques propres.

Ensemble microcanonique (N, V, E)

Considérons un système macroscopique isolé, à l'équilibre. Dans ce contexte, le système se compose d'un nombre fixe de molécules N contenues dans un volume défini V et possède une énergie totale E constante. Ces trois variables (N, V, E) sont considérées comme étant des "variables extérieures" imposées au système par son environnement. Pour ce système macroscopique, il existe un nombre extrêmement élevé de micro-états accessibles qui satisfont aux contraintes externes (N, V, E). Le postulat fondamental de la mécanique statistique est le suivant :

Pour un système isolé à l'équilibre (macroscopique), tous les états microscopiques accessibles ont même probabilité.

Ceci conduit naturellement à une probabilité uniforme d'occuper un micro-état ayant une énergie E_i dans tout l'espace des phases accessible au système. Il est important de noter que les micro-états accessibles doivent respecter les contraintes extérieures imposées au système :

$$P_i = \begin{cases} \frac{1}{\Omega'} & \text{si } E \leq E_i \leq E + \delta E \\ 0, & \text{pour tous les autres micro-états} \end{cases} \quad (3.12)$$

avec δE l'incertitude de mesure macroscopique de E et Ω l'ensemble des micro-états accessibles.

Et,

$$\sum_i P_i = 1 \quad (3.13)$$

L'équation (3.12) est appelée *distribution microcanonique*. Cette distribution donne son nom à l'ensemble microcanonique, qui est constitué d'un grand nombre de répliques de ce système macroscopique.

En se basant sur l'équation (3.5) définissant l'entropie statistique, l'entropie microcanonique peut être exprimée comme :

$$S(N, V, E) = k_B \ln \Omega \quad (3.14)$$

Cet ensemble se prête naturellement aux simulations de dynamique moléculaire en raison de la résolution des équations du mouvement, impliquant une énergie totale constante (somme d'une énergie potentielle et cinétique).

La température du système peut être obtenue grâce à l'expression suivante :

$$T = \frac{2\langle \mathcal{K} \rangle}{k_B N_f} \quad (3.15)$$

où \mathcal{K} est l'énergie cinétique du système et N_f le nombre total de degrés de liberté.

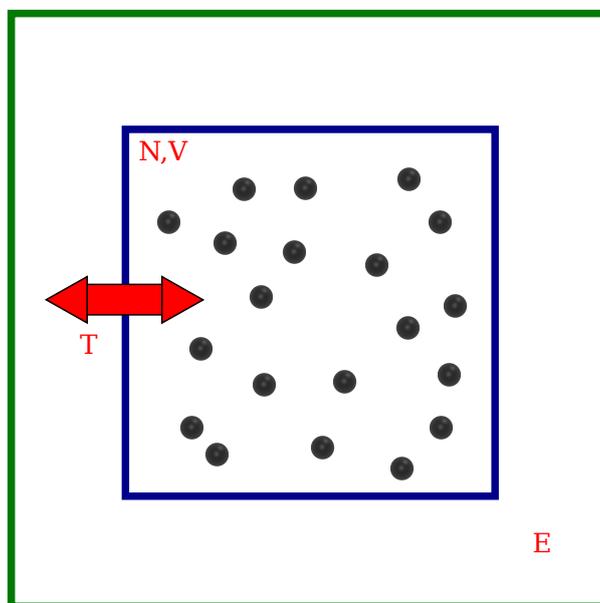


FIGURE 3.1 – Représentation de l'ensemble (N, V, E) .

Ensemble canonique (N, V, T)

L'ensemble *canonique* est un ensemble qui impose au système étudié une température T , un nombre constant de particules N , ainsi qu'un volume fixe V . Dans cet ensemble, le système est autorisé à échanger de l'énergie avec l'extérieur pour atteindre l'équilibre.

Dans ce contexte, la fonction de partition canonique s'exprime comme suit pour un système atomique :

$$\mathcal{Q}_{NVT} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \int \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})] d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (3.16)$$

Il est possible de décomposer l'hamiltonien en ses composantes cinétique et potentielle (équation (3.1)). Par conséquent, on obtient :

$$\mathcal{Q}_{NVT} = \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp[-\beta \mathcal{K}(\mathbf{p})] d\mathbf{p} \int \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.17)$$

En effectuant l'intégrale par rapport à \mathbf{p} , on obtient l'expression suivante :

$$\mathcal{Q}_{NVT} = \frac{1}{\Lambda^{3N} N!} \int \exp[-\beta U(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.18)$$

où $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$ représente la longueur thermique de de Broglie, définie à un facteur $1/2\pi$ près, et m la masse des particules considérées.

La fonction de partition canonique peut être interprétée comme une constante (la partie idéale d'un gaz) multipliée par une intégrale de configuration (la partie non idéale), notée \mathcal{Z}_{NVT} [207] :

$$\mathcal{Q}_{NVT} = \frac{\mathcal{Z}_{NVT}}{\Lambda^{3N} N!} \quad (3.19)$$

À partir de cette fonction de partition, plusieurs quantités thermodynamiques importantes peuvent être déduites, notamment l'énergie interne du système (équation (3.20)) et l'énergie libre de Helmholtz (équation (3.21)).

L'énergie interne U du système est définie par la relation suivante :

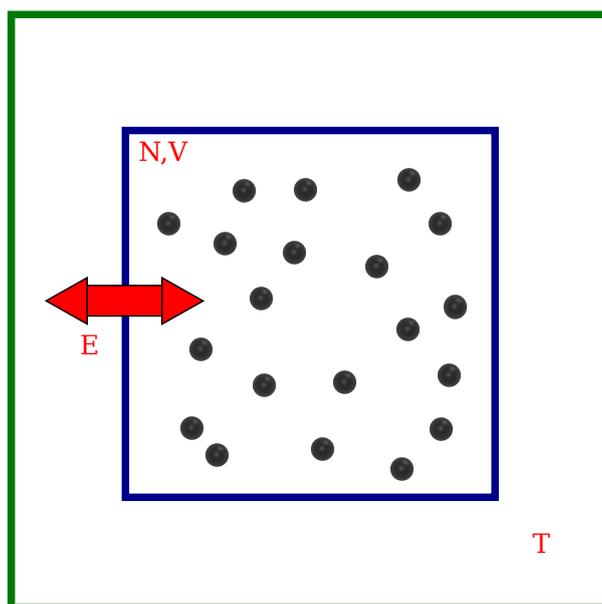
$$U = -\frac{\partial \mathcal{Q}_{NVT}}{\partial \beta} \quad (3.20)$$

L'énergie libre dans cet ensemble, également appelée énergie libre de Helmholtz, est quant à elle définie par l'équation :

$$F(N, V, T) = -k_B T \ln \mathcal{Q}_{NVT} \quad (3.21)$$

Dans cet ensemble, la probabilité d'occuper un micro-état $\sigma = (\mathbf{r}, \mathbf{p})$ est :

$$\begin{aligned} P(\mathbf{r}, \mathbf{p}) &= \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\exp[-\beta(\mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p}))]}{\mathcal{Q}_{NVT}} \\ &= \frac{1}{h^{3N} N!} \frac{\exp[-\beta\mathcal{K}(\mathbf{p})] \exp[-\beta U(\mathbf{r})]}{\mathcal{Q}_{NVT}} \end{aligned} \quad (3.22)$$

FIGURE 3.2 – Représentation de l'ensemble (N, V, T) .**Ensemble isobare-isotherme** (N, P, T)

L'ensemble *isotherme-isobare* décrit un système soumis à une pression P et à une température externe T , avec un nombre constant de particules N . En conséquence, le volume et l'énergie du système sont des variables pouvant fluctuer.

Dans cet ensemble, la fonction de partition s'exprime comme suit pour un système atomique :

$$\mathcal{Q}_{NPT} = \frac{\beta P}{h^{3N} N!} \int dV \int \exp[-\beta(\mathcal{H} + PV)] d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (3.23)$$

où βP est l'inverse d'un volume associé aux particules, servant à adimensionner la fonction de partition.

Cette fonction de partition peut être liée à la fonction de partition canonique (équation (3.16)) par la relation suivante :

$$\begin{aligned} \mathcal{Q}_{NPT} &= \beta P \int \exp[-\beta PV] dV \frac{1}{h^{3N} N!} \int \exp[-\beta \mathcal{H}] d\mathbf{r} d\mathbf{p} \\ &= \beta P \int \exp[-\beta PV] dV \mathcal{Q}_{NVT} \end{aligned} \quad (3.24)$$

Dans cet ensemble, la fonction thermodynamique associée est l'énergie libre de Gibbs :

$$G(N, P, T) = -k_B T \ln \mathcal{Q}_{NPT} \quad (3.25)$$

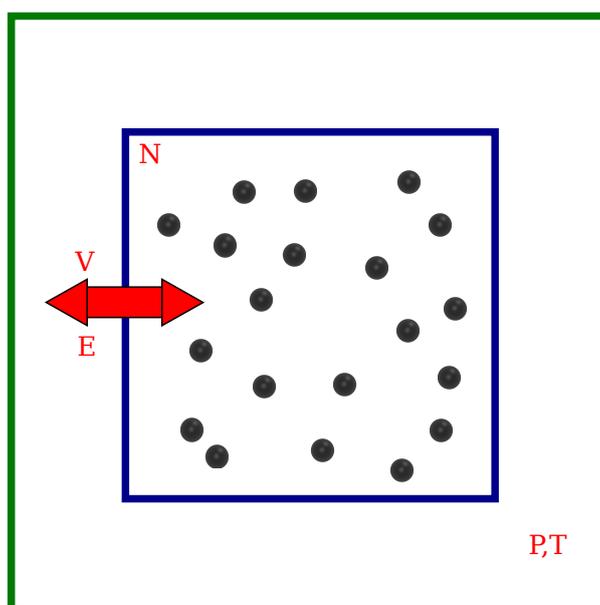


FIGURE 3.3 – Représentation de l'ensemble (N, P, T) .

Ensemble grand canonique

Le dernier ensemble abordé dans cette section est l'ensemble *grand canonique*. Cet ensemble décrit un "système ouvert" et il est au cœur des simulations d'adsorption menées dans ce manuscrit. Il caractérise un système ayant un volume constant V , une température constante T et un potentiel chimique constant μ (le potentiel chimique d'une espèce représente l'énergie qui peut être absorbée ou libérée lors d'un changement du nombre de particules de cette espèce, et est exprimé en $\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}$). Par conséquent, le système est capable d'échanger à la fois de l'énergie et des particules avec un réservoir extérieur.

Pour un système atomique, la fonction de partition de cet ensemble est définie comme :

$$\mathcal{Q}_{\mu VT} = \sum_N \frac{1}{N! h^{3N}} \int \int \exp[-\beta(\mathcal{H} - \mu N)] d\mathbf{r} d\mathbf{p} \quad (3.26)$$

Encore une fois, il est possible d'exprimer la fonction de partition canonique (équation 3.16) à travers la fonction de partition d'un autre ensemble, ce qui se traduit par l'expression suivante :

$$Q_{\mu VT} = \sum_N \exp(\beta\mu N) Q_{NVT} \quad (3.27)$$

La fonction thermodynamique associée à cet ensemble est le grand potentiel, noté J :

$$J(\mu, V, T) = -k_B T \ln Q_{\mu VT} \quad (3.28)$$

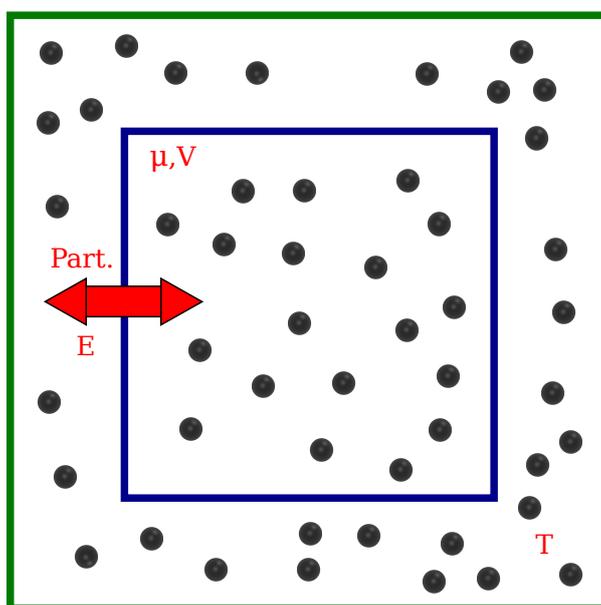


FIGURE 3.4 – Représentation de l'ensemble (μ, V, T) .

3.2 Simulations Monte Carlo

La méthode Monte Carlo, considérée comme l'une des premières techniques de simulation moléculaire classique, a été proposée en 1953 par N. Metropolis et S. Ulam [212]. Fondée sur des principes statistiques, elle repose sur l'utilisation de processus de chaînes de Markov.

Ainsi, la méthode Monte Carlo permet de déplacer le système étudié d'une configuration o (pour "old") vers une nouvelle configuration n (pour "new") en utilisant une probabilité de transition $\pi(o \rightarrow n)$. Contrairement à la dynamique moléculaire, qui résout itérativement les équations du mouvement au cours du temps, les transitions dans la méthode Monte Carlo sont stochastiques et n'impliquent aucun lien temporel entre les configurations. Chaque nouvelle transition est indépendante des transitions passées. La probabilité de transition est choisie pour obtenir la densité de probabilité de l'ensemble statistique dans lequel le système est étudié. En d'autres termes, la méthode Monte Carlo permet de calculer des moyennes statistiques à partir d'échantillons aléatoires générés selon une distribution de probabilité déterminée.

3.2.1 Algorithme de Metropolis

Dans cette section, à titre d'exemple, l'algorithme de Metropolis sera décrit pour un système inclus dans l'ensemble canonique, *i.e.* avec un nombre de particules constant N , un volume constant V et une température constante T .

Pour un système continu, la moyenne d'ensemble d'une grandeur physique \mathcal{O} dans l'espace des phases est donnée par son intégrale sur l'ensemble des micro-états accessibles de la grandeur physique en question, pondérée par sa probabilité d'occurrence :

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \int P(\sigma) \mathcal{O}(\sigma) d\sigma \quad (3.29)$$

En utilisant l'équation (3.3) et l'équation (3.1), cette formule peut être développée comme suit :

$$\begin{aligned} \langle \mathcal{O} \rangle &= \int \int \frac{1}{\mathcal{Q}} \exp[-\beta \mathcal{H}(\mathbf{r}, \mathbf{p})] \mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \\ &= \int \int \frac{1}{\mathcal{Q}} \exp\{-\beta [\mathcal{K}(\mathbf{p}) + \mathcal{U}(\mathbf{r})]\} \mathcal{O}(\mathbf{r}, \mathbf{p}) d\mathbf{r} d\mathbf{p} \end{aligned} \quad (3.30)$$

Comme démontré dans l'équation (3.18), la partie cinétique \mathcal{K} de l'équation (3.30) peut être évaluée de manière analytique, laissant à déterminer la seule partie potentielle \mathcal{U} . Ainsi, l'équation (3.30) se simplifie en une équation purement configurationnelle lorsque la grandeur physique ne dépend que des positions \mathbf{r} des particules :

$$\langle \mathcal{O} \rangle = \frac{\int \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r})] \mathcal{O}(\mathbf{r}) d\mathbf{r}}{\int \exp[-\beta \mathcal{U}(\mathbf{r})] d\mathbf{r}} \quad (3.31)$$

Pour surmonter les difficultés liées au calcul des intégrales de cette équation, Metropolis a développé une méthode basée sur un échantillonnage non uniforme des *configurations* accessibles.

Le dénominateur de l'équation précédente est désigné par \mathcal{Z} et constitue la partie configurationnelle de la fonction de partition.

$$\mathcal{Z} \equiv \int \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r})] d\mathbf{r} \quad (3.32)$$

Il est pertinent de noter que le rapport $\exp[-\beta\mathcal{U}] / \mathcal{Z}$ dans l'équation (3.31) peut être interprété comme la densité de probabilité (notée \mathcal{N}) de trouver le système dans une configuration avec des positions proches de \mathbf{r} :

$$\mathcal{N}(\mathbf{r}) = \frac{\exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r})]}{\mathcal{Z}} \quad (3.33)$$

Cette densité de probabilité est le pilier de la méthode Monte Carlo. Toutefois, on peut s'affranchir du calcul explicite de \mathcal{Z} lorsqu'on analyse les *probabilités relatives* de passer d'une configuration o à une configuration ultérieure n . Chaque configuration du système possède une énergie spécifique, c'est-à-dire un facteur de Boltzmann $\exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{r})]$, permettant de déterminer si une transition d'une configuration o à une configuration n est énergétiquement avantageuse dans le contexte de l'exploration des configurations accessibles au système étudié. En explorant un nombre suffisant de configurations du système, la moyenne d'ensemble de l'observable \mathcal{O}_{eq} , $\langle \mathcal{O} \rangle$, est déterminée en réalisant la moyenne statistique de \mathcal{O} sur toutes les configurations explorées.

À partir de cette observation, nous pouvons commencer la description de l'algorithme de Metropolis. Supposons une configuration initiale notée o pour "old", composée de particules ayant un ensemble de positions \mathbf{r} . Cette configuration est caractérisée par son facteur de Boltzmann $\exp[-\beta\mathcal{U}(o)]$.

Une nouvelle configuration est générée, notée n pour "new", en déplaçant aléatoirement, par exemple une ou plusieurs particules d'une distance infinitésimale δ , ce qui change l'ensemble des positions en \mathbf{r}' . La configuration n est caractérisée par $\exp[-\beta\mathcal{U}(n)]$. Ce changement de configuration, connu sous le nom de mouvement Monte Carlo, peut bien entendu correspondre à différentes opérations telles que la translation, la rotation, l'insertion / suppression de particules, etc.

Ensuite, le mouvement est accepté ou rejeté en comparant les facteurs de Boltzmann des configurations o et n . Si le mouvement est accepté, la configuration n est conservée et remplacera o pour la prochaine itération. Il est important à ce stade de noter que l'expression de la probabilité d'acceptation d'un mouvement de Monte Carlo diffère en fonction du type de mouvement effectué et de l'ensemble statistique dans lequel le système est considéré. En termes de formalisme de Markov, la transition de la configuration o à la configuration n est conditionnée

par la probabilité de transition $\pi(o \rightarrow n)$. Pour que la marche aléatoire le long des configurations converge vers un état d'équilibre, le principe de *micro-réversibilité* doit être applicable et se traduit par :

$$\mathcal{N}(o)\pi(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)\pi(n \rightarrow o) \quad (3.34)$$

La matrice de transition π peut être divisée en deux contributions, illustrant les deux étapes de la réalisation d'un mouvement de Monte Carlo. Tout d'abord, un mouvement de test allant de o à n est généré de manière aléatoire, avec une probabilité $\alpha(o \rightarrow n)$. Ensuite, le mouvement est accepté avec une probabilité $acc(o \rightarrow n)$. Ainsi :

$$\pi(o \rightarrow n) = \alpha(o \rightarrow n) \cdot acc(o \rightarrow n) \quad (3.35)$$

En considérant que la matrice α est symétrique, on peut en déduire que $\alpha(o \rightarrow n) = \alpha(n \rightarrow o)$, et ainsi l'équation (3.34) peut être reformulée de la manière suivante :

$$\mathcal{N}(o)acc(o \rightarrow n) = \mathcal{N}(n)acc(n \rightarrow o) \quad (3.36)$$

En utilisant l'équation (3.36) et l'équation (3.33), on obtient :

$$\frac{acc(o \rightarrow n)}{acc(n \rightarrow o)} = \frac{\mathcal{N}(n)}{\mathcal{N}(o)} = \exp \{ -\beta [\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)] \} \quad (3.37)$$

Plusieurs formes possibles peuvent décrire la probabilité d'acceptation $acc(o \rightarrow n)$ qui satisfait l'équation (3.37). Le choix initial proposé par Metropolis *et al.* [212] est le suivant :

$$acc(o \rightarrow n) = \begin{cases} \mathcal{N}(n)/\mathcal{N}(o) & \text{si } \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(o) \\ 1 & \text{si } \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(o) \end{cases} \quad (3.38)$$

La probabilité de transition d'un état o vers un état n est donc donnée par :

$$\pi(o \rightarrow n) = \begin{cases} \alpha(o \rightarrow n) & \text{si } \mathcal{N}(n) \geq \mathcal{N}(o) \\ \alpha(o \rightarrow n) [\mathcal{N}(n)/\mathcal{N}(o)] & \text{si } \mathcal{N}(n) < \mathcal{N}(o) \end{cases} \quad (3.39)$$

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

En général, la probabilité d'acceptation d'un mouvement effectué de manière aléatoire peut donc finalement s'écrire :

$$\begin{aligned} acc(o \rightarrow n) &= \min(1, \mathcal{N}(n)/\mathcal{N}(o)) \\ &= \min(1, \exp \{-\beta [\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)]\}) \end{aligned} \quad (3.40)$$

D'un point de vue pratique, dans le contexte d'une simulation numérique, en se basant sur l'équation (3.40) et en considérant l'aspect énergétique, les étapes du calcul sont les suivantes :

- Si $\mathcal{U}(n) < \mathcal{U}(o)$, ce qui équivaut à $\exp \{-\beta [\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)]\} > 1$, alors la configuration n est acceptée. Elle est intégrée aux configurations explorées durant la simulation et devient la nouvelle configuration de référence o pour les itérations suivantes.
- Si $\mathcal{U}(n) > \mathcal{U}(o)$, un nombre aléatoire q est généré uniformément dans l'intervalle $[0, 1]$. La configuration n est acceptée si $q < \exp \{-\beta [\mathcal{U}(n) - \mathcal{U}(o)]\}$. Si cette condition n'est pas satisfaite, la configuration o est conservée, et le processus de génération d'une nouvelle configuration n est répété.

En utilisant cette méthode de rejet, l'algorithme assure la génération de configurations conformes aux densités de probabilité définies par \mathcal{N} . Cette approche garantit un échantillonnage efficace de l'espace des phases du système en évitant de se focaliser sur des configurations caractérisées par une probabilité très faible. Cependant, elle maintient la possibilité d'explorer ces configurations moins probables tout en empêchant le système de rester piégé dans des puits de potentiel peu représentatifs de l'équilibre thermodynamique.

3.2.2 Mouvements Monte Carlo

Afin de pouvoir définir les probabilités des différents mouvements Monte Carlo, il est judicieux de passer des coordonnées cartésiennes \mathbf{r} aux coordonnées relatives \mathbf{s} par rapport à la boîte de simulation cubique de longueur L ($\mathbf{r}_i = L\mathbf{s}_i$) [206].

Ainsi, les fonctions de partition des ensembles (N, V, T) (équation (3.18)), (N, P, T) (équation (3.23)) et (μ, V, T) (équation (3.26)) deviennent respectivement :

$$\mathcal{Q}_{NVT} = \frac{V^N}{\Lambda^{3N}N!} \int \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s})] d\mathbf{s} \quad (3.41)$$

$$\mathcal{Q}_{NPT} = \frac{\beta P}{\Lambda^{3N}N!} \int V^N \exp[-\beta PV] dV \int \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s})] d\mathbf{s} \quad (3.42)$$

$$\mathcal{Q}_{\mu VT} = \sum_N \frac{V^N \exp[\beta\mu N]}{\Lambda^{3N}N!} \int \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s})] d\mathbf{s} \quad (3.43)$$

Dans ces expressions, le facteur V^N résulte du changement de variable, *i.e.* $d\mathbf{r} = V^N d\mathbf{s}$. Le facteur Λ^{3N} est obtenu en intégrant la partie cinétique des fonctions de partition, où $\Lambda = h/\sqrt{2\pi m k_B T}$.

Il est à présent possible de définir les densités de probabilité de trouver, le système dans une configuration o pour chaque ensemble :

$$\mathcal{N}_{NVT}(o) = \frac{V^N \exp[-\beta\mathcal{U}(\mathbf{s}(o))]}{\Lambda^{3N}N! \mathcal{Q}_{NVT}} \quad (3.44)$$

$$\mathcal{N}_{NPT}(o) = \frac{V^N \exp\{-\beta[PV + \mathcal{U}(\mathbf{s}(o))]\}}{\Lambda^{3N}N! \mathcal{Q}_{NPT}} \quad (3.45)$$

$$\mathcal{N}_{\mu VT}(o) = \frac{V^N \exp\{-\beta[\mathcal{U}(\mathbf{s}(o)) - \mu N]\}}{\Lambda^{3N}N! \mathcal{Q}_{\mu VT}} \quad (3.46)$$

Ces expressions permettent de définir les probabilités d'acceptation de passer d'une configuration o à une configuration n à l'issu de différents mouvements Monte Carlo.

Translation

Le premier mouvement Monte Carlo considéré est la translation. Il consiste par exemple à choisir une particule i au hasard parmi la configuration o (un atome ou le centre de masse

d'une molécule, par exemple), puis à la translater d'une distance maximale Δr_{max} dans les 3 directions de l'espace. Chaque déplacement se fera donc dans l'intervalle $\left[-\frac{\Delta r_{max}}{2}, \frac{\Delta r_{max}}{2}\right]$.

Les nouvelles coordonnées de la molécule i après la translation sont calculées selon :

$$\begin{cases} x_i(n) = x_i(n) + \Delta r_{max}(q_1 - 0.5) \\ y_i(n) = y_i(n) + \Delta r_{max}(q_2 - 0.5) \\ z_i(n) = z_i(n) + \Delta r_{max}(q_3 - 0.5) \end{cases} \quad (3.47)$$

où les nombres $\{q_1, q_2, q_3\}$ sont des valeurs aléatoires tirées d'une distribution uniforme entre 0 et 1.

Ce mouvement de translation respecte le principe de réversibilité, ce qui signifie que l'équation (3.36) est valide ici. Par conséquent, nous pouvons utiliser l'équation (3.40) pour déterminer la probabilité d'acceptation de ce mouvement :

$$acc_{trans}(o \rightarrow n) = \min(1, \exp\{-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{s}(n)) - \mathcal{U}(\mathbf{s}(o))]\}) \quad (3.48)$$

Dans la pratique, la valeur de Δr_{max} est fixée au début de la simulation, mais elle peut être ajustée à plusieurs reprises pour maintenir un taux d'acceptation raisonnable pour ce mouvement.

Rotation

Dans le cas d'une molécule, un autre mouvement Monte Carlo peut être réalisé en effectuant une rotation aléatoire autour d'une direction \mathbf{n} choisie par rapport au centre de masse de la molécule i considérée. Pour ce faire, la molécule est tournée d'un angle θ autour de cette direction [209].

Tout d'abord, la direction \mathbf{n} est déterminée en utilisant les nombres q_1, q_2, q_3 tirés d'une distribution uniforme entre 0 et 1, puis normalisés pour obtenir \mathbf{n} :

$$\mathbf{n} = \begin{pmatrix} \frac{q_1}{l} \\ \frac{q_2}{l} \\ \frac{q_3}{l} \end{pmatrix} \quad (3.49)$$

où $l = \sqrt{q_1^2 + q_2^2 + q_3^2}$ est la norme de \mathbf{n} .

Ensuite, l'angle de rotation θ autour de \mathbf{n} est déterminé en tirant un nombre q_4 d'une distribution uniforme entre 0 et 1 ($\theta = 2\pi q_4$).

Pour effectuer la rotation, la formule de Rodrigues est appliquée à chaque atome par rapport au centre de masse de la molécule [209] :

$$\mathbf{r}_i(n) = \mathbf{r}_i(o) \cos \theta + \mathbf{n}(\mathbf{n} \cdot \mathbf{r}_i(o))(1 - \cos \theta) + \mathbf{r}_i(o) \times \mathbf{n} \sin \theta \quad (3.50)$$

Comme pour le mouvement de translation, le mouvement de rotation est également réversible, ce qui signifie que sa probabilité d'acceptation est la même que celle du mouvement de rotation. Ces deux mouvements sont communs à tous les ensembles.

Donc,

$$acc_{rot}(o \rightarrow n) = \min(1, \exp \{-\beta [\mathcal{U}(\mathbf{s}(n)) - \mathcal{U}(\mathbf{s}(o))]\}) \quad (3.51)$$

Dans la pratique, l'angle de rotation de la molécule est également contraint pendant la simulation pour éviter d'obtenir des configurations trop improbables. Cet angle maximal, comme Δr_{max} pour le mouvement de translation, peut être ajusté au cours de la simulation.

Changement de volume

Dans une simulation (N, P, T) , la boîte de simulation effectue le mouvement Monte Carlo de changement de volume. Ainsi, la boîte est agrandie ou réduite d'une quantité maximale ΔV_{max} .

Tout d'abord, le nouveau volume $V(n)$ est obtenu en multipliant le volume initial $V(o)$ par un facteur d'échelle λ , tel que :

$$\begin{aligned} V(n) &= \lambda V(o) \\ &= [1 + \Delta V_{max}(q_1 - 0.5)]V(o) \end{aligned} \quad (3.52)$$

où q_1 est un nombre aléatoire tiré d'une distribution uniforme dans l'intervalle $[0, 1]$.

Après avoir modifié le volume, il est nécessaire de réajuster les positions relatives des particules pour les adapter à la nouvelle taille de la boîte. C'est pourquoi, un facteur d'échelle $\lambda^{1/3}$ est introduit, et les nouvelles positions $\mathbf{s}(n)$ sont calculées à partir des anciennes positions $\mathbf{s}(o)$:

$$\mathbf{s}(n) = \lambda^{1/3} \mathbf{s}(o) \quad (3.53)$$

Selon l'équation (3.45), la probabilité d'acceptation du changement de volume dans une simulation (N, P, T) est donnée par :

$$acc_{vol}(o \rightarrow n) = \min \left(1, \frac{V^N(n)}{V^N(o)} \exp \{ -\beta [\Delta\mathcal{U} + P\Delta V] \} \right) \quad (3.54)$$

Dans la pratique, il est important que ΔV_{max} soit choisi de manière à être petit par rapport à $V(o)$, afin de garantir que les modifications du volume restent raisonnables. De plus, ΔV_{max} peut être ajusté au cours de la simulation en fonction des probabilités d'acceptation observées.

Insertion / Suppression

Dans une simulation (μ, V, T) , où le nombre de molécules dans la boîte de simulation n'est pas fixé, deux mouvements sont indispensables pour amener le système vers son équilibre thermodynamique : l'insertion et la suppression de molécules. Ces deux mouvements sont équiprobables afin de respecter le principe de réversibilité.

Selon l'équation (3.43), la probabilité d'avoir le système dans une configuration n_{insert} contenant $N + 1$ molécules dans la boîte de simulation est donnée par :

$$\mathcal{N}_{\mu VT}(n_{insert}) = \frac{V^{(N+1)}}{\Lambda^{3(N+1)}(N+1)!} \frac{\exp \left\{ -\beta \left[\mathcal{U} \left(\mathbf{s}^{(N+1)}(n_{insert}) \right) - \mu(N+1) \right] \right\}}{\mathcal{Q}_{\mu VT}} \quad (3.55)$$

Ainsi, la probabilité d'acceptation de la configuration n_{insert} après l'insertion d'une molécule vaut :

$$acc_{insert}(o \rightarrow n_{insert}) = \min \left(1, \frac{V}{\Lambda^3(N+1)} \exp \{ -\beta [\Delta\mathcal{U} - \mu] \} \right) \quad (3.56)$$

où $\Delta\mathcal{U} = \mathcal{U}(\mathbf{s}^{(N+1)}(n_{insert})) - \mathcal{U}(\mathbf{s}(o))$.

De façon symétrique, la probabilité d'avoir le système dans une configuration n_{suppr} contenant $N - 1$ molécules dans la boîte de simulation est donnée par :

$$\mathcal{N}_{\mu VT}(n_{suppr}) = \frac{V^{(N-1)}}{\Lambda^{3(N-1)}(N-1)!} \frac{\exp \left\{ -\beta \left[\mathcal{U}(\mathbf{s}^{(N-1)}(n_{suppr})) - \mu(N-1) \right] \right\}}{\mathcal{Q}_{\mu VT}} \quad (3.57)$$

Ainsi, la probabilité d'acceptation de la configuration n_{suppr} après la suppression d'une molécule vaut :

$$acc_{suppr}(o \rightarrow n_{suppr}) = \min \left(1, \frac{\Lambda^3 N}{V} \exp \{ -\beta [\Delta\mathcal{U} + \mu] \} \right) \quad (3.58)$$

où $\Delta\mathcal{U} = \mathcal{U}(\mathbf{s}^{(N-1)}(n_{suppr})) - \mathcal{U}(\mathbf{s}(o))$.

Cependant, un problème survient dans la définition de ces probabilités d'acceptation [208]. Le potentiel chimique μ est en effet défini, d'un point de vue thermodynamique, par un état de référence. Il est commode alors de considérer le potentiel chimique de référence comme étant celui d'un gaz parfait μ_0 à une pression de référence P_0 et à la température T , et possédant une énergie intramoléculaire non nulle mais pas d'énergie intermoléculaire. Ainsi, le potentiel chimique total μ peut être décomposé en deux termes : $\mu = \mu_0 + \mu_{ex}$, où μ_{ex} est la partie non idéale de μ et μ_0 est donné par :

$$\mu_0 = -k_B T \ln \left(\frac{k_B T}{P_0 \Lambda^3} \right) \quad (3.59)$$

Par conséquent, l'équation (3.56) devient :

$$acc_{insert}(o \rightarrow n_{insert}) = \min \left(1, \frac{VP_0}{(N+1)k_B T} \exp \{ -\beta [\Delta\mathcal{U} - \mu_{ex}] \} \right) \quad (3.60)$$

De même, l'équation (3.58) devient :

$$acc_{suppr}(o \rightarrow n_{suppr}) = \min \left(1, \frac{Nk_B T}{VP_0} \exp \{ -\beta [\Delta\mathcal{U} + \mu_{ex}] \} \right) \quad (3.61)$$

Ainsi, les équations (3.60) et (3.61) prennent en compte le potentiel chimique de référence μ_0 ainsi que le terme d'excès μ_{ex} , tout en faisant disparaître des calculs l'évaluation de la longueur de de Broglie Λ .

Mouvements biaisés

Lors d'une simulation impliquant des molécules de grandes tailles, les mouvements classiques ne suffisent plus à garder un temps de calcul raisonnable et des ratios d'acceptations intéressants. Ceci est d'autant plus vrai pour les mouvements d'insertion et de suppression de molécules, car la probabilité d'insérer une molécule dans des espaces vides lorsque le milieu est dense, est faible. C'est pourquoi, des techniques telles que le *cavity bias* [213] ou le *configurational bias* [214] sont souvent implémentées dans les codes de simulation généralistes.

Étant donné que mes simulations se déroulent avec des molécules pouvant compter jusqu'à 8 atomes, ces techniques ont été utilisées. Dans le code GIBBS, le *configurational bias Monte Carlo* (CBMC) y est implémenté (voir Figure 3.5).

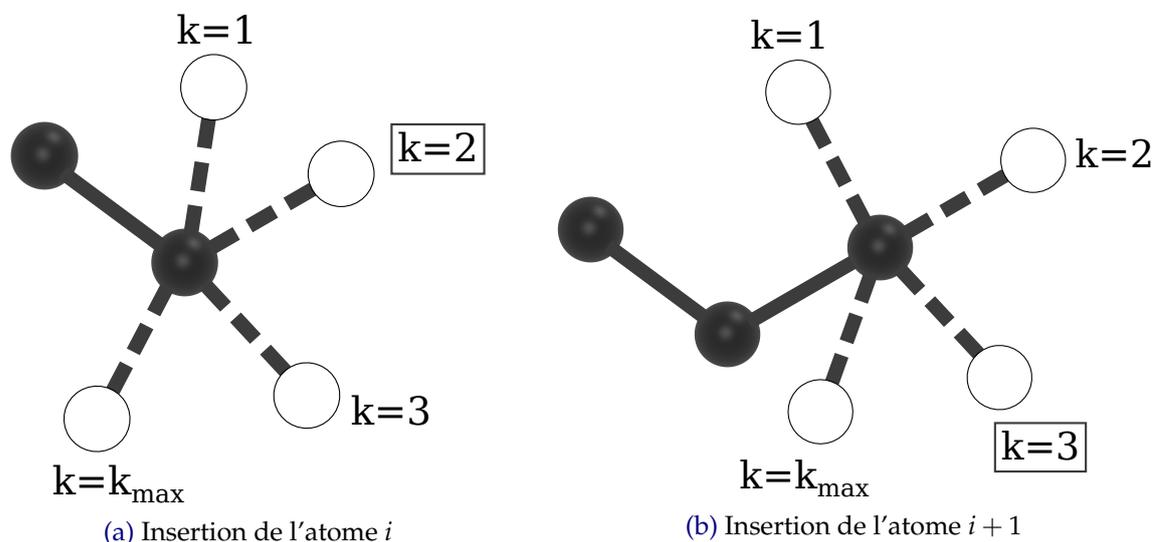


FIGURE 3.5 – Représentation du *configurational bias* appliqué à la construction d'une molécule. (a) Test de k_{max} positions pour insérer l'atome i et sélection de la position $k = 2$. (b) Test de k_{max} positions pour insérer l'atome $i + 1$ et sélection de la position $k = 3$.

Le CBMC a pour principe de construire une molécule atome par atome, en testant plusieurs positions aléatoires r_k , avec $k = \{1, \dots, k_{max}\}$ pour chaque atome. La probabilité d'accepter la j^e position de l'atome i est donné par :

$$p(r_j) = \frac{\exp[-\beta u(r_j)]}{\sum_{k=1}^{k_{max}} \exp[-\beta u(r_k)]} \quad (3.62)$$

où $u(r_k)$ est l'énergie potentielle associée à l'ajout d'un nouvel atome à la position r_k .

Une fois qu'une position r_j est acceptée, le même processus est appliqué au prochain atome, jusqu'à la construction complète de la molécule. Ce biais de construction implique une modification des probabilités d'acceptation des mouvements utilisant le *configurational bias Monte Carlo* [206, 208].

Pour des informations plus détaillées sur le CBMC, je renvoie le lecteur aux références suivantes : [206, 208, 215]

3.2.3 Chaleur isostérique d'adsorption

Dans le cadre de la simulation d'adsorption de gaz, il est possible de calculer la chaleur isostérique d'adsorption q_{st} (ou énergie de piégeage) qui est définie comme la chaleur libérée par le système au cours de l'adsorption de N molécules. Cette grandeur physique, à calculer lorsque l'équilibre thermodynamique est atteint, est décomposée en deux contributions : une provenant des interactions entre les molécules adsorbées et le substrat, et une autre résultant des interactions entre les molécules adsorbées elles-mêmes [216, 217]. Dans le cadre d'une simulation dans l'ensemble grand canonique, on peut démontrer que cette chaleur isostérique d'adsorption s'écrit :

$$\begin{aligned} q_{st} &= k_B T - \frac{\partial \langle U \rangle}{\partial \langle N \rangle} \\ &= k_B T - \frac{\langle \delta U \delta N \rangle}{\langle \delta N \delta N \rangle} \\ &\approx k_B T - \frac{\langle UN \rangle - \langle U \rangle \langle N \rangle}{\langle N^2 \rangle - \langle N \rangle^2} \end{aligned} \quad (3.63)$$

Le résultat de ce calcul est, en principe, directement comparable aux valeurs obtenues expérimentalement à l'aide de mesures calorimétriques.

3.2.4 Tests d'insertions de Widom

Comme nous le verrons dans les applications de mon travail, il est souvent intéressant de conduire les simulations d'adsorption de molécules dans l'ensemble grand-canonique (μ, V, T) . Dans cet ensemble, le nombre de molécules dans la boîte de simulation n'est pas fixé, mais le potentiel chimique l'est. Ce potentiel chimique peut être défini comme la somme du potentiel

chimique de référence μ_i^0 et d'un terme de "non idéalité" dans lequel intervient la fugacité f_i du gaz [206] :

$$\mu_i = \mu_i^0 + k_B T \ln f_i \quad (3.64)$$

Ainsi, lors de mes simulations, la fugacité a été utilisée comme donnée d'entrée à la place du potentiel chimique, car la fugacité peut être reliée à la pression partielle du gaz par la relation suivante :

$$\begin{aligned} f_i &= \varphi_i y_i P_{tot} \\ &= \varphi_i \mathcal{P}_i \end{aligned} \quad (3.65)$$

où φ_i est le coefficient de fugacité, y_i la fraction molaire de l'espèce i , P_{tot} la pression totale du mélange du gaz et \mathcal{P}_i la pression partielle de l'espèce i (laquelle est souvent une donnée expérimentale).

À noter qu'un coefficient de fugacité inférieur à 1 indique des interactions attractives entre les molécules dans le fluide étudié, ce qui se traduit par une fugacité inférieure à la pression partielle. En revanche, un coefficient de fugacité supérieur à 1 indique des interactions répulsives entre les molécules, ce qui signifie que $f_i > \mathcal{P}_i$.

S'il est intéressant de travailler en fugacité (à partir de la connaissance des pressions partielles expérimentales par exemple) plutôt qu'en potentiel chimique, il est toutefois nécessaire de pouvoir passer de l'une à l'autre de ces variables. Au cours de ma thèse, j'ai choisi d'utiliser les tests d'insertion de Widom, une technique statistique robuste permettant de déterminer la partie "non idéale" de l'équation 3.64 qui éloigne l'espèce du comportement d'un fluide/gaz idéal [206, 207, 218].

Dans ce cadre, l'équation 3.64 peut être réécrite en introduisant μ^{ex} comme suit :

$$\mu_i = \mu_i^0 + \mu_i^{ex} \quad (3.66)$$

La méthode consiste alors à placer le système fluide ou gaz dans un ensemble statistique

où le nombre de molécules est fixé (originellement $\{N, V, T\}$), puis à insérer une particule appelée *test* dans le système et la retirer. Ce mouvement est le même que celui de l'insertion d'une molécule lors d'une simulation GCMC, à l'exception près que la molécule n'est jamais réellement considérée comme étant insérée, puisqu'aussitôt retirée. Lorsque la particule est ainsi "virtuellement" insérée dans le système, il est possible de calculer la variation d'énergie correspondante du système, avec et sans la particule *test* (i.e. ΔU_{N+1}).

Plus explicitement, dans l'ensemble $\{N, V, T\}$, cela se traduit par l'expression suivante [219] :

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^0 + \mu_i^{ex} \\ &= \mu_i^0 - k_b T \ln \left\langle \exp \left(-\frac{\Delta U_{N_i+1}}{k_b T} \right) \right\rangle_{\{N, V, T\}}\end{aligned}\quad (3.67)$$

avec, i l'espèce moléculaire considérée, et $\langle \rangle$ désignant une moyenne statistique.

Il est important de noter que cette technique doit être utilisée avec précaution dans des systèmes de densité élevée, où l'insertion virtuelle de particules peut devenir extrêmement difficile. Imaginons un système très dense où il serait extrêmement compliqué d'insérer la moindre particule supplémentaire dans la boîte de simulation. Dans de tels cas, de nombreuses tentatives d'insertion virtuelle risqueraient d'échouer, rendant difficile le calcul précis de l'énergie ΔU_{N+1} [220]. De plus, pour éviter un niveau élevé de bruit statistique, il est recommandé d'utiliser la technique dite des *block averages* de grande taille. Pendant mes simulations, j'ai opté pour des *block averages* longs, comprenant 10^6 pas Monte Carlo.

L'équation (3.67) ne sera pas définie de la même façon selon les ensembles statistiques considérés. Lors de mon travail de thèse, j'ai choisi d'utiliser la méthode d'insertion de Widom dans l'ensemble $\{N, P, T\}$ afin de pouvoir fixer le mélange moléculaire choisi (i.e. $y_i = N_i/N_{tot}$) dans la boîte de simulation à une pression P_{tot} et à une température T donnée. L'expression (3.67) devient [221, 222] :

$$\begin{aligned}\mu_i &= \mu_i^0 + \mu_i^{ex} \\ &= \mu_i^0 - k_b T \ln \left[\langle V \rangle^{-1} \left\langle V \exp \left(-\frac{\Delta U_{N_i+1}}{k_b T} \right) \right\rangle \right]_{\{N, P, T\}}\end{aligned}\quad (3.68)$$

Ainsi, une fois μ_i^{ex} de l'espèce déterminé grâce à l'équation (3.68), il est possible d'en déduire sa fugacité f_i grâce à l'équation (3.64). On notera que selon le code de calcul utilisé, μ_i^0 , représentant le potentiel chimique de référence sera différent. Pour le code de calcul GIBBS [208], l'état de référence est désigné par un gaz parfait de densité unitaire purement fictif (une molécule par \AA^3 dans les unités du code, *i.e.* $\rho_0 = 1.66 \times 10^6$ mole/m³).

D'autres techniques peuvent également être utilisées pour relier pression et potentiel chimique, basées sur l'utilisation d'équations d'état, comme celle de Peng-Robinson qui calcule la pression en phases gazeuse et liquide en fonction de la température et du volume molaire [223]. Le coefficient de fugacité peut lui aussi être déterminé à partir de cette équation d'état [223]. Cependant, l'utilisation de cette méthode est limitée par la disponibilité des coefficients de l'équation d'état pour la molécule considérée [209] ainsi que sa compatibilité avec le champ de force utilisé pour simuler le système considéré. La méthode d'insertion de Widom présente l'avantage de reposer sur un calcul fait directement avec le même champ force que celui utilisé dans le calcul GCMC, garantissant ainsi que les fugacités calculées correspondent au mieux au modèle d'interaction choisi.

3.3 Représentation des interactions interatomiques

L'énergie potentielle d'interaction \mathcal{U} , permet de déterminer, comme nous l'avons vu, les probabilités d'acceptation des simulations Monte-Carlo. En simulation moléculaire dite "classique", $\mathcal{U}_{\text{total}}$ est représentée de manière empirique via des champs de force paramétrés et inclut deux contributions : celle décrivant les interactions intermoléculaires entre atomes non liés appartenant à des molécules différentes, notée $\mathcal{U}_{\text{inter}}$, et celle prenant en compte les interactions intramoléculaires entre atomes liés par des liaisons covalentes, notée $\mathcal{U}_{\text{intra}}$. Ainsi, on a donc :

$$\mathcal{U}_{\text{total}} = \mathcal{U}_{\text{inter}} + \mathcal{U}_{\text{intra}} \quad (3.69)$$

3.3.1 Interactions intermoléculaires

La partie interatomique $\mathcal{U}_{\text{inter}}$ est elle aussi décomposée en deux contributions : un terme d'énergie de dispersion-répulsion $\mathcal{U}_{\text{disp-rep}}$ et un terme d'énergie coulombienne $\mathcal{U}_{\text{coul}}$ (ou aussi désignée électrostatique).

Interaction dispersion-répulsion

$\mathcal{U}_{\text{disp-rep}}$ est composé d'une partie attractive, représentant la force de dispersion ou la force de London, et d'une partie répulsive due au principe de Pauli, agissant à très courte distance. S'il est aisé de démontrer que l'énergie potentielle de dispersion doit avoir une expression théorique présentant une dépendance aux distances en r^{-6} , il n'existe pas d'expression analytique pour les forces répulsives, ce qui nécessite l'utilisation de modèles empiriques.

L'un des modèles permettant de décrire l'énergie potentielle de dispersion-répulsion est le modèle de Lennard-Jones. Ce modèle simplifié offre une représentation approximative des interactions entre atomes et est basé sur deux termes principaux : un terme attractif en r^{-6} simulant la force de dispersion et un terme répulsif en r^{-12} qui représente la répulsion à courte distance.

$$\mathcal{U}_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (3.70)$$

Avec r_{ij} la distance séparant les atomes i et j , ϵ_{ij} l'énergie du point le plus bas du puits de potentiel et σ_{ij} la distance interatomique à laquelle l'énergie potentielle s'annule, marquant la transition entre la barrière répulsive en r^{-12} et le puits attractif en r^{-6} .

Les paramètres interatomiques ϵ_{ij} et σ_{ij} peuvent être ajustés en fonction de la situation ou calculés à partir des paramètres propres à chaque atome, en utilisant des règles de mélange. La plus connue est celle de Lorentz-Berthelot qui pose :

$$\begin{aligned} \sigma_{ij} &= \frac{\sigma_i + \sigma_j}{2} \\ \epsilon_{ij} &= \sqrt{\epsilon_i \epsilon_j} \end{aligned} \quad (3.71)$$

On notera que le modèle de Lennard-Jones est largement utilisé dans les simulations moléculaires, en raison de sa simplicité et de sa capacité à reproduire les caractéristiques essentielles des interactions entre molécules.

Corrections à longue portée

Les interactions de dispersion diminuent rapidement, en r^{-6} . Toutefois, dans les simulations moléculaires où le calcul des interactions se fait sur un nombre explicite limité de molécules, situées à des distances relativement proches, dans un certain rayon dit "rayon de coupure des interactions", il peut être nécessaire d'introduire un facteur correctif prenant en compte, de manière globale, l'environnement plus lointain. L'interaction de dispersion-répulsion s'écrira, par exemple, sous la forme [207] :

$$\mathcal{U}_{\text{disp-rep}} = \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \sum_{r_{ij}<r_c} 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] - \frac{8\pi\rho\epsilon_{ij}\sigma_{ij}^6}{3r_c^3} \quad (3.72)$$

Avec ρ la densité moyenne de centres de forces et r_c le rayon de coupure des interactions de dispersion-répulsion.

Interaction coulombienne

L'énergie électrostatique entre deux atomes i et j est le plus souvent calculée via la loi de Coulomb en utilisant les charges q_i et q_j portées par ces deux atomes, selon la formule :

$$\mathcal{U}_{\text{coul}}(r_{ij}) = \frac{1}{4\pi\epsilon_0} \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \quad (3.73)$$

où ϵ_0 représente la permittivité diélectrique du vide. En raison de la décroissance en r^{-1} , les contributions coulombiennes restent significatives à longue portée et, dans les simulations moléculaires, les dimensions typiques des boîtes de simulation sont souvent inférieures à la portée de l'interaction électrostatique, ce qui limite l'applicabilité de cette forme directe. Pour résoudre ce problème, une approche plus avancée est nécessaire, telle que la sommation d'Ewald équation (3.74) [224].

Dans cette approche, la sommation des énergies d'interaction dans l'espace réel est remplacée par une sommation équivalente dans un espace de Fourier. L'avantage de cette approche est la convergence rapide de la sommation dans l'espace de Fourier comparée à son équivalent dans l'espace réel lorsque les interactions se font à longue distance. Ainsi, la sommation des interactions électrostatiques est séparée en trois termes : un terme à courte portée calculé dans l'espace réel, un terme calculé dans l'espace de Fourier (longue portée), et un terme correctif qui provient du fait que les charges ponctuelles ont été écrantées par un nuage de charges gaussien continu pour permettre la séparation analytique entre les deux termes précédents.

$$\mathcal{U}_{\text{Ewald}} = \mathcal{U}_{\text{Réel}} + \mathcal{U}_{\text{Fourier}} + \mathcal{U}_{\text{Corr}} \quad (3.74)$$

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{Ewald}}(r_{ij}) &= \frac{1}{8\pi\epsilon_0} \sum_{i=1}^N \sum_{j>i}^N \frac{q_i q_j}{r_{ij}} \operatorname{erfc}(\sqrt{\alpha} r_{ij}) \\ &+ \frac{1}{2L^3\epsilon_0} \sum_{\mathbf{k}\neq 0} \sum_{i=1}^N \sum_{j=1}^N \frac{q_i q_j}{k^2} \exp[i\mathbf{k} \cdot (r_i - r_j)] \exp[-k^2/4\alpha] \\ &- \frac{\sqrt{\alpha}}{4\pi^{3/2}\epsilon_0} \sum_{i=1}^N q_i^2 \end{aligned} \quad (3.75)$$

où \mathbf{k} est le vecteur réciproque respectant la condition $\exp[-i\mathbf{k} \cdot \mathbf{n}L] = 1$, L est la longueur de la boîte de simulation et α est un paramètre définissant la largeur de la distribution gaussienne utilisée dans la méthode d'Ewald ($\sqrt{2/\alpha}$), définie par $\rho_G(\mathbf{r}) = -q_i(\alpha/\pi)^{3/2} \exp(-\alpha\mathbf{r}^2)$ [206]. On notera qu'il existe plusieurs façons d'implanter ce calcul dans les simulations moléculaires, l'une des plus utilisées étant la méthode dite "*Particle Mesh Ewald*", particulièrement bien adaptée aux systèmes périodiques, donc pour tout système représenté par une boîte de simulation

reproduite périodiquement.

3.3.2 Interactions intramoléculaires

L'énergie intramoléculaire $\mathcal{U}_{\text{intra}}$ peut être décomposée empiriquement en trois contributions dépendant des déformations internes que peut subir une molécule. Ainsi, $\mathcal{U}_{\text{liaisons}}$ représente l'énergie liée à la liaison directe entre deux atomes, tandis que $\mathcal{U}_{\text{angles}}$ et $\mathcal{U}_{\text{dièdres}}$ représentent les énergies liées à la torsion angulaire entre trois atomes et celle provenant de la torsion des angles dièdres mettant en jeu quatre atomes.

$$\mathcal{U}_{\text{intra}} = \mathcal{U}_{\text{liaisons}} + \mathcal{U}_{\text{angles}} + \mathcal{U}_{\text{dièdres}} \quad (3.76)$$

Chaque contribution à l'énergie intramoléculaire peut être décrite de différentes manières en fonction du champ de force utilisé. Voici un exemple de formulation pour le calcul de l'énergie intramoléculaire :

$$\begin{aligned} \mathcal{U}_{\text{intra}}(r_{ij}, \theta_{ijk}, \varphi_{ijkl}) = & \frac{1}{2} \sum_{\text{liaisons}} k_{ij}^r (r_{ij} - r_{ij}^0)^2 + \frac{1}{2} \sum_{\text{angles}} k_{ijk}^\theta (\theta_{ijk} - \theta_{ijk}^0)^2 \\ & + \sum_{\text{dièdres}} \sum_{n=0}^8 k_{ijkl_n}^\varphi (\cos \varphi_{ijkl})^n \end{aligned} \quad (3.77)$$

où k_{ij}^r , k_{ijk}^θ et $k_{ijkl_n}^\varphi$ les constantes de force associées aux divers modes de mouvement interne de la molécule. r_{ij}^0 et θ_{ijk}^0 sont respectivement la distance de liaison et l'angle de torsion angulaire à l'équilibre.

Dans le cas de grandes molécules composées d'au moins quatre atomes liés, une description plus détaillée des interactions intramoléculaires peut être nécessaire. Les termes d'énergie potentielle mentionnés précédemment peuvent ne pas suffire pour décrire avec précision les interactions entre deux atomes, au-delà d'une certaine distance à l'intérieur de la même molécule. Ainsi, pour tenir compte de ces interactions intramoléculaires "distantes", il est courant d'introduire des interactions coulombiennes et de dispersion-répulsion entre les atomes les plus éloignés. Cependant, il est crucial d'éviter que ces termes entraînent une déformation artificielle de la molécule due à une répulsion électrostatique indésirable, par exemple. Pour pallier ce problème, il est d'usage d'activer ces termes uniquement pour les liaisons dites "1-4", *i.e.* lorsque les atomes considérés sont séparés par une distance intramoléculaire correspondant à au moins trois liaisons consécutives. Afin d'introduire une transition douce entre interactions intramoléculaires proches et lointaines, un facteur d'ajustement, appelé "*fudge factor*", est souvent introduit pour moduler ces interactions 1-4. La valeur de ce facteur est arbitraire, mais

elle est généralement inférieure à 1 et dépend du champ de force utilisé.

3.3.3 Conditions aux bords périodiques

Pour simuler des systèmes solides ou liquides qui remplissent tout le volume de la boîte de simulation, de taille et de nombre d'atomes finis, il est courant de faire face à des effets de bords indésirables, notamment du point de vue statistique. Une solution très répandue consiste à définir des conditions aux bords périodiques, qui reviennent à dupliquer la boîte principale et ses composants dans toutes les directions de l'espace, comme l'illustre la Figure 3.6. De cette façon, l'environnement de chaque atome dans la boîte de simulation est symétrisé, même lorsque cet atome se situe à proximité d'un bord de la boîte. Par ailleurs, il est ainsi aisé de remplacer un atome sortant de la boîte par son image entrant par le côté opposé, afin de maintenir le nombre d'atomes simulés constant (dans une simulation microcanonique ou canonique). L'utilisation des conditions aux bords périodiques permet de simuler des systèmes pratiquement "infinis" avec une précision convenable si la taille de la boîte principale est suffisamment grande.

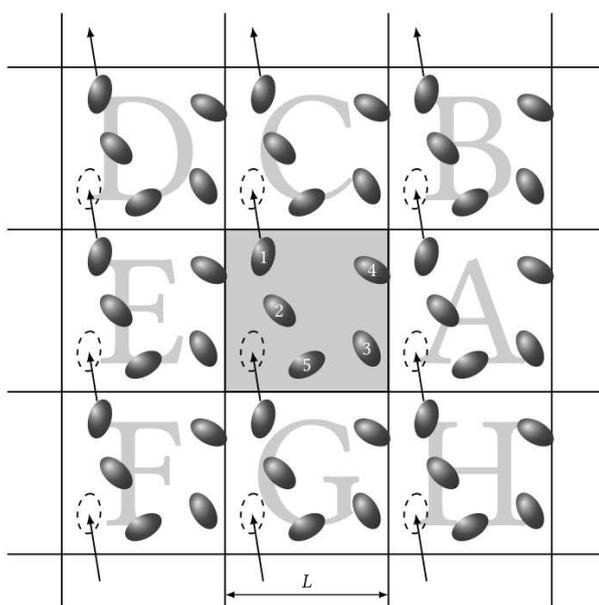


FIGURE 3.6 – Représentation 2D des conditions aux bords périodiques [207].

3.4 Représentation de la glace

Lors de mes travaux de thèse, la question de la représentation de la glace à l'échelle moléculaire s'est posée, tout comme celle des molécules en interaction avec la glace. Le choix d'un modèle de champ de force pour les molécules d'eau, pour les molécules adsorbées, ainsi que la sélection des structures de glace à étudier, ont eu une influence déterminante sur les résultats obtenus.

3.4.1 Champs de forces

Modèles moléculaires

Lors de la représentation d'une molécule en simulation, deux grandes approches sont couramment utilisées :

- L'approche "All Atoms" ou AA consiste à représenter tous les atomes de la molécule par un centre de force (voir Figure 3.7a).
- L'approche "United Atoms" ou UA attribue un centre de force unique à un groupe d'atomes tels que CH_3 , CH_2 , CH (voir Figure 3.7b).

Ces deux approches possèdent leurs avantages et leurs limitations. Parmi les modèles d'interaction "All Atoms" les plus populaires, on retrouve OPLS [225], CHARMM [226], et AMBER [227]. Leur atout est que ces modèles tiennent compte de manière précise de la géométrie et de la structure des molécules. Cependant, ils demandent un temps de calcul important en raison du grand nombre d'atomes, d'angles entre trois atomes et d'angles de torsion impliqués. Les modèles "United Atoms" offrent une alternative intéressante, avec des exemples bien connus tels que OPLS-UA [228] et TraPPE-UA [229]. Leur principal avantage réside dans le gain de temps de calcul, car ils nécessitent moins de centres de force que les modèles "All Atoms". Une variante des UA, appelée "Anisotropic United Atoms" ou AUA [230, 231], déplace légèrement la position du centre de force afin qu'elle ne corresponde pas exactement à celle de l'atome de carbone des groupements CH_3 , CH_2 , CH . Ainsi, l'influence des atomes d'hydrogène est prise en compte, bien qu'ils ne soient pas considérés explicitement dans les calculs des interactions. Les modèles "United Atoms" peuvent en revanche prendre en compte la totalité des atomes de groupements chimiques spécifiques comme la fonction alcool OH (voir par exemple le tableau A.5). Les UA sont souvent utilisés lors d'études d'équilibres de phases fluides et d'études des phénomènes d'adsorption, ce qui permet d'en calibrer les paramètres grâce aux propriétés thermodynamiques mesurables des molécules ou familles de molécules d'intérêt.

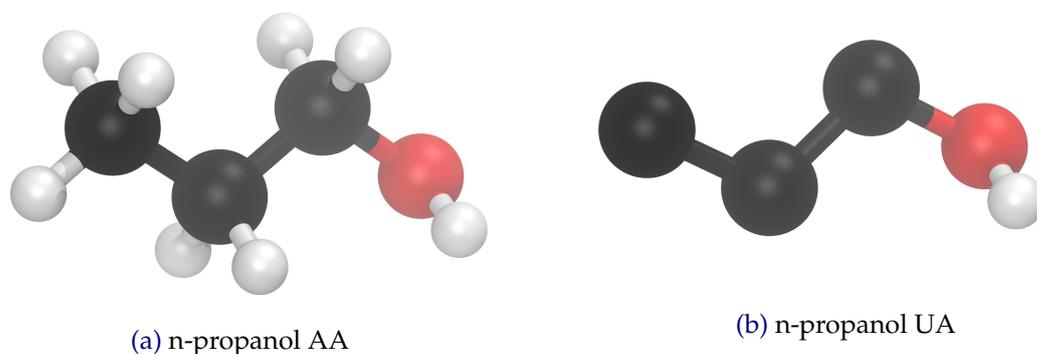


FIGURE 3.7 – Représentations *All Atoms* et *United Atoms* du n-propanol.

Durant ma thèse, j'ai principalement utilisé les modèles AUA et UA pour décrire les molécules adsorbées à la surface de la glace ou dans les clathrates en raison de leurs avantages en termes de temps de calcul. Quelques modèles AA ont été testés, mais la plupart d'entre eux ne répondaient pas à mes besoins en ce qui concerne les grandeurs physiques (par exemple la pression de vapeur saturante).

Modèles d'eau

La diversité des modèles conçus pour décrire l'eau est remarquable dans la littérature, avec plus d'une quarantaine de modèles recensés [232, 233]. Cependant, aucun modèle ne parvient

encore à reproduire l'intégralité du diagramme de phase de l'eau, ni l'ensemble de ses propriétés physiques. Chaque modèle possède ses spécificités et peut être adapté à représenter une ou plusieurs parties du diagramme de phase, ainsi que certaines propriétés physiques, en fonction de son expression analytique et des paramètres associés.

Parmi les modèles couramment utilisés pour simuler la molécule H_2O , la famille des TIP_nP (où n est le nombre de sites dans le modèle moléculaire) est très répandue. Les modèles TIP3P, TIP4P et TIP5P font partie de cette famille, et leurs structures sont présentées dans la Figure 3.8.

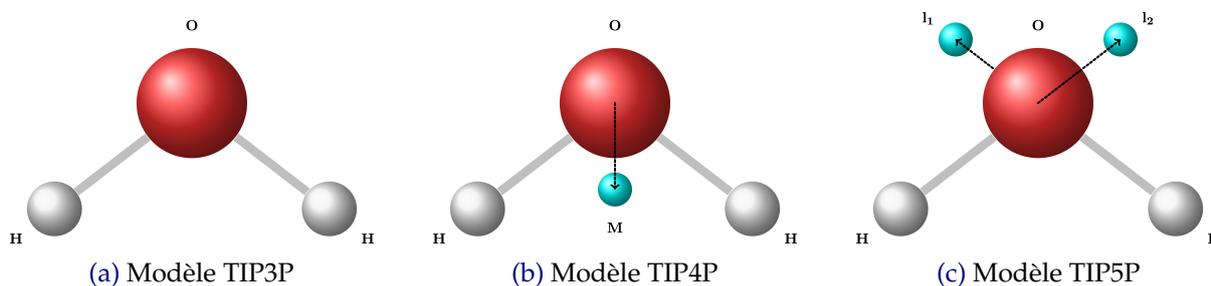


FIGURE 3.8 – Représentation des modèles TIP_nP .

Pour une information détaillée sur les caractéristiques de ces modèles, le lecteur est renvoyé à l'étude comparative récente des réseaux de liaisons hydrogène représentés par onze modèles classiques d'eau non polarisable (TIP3P, SPC, SPC/E, SPC flexible, TIP4P, TIP4P/Ice, TIP4P/2005, TIP4P/2005 flexible, TIP4P-Ew, TIP5P et TIP5P-Ew) [234].

Chaque modèle présente en effet ses avantages et ses limitations [235]. Par exemple, le modèle TIP4P/2005 a été spécifiquement conçu pour reproduire la densité maximale de l'eau à $4^\circ C$, tandis que le modèle TIP4P/ ϵ vise également à reproduire la constante diélectrique à cette température. Afin d'améliorer les performances des modèles d'eau, des techniques d'intelligence artificielle ont été récemment appliquées pour optimiser certains modèles en fonction de propriétés spécifiques de l'eau [236], mais il reste qu'aucun modèle ne donne encore entière satisfaction.

Dans mon travail de thèse, j'ai utilisé le modèle TIP4P/Ice [237] car il représente bien le diagramme de phase liquide/solide de l'eau avec une température de fusion très proche de la valeur expérimentale $\approx 270 K$ [238], tout en permettant des temps de calcul raisonnables du fait de ses 4 sites atomiques.

3.4.2 Structures de glace étudiées

Afin de représenter la glace à l'échelle moléculaire, il faut que les molécules d'eau obéissent aux règles de Bernal-Fowler (aussi nommées *ice rules* ou encore, parfois, règles BFP, pour prendre en compte les travaux de Pauling sur l'entropie résiduelle de la glace) [42].

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)
O	0	3.1668	106.1
H	0.5897	0	0
M	-1.1794	0	0

TABLEAU 3.1 – Paramètres du modèle TIP4P/Ice [237].

Liaison	d (Å)	Angle	θ (deg.)
O – H	0.9572	\angle HOH	104.52
O – M	0.1577		

TABLEAU 3.2 – Géométrie du modèle TIP4P/Ice [237].

Les *ice rules* stipulent que (voir Figure 3.9) : chaque molécule d'eau possède quatre molécules voisines liées par des liaisons hydrogène, deux atomes d'hydrogène sont liés de manière covalente à chaque oxygène (distance entre O et H ≈ 1 Å), il ne peut y avoir qu'un atome d'hydrogène entre deux atomes d'oxygène ; ainsi les configurations H-O-H...OH₂ et H₂O...H-O-H sont autorisées, tandis que les liaisons H-O-H...H-O-H et H₂O...OH₂ ne le sont pas.

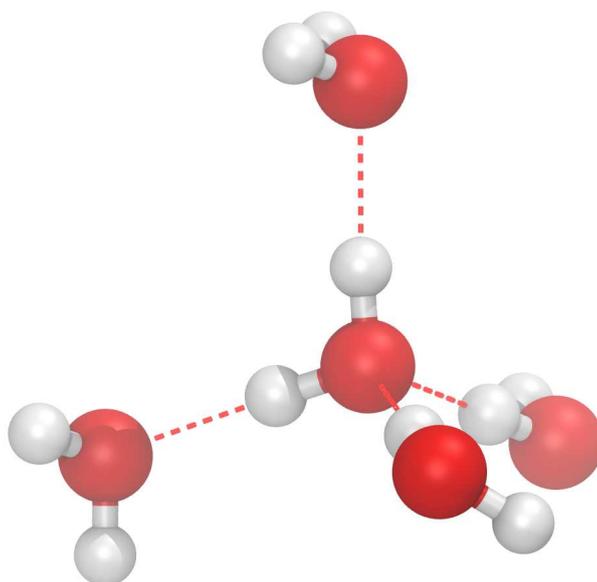


FIGURE 3.9 – Représentation des règles de la glace.

Structure de glace

Comme mentionné précédemment, il existe une vingtaine de phases cristallines et trois phases amorphes de l'eau solide mises en évidence expérimentalement [39-41, 239, 240]. Des générateurs de cristaux moléculaires, basés sur les données structurales recueillies dans la littérature [241, 242], ont été développés pour déterminer les configurations géométriques de différentes formes de glace utilisables dans les simulations numériques.

Dans le cadre de mon travail de thèse, une attention particulière a été portée à l'étude de la glace I_h (voir Figure 3.10), que j'ai représenté par une structure constituée de 2880 molécules d'eau, réparties dans un empilement de 18 feuillets selon la direction de l'axe cristallin (001) (axe z lors des simulations), de dimension égale à $35,926 \text{ \AA} \times 38,89 \text{ \AA} \times 62,98 \text{ \AA}$. Sa génération a été réalisée à l'aide de l'algorithme développé par Buch *et al.* [243] et possède ainsi un moment dipolaire quasi nul.

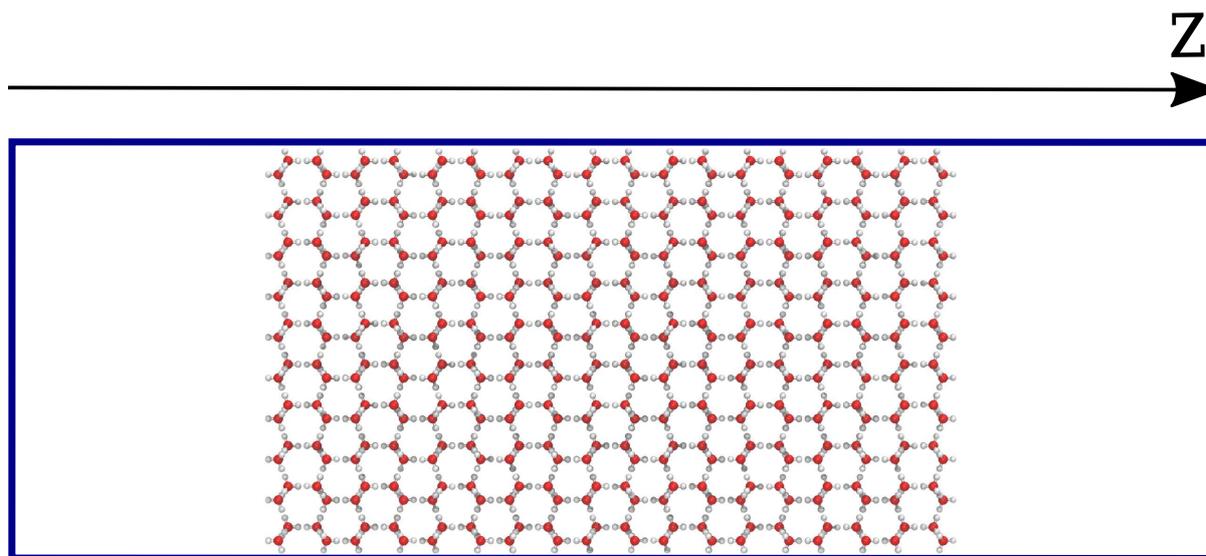


FIGURE 3.10 – Représentation 2D de la structure de glace I_h utilisée pour les simulations. Représentée dans la boîte de simulation.

Pendant les simulations GCMC, la glace a été placée dans une boîte de simulation aux dimensions de : $35.926 \text{ \AA} \times 38.891 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$. Par conséquent, un espace est laissé vide au-delà des deux surfaces de la glace. Ceci permet d'avoir une statistique accrue lors des différentes analyses des configurations.

Structures de clathrate hydrates

Au cours de ce travail de thèse, j'ai été amené à étudier les structures clathrates hydrates. Pour cela, j'ai considéré les structures sI (voir Figure 3.11a) et sII (voir Figure 3.11b). Les structures utilisées ont été optimisées et proviennent du travail Takeuchi *et al.* [244]. Elles possèdent des paramètres de maille de 12.03 \AA pour la structure sI et 17.31 \AA pour la structure sII et leur moment dipolaire est inférieur à 10^{-9} D .

Durant les simulations GCMC, les structures clathrates sont placées dans une boîte de simulation aux dimensions de $36.09 \text{ \AA} \times 36.09 \text{ \AA} \times 36.09 \text{ \AA}$ pour la sI et $34.62 \text{ \AA} \times 34.62 \text{ \AA} \times 34.62 \text{ \AA}$ pour la sII. Par conséquent, la structure I contient 64 petites cages et 162 grandes cages ($3 \times 3 \times 3$ fois la maille élémentaire) et la structure II contient 128 petites cages et 64 grandes cages ($2 \times 2 \times 2$ fois la cellule primitive).

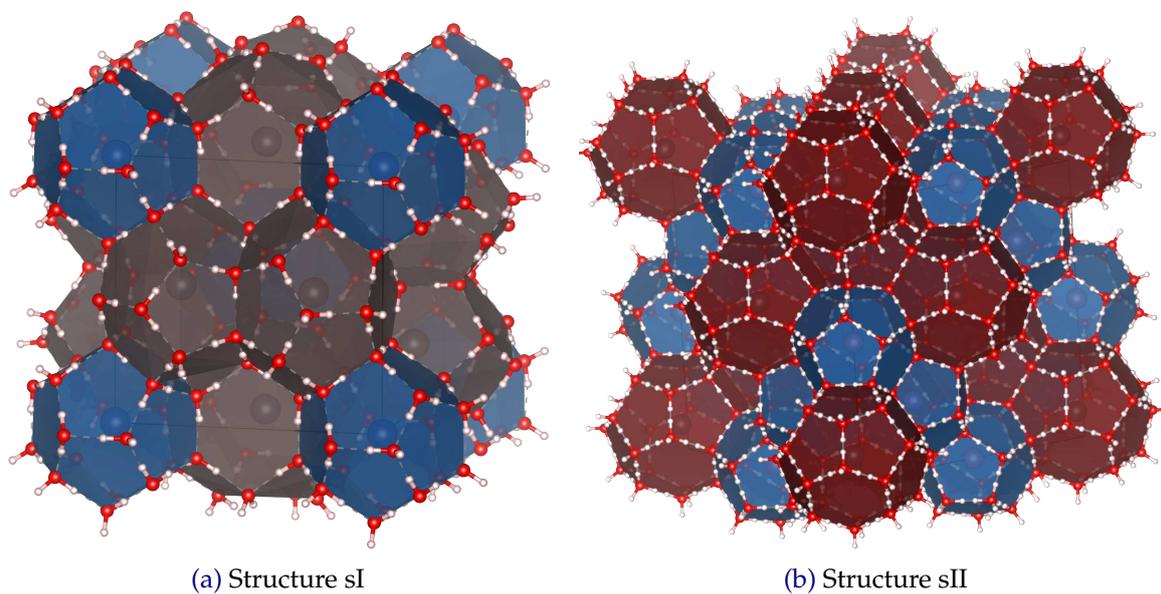


FIGURE 3.11 – Représentation des structures clathrate hydrates. Les polyèdres de couleur bleue représentent les petites cages (5^{12}) de sI et sII, tandis que les polyèdres de couleur noire et rouge représentent respectivement les grandes cages de la structure I ($5^{12}6^2$) et de la structure II ($5^{12}6^4$).

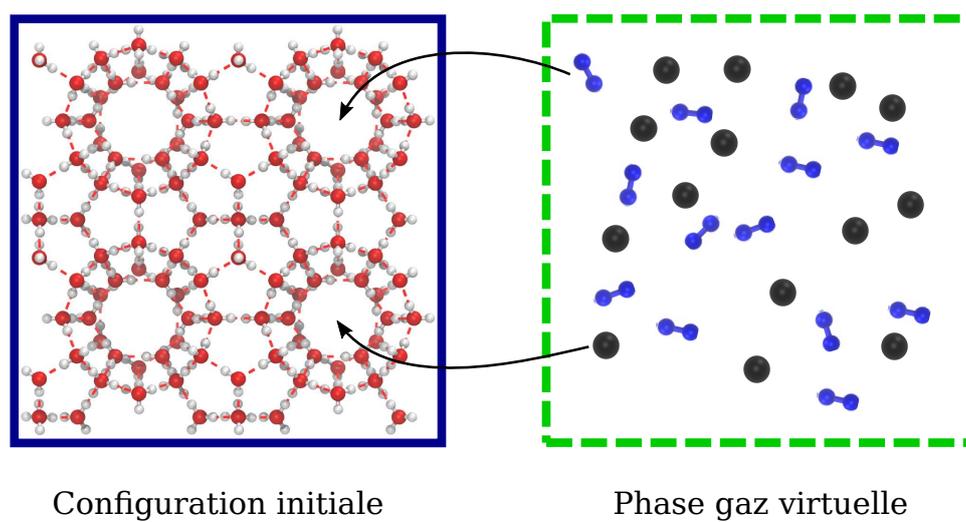


FIGURE 3.12 – Représentation d'une simulation GCMC de clathrates hydrates.

Au commencement de la simulation GCMC, les structures sont laissées vides, puis les cages sont progressivement occupées par les mouvements d'insertion et de suppression de molécules (comme illustré dans la Figure 3.12).

Chapitre 4

Application aux atmosphères planétaires et satellitaires

E chapitre vise à exposer les divers résultats obtenus au cours de mon travail de thèse, en les replaçant dans leur contexte et en présentant leurs possibles applications. En particulier, ces investigations pourraient venir compléter des bases de données sur les propriétés de petits composés volatils adsorbés à la surface de la glace ou piégés à l'intérieur des clathrates hydrates, dans le contexte astrophysique. En fournissant ainsi des informations cruciales pour une meilleure détermination des proportions de molécules détectées sur différents corps du système solaire, les résultats de ces travaux peuvent contribuer à améliorer les modèles thermodynamiques décrivant l'évolution des objets glacés du Système Solaire, par exemple.

Le cas échéant, les résultats des simulations effectuées dans ce travail sont comparés aux données issues d'expériences diverses [18-21], quand bien même la plupart des données expérimentales disponibles sur la glace ont été obtenues dans des conditions typiques de la troposphère terrestre. Ces comparaisons sont néanmoins indispensables afin de tester la validité des modèles utilisés dans les simulations pour représenter les interactions entre les différentes espèces considérées.

L'une des contributions majeures de ce travail consiste à s'intéresser, pour la première fois, au piégeage sélectif de molécules à la surface de la glace, en lien avec une des rares études expérimentales disponible dans la littérature [21]. Les résultats des simulations confirment que la compétition entre molécules pour les sites d'adsorption change considérablement la distribution des espèces à la surface de la glace, ce qu'il n'est pas possible de déduire directement des études ne prenant en compte le piégeage que d'une seule espèce.

Cette approche ouvre la voie à d'autres études comparatives, dans toute situation où les molécules de la phase gaz peuvent entrer en compétition pour être piégées sur la glace. Une telle question est cruciale par exemple dans le contexte d'Encelade, où certaines des molécules

éjectées par les geysers pourraient être préférentiellement piégées par les parois glacées ou sélectivement retenues par les cristaux de glace présents dans les geysers, conduisant ainsi à des écarts significatifs entre proportions moléculaires détectées dans les panaches de gaz et composition réelle des lacs subglaciaires de ce satellite de Saturne. Des études systématiques de ces phénomènes d'adsorption compétitive pourraient également contribuer à une meilleure compréhension des phénomènes physico-chimiques se déroulant à la surface des grains glacés du milieu interstellaire. En effet, une fois les conditions thermodynamiques déterminées, des simulations GCMC pourraient aider à identifier les espèces les plus susceptibles d'être présentes après piégeage ou relargage sélectif par la glace, et ainsi permettre d'en déduire les espèces susceptibles ou non de générer, par réactivité ultérieure, des composés d'intérêt prébiotique.

Un dernier point notable de ce travail concerne la caractérisation des hydrates mixtes dans le contexte de la lune Titan. Ces formes de glace pourraient en effet jouer un rôle crucial dans l'évolution climatique de ce satellite, en piégeant sélectivement et en concentrant certaines espèces qui seraient ainsi soustraites en grandes quantités de l'atmosphère ou des lacs subglaciaires. Là encore, les résultats qui ont été obtenus dans ce travail de thèse ont fait l'objet d'une comparaison minutieuse avec les données expérimentales disponibles dans la littérature [18].

4.1 Adsorption de composés organiques à la surface des grains de glace d'Encelade

ENCELADE est une lune active de Saturne qui abrite un océan global d'eau salée liquide sous sa croûte glacée [67, 68]. Cette lune a été largement étudiée par la mission Cassini-Huygens au début des années 2000, révélant notamment d'immenses geysers provenant sans aucun doute de l'océan interne, via des craquelures de la couche glacée. Les panaches de gaz et de particules formés par ces jets s'étendent sur des centaines de kilomètres dans l'espace et leur analyse a permis de détecter la présence sur Encelade d'une grande variété de composés organiques simples [71, 245, 246]. Bien que 5 à 10% des grains de glace émis par ces geysers s'échappent et pénètrent dans l'anneau E de Saturne, la plupart de la matière qu'ils contiennent retombe finalement à la surface [247].

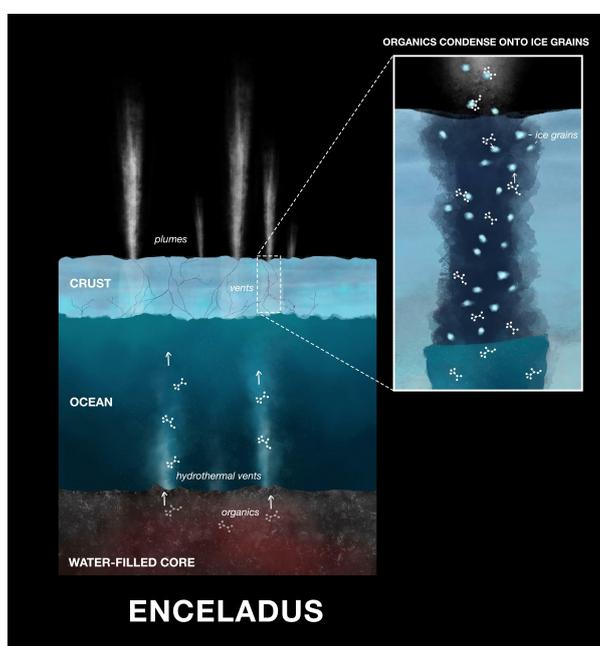


FIGURE 4.1 – Représentation de la surface d'Encelade, des sources hydrothermales et du chemin que parcourent les molécules éjectées par les geysers¹.

Étant donné que l'océan d'Encelade alimente les jets, connaître la composition exacte de ces panaches permettrait une meilleure quantification de l'abondance des composés organiques sur Encelade, ce qui est une condition préalable à la compréhension de la chimie de son océan et, par conséquent, de sa compatibilité avec d'éventuelles formes d'activités biologiques [7]. Il est en effet admis aujourd'hui que l'océan subglaciaire d'Encelade contient des sources hydrothermales et que celles-ci pourraient (ou auraient pu) favoriser l'émergence de molécules essentielles à l'apparition des premiers éléments constitutifs de la vie [248, 249].

Cependant, les molécules organiques présentes dans la phase vapeur des panaches sont en

1. Crédit : NASA/JPL-Caltech

contact avec les grains de glace qui sont simultanément éjectés. Elles interagissent également, avant l'éjection, avec les parois glacées des fissures à travers lesquelles les jets se sont formés. Par conséquent, les interactions entre les molécules organiques et la glace ont un impact potentiellement majeur sur la composition mesurée des panaches [250], en raison des différences entre les mécanismes de déplétion et de libération déterminés par les caractéristiques des interactions entre la glace et les espèces moléculaires considérées [13]. On peut en effet faire l'analogie avec l'adsorption de molécules organiques sur les surfaces de glace dans le contexte terrestre (manteaux neigeux, particules des cirrus, glace de mer), largement étudiée au cours des vingt dernières années et désormais reconnue comme un phénomène important, capable de modifier le devenir de diverses espèces dans la troposphère [10, 12].

L'application au cas de l'adsorption sur les glaces d'Encelade a fait l'objet d'un article dans la revue *Molecular Simulations* [200]. Une présentation détaillée des résultats obtenus dans ce travail est faite dans les paragraphes qui suivent.

4.1.1 Contexte de l'étude

Dans une étude récente, Bouquet *et al.* ont développé un modèle analytique d'adsorption / désorption pour quantifier l'influence des grains de glace et des parois de glace sur la composition des panaches d'Encelade [7].

Ce modèle repose sur la connaissance de l'énergie de liaison des composés adsorbés sur la glace d'eau, les valeurs correspondantes dans l'article de Bouquet *et al.* étant, pour la plupart, basées sur des valeurs expérimentales disponibles dans la littérature et, par conséquent, obtenues dans des conditions terrestres [7]. La conclusion générale de cette étude est que, dans des conditions pertinentes pour Encelade, l'adsorption sur la glace est susceptible de discriminer fortement les composés piégés ou libérés par la surface de la glace, en fonction de leur énergie de liaison. Ainsi, selon le modèle développé par Bouquet *et al.*, les composés ayant une énergie de liaison supérieure à -0.5 eV (en valeur relative) sont très peu présents à la surface de la glace, tandis que ceux ayant une énergie de liaison inférieure à -0.7 eV doivent dominer à la surface. Les composés ayant des énergies de liaison intermédiaires peuvent également rester piégés à la surface dans certaines situations, si l'adsorption compétitive avec ceux d'énergie plus élevée le permet [7]. Par conséquent, la prépondérance d'un composé à la surface de la glace n'est pas uniquement corrélée à son abondance en phase gazeuse mais dépend aussi fortement de son énergie de liaison. Cette conclusion doit bien évidemment être prise en compte dans les informations qui peuvent être tirées des mesures correspondantes.

Une caractérisation approfondie des processus d'adsorption des composés organiques sur la glace est donc d'un intérêt fondamental pour évaluer correctement le devenir de ces espèces sur Encelade. Cependant, bien que l'adsorption des traces de gaz sur les surfaces de

glace ait été largement caractérisée expérimentalement au cours des dernières décennies (principalement dans le contexte atmosphérique, plus rarement dans celui des glaces interstellaires [10-13, 56, 57, 251, 252]), certains composés d'intérêt pour Encelade n'ont pas encore été étudiés, ou leur interaction avec la glace a été déterminée dans des conditions non transférables à Encelade. Cela implique que leur énergie de liaison à la glace n'est pas précisément connue [70, 250]. De plus, des questions fondamentales concernant le(s) site(s) d'adsorption de ces molécules, leur orientation, le nombre de liaisons hydrogène qu'elles forment à la surface de la glace, ainsi que leur capacité à former des monocouches ou des multicouches sur la glace, restent trop souvent sans réponse.

Tous ces points peuvent être théoriquement abordés par le biais de simulations atomistiques, à condition que le modèle choisi pour représenter les interactions entre les molécules organiques et l'eau reproduise de manière précise les propriétés expérimentales connues [16, 149, 195]. En ce qui concerne la structure de l'adsorbat (sites d'adsorption, orientations moléculaires, type et nombre de liaisons formées) et l'énergie du processus d'adsorption, la méthode du Grand Canonique Monte Carlo (GCMC) s'est avérée particulièrement adaptée pour fournir des informations détaillées directes sur le système étudié, au niveau moléculaire [16]. Les simulations GCMC présentent de plus l'avantage énorme de permettre la détermination théorique de l'isotherme d'adsorption, c'est-à-dire le calcul de la couverture de la surface de la glace en fonction de la pression partielle de l'adsorbat, à une température donnée. Toutes ces données peuvent être directement comparées à celles issues de mesures expérimentales ou venir les compléter.

Dans la présente étude, j'ai donc réalisé des simulations GCMC pour étudier le comportement à la surface de la glace cristalline I_h de trois molécules : l'éthylène (C_2H_4), le n-propanol (C_3H_8O) et l'hexanal ($C_6H_{12}O$) à 236 K, c'est-à-dire à une température pertinente pour les grains de glace et les parois de glace qui entrent en contact avec les composés organiques dans les fissures près de la surface d'Encelade [7]. Ces molécules ont été sélectionnées car, à notre connaissance, leur adsorption sur la glace n'a jamais été modélisée auparavant, et les données expérimentales disponibles indiquent que leur énergie de liaison avec la glace (E_b) se situe dans les trois domaines différents mentionnés par Bouquet *et al.* [7], à savoir $E_b(C_2H_4) = -0.16$ eV pour l'éthylène [253], $E_b(C_3H_8O) = -0.71$ eV pour le n-propanol [187] et $E_b(C_6H_{12}O) = -0.67$ eV pour l'hexanal [19]. On notera de plus que les molécules d'éthylène et de n-propanol ont été effectivement détectées par la mission Cassini [70], ce qui n'est pas le cas de l'hexanal, molécule dont la masse est en dehors de la plage de mesure des instruments de la sonde Cassini. Néanmoins, cette molécule a été prise en compte dans le modèle développé par Bouquet *et al.* [7] et a donc été incluse dans mes simulations GCMC.

4.1.2 Détails des simulations

Les simulations de l'adsorption de C_2H_4 , C_3H_8O et $C_6H_{12}O$ à la surface de la glace cristalline hexagonale, à une température de 236 K ont été conduites dans une boîte de simulation

rectangulaire, dont les côtés mesurent $35.926 \text{ \AA} \times 38.891 \text{ \AA} \times 100 \text{ \AA}$ selon les axes $x \times y \times z$, respectivement. Un feuillet de glace épais, constitué de 18 couches de molécules d'eau, a été introduit au milieu de la boîte, ce qui permet d'avoir deux interfaces gaz/glace dans la boîte de simulation, afin d'obtenir des statistiques améliorées, surtout lorsque le nombre de molécules adsorbées est très faible. Des conditions aux bords périodiques ont été appliquées pour simuler une surface de glace infinie. On notera que la longueur de la boîte de simulation rectangulaire dans la direction z a été fixée à 100 \AA , une valeur qui représente un bon compromis entre un espace suffisamment grand séparant les deux interfaces gaz/glace (non interactives entre elles) et un volume de remplissage relativement limité lorsque la pression de condensation est atteinte dans les simulations. À noter que des tests ont été réalisés avec une valeur z de 150 \AA , mais les résultats correspondants n'ont pas montré de différences significatives.

Les molécules d'eau ont été décrites par le modèle décrit précédemment (voir 3.4.1), *i.e.*, le TIP4P/Ice, composé de quatre sites [237], qui reproduit avec une bonne précision le diagramme de phase de l'eau. Avec ce modèle, la température de fusion de la glace I_h est d'environ 270 K [238], ce qui est nettement supérieur à la température considérée ici, évitant ainsi toute fonte artificielle de la glace lors des simulations GCMC. Pour représenter les composés organiques, l'éthylène a été décrit par un champ de force *anisotropic united-atoms* (AUA4 [254]) spécifiquement paramétré pour prédire les propriétés d'équilibre de diverses oléfines [255]. De même, le potentiel AUA4 a été choisi pour modéliser à la fois le n-propanol [256] et l'hexanal [257], reproduisant avec précision les propriétés thermodynamiques de ces composés organiques. À noter que, tandis que la molécule d'éthylène a été maintenue rigide dans les simulations (ce qui se justifie par sa petite taille), les molécules de n-propanol et d'hexanal ont été considérées comme étant flexibles.

Les règles habituelles de combinaison de Lorentz-Berthelot ont été appliquées pour calculer les interactions croisées entre l'eau et les molécules organiques [207] (équation (3.71)). Les interactions de Lennard-Jones à courte portée ont été tronquées en utilisant un rayon de coupure égal à la moitié de la plus petite longueur de la boîte (*i.e.* 17.963 \AA). De plus, la méthode de sommation d'Ewald a été utilisée pour calculer les interactions électrostatiques et les corrections à longues portées ont été utilisées.

Les simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique ont été menées avec le code GIBBS [208]. Le nombre moyen de particules, noté $\langle N \rangle$, a été calculé dans la boîte de simulation à une température constante de $T = 236 \text{ K}$, tout en maintenant le volume (V) constant. Ces calculs ont été effectués pour différentes valeurs de la fugacité (f), couvrant une gamme allant d'une couverture de surface négligeable à la situation de condensation. Pour chaque valeur de fugacité, jusqu'à 10^9 pas Monte Carlo (dépendant de la molécule et de la fugacité considérée) ont été effectués afin d'assurer l'équilibration du système, puis l'étape de production des données à l'équilibre thermodynamique a été conduite grâce à 2×10^8 pas Monte Carlo (MC).

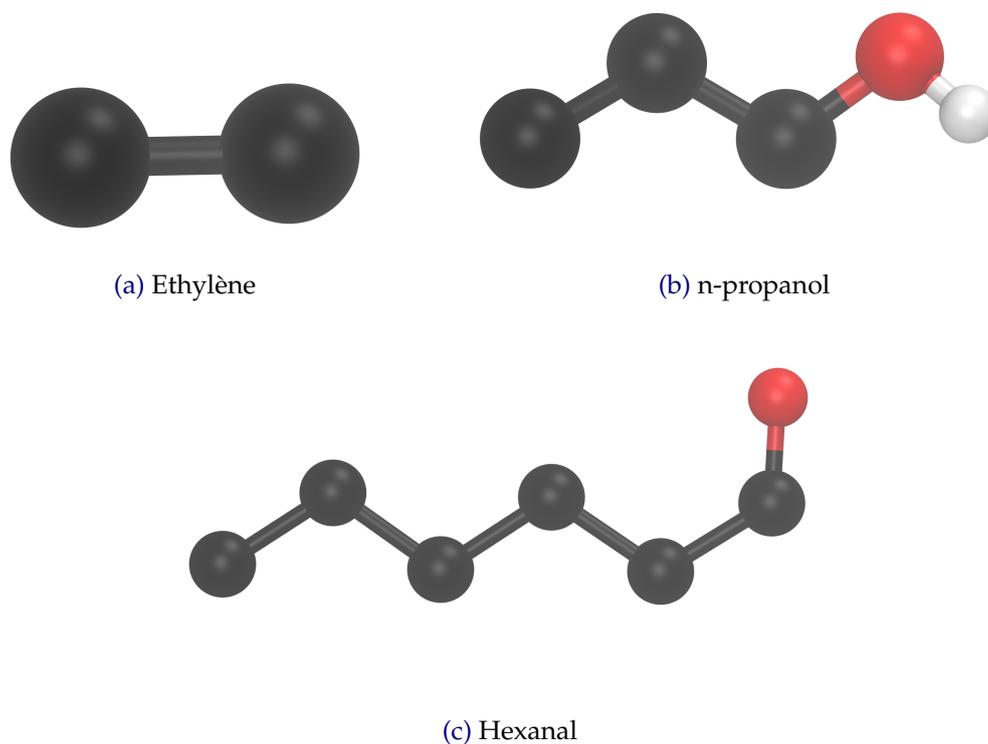


FIGURE 4.2 – Représentation *United Atoms* d'une molécule d'éthylène [255], de n-propanol [256] et d'hexanal [257].

Les configurations ont été collectées toutes les 4×10^4 itérations pour l'analyse statistique (soit 5000 configurations par système étudié). Différentes probabilités de mouvements Monte Carlo ont été utilisées : pour la molécule rigide d'éthylène, ces probabilités ont été de 25% pour le mouvement de translation, 25% pour le mouvement de rotation et 50% pour les mouvements d'insertion/suppression. Pour les molécules flexibles de n-propanol et d'hexanal, les changements de la géométrie moléculaire interne ont également été pris en compte. Les probabilités de mouvement ont donc été fixées à 20% pour la translation, 20% pour la rotation, 20% pour les changements internes et les 40% restants pour l'insertion/suppression. De plus, seules les molécules organiques ont été insérées ou supprimées de la boîte de simulation et, en conséquence, seules les translations et rotations ont été autorisées pour les molécules d'eau.

Lors de simulations (f, V, T) , le nombre de molécules n'est pas préalablement fixé. Afin de vérifier que la simulation a atteint un état d'équilibre thermodynamique, il est donc essentiel de surveiller à la fois l'évolution de l'énergie du système et celle du nombre de molécules présentes dans la boîte de simulation. À l'équilibre thermodynamique, ces deux observables doivent osciller faiblement autour d'une valeur moyenne sur un nombre suffisamment élevé de pas MC. Bien qu'il n'existe pas de méthode efficace pour fixer de manière certaine ce nombre de pas MC [258], les résultats présentés sur la Figure 4.3 montrent clairement que le choix (arbitraire) de 10^8 pas MC permet d'assurer que l'équilibre thermodynamique peut être

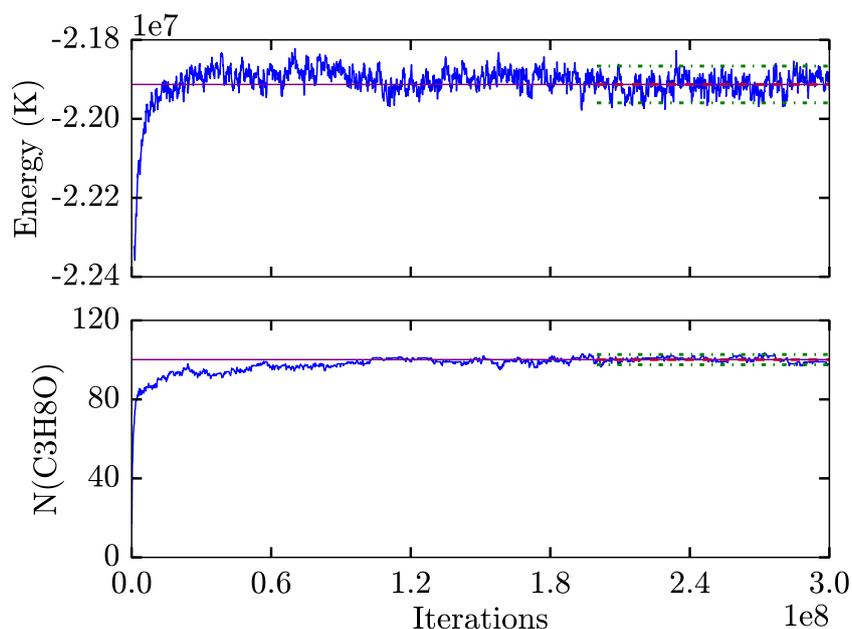


FIGURE 4.3 – Exemple d’atteinte d’équilibre thermodynamique. La fluctuation de l’énergie au cours de la simulation est représentée en haut de la Figure et celle du nombre de molécules de n-propanol est affichée en bas. Ces deux grandeurs physiques varient au fil des itérations pour finalement converger et fluctuer autour d’une valeur moyenne (pointillés rouge), calculée sur les 10^8 dernières itérations.

considéré comme étant atteint pour mes simulations.

Une fois cette étape d’équilibration atteinte, les simulations peuvent passer à la phase de "production", où le système commence à générer et à accumuler des configurations au sein d’un même fichier. Chaque configuration est espacée de 4×10^4 itérations afin d’éviter les corrélations indésirables.

En adoptant cette approche, il est possible d’obtenir des résultats statistiquement représentatifs du comportement du système étudié, à l’équilibre thermodynamique.

4.1.3 Résultats

Dans la présentation ci-dessous des résultats obtenus lors de l’application de la méthode GCMC pour simuler l’adsorption de composés organiques sur les glaces d’Encelade, j’ai volontairement distingué les résultats correspondants à l’éthylène de ceux des autres composés en raison de leurs différences marquées. En revanche, les similitudes entre le n-propanol et l’hexanal permettent de les regrouper.

Adsorption de l’éthylène à la surface de la glace

L’isotherme d’adsorption $\langle N \rangle(f)$ de l’éthylène sur la glace cristalline I_h est présentée en Figure 4.4 et a été obtenue à partir de simulations GCMC menées à 236 K. La courbe simulée

s'éloigne de zéro à partir d'une valeur de fugacité d'environ 10^5 Pa, puis augmente avec une pente de plus en plus marquée sur une plage assez étroite de fugacités, jusqu'au point où la condensation de l'éthylène se produit, comme l'indique la présence d'une marche abrupte de l'isotherme pour une valeur de fugacité égale à environ 10^6 Pa. On remarque qu'au-delà de cette fugacité de condensation, la variation de l'isotherme indique une augmentation du nombre de molécules dans la boîte de simulation qui peut s'interpréter comme étant le résultat de la forte compressibilité du fluide d'éthylène à haute pression. En effet, la densité de ce fluide augmente de 455 kg/m^3 à 577 kg/m^3 , entre 1.6 et 101 MPa, à 236 K [259].

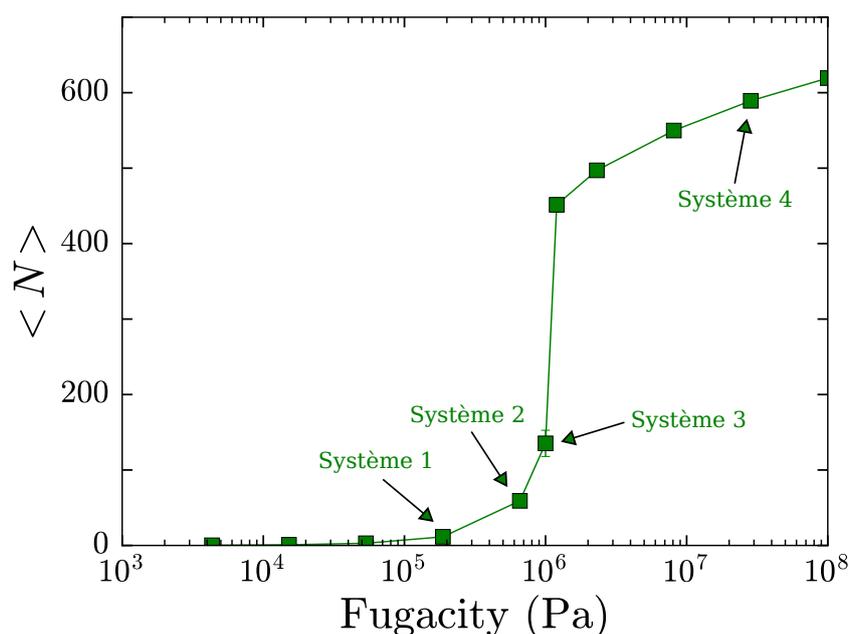


FIGURE 4.4 – Isotherme d'adsorption de l'éthylène sur la glace. Les flèches indiquent les points de simulation étudiés pour déterminer les distributions de plusieurs grandeurs physique.

On notera que le comportement de l'éthylène jusqu'à la condensation est similaire à celui qui a été simulé pour l'adsorption du formaldéhyde sur la glace [260], ce qui indique qu'aucune monocouche saturée de molécules d'éthylène n'est a priori stable à la surface de la glace. Pour confirmer cette hypothèse, les résultats des simulations GCMC ont été analysés pour trois valeurs de fugacité en dessous de la condensation, correspondant à différents taux de recouvrements de la glace, très faible (Système 1), moyen (Système 2) et élevé (Système 3), ainsi qu'un point juste au-dessus de la condensation (Système 4) (comme indiqué par les flèches dans la Figure 4.4). Un exemple d'analyse visant à caractériser l'arrangement des molécules d'éthylène dans la boîte de simulation est présenté en Figure 4.5 sous la forme d'un profil de densité $\rho(z)$. Ce profil de densité représente le nombre moyen de molécules d'éthylène situées à une position donnée le long de l'axe normal de la surface de glace, z , en prenant comme référence pour les positions des molécules, celles de leur centre de masse. Le profil de densité des molécules d'eau interfaciales est également indiqué sur cette Figure, à titre de référence.

Dans le cas du Système 1, le profil de densité de l'éthylène montre un seul pic, de faible

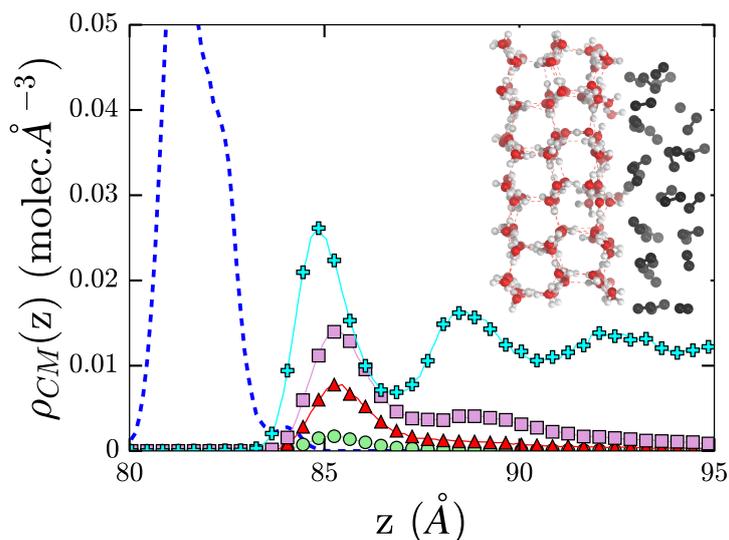


FIGURE 4.5 – Profils de densités de l'éthylène le long de l'axe z . Les molécules de H_2O à la surface sont représentées par les tirets bleus. Les molécules de C_2H_4 sont représentées par les cercles verts (Système 1), les triangles rouges (Système 2), les carrés roses (Système 3) et les croix cyan (Système 4). En encart est présenté un cliché de simulation zoomé à l'interface gaz/glace.

intensité, tombant à zéro pour des distances supérieures à une valeur z d'environ 87 \AA , c'est-à-dire une distance correspondant à une seule couche moléculaire de la surface de la glace. Ceci indique que toutes les molécules d'éthylène présentes dans la boîte de simulation sont en contact avec la surface de la glace (adsorption). Dans les systèmes 2 et 3, un pic largement dominant est également observé au contact de la surface de glace, indiquant que la plupart des molécules d'éthylène sont encore piégées directement par les molécules d'eau mais, à des positions z plus élevées, l'ébauche d'un second pic est également observée dans le profil de densité au-delà de $z \sim 88.5 \text{ \AA}$.

Enfin, dans le Système 4, les valeurs non-nulles de $\rho(z)$ pour toutes les valeurs de z indiquent que les molécules d'éthylène occupent tout l'espace vide au-dessus de la phase glace, signe que la condensation tridimensionnelle de l'adsorbat s'est déjà produite à cette valeur de fugacité. De plus, on remarque que l'intensité du pic situé autour de 85 \AA dans les Systèmes 3 et 4 et qui correspond aux molécules d'éthylène en contact direct avec la surface de la glace est bien plus élevée que celles des pics situés aux mêmes positions pour les Systèmes 1 et 2. Ceci indique clairement que cette couche de molécules en contact direct avec la glace n'est pas saturée dans les Systèmes 1-3. En associant cette remarque avec le constat que le pic observé pour le Système 3 présente une extension aux valeurs élevées de z , on peut en déduire que des couches supplémentaires de molécules d'éthylène commencent à se former avant même que la première couche d'adsorption ne soit complétée.

À noter que dans cette première couche d'adsorption, les molécules d'éthylène se disposent

parallèlement à la surface de la glace, comme indiqué par l'analyse statistique des orientations moléculaires en Figure 4.6.

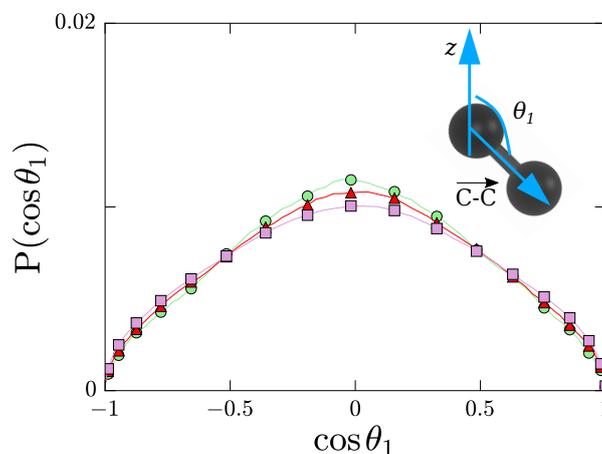


FIGURE 4.6 – Distributions de $\cos \theta_1$. Le Système 1 est représenté par les cercles verts, le Système 2 par les triangles rouges et le Système 3 par les carrés roses. L'encart représente la définition de l'angle θ_1 . Il correspond à l'angle formé entre l'axe z (normal à la surface de glace) et l'axe allant du premier carbone au second de la molécules de C_2H_4 .

Pour caractériser le contexte énergétique de l'adsorption, les distributions de l'énergie d'interaction d'une molécule d'éthylène adsorbée avec toutes les molécules d'eau, $U_{\text{ads-w}}$, ainsi qu'avec toutes les molécules d'éthylène voisines, $U_{\text{ads-ads}}$ ont été tracées en Figure 4.7.

Pour un faible recouvrement de surface (Système 1), les distributions $P(U_{\text{ads-w}})$ et $P(U_{\text{ads-ads}})$ ont leurs pics respectifs autour de -9 et 0 kJ/mol, indiquant une interaction très faible entre l'éthylène et la glace, ainsi que des interactions latérales négligeables au sein de l'adsorbat. À un taux de recouvrement plus élevé de la surface de glace (Système 2), des interactions latérales faibles sont mises en évidence par le déplacement du pic de $P(U_{\text{ads-ads}})$ vers des énergies plus basses, situées autour de -4 kJ/mol. Cette tendance est renforcée pour le Système 3, où les interactions latérales augmentent et déplacent le pic de $P(U_{\text{ads-ads}})$ à environ -9 kJ/mol. Cependant, cette augmentation de l'interaction entre les molécules d'éthylène co-adsorbées n'affecte pas significativement leur interaction avec la glace, le pic de la distribution $P(U_{\text{ads-ads}})$ étant toujours observé autour de -9 kJ/mol. À noter que le pic étroit autour de 0 kJ/mol dans les distributions $P(U_{\text{ads-w}})$ pour les Systèmes 1, 2 et 3 révèle également que certaines molécules d'éthylène sont suffisamment éloignées de la surface de glace pour ne pas interagir significativement avec les molécules d'eau, ce qui est en accord avec les conclusions tirées de l'analyse des profils de densité $\rho(z)$ (Figure 4.5).

En résumé, les résultats de l'analyse statistique présentée ci-dessus confirment que, comme pour le formaldéhyde [260], l'éthylène ne forme pas de monocouche stable sur la glace, une caractéristique qui peut être attribuée à la faiblesse de l'interaction entre les molécules d'éthylène et la surface de glace.

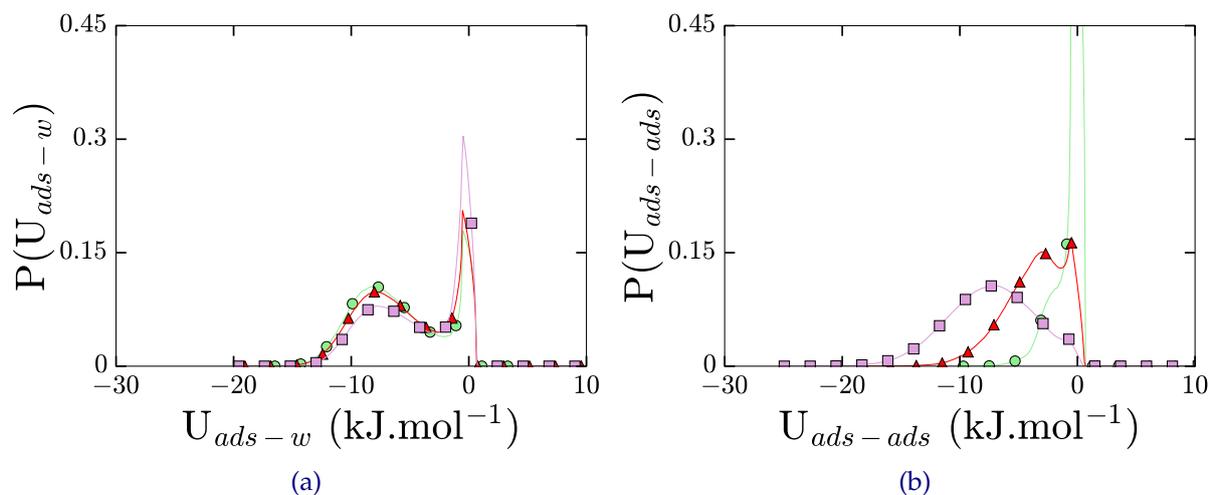


FIGURE 4.7 – Distributions énergétiques en fonction de l'énergie (a) entre une molécule de C_2H_4 et les molécules de H_2O et (b) entre molécules de C_2H_4 . Le Système 1 est représenté par les cercles verts, le Système 2 par les triangles rouges et le Système 3 par les carrés roses.

Adsorption du n-propanol et de l'hexanal à la surface de la glace

Les isothermes d'adsorption $\langle N \rangle(f)$ du n-propanol et de l'hexanal, obtenues à partir des simulations, sont présentées en Figure 4.8. Pour le n-propanol (courbe rouge), cette isotherme est caractérisée par trois régions distinctes. À faibles valeurs de la fugacité, une augmentation progressive du nombre de molécules adsorbées est observée jusqu'à environ 1.0 Pa, correspondant à l'occupation progressive des sites d'adsorption disponibles à la surface de la glace et conduisant à la formation de la couche d'adsorption. Au-dessus de cette valeur de fugacité, un pseudo-plateau est observé dans l'isotherme, indiquant que la couche d'adsorption est proche de la saturation puisque de grands changements de fugacité entraînent seulement une faible augmentation (d'environ 10%) du nombre de molécules adsorbées. Enfin, pour une valeur de f égale à environ 35 Pa, l'isotherme présente un brusque saut, signe de la condensation tridimensionnelle du n-propanol. On peut noter que l'isotherme d'adsorption simulée pour le n-propanol est similaire à ce qui a été précédemment obtenu pour le méthanol [148].

L'isotherme d'adsorption $\langle N \rangle(f)$ calculée pour l'hexanal (courbe noire) présente également trois régions typiques, comme pour le n-propanol, bien que son comportement ne soit pas réellement comparable. En effet, l'isotherme d'adsorption pour l'hexanal présente tout d'abord une augmentation exponentielle prononcée aux faibles valeurs de la fugacité, indiquant que l'adsorption d'une molécule d'hexanal est indépendante de la présence ou de l'absence d'autres molécules à la surface de la glace. Puis, pour des valeurs supérieures de la fugacité, comprises typiquement entre 0.05 et 9 Pa, l'isotherme d'adsorption est caractérisée par un comportement linéaire faiblement croissant. Ce comportement est typique d'une saturation continue et progressive de tous les sites d'adsorption à la surface de la glace, plutôt que de la stabilisation d'une monocouche saturée sur une large plage de valeurs de fugacité. Enfin, au-dessus de 9.5 Pa, la condensation de l'hexanal se produit, comme indiqué par le saut soudain observé

dans l'isotherme à cette valeur de fugacité.

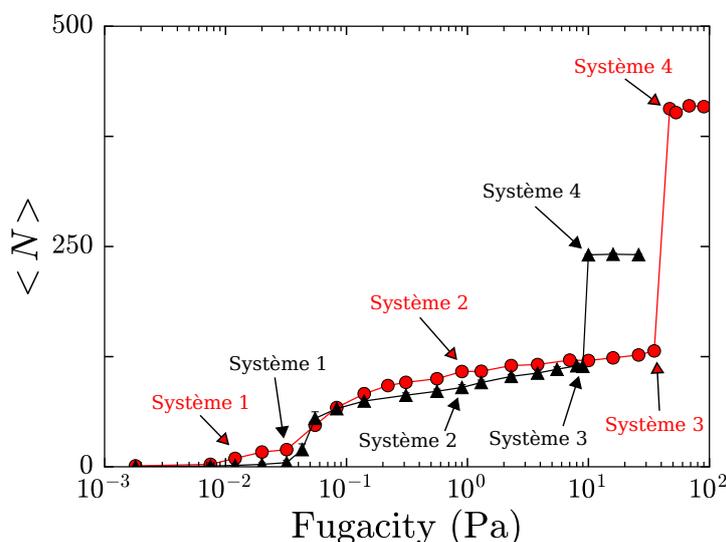


FIGURE 4.8 – Isothermes d'adsorption à 236 K du n-propanol (cercles rouges) et de l'hexanal (triangles noirs). Le nombre moyen de molécules dans la boîte de simulation est indiqué en fonction de la fugacité appliquée au système. Les flèches rouges et noires indiquent les systèmes étudiés pour les analyses statistiques du n-propanol et de l'hexanal, respectivement.

On notera que certains points des isothermes ont été recalculés en considérant une boîte de simulation de taille d'arête égale à 150 Å le long de l'axe z , au lieu de 100 Å, afin de quantifier d'éventuels effets liés à la taille de la boîte. Aucune différence notable n'a été mise en évidence dans les résultats obtenus avec deux tailles de boîte différentes. Plus spécifiquement, il a été démontré que la condensation tridimensionnelle se produisait aux mêmes valeurs de fugacité dans les deux cas et pour les deux espèces considérées, confirmant ainsi l'absence de tout artefact lié à la taille de l'espace initialement non-occupé au-dessus de la surface de glace.

Pour étudier plus en détail les différences entre les comportements du n-propanol et de l'hexanal à la surface de la glace, les isothermes d'adsorption ont été converties sous la forme $\Gamma(f_{\text{rel}})$, où Γ est la densité de surface des molécules adsorbées exprimée en $\mu\text{mol.m}^{-2}$, et f_{rel} est la fugacité de la phase gaz f normalisée par la fugacité f_0 à laquelle la condensation tridimensionnelle est observée pour les espèces considérées. La valeur de Γ a simplement été calculée, jusqu'au point où la condensation se produit, comme :

$$\Gamma = \frac{\langle N \rangle}{2XY} \quad (4.1)$$

où $\langle N \rangle$ est le nombre moyen de molécules de n-propanol ou d'hexanal qui sont adsorbées à la surface de la glace et X et Y sont les longueurs de la boîte le long des axes x et y , respectivement. Le facteur 2 au dénominateur tient compte du fait qu'il y a deux interfaces gaz/glace dans la boîte de simulation. Les isothermes calculées correspondantes sont présentées sous la forme

$\Gamma(f_{\text{rel}})$ en Figures 4.9a et 4.9b pour le n-propanol et l'hexanal, respectivement. Comme dans les études précédentes sur les alcools et les aldéhydes [148, 260-262], ces isothermes ont ensuite été ajustées par une forme analytique de Langmuir, modèle qui est systématiquement utilisé pour interpréter les données expérimentales. Ce modèle de Langmuir pose le principe que l'isotherme d'adsorption s'écrit sous la forme :

$$\Gamma = \Gamma_{\text{max}} \frac{f_{\text{rel}}K}{f_{\text{rel}}K + 1} \quad (4.2)$$

où les paramètres Γ_{max} et K représentent respectivement la densité de surface saturée en molécules et le coefficient de partage (phase adsorbée/phase gaz) de Langmuir.

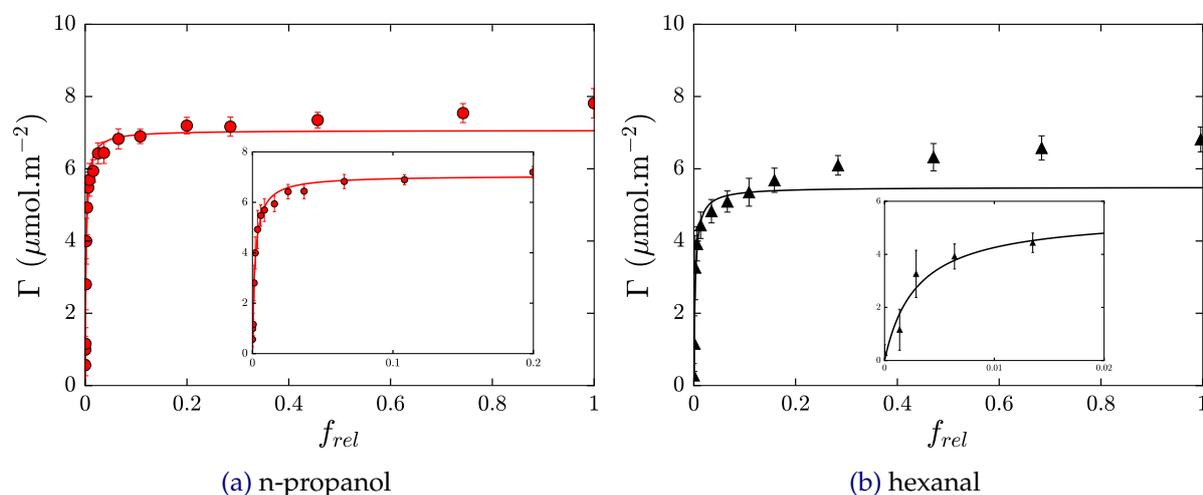


FIGURE 4.9 – Taux de couverture de la surface de glace Γ (a) du n-propanol à 236 K en fonction de la fugacité relative f_{rel} et (b) de l'hexanal à 236 K en fonction de la fugacité relative f_{rel} . Les courbes rouge (n-propanol) et noire (hexanal) représentent les meilleurs fit de Langmuir.

Comme le montre la Figure 4.9a, le résultat $\Gamma(f_{\text{rel}})$ des simulations pour le n-propanol peut être ajusté par l'isotherme de Langmuir jusqu'à environ $f_{\text{rel}} = 0.1$, c'est-à-dire dans une plage de fugacité où les interactions latérales entre les molécules adsorbées restent faibles. Cependant, à des valeurs relatives de fugacité plus élevées, il est clair que l'isotherme simulée s'écarte du comportement de Langmuir, comme cela avait déjà été observé pour le méthanol adsorbé sur la glace [148]. Pour l'hexanal, aucun ajustement satisfaisant des données simulées ne peut être obtenu par l'isotherme de Langmuir, sauf peut-être en considérant uniquement les plus basses valeurs relatives de fugacité (Figure 4.9b). Cela pourrait être dû à la présence d'interactions latérales plus importantes au sein de l'adsorbat, même à faible taux de couverture de la surface de glace. Ce comportement apparaît donc plus proche de celui du benzaldéhyde [261] que de celui de l'acétaldéhyde [262] sur la glace et peut être relié aux effets de taille moléculaire (en l'occurrence ici, la longueur de la chaîne carbonée aliphatique qui conduit à des interactions latérales plus importantes).

Profils de densité du n-propanol et de l'hexanal

Les profils de densité des molécules de n-propanol et d'hexanal le long de l'axe normal à l'interface z , obtenus dans les Systèmes 1 à 4, sont présentés en Figures 4.10 et 4.11, respectivement. Des analyses séparées ont été réalisées pour les positions des centres de masse moléculaires et différents atomes des molécules (H, O ainsi que le carbone numéroté C_3 , qui porte la liaison OH du n-propanol et l'atome C_6 qui porte le groupe aldéhyde de l'hexanal), de façon à connaître la position des groupes fonctionnels par rapport à la surface de la glace. D'une manière générale, tous ces profils présentent généralement un seul pic avant que la condensation ne se produise (c'est-à-dire pour les Systèmes 1 à 3), l'intensité de ce pic augmentant avec la couverture de la surface de glace. Cela indique que la couche d'adsorption saturée est encore monomoléculaire jusqu'au point où la présence d'une phase condensée plutôt désordonnée est mise en évidence aux valeurs de fugacité les plus élevées considérées ici (Systèmes 4). Des informations supplémentaires peuvent être obtenues en examinant attentivement les positions des pics.

Pour le n-propanol, le pic de densité des atomes O est toujours situé plus près de la surface de glace que celui correspondant aux centres de masse et aux atomes C_3 , indiquant ainsi que les molécules adsorbées ont leur groupe OH dirigé préférentiellement vers la surface de glace. De manière intéressante, le profil de densité des atomes H (Figure 4.10d) présente un seul pic dans le cas du Système 1, tandis que deux pics sont observés pour les autres systèmes, suggérant ainsi la présence de différents types de liaisons hydrogène entre le n-propanol et les molécules d'eau de la surface (liaisons $O \cdots H$ donneuses et acceptrices de protons) dont la formation est liée aux différentes orientations possibles des molécules d'eau à la surface de la glace (voir l'analyse détaillée qui en a été faite dans l'étude réalisée sur l'adsorption du méthanol sur la glace [148]). De plus, l'augmentation de la couverture en n-propanol du Système 1 au Système 3 entraîne un léger déplacement vers des valeurs de z plus élevées pour les pics de densité des centres de masse et des atomes O (Figures 4.10a et 4.10c), tandis que la position du pic de densité des atomes C_3 ne change pas (Figure 4.10b). Ceci fait clairement penser qu'il y a des changements de l'orientation moléculaire du n-propanol lorsque le taux de couverture de la surface de glace augmente, l'axe de la molécule d'alcool semblant se rapprocher davantage de la perpendiculaire à la surface lorsque le nombre de molécules de n-propanol adsorbées augmente.

En ce qui concerne l'hexanal, les pics de densité des atomes C_6 et O (Figures 4.11b et 4.11c) sont toujours situés plus près de la surface de glace que le pic correspondant aux positions moyennes des centres de masse (Figure 4.11a), indiquant que les molécules d'hexanal préfèrent, en moyenne, se lier à la surface de glace par leur groupe aldéhyde. De plus, l'augmentation de la couverture de la surface de glace n'entraîne pas de déplacement significatif vers des valeurs de z plus élevées pour les pics de densité des atomes O (Figure 4.11c) et C_6 (Figure 4.11b), contrairement au déplacement de 2 Å observé pour les pics de densité des centres de

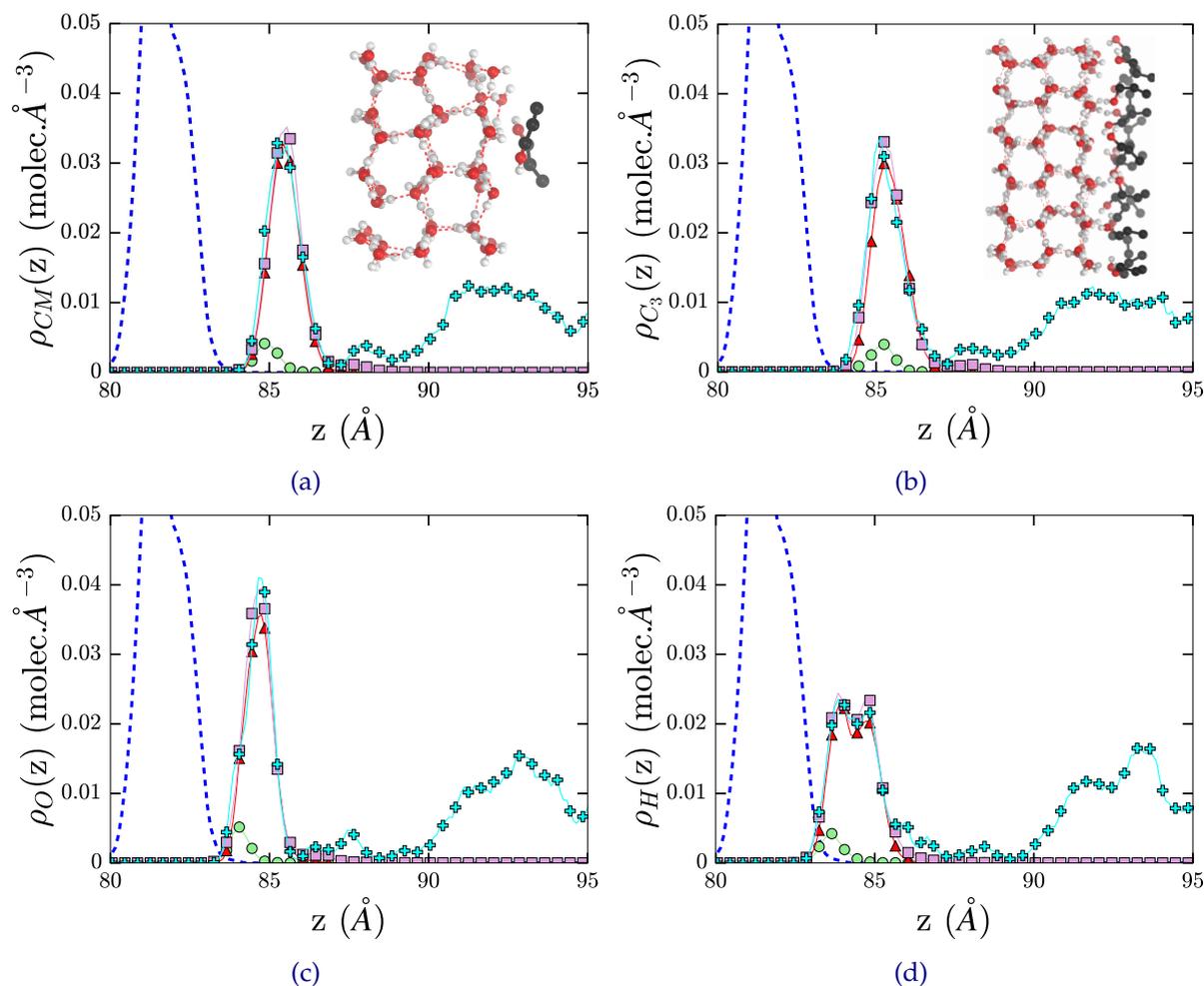


FIGURE 4.10 – Profils de densité en fonction de la distance le long de l'axe z (a) du centre de masse des molécules de C_3H_8O , (b) de l'atome C_3 des molécules de C_3H_8O , (c) de l'atome O des molécules de C_3H_8O et (d) de l'atome H des molécules de C_3H_8O . Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3 et les croix cyan le Système 4.

masse (Figure 4.11a). Ceci suggère qu'une réorientation des molécules d'hexanal se produit lors de la saturation de la couche d'adsorption, l'axe moléculaire se redressant par rapport à la surface de glace lorsque le nombre de molécules adsorbées augmente. Cette réorientation se produit sans changer la position z du groupe carbonyle par rapport à la surface de glace. En d'autres termes, seule la chaîne aliphatique semble être affectée par l'augmentation du taux de couverture de la surface. Ceci paraît confirmé par le profil de densité de l'atome de carbone du groupe méthyle terminal (C_1), donné dans la Figure 4.11d, qui présente un pic principal situé à environ 85.5 Å dans le Système 1 et qui se déplace vers des valeurs plus élevées de z (environ 90 Å) lorsque le nombre de molécules d'hexanal sur la surface de glace augmente (Systèmes 2-4).

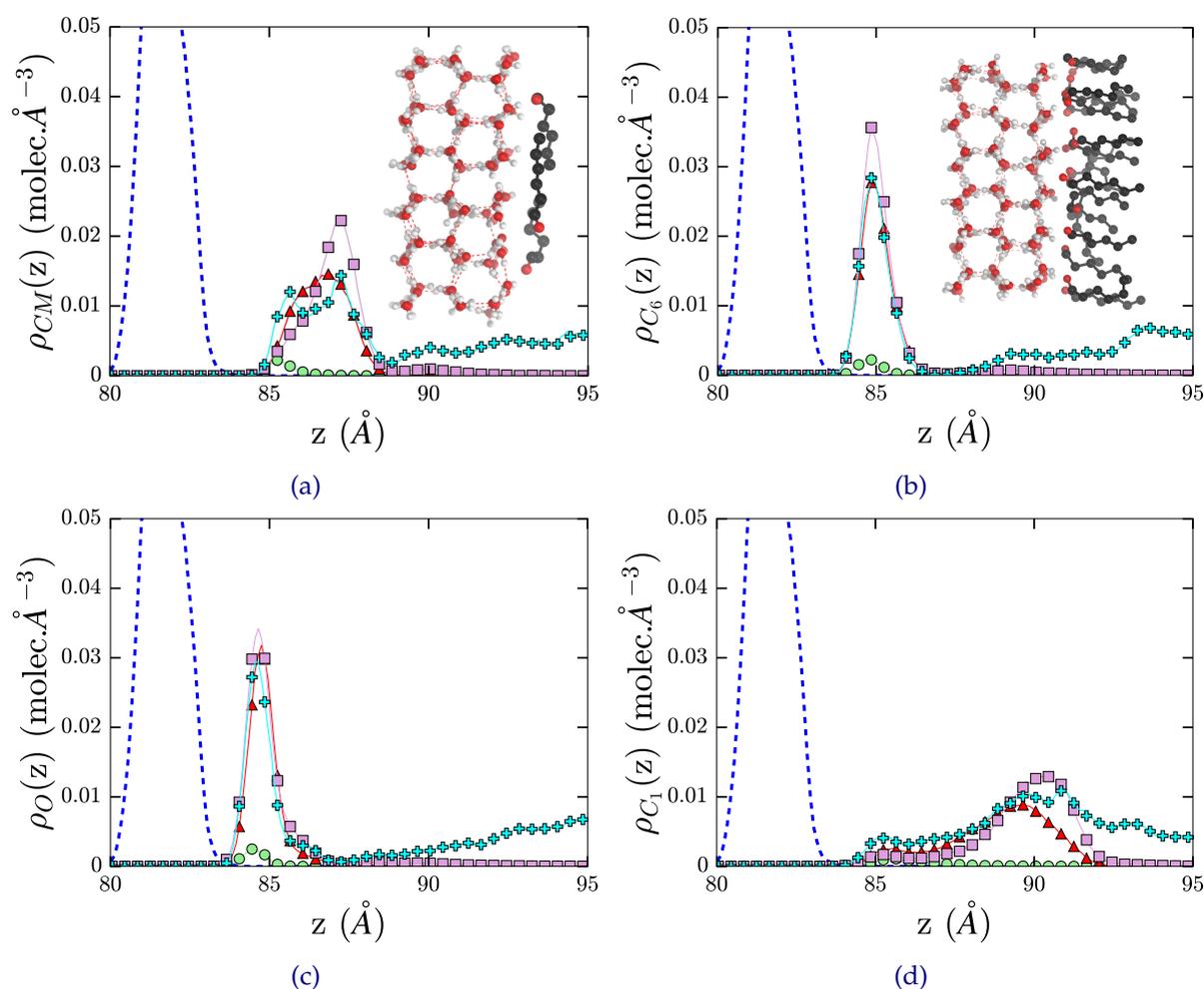


FIGURE 4.11 – Profils de densité en fonction de la distance le long de l'axe z (a) du centre de masse des molécules de $C_6H_{12}O$, (b) de l'atome C_6 des molécules de $C_6H_{12}O$, (c) de l'atome O des molécules de $C_6H_{12}O$ et (d) de l'atome C_1 des molécules de C_3H_8O . Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3 et les croix cyan le Système 4.

Energie d'adsorption du n-propanol et de l'hexanal

Pour mieux comprendre le contexte énergétique de l'adsorption, les distributions des contributions $U_{\text{ads-w}}$ et $U_{\text{ads-ads}}$ à l'énergie totale de liaison ont été calculées. Ces contributions résultent respectivement de l'interaction entre les molécules adsorbées (n-propanol ou hexanal) et les molécules d'eau de la glace, ainsi que de l'interaction latérale entre molécules adsorbées. Les distributions $P(U_{\text{ads-w}})$ et $P(U_{\text{ads-ads}})$ correspondantes obtenues pour les Systèmes 1 à 3 (c'est-à-dire avant la condensation tridimensionnelle) sont présentées en Figure 4.12.

On remarque qu'à faible couverture de la surface de glace, la distribution $P(U_{\text{ads-w}})$ présente un seul pic, plutôt large, situé à environ -67 kJ/mol et -58 kJ/mol, respectivement pour le n-propanol et l'hexanal, avec des valeurs moyennes d'environ -70 kJ/mol et -59 kJ/mol. Dans le même temps, la distribution $P(U_{\text{ads-ads}})$ (Figure 4.12) est caractérisée par un pic important à de très faibles valeurs d'énergie, à la fois pour le n-propanol et l'hexanal, ce qui indique que, pour le Système 1, les molécules adsorbées restent plutôt éloignées les unes des autres à la surface de glace, sans interaction latérale significative. Par conséquent, les molécules adsorbées peuvent être considérées comme étant pratiquement isolées les unes des autres sur la surface et les valeurs du pic des distributions $P(U_{\text{ads-w}})$ peuvent donc être utilisées pour estimer l'énergie d'adsorption correspondant à un taux de couverture de la surface infiniment faible [262].

À mesure que la couverture de la surface de glace augmente (Systèmes 2 et 3), le pic de la distribution $P(U_{\text{ads-w}})$ se déplace progressivement vers des valeurs d'énergie plus élevées (valeurs absolues plus petites), atteignant environ -41 et -39 kJ/mol dans le Système 3 pour le n-propanol et l'hexanal, respectivement. Concomitamment, le pic de grande intensité dans la distribution $P(U_{\text{ads-ads}})$ (Figure 4.12) se déplace vers des valeurs d'énergie beaucoup plus basses, indiquant une forte augmentation des interactions latérales au sein de l'adsorbat, au détriment des interactions des molécules adsorbées avec la glace.

Juste avant que la condensation ne survienne (Système 3), la distribution $P(U_{\text{ads-ads}})$ est caractérisée par un seul pic à environ -55 kJ/mol dans le cas de l'hexanal, tandis que dans le cas du n-propanol, elle présente un pic principal à environ -50 kJ/mol et un autre pic, plus petit, à environ -25 kJ/mol. En considérant que l'énergie d'une liaison hydrogène se situe typiquement dans la plage $[-25 - -20]$ kJ/mol, ces résultats indiquent que les molécules adsorbées peuvent former une ou deux liaisons hydrogène avec leurs voisines. On notera toutefois que la situation réelle pourrait être plus compliquée à interpréter, car une partie des interactions latérales entre molécules adsorbées provient très certainement d'interactions supplémentaires entre les longues chaînes aliphatiques, laquelle dépend de leurs orientations et proximités.

Afin de mieux analyser la question des liaisons intermoléculaires, j'ai calculé le nombre

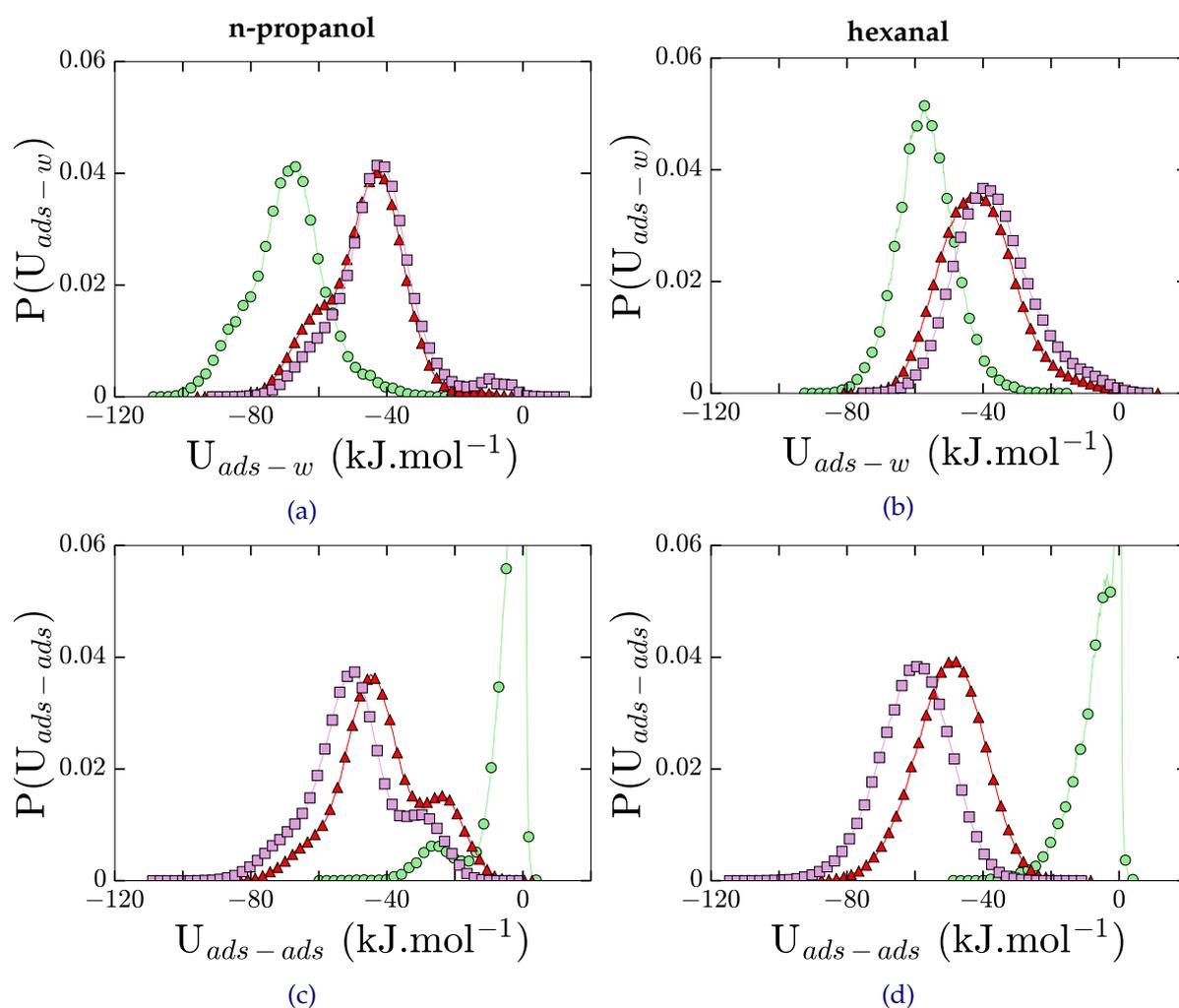


FIGURE 4.12 – Distributions des énergies d'interaction (a) entre une molécule de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ et les molécules de H_2O , (b) entre une molécule de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$ et les molécules de H_2O , (c) entre molécules de $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ et (d) entre molécules de $\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}$. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3.

moyen de liaisons hydrogène formées entre les molécules de n-propanol et les molécules d'eau, ainsi qu'entre les molécules de n-propanol voisines au sein de la couche adsorbée, en utilisant le critère géométrique standard pour la définition de ces liaisons OH [263]. Pour le Système 1, environ 3 liaisons hydrogène sont ainsi formées entre le n-propanol et les molécules d'eau, ce qui apparaît pleinement en accord avec la valeur calculée de l'énergie d'adsorption à un taux de couverture infiniment faible (-70 kJ/mol). En augmentant la couverture en n-propanol avec la fugacité, le nombre moyen de liaisons hydrogène entre le n-propanol et la glace passe d'environ 3.1 (Système 1) à environ 1.6 et 1.3 pour les Systèmes 2 et 3 respectivement, en relation avec l'augmentation des valeurs $U_{\text{ads-w}}$ à environ -40 kJ/mol. Simultanément, le nombre moyen de liaisons hydrogène entre les molécules de n-propanol voisines au sein de la couche adsorbée augmente, passant d'environ 0.1 (Système 1) à 0.9 (Système 2) et 1.1 (Système 3), en accord également avec les variations des valeurs $U_{\text{ads-ads}}$. Cependant, en considérant qu'une liaison hydrogène représente environ -25 kJ/mol, on peut conclure que le pic autour de -50 kJ/mol observé dans la distribution $P(U_{\text{ads-ads}})$ pour le Système 3 inclut forcément une contribution provenant de l'interaction de type van der Waals entre les chaînes aliphatiques des molécules d'adsorbat. Pour l'hexanal, on notera que le modèle d'interaction utilisé ne prend pas explicitement en compte l'atome H du groupe aldéhyde, empêchant ainsi toute analyse rigoureuse des liaisons hydrogène pour cette molécule.

Orientations du n-propanol et de l'hexanal

Dans la mesure où les molécules adsorbées sont considérées comme flexibles, et donc déformables, dans les simulations, les premières conclusions tirées de l'étude des profils de densité $\rho(z)$ doivent être confirmées par la caractérisation explicite des orientations moléculaires à la surface de la glace. L'orientation de l'axe moléculaire, défini par l'angle θ_1 formé entre le vecteur normal à la surface de glace (z) et le vecteur $\overrightarrow{C-C}$ reliant l'atome de carbone (C_1) du groupe aliphatique terminal (CH_3) à l'atome de carbone portant la fonction alcool (C_3) ou aldéhyde (C_6). Dans ce cas, un angle $\cos \theta_1 = 1$ correspond à une configuration où ce vecteur $\overrightarrow{C-C}$ est perpendiculaire à la surface de glace, le groupe aliphatique pointant vers la surface tandis que le groupe fonctionnel est dirigé vers la phase gazeuse. De plus, pour obtenir davantage d'informations sur l'orientation des groupes fonctionnels de ces molécules par rapport à la surface de glace, il est également intéressant de regarder l'angle θ_2 formé entre l'axe z et le vecteur $\overrightarrow{C-O}$, ainsi que l'angle θ_3 pour le n-propanol, qui est formé entre l'axe z et le vecteur \overrightarrow{OH} . Il est important de noter qu'en raison de la flexibilité des molécules dans les simulations, leur orientation ne peut pas être déterminée de manière unique par le jeu des deux coordonnées polaires indépendantes θ et ϕ utilisé dans de nombreuses études précédentes [16] mais réservé à la description de l'orientation d'un corps rigide [264].

L'analyse orientationnelle qui suit (Figure 4.13) est limitée aux molécules de n-propanol et d'hexanal qui sont directement liées à la surface de glace, c'est-à-dire celles correspondant au premier pic observé dans les profils de densité des centres de masse de l'adsorbat (Figure 4.10).

La distribution des valeurs de l'angle $\cos \theta_1$ pour le n-propanol (Figure 4.13a) indique clairement qu'une réorientation de l'axe moléculaire se produit lorsque le nombre de molécules adsorbées augmente. Ainsi, à très faible taux de couverture de la surface de glace (Système 1), cette distribution présente un pic unique avec un maximum qui correspond à une valeur $\theta_1 \approx 103^\circ$. Ce pic se déplace vers des valeurs plus élevées de $\cos \theta_1$ pour les Systèmes 2 et 3, et atteint son maximum pour une valeur correspondant à $\theta_1 \approx 155^\circ$ (Système 3). Ces évolutions indiquent que les molécules de n-propanol passent d'une configuration dans laquelle leur axe moléculaire est posé presque parallèlement à la surface de glace (Système 1), à une configuration où cet axe moléculaire est incliné d'environ 25° par rapport à la normale à la surface, lorsque le nombre de molécules adsorbées est plus élevé (Système 3). Dans tous les cas, la tête polaire de la molécule d'alcool pointe vers les molécules d'eau de la surface de glace. Toutefois, l'orientation de cette tête polaire change significativement lorsque le nombre de molécules de n-propanol adsorbées augmente. Ainsi, à haut taux de couverture, $P(\cos \theta_3)$ présente un double pic (Figure 4.13e) correspondant à des configurations où la liaison OH pointe soit vers la surface, soit vers la phase gazeuse. Ceci conforte l'hypothèse faite précédemment concernant la formation de liaisons hydrogène donneuses et acceptrices de protons avec les molécules d'eau sous-jacentes (comme suggéré par l'analyse du profil de densité des atomes H).

Un comportement similaire est observé pour les molécules d'hexanal, qui passent de configurations presque parallèles à la surface de glace à faible taux de couverture (Figure 4.13b), à des configurations où leur axe moléculaire est incliné d'environ 30° par rapport à l'axe z , de sorte que si la fonction aldéhyde pointe toujours vers la surface de glace quel que soit le taux de couverture, la longue chaîne aliphatique se redresse lorsque le nombre de molécules adsorbées augmente, de manière à ce que le groupe CH_3 terminal pointe vers la phase gazeuse. On notera qu'en ce qui concerne l'orientation de la tête polaire, la liaison CO reste préférentiellement orientée presque parallèlement à la surface de glace, comme indiqué par la distribution correspondante $P(\cos \theta_2)$ (Figure 4.13d).

Les conclusions de ces analyses orientationnelles sont donc parfaitement cohérentes avec les informations tirées des évolutions des profils de densité avec l'augmentation du taux de couverture, ainsi qu'avec les distributions correspondantes des contributions $U_{\text{ads-ads}}$ et $U_{\text{ads-w}}$ à l'énergie totale de liaison, telles qu'analysées ci-dessus.

4.1.4 Discussion et conclusion

Les résultats des simulations GCMC mettent en évidence que l'éthylène est faiblement lié à la glace, avec une énergie d'adsorption moyenne d'environ -9.00 kJ/mol (soit -0.09 eV), ce qui exclut la formation d'une couche adsorbée stable sur la glace avant que la condensation tridimensionnelle ne se produise. Bien qu'il n'y ait pas d'information expérimentale disponible directement à 236 K , il est néanmoins intéressant de signaler que les résultats des simulations

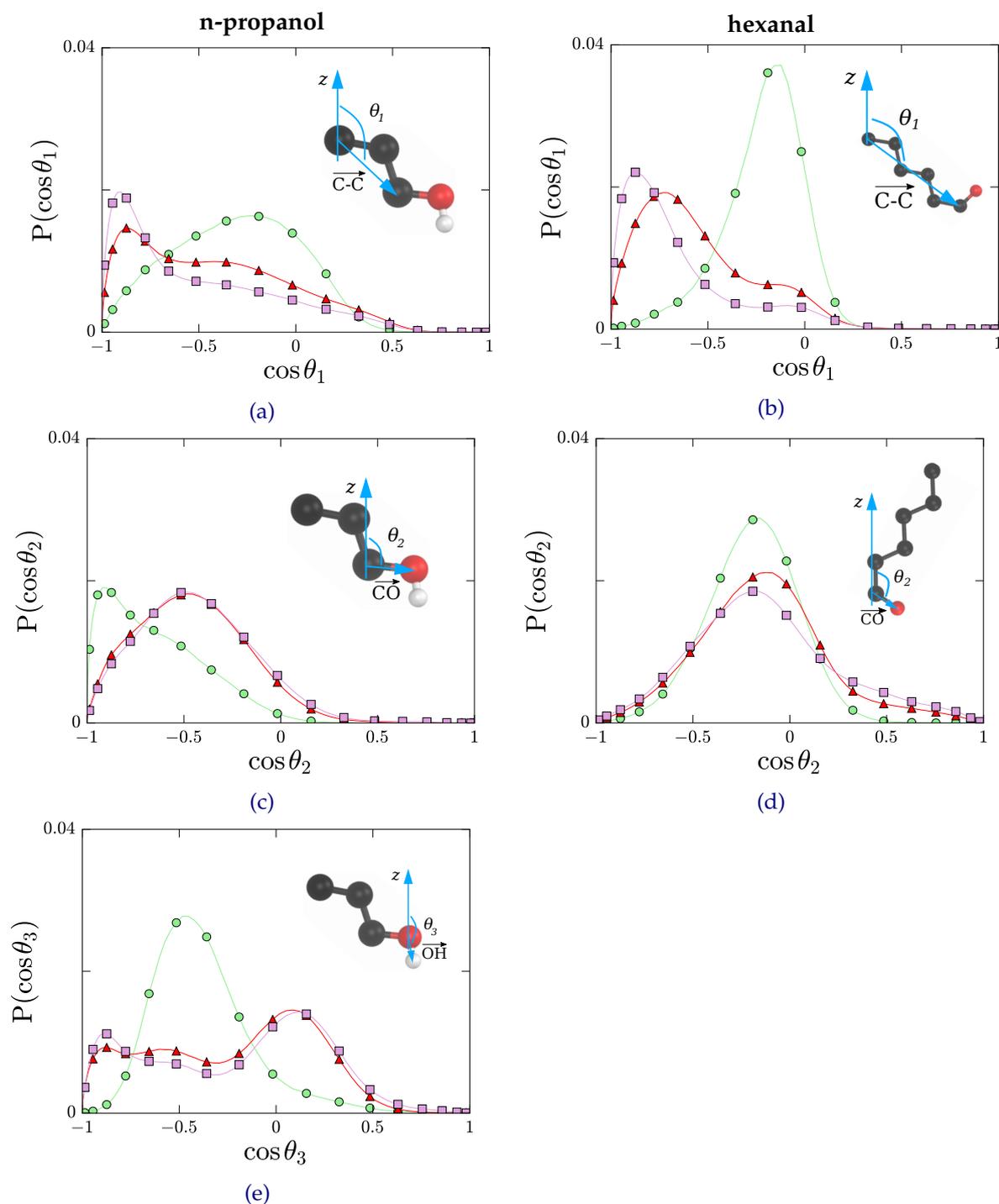


FIGURE 4.13 – Distributions (a) de $\cos \theta_1$ du n-propanol, (b) de $\cos \theta_1$ de l'hexanal, (c) de $\cos \theta_2$ du n-propanol, (d) de $\cos \theta_2$ de l'hexanal et (e) de $\cos \theta_3$ du n-propanol. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. En encarts sont représentés les angles considérés pour chaque analyse.

concordent bien avec celles issues de mesures infrarouges ayant permis de déduire que l'énergie d'interaction de l'éthylène sur la glace amorphe est d'environ 0.16 eV (15.43 kJ/mol) et celle sur la glace cristalline d'environ 0.11 eV, soit 10.61 kJ/mol [253]. De plus, les spectres expérimentaux ne montrent aucune indication que l'éthylène agit comme donneur de protons sur la glace [253], ce qui est cohérent avec l'orientation horizontale de l'axe moléculaire de l'éthylène, telle qu'analysée précédemment.

Les résultats des simulations GCMC révèlent que les molécules de n-propanol et d'hexanal sont, contrairement à l'éthylène, fortement adsorbées à la surface de la glace cristalline à 236 K, une température typique de l'environnement d'Encelade. Le processus d'adsorption correspondant est caractérisé par la stabilisation d'une couche de molécules de n-propanol sur une large plage de fugacités, et par la saturation progressive de tous les sites d'adsorption possibles pour l'hexanal, jusqu'à la condensation. Ces caractéristiques sont en accord qualitatif avec les conclusions expérimentales tirées de mesures par tubes à écoulement de Sokolov et Abbatt à 228 K [19]. En effet, dans ces expériences, il a été conclu que le processus d'adsorption du n-propanol peut conduire à la formation d'une couche saturée à la surface de la glace. De plus, il existe de fortes indications pour que les molécules adsorbées soient orientées de manière à ce que leur groupe hydroxyle se lie à la surface de la glace [19], en accord avec l'analyse des résultats. Enfin, l'enthalpie d'adsorption du n-propanol sur la glace à faible taux de couverture a été estimée à environ -68 kJ/mol (-0.7 eV) dans les expériences [19, 187], une valeur qui est très proche de celle déterminée dans les présentes simulations GCMC pour le Système 1 (environ -70 kJ/mol).

Pour l'hexanal, aucune équation de Langmuir ne peut être correctement ajustée aux données des isothermes mesurées expérimentalement entre 218 et 226 K, à basse pression ($P < 0.013$ Pa) [19], en accord qualitatif avec le comportement non-Langmuir mis en évidence par les résultats des calculs GCMC à 236 K. De plus, la valeur de l'énergie d'adsorption de l'hexanal sur la glace déterminée expérimentalement est égale à environ -64.8 ± 5.8 kJ/mol (-0.67 ± 0.06 eV) [19], ce qui est très légèrement inférieur à la valeur calculée ici à l'aide des simulations de Monte Carlo (-0.61 eV).

L'accord global entre les conclusions tirées des simulations GCMC et les données expérimentales donnent donc confiance en la capacité des potentiels d'interactions utilisés pour représenter avec précision le processus d'adsorption des molécules d'éthylène, de n-propanol et d'hexanal à la surface de la glace cristalline hexagonale, dans les conditions thermodynamiques pertinentes pour l'environnement d'Encelade. Ces études sur l'adsorption sont donc à même de fournir des données fiables (et essentielles) pour les modèles d'adsorption tels que celui développé par Bouquet *et al.* [7], en particulier les valeurs des énergies de liaison. Les simulations montrent toutefois que les isothermes d'adsorption du n-propanol et de l'hexanal ne suivent pas l'équation de Langmuir sauf à très faible pression, ce qui indique que les

valeurs correspondantes issues des expériences sont probablement sous-estimées. Enfin, les simulations GCMC fournissent des informations cruciales sur les orientations des molécules adsorbées, ce qui est important pour étudier en détail les éventuelles réactions chimiques à la surface de la glace, en particulier lorsque l'interface molécules adsorbées / phase gaz est concernée, comme dans les processus d'oxydation des composés organiques dans la troposphère [265].

4.2 Adsorption des alcools $C_2 - C_5$ à la surface de l'eau solide

DEPUIS la fin des années 1990, de nombreuses études expérimentales ont été consacrées à la caractérisation du comportement de différentes espèces sur la glace, en mettant l'accent sur le piégeage de composés organiques volatils (VOC) et semi-volatils (SVOC) dans des conditions représentatives de la troposphère [10]. En effet, ces espèces sont abondantes dans l'atmosphère terrestre, où leur interaction avec la lumière et leurs réactions avec l'ozone et/ou les radicaux OH et NO_3 contribuent de manière significative à la production de HO_2 et de RO_2 , c'est-à-dire à une chimie radicalaire impactant le devenir de la majorité des autres gaz résiduels (ou *gaz traces*) [266]. Or, ces espèces VOC et SVOC contiennent des groupes fonctionnels oxygénés qui peuvent aisément former des liaisons hydrogène avec les molécules d'eau et donc conduire à un piégeage plus ou moins important par les cristaux de glace présents dans les hautes couches de l'atmosphère (en particulier, dans les cirrus de la haute troposphère). Une quantification la plus exacte possible de la partition des VOC et SVOC sur la glace est donc indispensable pour une meilleure prise en compte des processus hétérogènes dans la physico-chimie de l'atmosphère.

Parallèlement aux études expérimentales, des investigations théoriques basées soit sur des approches de chimie quantique [154], soit sur des simulations numériques utilisant des champs de force classiques [16] ont été mises en oeuvre. En effet, ces approches sont en capacité de fournir des informations à l'échelle moléculaire sur les processus d'adsorption à la surface de la glace, qui peuvent ensuite être comparées aux données expérimentales disponibles ou venir compléter celles-ci. Les modélisations peuvent également être utilisées pour caractériser les systèmes considérés dans des conditions spécifiques qui ne seraient pas facilement accessibles aux expériences, pour des questions de coût ou de dangerosité dans la manipulation des gaz concernés (comme HNO_3 , par exemple). Parmi les différentes approches de simulation développées, la méthode Monte Carlo grand canonique (GCMC) s'est avérée particulièrement adaptée pour modéliser l'interaction entre les VOC/SVOC et la glace [207, 267] et depuis sa première application au cas de l'adsorption du méthanol sur la glace dans des conditions troposphériques [148], cette méthode a été utilisée pour étudier une multitude d'autres molécules et systèmes [196-200, 202, 260-262, 268-280].

Dans l'ensemble, un accord raisonnable, voire très bon, a toujours été trouvé entre les données simulées et celles issues des expériences. C'est en particulier vrai pour le méthanol [148], bien qu'un léger décalage en température (d'environ 5 K) ait été constaté, l'isotherme calculée à 200 K se situant entre les isothermes expérimentales obtenues à 203 et 208 K. Ce décalage a été attribué à une légère sur-estimation de la force de l'interaction entre molécules de méthanol par rapport à celle entre molécules d'eau et molécules de méthanol. Il est important de mentionner que le modèle d'interaction utilisé dans cette étude avait été spécifiquement développé pour décrire l'interaction méthanol-eau et que son utilisation pour d'autres molécules

d'alcool pourrait donc être questionnée, alors que ces molécules méritent une attention spécifique en raison de leur abondance dans l'atmosphère terrestre [281] et de leur détection dans de nombreuses régions de l'Univers où les surfaces de glace sont également susceptibles d'être présentes [70].

L'application au cas de l'adsorption sur la glace de différents alcools a fait l'objet d'un article dans la revue *The Journal of Chemical Physics* [201].

4.2.1 Précisions sur les simulations

Modèles moléculaires

Afin d'étudier le comportement d'autres molécules d'alcool sur la glace, il est nécessaire d'utiliser, dans les simulations, des modèles d'interaction appropriés combinant une relative simplicité et une bonne transférabilité d'un système à un autre, afin de pouvoir simuler tout type de système alcool/glace, tel que possiblement rencontré dans l'atmosphère terrestre ou ailleurs. Ainsi, le champ de force AUA4 semble être un choix approprié [256]. Ce champ de force a été spécialement développé pour les molécules d'alcool et de polyalcool, il est donc crucial qu'il reproduise de manière suffisamment précise au moins certaines des données expérimentales. En effet, le comportement d'adsorption de différents alcools à la surface de la glace cristalline a été étudié expérimentalement de manière approfondie, dans la plage de températures comprise entre 213 et 245 K en fonction de la taille moléculaire [19], fournissant ainsi un ensemble de données auxquelles les résultats des simulations peuvent être comparés afin d'en tester la pertinence. Ainsi, j'ai mis en oeuvre des calculs GCMC pour calculer les isothermes d'adsorption de quatre molécules d'alcool linéaires et de taille croissante (éthanol, n-propanol, n-butanol et n-pentanol) sur la glace et comparer les résultats correspondants aux isothermes mesurées.

Les simulations ont été conduites à différentes températures, allant de 213 K à 245 K, selon la plage de températures considérée expérimentalement [19]. La glace I_h [243] utilisée pour les simulations est celle de la Figure 3.10. Les dimensions de la boîte de simulation sont, elles-aussi, restées inchangées.

Le modèle rigide TIP4P/Ice a été utilisé pour représenter les molécules d'eau [237], tandis que les quatre molécules d'alcool considérées ici ont donc été représentées grâce au modèle flexible AUA4. Ce modèle a été choisi car il a été spécialement développé pour modéliser les propriétés liquides d'une grande série d'alcools avec une transférabilité aux alcools primaires (méthanol, éthanol, propan-1-ol, hexan-1-ol, octan-1-ol), les alcools secondaires (propan-2-ol), les alcools tertiaires (2-méthylpropan-2-ol), le phénol et les diols (1,2-éthylène glycol, 1,3-propanediol, 1,5-pentanediol) [256]. De plus, comme montré précédemment, ce potentiel a donné des résultats convaincants lorsqu'il a été utilisé pour caractériser l'adsorption du propanol sur la glace dans des conditions typiques de l'environnement d'Encelade [200]

(voir section 4.1).

Toutes les simulations ont été réalisées à l'aide du code Monte Carlo GIBBS [208].

Pour les simulations GCMC, une phase d'équilibration typique a compris entre 2×10^8 et 9×10^8 pas Monte Carlo (MC), en fonction de la fugacité considérée, suivie d'une étape de production allant de 1×10^8 à 2×10^8 pas MC (selon les taux de couverture de la glace analysés). Dans ces simulations, les molécules d'alcool étant considérées comme flexibles, cinq types de mouvements Monte-Carlo ont été pris en compte, à savoir l'insertion, la suppression, la translation, la rotation et le changement de configuration moléculaire interne, chacun étant réalisé avec une probabilité égale de 20%. En revanche, les molécules d'eau du substrat de glace, rigides, ne sont soumises qu'à des mouvements de rotation et de translation, réalisés avec des probabilités égales.

Méthode Widom Insertion

Plutôt qu'avec le potentiel chimique, le code GIBBS permet de travailler directement avec la fugacité (*cf.* Equation (3.64)), qui est la manière la plus pratique de simuler des isothermes d'adsorption directement comparables aux données expérimentales, à condition qu'une conversion fiable de la fugacité en pression puisse être réalisée [208] (Equation (3.65)). Une telle relation entre la fugacité et la pression peut être obtenue via un modèle thermodynamique classique telle qu'une équation d'état ou des coefficients d'activité, lorsque ceux-ci sont disponibles. Cependant, cela peut ne pas être cohérent avec le modèle de potentiel utilisé dans les simulations. À la place, il est possible d'utiliser une procédure des tests d'insertions de Widom qui repose sur des insertions de molécules tests lors d'une simulation (N, P, T) préliminaire de la phase fluide à la pression souhaitée [206, 208], comme expliqué dans la partie méthodologique de ce manuscrit (voir 3.2.4). Cette procédure, dont les détails techniques sont donnés ci-dessous, est basée sur la détermination du potentiel chimique d'excès des espèces insérées et, par conséquent, prend en compte de manière adéquate le champ de force utilisé dans les simulations et la possible non-idéalité des espèces adsorbées [183].

Pour commencer, une série de simulations Monte Carlo dans l'ensemble (N, P, T) a d'abord été réalisée pour chaque espèce considérée, en utilisant une très grande boîte de simulation, cubique, de dimensions de départ $3.10^4 \text{ \AA} \times 3.10^4 \text{ \AA} \times 3.10^4 \text{ \AA}$, contenant 300 molécules d'alcool. On notera que le volume de départ de la boîte de simulation doit être très grand pour éviter tout état métastable dans la simulation lié à un éventuel confinement des molécules dans un volume de départ trop petit. Dans ces simulations, les molécules ont été soumises non seulement à des mouvements Monte Carlo de translation (30%) et de rotation (30%), mais aussi à des changements de configuration interne (35%). De plus, la simulation étant effectuée dans l'ensemble (N, P, T) , le mouvement MC de changement de volume de la boîte a été mis à 5%.

Une fois l'équilibre thermodynamique atteint (après une période d'équilibration de 5×10^7 pas MC, *i.e.* lorsque l'énergie, le volume et la densité ne fluctuent que très modérément autour de leurs valeurs moyennes), le potentiel chimique de l'espèce d'alcool considérée a été calculé comme suit [218]. Pendant 10^8 pas MC supplémentaires, une molécule test a été insérée de manière aléatoire dans le système et l'énergie potentielle excédentaire ΔU_{N+1} due à son ajout a été calculée. Les probabilités d'essai des mouvements Monte Carlo pendant cette phase ont été fixées à 20% pour la translation et la rotation, à 9% pour le changement de configuration interne, à 1% pour le changement de volume, et à 50% pour les tests d'insertion.

Le potentiel chimique d'excès, μ^{ex} , pour chaque alcool, a ensuite été calculé en faisant des moyennes par blocs de 10^6 pas MC (*block average*) des contributions énergétiques des molécules d'essai selon l'équation (3.68) [206, 218], sur un nombre total de 10^8 pas MC au total. Les valeurs obtenues de μ^{ex} ont ensuite été converties en fugacité à l'aide des équations thermodynamiques habituelles [206], donnant ainsi la correspondance entre la fugacité et la pression souhaitée (équation (3.64)). Cela a permis de déterminer le coefficient de fugacité (équation (3.65)), qui est une indication de la non-idéalité du système étudié.

4.2.2 Résultats et discussion

Isothermes d'adsorption

Le nombre moyen $\langle N \rangle$ de molécules d'alcool calculé par la méthode GCMC dans la boîte de simulation est présenté en Figure 4.14 en fonction de la fugacité de l'alcool, pour chaque espèce étudiée (éthanol (C_2H_6O), n-propanol (C_3H_8O), n-butanol ($C_4H_{10}O$) et n-pentanol ($C_5H_{12}O$)), à 228 K, une température pour laquelle des résultats expérimentaux sont disponibles pour ces quatre espèces [19]. On notera que ces isothermes sont en réalité des isothermes d'adsorption dans la mesure où aucune molécule d'alcool n'est trouvée isolée dans la phase gaz, loin de la surface de glace.

Dans l'ensemble, les quatre isothermes d'adsorption simulées présentent une forme similaire. À faible fugacité, une augmentation rapide du nombre de molécules adsorbées $\langle N \rangle$ est observée, ce qui peut être attribué à la formation de la couche d'adsorption. Ensuite, dans une large gamme de valeurs, un changement de la fugacité n'entraîne qu'une variation faible de $\langle N \rangle$, ce qui est une forte indication pour la formation d'une monocouche stable de molécules d'alcool à la surface de la glace. Enfin, à des valeurs de fugacité plus élevées, l'isotherme présente une marche abrupte, à la valeur seuil f_0 de la fugacité, qui est une indication claire pour la condensation tridimensionnelle des molécules d'alcool.

Il est intéressant de mentionner que la valeur de f_0 diminue lorsque la taille de la molécule d'alcool augmente, en accord avec les valeurs des pressions de vapeur saturantes correspondantes, qui ne sont toutefois disponibles que pour des températures plus élevées [259, 282].

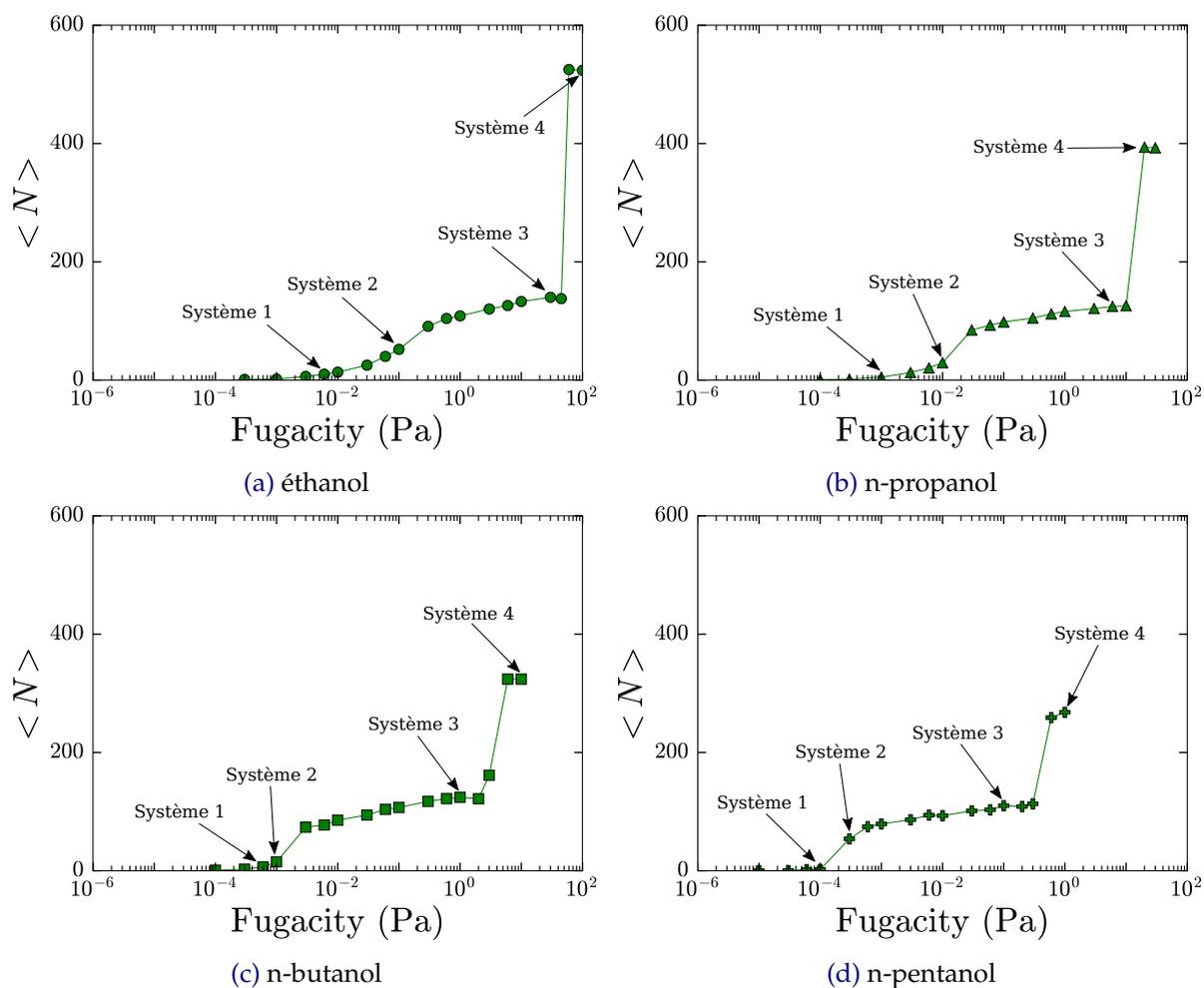


FIGURE 4.14 – Isothermes d'adsorption des différents alcools étudiés en fonction de la fugacité à 228 K. Les Systèmes étudiés pour les analyses statistiques sont désignés par les flèches. Isotherme d'adsorption (a) de l'éthanol, (b) du n-propanol, (c) du n-butanol et (d) du n-pentanol.

Pour étudier les isothermes d'adsorption des alcools dans le contexte de la théorie de Langmuir, souvent utilisée pour interpréter les données expérimentales [10], les courbes $\langle N \rangle$ en fonction de la fugacité ont été converties sous la forme Γ en fonction de P/P_0 (Figure 4.15). P est la pression obtenue grâce à l'équation (3.65) et φ , le coefficient de fugacité, calculé grâce à la procédure Widom Insertion, dont les valeurs sont 1, 0.975, 0.876, 0.766 pour l'éthanol, le n-propanol, le n-butanol et le n-pentanol, respectivement. Notez que ces dernières valeurs, nettement inférieures à l'unité, donnent une indication sur la non-idealité de ces gaz, tels que modélisés avec le potentiel d'interaction AUA4. Les valeurs de P_0 ont été estimées directement à partir des valeurs de f_0 relevées sur les isothermes (*i.e.*, valeurs pour laquelle une marche abrupte a été obtenue) : 45.0 Pa, 10.0 Pa, 2.0 Pa, 0.3 Pa pour respectivement l'éthanol, le n-propanol, le n-butanol et le n-pentanol.

Il est important de noter que ces valeurs de P_0 peuvent, au moins qualitativement, être comparées aux pressions de vapeur saturantes correspondantes, extrapolées à 228 K à partir de mesures réalisées à des températures plus élevées. Cette extrapolation est faite en utilisant l'équation d'Antoine et en tenant compte de deux ensembles différents de coefficients d'Antoine disponibles dans la littérature [259, 282]. Ainsi, les valeurs expérimentales de P_0 sont estimées dans les plages suivantes : [30.07 – 45.07] Pa, [5.22 – 7.33] Pa, [0.25 – 0.32] Pa et [0.04 – 0.05] Pa, pour l'éthanol, le n-propanol, le n-butanol et le n-pentanol, respectivement. Ainsi, à partir de la comparaison entre les valeurs de P_0 issues des simulations à 228 K (qui dépend fortement du modèle de potentiel d'interaction via la conversion de la fugacité en pression) et celles extrapolées à partir de données expérimentales, il est possible de conclure que le modèle de potentiel d'interaction utilisé ici est probablement légèrement meilleur pour l'éthanol et le n-propanol que pour le n-butanol et le n-pentanol pour représenter les interactions intermoléculaires entre ces molécules d'alcool.

Les ajustements par le modèle de Langmuir des isothermes GCMC sont présentés sur la Figure 4.15 pour les quatre molécules d'alcool considérées. Comme on peut le constater sur cette Figure, aucun des cas simulés ne peut être représenté par une isotherme de Langmuir sur la totalité de la plage des pressions relatives. Ainsi, le comportement de l'éthanol sur la glace à 228 K n'est de type Langmuir que jusqu'à une pression relative d'environ 0.1, c'est-à-dire dans une plage de pression pour laquelle le nombre de molécules adsorbées reste faible. À des valeurs de pression relative plus élevées, l'isotherme simulée s'éloigne clairement du comportement de Langmuir. La situation est similaire pour le n-propanol, pour lequel le comportement de Langmuir n'est préservé que jusqu'à $P_{\text{rel}} \sim 0.1$, comme cela a été observé précédemment à 236 K [200] (voir section 4.1). Pour les deux autres molécules d'alcool, l'isotherme de Langmuir ne peut pas être ajustée de manière satisfaisante à l'isotherme simulée au-dessus de $P_{\text{rel}} \sim 0.05$. Une analyse détaillée de la couche d'adsorption est donc nécessaire pour mieux caractériser le piégeage des quatre molécules d'alcool considérées sur la glace et, ainsi, expliquer leur comportement non-Langmuir.

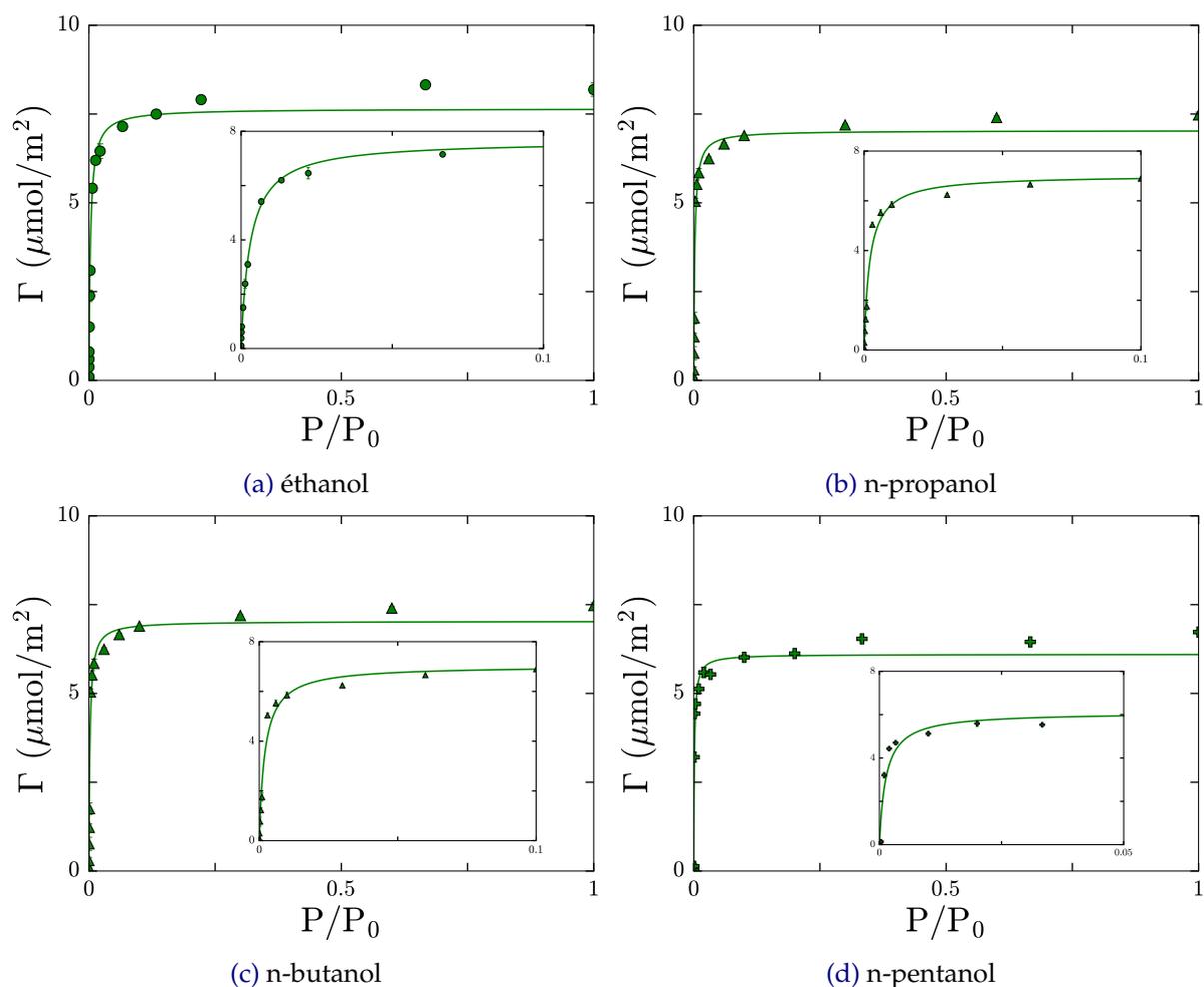


FIGURE 4.15 – Isothermes d’adsorption, exprimées en Γ , de différents alcools en fonction de la pression relative P/P_0 à 228 K. Les courbes vertes représentent les meilleurs ajustements par une fonction de Langmuir. Les encarts sont des zooms de certaines parties des Figures. Isotherme d’adsorption (a) de l’éthanol, (b) du n-propanol, (c) du n-butanol et (d) du n-pentanol.

Afin d'étudier plus précisément le comportement d'adsorption des molécules d'alcool considérées, quatre valeurs de fugacités ont été sélectionnées, illustrant quatre situations différentes typiques à la surface de la glace (Figure 4.14). Ainsi, le Système 1 correspond à une faible valeur de la fugacité, pour laquelle très peu de molécules sont adsorbées à la surface de la glace, tandis que le Système 2 a été choisi à une valeur de fugacité correspondant très probablement à une couche d'adsorption non saturée (partie croissante de l'isotherme, avant que le plateau ne commence dans la Figure 4.14). Pour le Système 3, la valeur de la fugacité est située juste en dessous du point de condensation, tandis qu'une valeur de fugacité au-delà de f_0 (condensation) définit le Système 4. Pour chaque situation, des configurations ont été sauvegardées tous les 2×10^4 pas MC pendant la phase de production des simulations, fournissant ainsi un ensemble de 5 à 10×10^3 configurations (en fonction du nombre de molécules adsorbées à la surface) pour une analyse statistique détaillée des caractéristiques configurationnelles et énergétiques de la phase adsorbée.

Densités

Les profils de densité ont été calculés à 228 K le long de l'axe z de la boîte de simulation pour les quatre alcools (de C_2 à C_5) et sont présentés en Figure 4.16. Pour calculer ces profils de densité, la position d'une molécule d'alcool a été représentée par celle de son centre de masse. Sur la figure, le profil de densité des molécules d'eau est également donné pour référence. Il faut noter que, puisque les profils $\rho_{CM}(z)$ sont calculés pour les centres de masse de molécules flexibles, plus la molécule est grande, plus le pic de la distribution peut être large, en raison des différents arrangements possibles pour les configurations moléculaires.

Comme le montre la Figure 4.16, le profil de densité $\rho_{CM}(z)$ calculé pour le Système 1 présente un seul pic très petit, situé près de la surface de la glace, pour les quatre molécules d'alcool considérées ici. Cela indique qu'il y a très peu de molécules piégées à la surface de la glace dans cette situation. Un comportement similaire est obtenu pour le Système 2, avec cependant une intensité plus importante du pic unique observé dans $\rho_{CM}(z)$, indiquant donc qu'il y a un plus grand nombre de molécules d'alcool adsorbées sur la glace, formant une seule couche non saturée à la surface.

En approchant du point de condensation (correspondant à la valeur de la fugacité f_0), cette monocouche contient de plus en plus de molécules adsorbées, comme le montre l'augmentation progressive du pic de densité situé à une distance de contact de la surface de la glace (Système 3). On peut noter que ce pic se décale légèrement vers des valeurs de z plus grandes lorsque f augmente, suggérant ainsi une réorientation de l'axe moléculaire et, par conséquent, une position plus élevée du centre de masse. Cet effet est d'autant plus prononcé que les molécules adsorbées ont une chaîne carbonée longue. De plus, pour le Système 3, $\rho_{CM}(z)$ pour l'éthanol présente clairement une longue extension du pic principal vers les plus grandes valeurs de z , signe qu'il y a, avant même la condensation, déjà quelques molécules adsorbées,

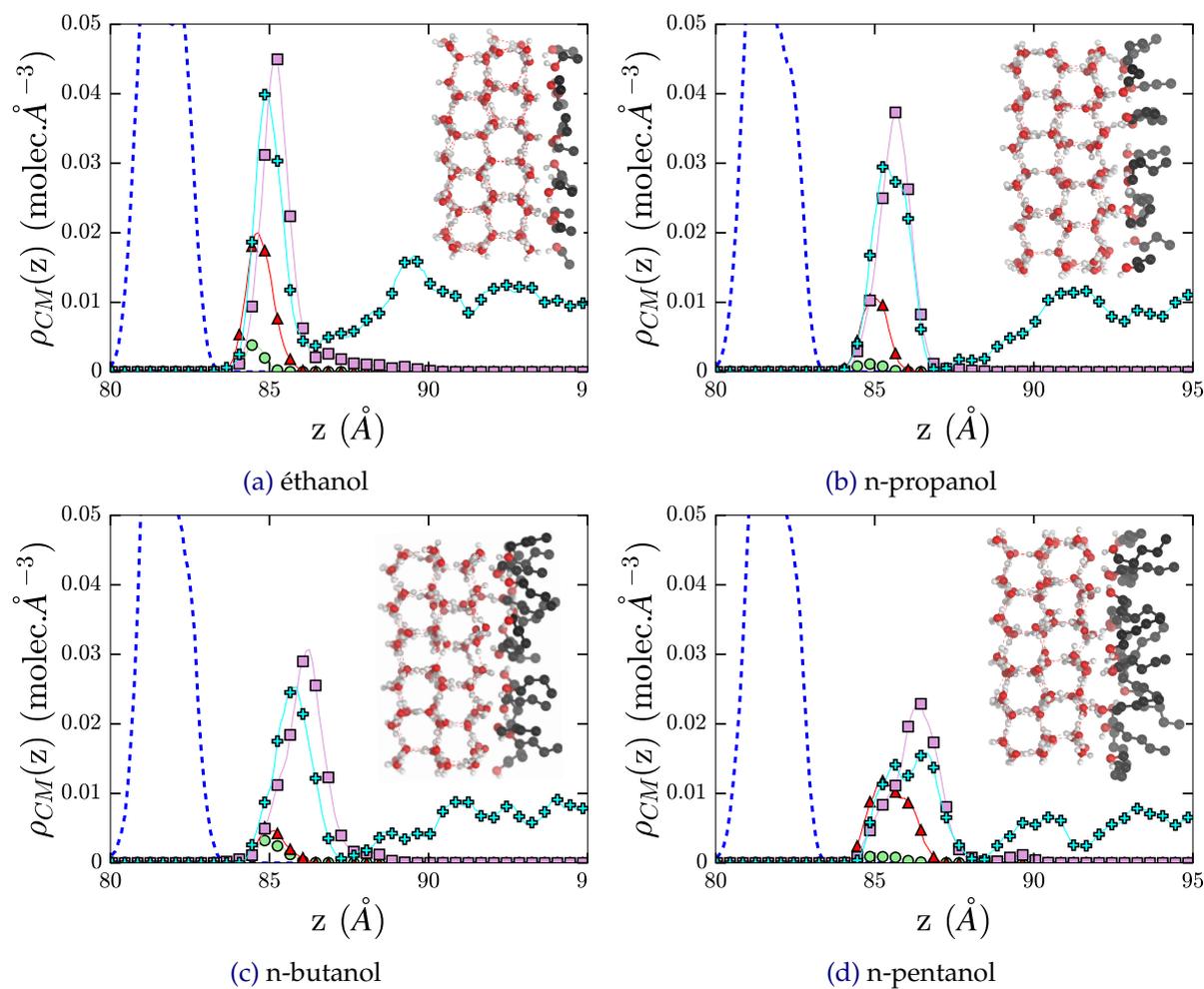


FIGURE 4.16 – Profils de densité $\rho_{CM}(z)$ des différents alcools le long de l'axe z . Les encarts représentent une image de simulation des alcools piégés à la surface de la glace. Profils de densité du centre de masse (a) des molécules d'éthanol, (b) des molécules de n-propanol, (c) des molécules de n-butanol et (d) des molécules de n-pentanol. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3 et les croix cyan le Système 4.

au-delà de la première couche.

En revanche, la couche d'adsorption pour les molécules d'alcool plus grandes reste monomoléculaire (c'est-à-dire qu'un seul pic est obtenu dans $\rho_{CM}(z)$ pour le Système 3) jusqu'à la condensation tridimensionnelle de l'adsorbat. Enfin, pour la valeur de fugacité correspondant au Système 4, la condensation a déjà eu lieu pour chaque alcool considéré ici, comme l'indique l'apparition de pics supplémentaires dans la distribution $\rho_{CM}(z)$ et son extension dans l'ensemble du volume de la boîte de simulation, au-dessus de la surface de la glace.

Energies

Afin d'obtenir des informations complémentaires sur le processus d'adsorption, les distributions d'énergie entre une molécule d'alcool adsorbée et les molécules d'eau de la glace (U_{ads-w}), ainsi qu'entre cette molécule d'alcool et les autres molécules adsorbées ($U_{ads-ads}$), ont été calculées à 228 K et sont présentées en Figures 4.17 et 4.18.

Pour le Système 1, c'est-à-dire à très faible taux de couverture de la surface, la distribution $P(U_{ads-w})$ présente un seul pic assez large, typiquement autour de -70 kJ.mol^{-1} . En considérant que l'énergie d'une liaison hydrogène est d'environ -25 kJ.mol^{-1} pour une géométrie de liaison hydrogène optimale, et généralement un peu plus faible dans les phases condensées, cette valeur de -70 kJ.mol^{-1} pourrait indiquer que les quatre molécules d'alcool forment trois liaisons hydrogène avec les molécules d'eau à faible couverture de la surface de glace.

En ce qui concerne les interactions entre molécules d'alcool, les distributions $P(U_{ads-ads})$ pour l'éthanol et le n-propanol (Figures 4.18a et 4.18b) sont également caractérisées par un seul pic, situé près de zéro, ce qui indique que, dans cette situation, ces molécules sont presque isolées les unes des autres à la surface de la glace, sans interaction latérale entre elles. Par conséquent, pour ces deux molécules d'alcool, les valeurs du maximum de la distribution en U_{ads-w} pour le Système I, (*i.e.* -69 et -67 kJ.mol^{-1} , pour l'éthanol et le n-propanol, respectivement), peuvent servir de bonne estimation pour la chaleur d'adsorption à couverture infiniment faible de la surface de glace. Notez que ces valeurs sont en bon accord avec les estimations expérimentales correspondantes de l'enthalpie d'adsorption (-61.9 ± 1.7 et $-68.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour l'éthanol et le n-propanol, respectivement) [19].

La situation est un peu plus compliquée pour les molécules de n-butanol et de n-pentanol, car à faible taux de couverture de surface (Système 1), le pic situé près de zéro dans les distributions $P(U_{ads-ads})$ est beaucoup plus large que pour les deux autres alcools et s'étend jusqu'à environ -20 kJ.mol^{-1} (Figures 4.18c et 4.18d). Cela indique clairement que les molécules de n-butanol et de n-pentanol adsorbées ne peuvent pas être considérées comme étant isolées les unes des autres à la surface de la glace, y compris pour le Système 1. Malheureusement, il ne serait pas pertinent, d'un point de vue statistique, d'étudier des taux de couverture plus faibles,

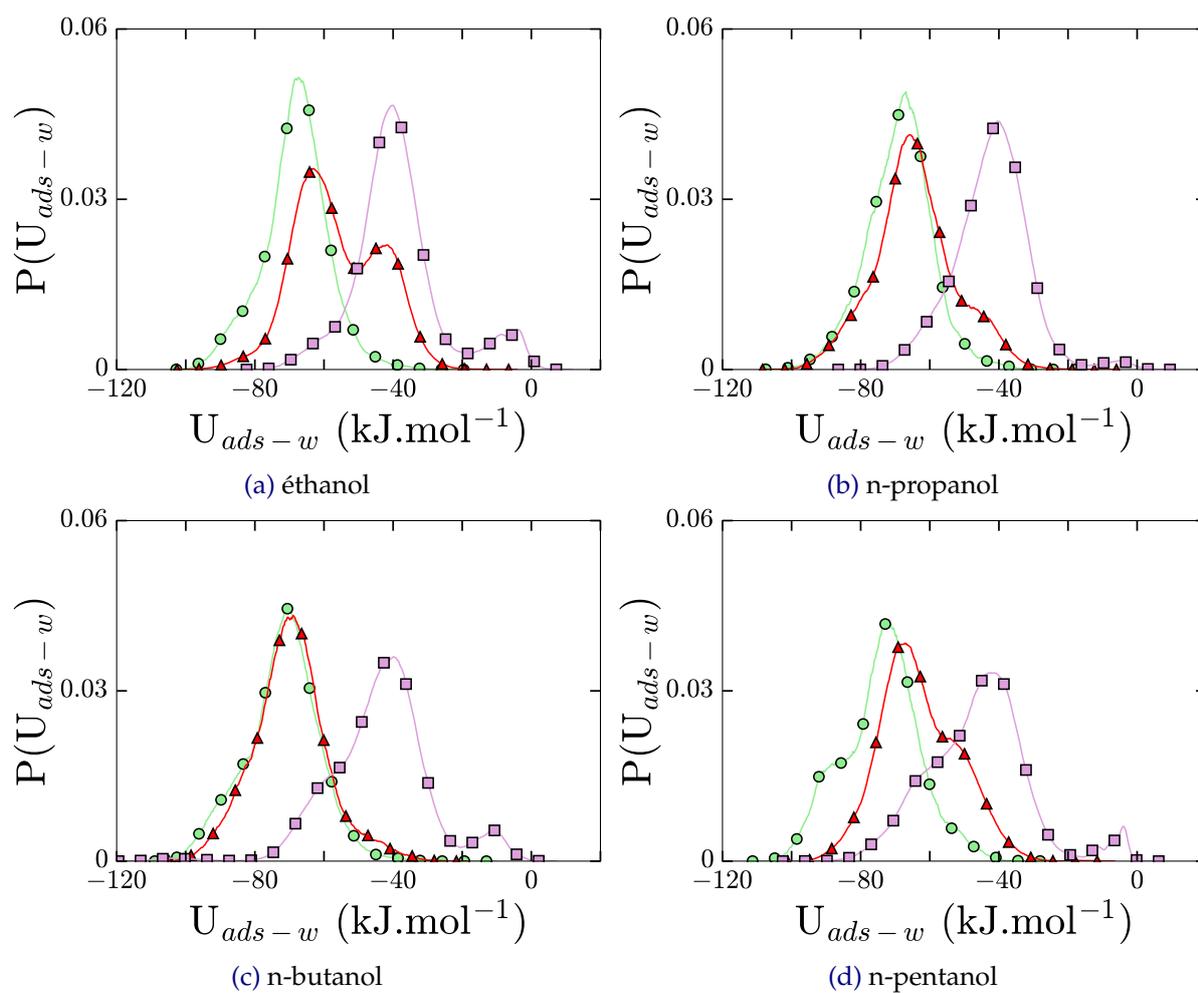


FIGURE 4.17 – Distributions énergétiques entre chaque type d'alcool et la glace $P(U_{ads-w})$ en fonction de l'énergie. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. Distributions énergétiques (a) entre une molécule d'éthanol et les molécules d'eau, (b) entre une molécule de n-propanol et les molécules d'eau, (c) entre une molécule de n-butanol et les molécules d'eau et (d) entre une molécule de n-pentanol et les molécules d'eau.

car ils correspondraient à un nombre extrêmement petit de molécules d'alcool adsorbées à la surface. On notera toutefois que les valeurs d'énergie correspondantes au maximum des distributions $P(U_{ads-w})$ pour ces deux molécules, c'est-à-dire -71 kJ.mol^{-1} , peuvent être comparées aux estimations expérimentales correspondantes de l'enthalpie d'adsorption (-67.8 ± 3.8 pour le n-butanol et $-71.5 \pm 6.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le n-pentanol) [19].

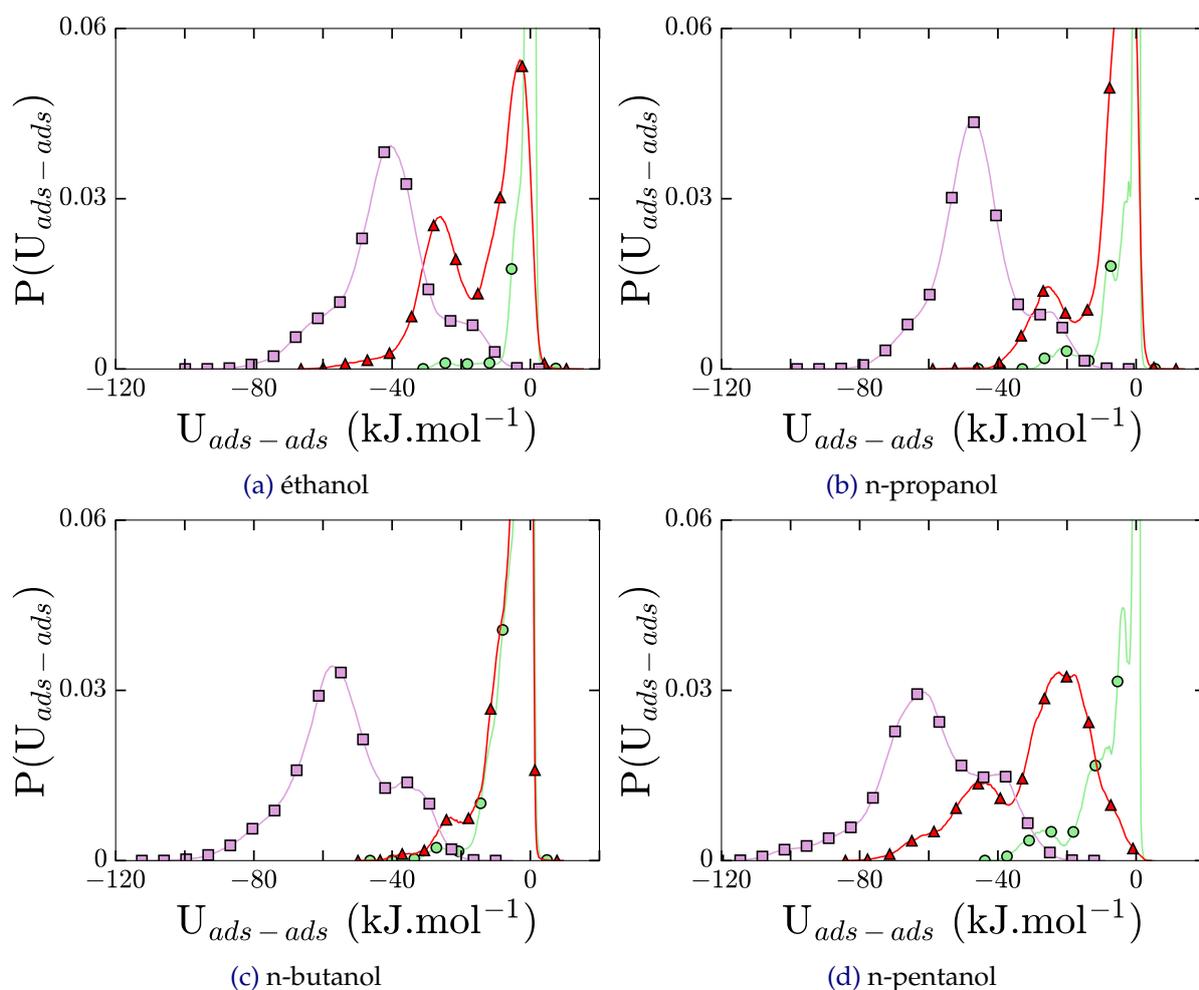


FIGURE 4.18 – Distributions énergétiques entre molécules d'alcools $P(U_{ads-ads})$ en fonction de l'énergie. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. Distributions énergétiques (a) entre molécules d'éthanol, (b) entre molécules de n-propanol, (c) entre molécules de n-butanol et (d) entre molécules de n-pentanol.

Lorsque la couverture de surface est augmentée jusqu'à la saturation de la monocouche (c'est-à-dire lorsqu'on considère le Système 3), le pic principal de $P(U_{ads-w})$ se déplace vers des valeurs d'énergie plus élevées (typiquement autour de -40 kJ.mol^{-1}), tandis que celui de $P(U_{ads-ads})$ se déplace vers des valeurs plus basses, pour les quatre molécules d'alcool. Cela indique une augmentation importante des interactions latérales lorsque le nombre de molécules adsorbées augmente, au détriment des interactions avec la surface de glace. Cette caractéristique est encore plus prononcée avec l'augmentation de la taille de la molécule adsorbée,

puisque le pic principal de $P(U_{ads-ads})$ est situé autour de -42 , -47 , -60 et -64 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ pour l'éthanol, le n-propanol, le n-butanol et le n-pentanol, respectivement. Cette situation pourrait être liée à des configurations adsorbées dans lesquelles les chaînes aliphatiques s'orientent progressivement perpendiculairement à la surface de la glace, comme l'illustrent les différents images de simulation donnés en Figure 4.16. De plus, pour le Système 3, la distribution $P(U_{ads-w})$ présente un pic supplémentaire autour de -10 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (particulièrement bien visible pour l'éthanol), qui provient de quelques molécules formant déjà une ébauche de couches supplémentaires plus éloignées de la surface de la glace. On notera que les distributions $P(U_{ads-ads})$ correspondantes présentent deux pics au lieu d'un seul, qui pourraient correspondre à différents nombres de liaisons hydrogène formées entre molécules d'alcool voisines.

Orientations

La caractérisation de la couche d'adsorption peut être complétée par l'analyse des orientations moléculaires à la surface de la glace. Cependant, cette tâche n'est rien d'évident étant donné que les molécules sont flexibles (et donc déformables) dans les simulations. Il faut donc une combinaison d'au moins trois angles indépendants pour définir les orientations prises par les molécules adsorbées : θ_1 , qui repère l'orientation de l'axe moléculaire $\overrightarrow{C-C}$ par rapport à la direction normale à la surface, θ_2 qui définit l'orientation du vecteur \overrightarrow{CO} (dans le sens carbone portant la fonction alcool vers oxygène) par rapport à cette même normale, et θ_3 pour l'orientation du vecteur \overrightarrow{OH} pointant de l'oxygène à l'atome d'hydrogène du groupe hydroxyle, toujours par rapport à l'axe z normal à l'interface gaz/glace [200] (voir section 4.1).

Dans cette analyse des orientations, j'ai choisi de définir l'axe moléculaire par le vecteur $\overrightarrow{C-C}$ reliant le groupe aliphatique terminal (CH_3) au groupe CH_2 portant la fonction alcool. Lorsque $\theta_1 = 0^\circ$ ($\cos \theta_1 = 1$), l'axe moléculaire est orienté perpendiculairement à la surface de la glace, la fonction alcool étant dirigée vers la phase gazeuse. De manière similaire, $\theta_2 = 0^\circ$ et $\theta_3 = 0^\circ$ correspondent à des configurations où les vecteurs \overrightarrow{CO} et \overrightarrow{OH} sont orientés perpendiculairement à la surface de la glace.

Les distributions des orientations sont présentées dans les Figures 4.19 et 4.20 pour les quatre molécules d'alcool considérées dans les simulations. À très faible taux de couverture (Système 1), les distributions pour l'angle θ_1 montrent un comportement similaire pour ces quatre molécules, avec un seul pic plutôt large ayant son maximum dans la plage de valeurs pour $\cos \theta_1$ comprises entre -0.3 et -0.4 , correspondant à des valeurs de θ_1 situées entre 107 et 113 degrés. Ces résultats sont caractéristiques d'orientations d'axe moléculaire déviant légèrement de l'horizontal (90 degrés signifierait parallèle au plan de surface de la glace.), le groupe méthyle étant légèrement plus éloigné de la surface de la glace que le groupe OH. Cependant, notons que ce pic unique dans la distribution $P(\cos \theta_1)$ a une largeur totale à mi-hauteur (FWMH) d'environ 30 degrés, ce qui signifie qu'il englobe en fait des valeurs de θ_1 dans la plage de $[90 - 135]$ degrés, correspondant à des configurations allant de parallèle à la surface de la glace à réellement

inclinées (de 45 degrés par rapport à l'horizontale).

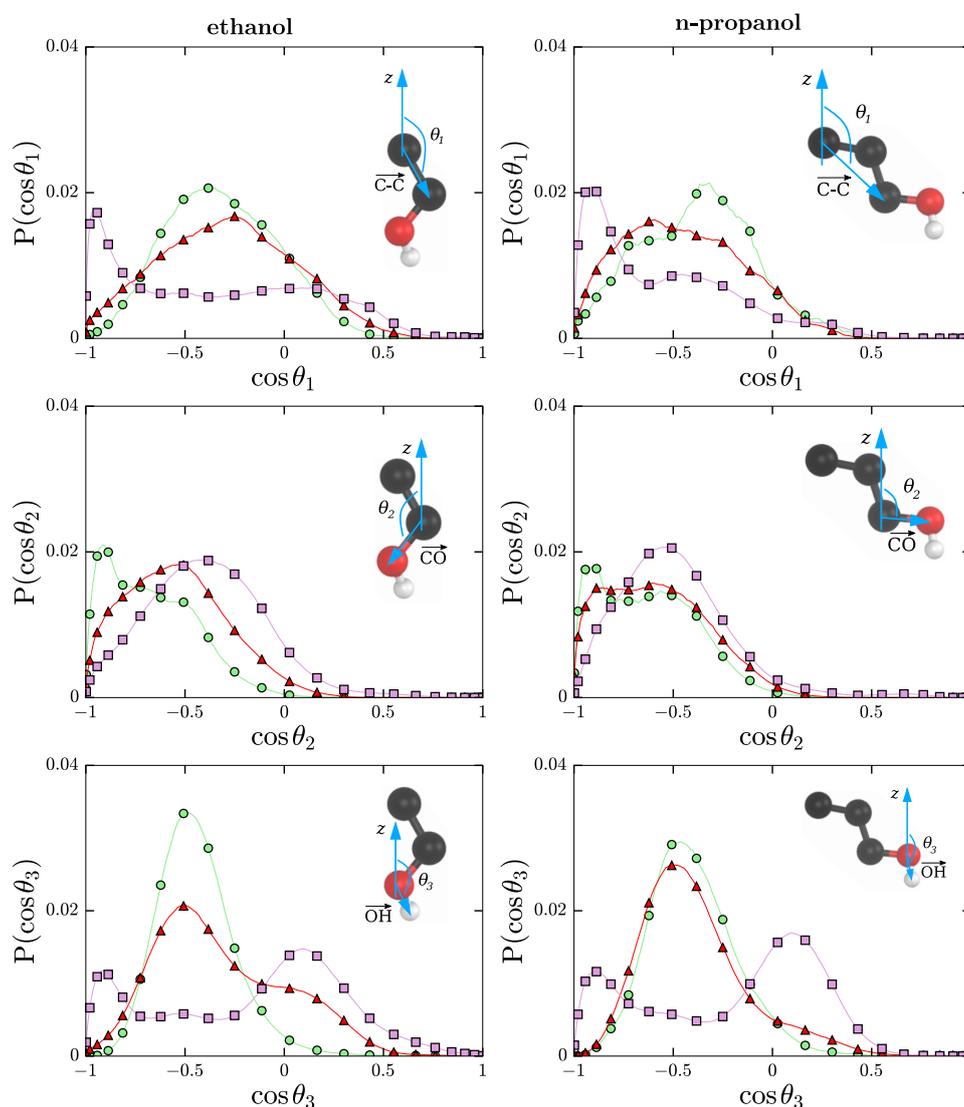


FIGURE 4.19 – Distributions des orientations de différents alcools à la surface de la glace. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. Figures à gauche : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules d'éthanol ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). Figures à droite : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de n-propanol ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$).

Les orientations caractéristiques dans le Système 2 restent similaires à celles du Système 1. Cependant, lorsque le nombre de molécules adsorbées augmente de façon significative (Système 3), il est clair que les quatre molécules d'alcool se réorientent à la surface de la glace, comme en témoigne le déplacement du pic principal dans les distributions $P(\cos \theta_1)$ vers des valeurs autour de -0.94 . Cette réorientation conduit à rapprocher les axes moléculaires de la verticale par rapport au plan de surface de la glace ($\theta_1 \sim 160^\circ$), tout en maintenant les têtes polaires dirigées vers la surface de la glace. Il est également évident que d'autres orientations de

l'axe moléculaire sont statistiquement observées, comme indiqué par l'extension importante de la distribution angulaire. Ainsi, une quantité non négligeable de molécules de n-butanol et de n-pentanol adsorbées paraît avoir un axe moléculaire dont l'orientation reste parallèle à la surface de la glace dans le Système 3, comme indiqué par le pic autour de la valeur $\cos \theta_1 = 0$ en Figure 4.20.

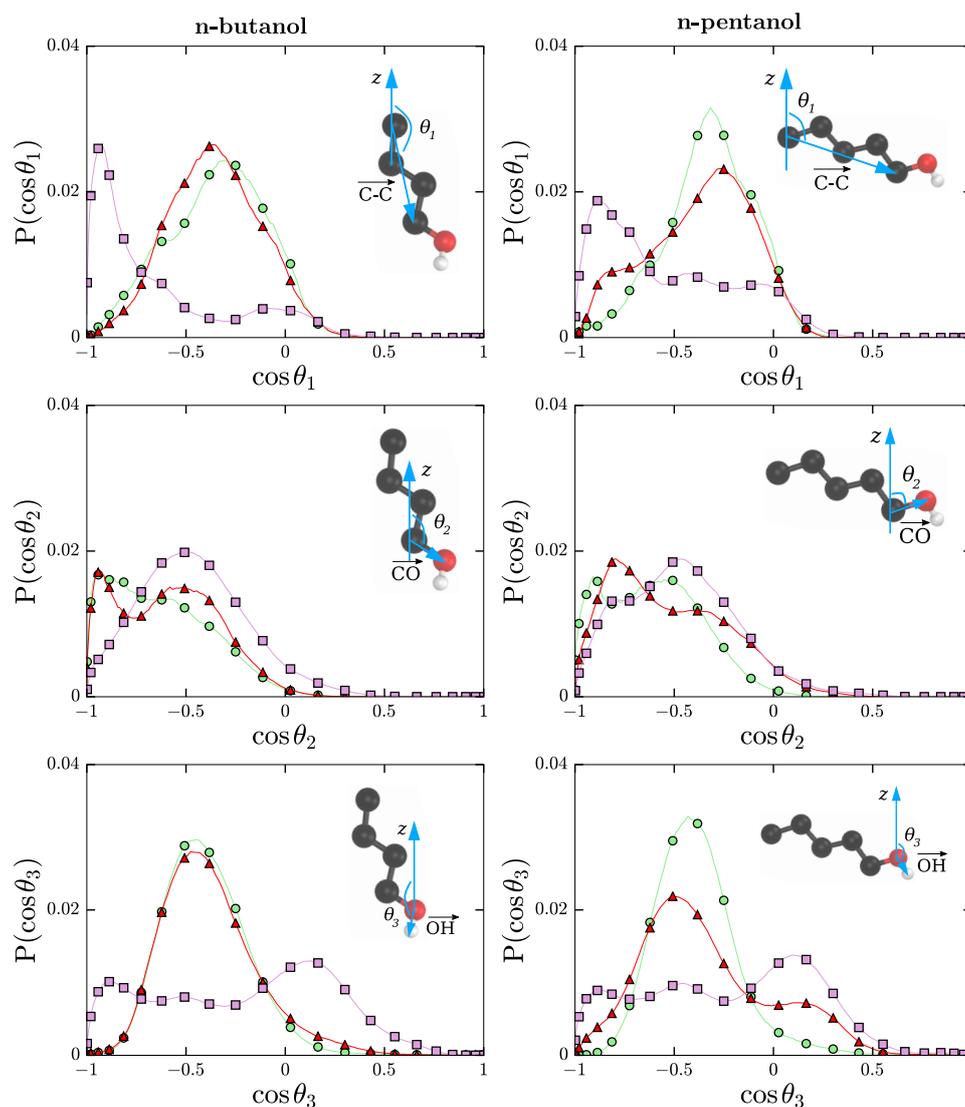


FIGURE 4.20 – Distributions des orientations de différents alcools à la surface de la glace. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2, les carrés roses le Système 3. Figures à gauche : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de n-butanol ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). Figures à droite : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de n-pentanol ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$).

En examinant de manière plus détaillée l'orientation de la tête polaire de ces molécules via les distributions des angles θ_2 et θ_3 (Figures 4.19 et 4.20), il est facile de constater que toutes montrent clairement un comportement similaire pour les quatre molécules d'alcool.

Dans chaque cas en effet, les valeurs de $\cos \theta_2$ passent de -0.9 à un intervalle compris entre -0.5 et -0.4 à mesure que le nombre de molécules adsorbées augmente (*i.e.*, lorsqu'on passe du Système 1 au Système 3), indiquant que le vecteur \vec{CO} , initialement dirigé vers la surface de la glace lorsque les molécules adsorbées sont presque isolées ($\theta_2 \sim 155^\circ$), tend à s'orienter plus parallèlement à cette surface sous l'effet de la présence d'autres molécules d'alcool adsorbées. Cette réorientation du vecteur \vec{CO} s'accompagne d'un changement de l'orientation du vecteur \vec{OH} , comme le montre l'apparition de deux pics dans la distribution $P(\cos \theta_3)$ lorsque le taux de couverture augmente. En fait, toutes ces caractéristiques peuvent être reliées à différentes orientations possibles permettant la formation de liaisons hydrogène donneuses ou acceptrices de protons avec les molécules d'eau de la surface et, à mesure que la fugacité augmente, également avec les molécules d'alcool voisines.

En conclusion, ces analyses orientationnelles montrent que les quatre molécules d'alcool considérées présentent des orientations similaires à la surface de la glace, bien que la longueur de leur chaîne aliphatique semble avoir une légère influence sur l'orientation de l'axe moléculaire, sans toutefois influencer les principales caractéristiques concernant leur tête polaire.

Comparaison avec les données expérimentales

Des mesures expérimentales des isothermes d'adsorption sur l'eau solide sont disponibles à 228 K pour les quatre molécules d'alcool étudiées [19]. Les valeurs mesurées des concentrations en surface Γ en fonction de la pression ont donc été extraites de la publication originale à l'aide de WebPlotDigitizer [283] et sont rapportées sur la Figure 4.21, accompagnées des données simulées à la même température (courbes vertes), en vue d'une comparaison.

Globalement, les isothermes simulées et mesurées présentent une forme très similaire pour l'éthanol et le n-propanol, bien que les données expérimentales pour ces molécules soient limitées à la plage de faibles pressions. La comparaison est un peu moins satisfaisante pour le n-butanol et le n-pentanol, en particulier aux pressions élevées. Cependant, il est important de noter que pour ces molécules, la dispersion des données expérimentales dans l'intervalle $[10^{-3} - 10^{-2}]$ Pa ne permet pas de tirer de conclusion définitive. Des données expérimentales supplémentaires sont également disponibles à des pressions plus élevées pour le n-pentanol, montrant une adsorption multicouche au-dessus de 10^{-2} Pa [19]. Cependant, dans cette gamme de pressions, les simulations GCMC ne montrent aucun signe de condensation, ce qui peut être relié à une surestimation probable de la valeur P_0 pour le n-pentanol par le potentiel d'interaction utilisé, comme discuté précédemment.

Les résultats de la Figure 4.21 à 228 K montrent par ailleurs un léger décalage en température entre les isothermes simulées et mesurées pour les quatre molécules d'alcool étudiées, similaire à celui déjà observé lors de la modélisation de l'adsorption du méthanol sur la glace [148].

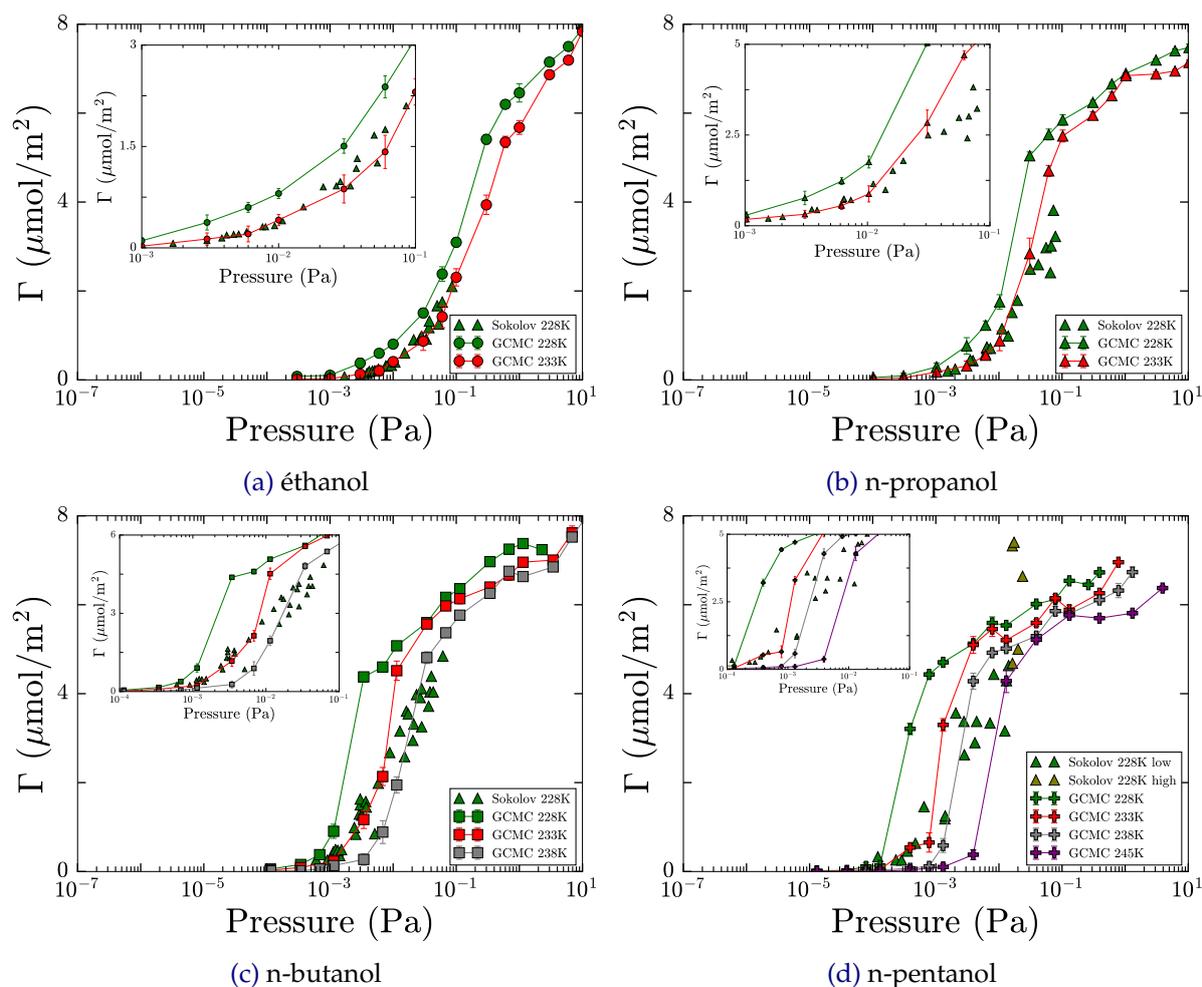


FIGURE 4.21 – Taux de couverture en molécules d’alcool de la surface de glace Γ en fonction de la pression du gaz appliquée. Les triangles verts non reliés représentent les données expérimentales de Sokolov *et al.* [19]. Les autres symboles reliés représentent les données issues des simulations GCMC à différentes températures, verts 228 K, rouges 233 K, gris 238 K et violets 245 K. En encarts sont présentés des zooms de chaque Figure. Taux de couverture (a) de l’éthanol, (b) du n-propanol, (c) du n-butanol et (d) du n-pentanol.

Afin d'explorer ce décalage possible de température entre les résultats GCMC et les mesures expérimentales des isothermes d'adsorption, des simulations supplémentaires ont été réalisées à différentes températures, au-dessus de 228 K. Les résultats correspondants sont présentés sur la Figure 4.21 pour les quatre molécules d'alcool étudiées. Premièrement, il est clair que les données GCMC obtenues à 233 K pour l'éthanol (Figure 4.21a) montrent un excellent accord avec les résultats expérimentaux sur toute la plage de pressions pour laquelle des données expérimentales sont disponibles (voir l'encart de la Figure 4.21a). Il faut toutefois faire remarquer que la surface de glace expérimentale n'est sans doute pas aussi parfaite que celle modélisée dans les simulations, et que, par conséquent, un tel accord n'est pas en soi, suffisant pour juger de la validité intrinsèque du modèle d'interaction choisi. Néanmoins, en considérant les résultats simulés à 228 et 233 K, on peut conclure que, pour l'éthanol, le modèle potentiel AUA4 utilisé semble être suffisamment précis pour ne pas entraîner, dans cette approche, un décalage supérieur à 5 K par rapport aux résultats expérimentaux.

Une conclusion similaire peut être tirée pour le n-propanol (Figure 4.21b), car l'isotherme expérimentale mesurée à 228 K correspond parfaitement à l'isotherme simulée à 233 K, du moins dans la plage de faibles pressions (voir l'encart en Figure 4.21b). Aux pressions plus élevées, l'accord est légèrement moins satisfaisant, bien que l'on doive noter le grand éparpillement des données expérimentales. Ainsi, comme pour l'éthanol, la précision du potentiel AUA4 n'entraîne pas un décalage supérieur à 5 K entre résultats expérimentaux et simulés, lors de l'étude de l'isotherme d'adsorption des molécules de n-propanol sur glace.

En ce qui concerne le n-butanol et le n-pentanol, la situation est un peu plus complexe. En effet, bien que le meilleur accord avec les isothermes expérimentales enregistrées à 228 K soit obtenu avec les isothermes simulées à 233 K dans la plage de faibles pressions (Figure 4.21c et Figure 4.21d), ces dernières surestiment nettement le nombre de molécules adsorbées à des pressions plus élevées (sans pour autant mettre en évidence la formation de multicouches, comme dans certaines expériences!). Ainsi, des simulations jusqu'à 238 K (pour le n-butanol, voir Figure 4.21c) ou même jusqu'à 245 K (pour le n-pentanol, voir Figure 4.21d) ont été nécessaires pour obtenir un meilleur accord avec les expériences dans cette plage de pression. Cependant, comme mentionné précédemment, la pertinence des mesures pourrait également être remise en question dans la plage de pressions élevées pour ces molécules en raison de la dispersion des données expérimentales (en particulier pour le n-pentanol). Par conséquent, nous pouvons conclure que, pour ces grandes molécules d'alcool, la précision du modèle potentiel AUA4 pourrait entraîner un décalage de 5 K aux faibles taux de couverture de la surface et d'environ 15 K aux pressions correspondant à la saturation d'une monocouche de molécules adsorbées sur glace.

Il est donc tentant de déduire de ces comparaisons que plus la chaîne carbonée est longue,

moins le modèle potentiel AUA4 est précis, du moins lorsqu'il est utilisé pour étudier l'adsorption des alcools sur la glace. Cependant, il est important de souligner que cette conclusion porte surtout sur la représentation de la chaîne aliphatique plutôt que sur celle de la tête polaire de ces molécules d'alcool. En effet, dans la plage des faibles pressions (c'est-à-dire aux faibles taux de couverture), où le phénomène d'adsorption est principalement gouverné par l'interaction de la tête polaire des molécules d'alcool avec la glace, les isothermes simulées pour les quatre molécules considérées montrent un excellent accord avec les données expérimentales, avec un décalage d'au plus 5 K. En revanche, à des pressions plus élevées (*i.e.* à des taux de couverture plus élevés), lorsque l'interaction entre les chaînes aliphatiques des molécules voisines commence à jouer un rôle non négligeable, l'accord simulation/expériences est beaucoup plus satisfaisant pour les petites plutôt que pour les longues molécules d'alcool.

On notera qu'il n'est pas exclus que la meilleure représentation de l'éthanol et du n-propanol aux valeurs de fugacité les plus élevées pourrait, au moins en partie, provenir également d'un meilleur échantillonnage de l'espace des configurations dans nos simulations pour ces petites molécules, en particulier grâce à leur insertion plus facile dans des milieux denses, par rapport aux molécules plus grandes de n-butanol et de n-pentanol. La validité de cette hypothèse pourrait être testée en faisant tourner les simulations GCMC sur un nombre de pas beaucoup plus grand dans les cas du n-propanol et du n-butanol, encore que la grande dispersion des données expérimentales à haute pression ne semble pas à même de conduire à une réponse vraiment tranchée.

Enfin, pour compléter cette étude, des données expérimentales obtenues à des températures autres que 228 K pour l'éthanol, le n-butanol et le n-pentanol ont également été considérées. Ainsi, en Figure 4.22, toutes les isothermes expérimentales disponibles dans la littérature (sauf celles à 228 K) sont comparées aux courbes simulées, en y ajoutant des résultats supplémentaires obtenus par simulation à 213 K et 221 K. Là encore, un très bon accord global est trouvé pour l'éthanol, quelle que soit la température, pour peu que soit pris en compte un décalage en température de l'ordre de 5 K entre les données de simulations et celles issues des expériences.

La situation est également satisfaisante pour le n-butanol, en particulier dans la gamme des faibles pressions. En effet, pour cette molécule, l'isotherme expérimentale mesurée à 213 K se situe entre les courbes simulées à 213 K et 221 K. De même, l'isotherme expérimentale obtenue à 221 K se situe entre les isothermes simulées à 221 K et 228 K, tandis que celle mesurée à 233 K se situe entre les isothermes simulées à 233 K et 238 K. Ainsi, la précision du modèle AUA4 pour le n-butanol pourrait être estimée à moins de 5–7 K près, dans la plage de pressions correspondant aux faibles taux de couverture de la surface de glace, c'est-à-dire lorsque l'interaction du groupe OH avec les molécules d'eau joue le rôle principal dans le processus d'adsorption. Aucune conclusion claire ne peut, en revanche, être tirée pour la molécule de n-pentanol, en considérant, d'une part, la grande dispersion des données mesurées et, d'autre

part, l'apparente incompatibilité entre les résultats des simulations et ceux des isothermes expérimentales à 221 K et 228 K dans la plage de pressions où l'adsorption multicouche a été mise en évidence. Pour autant, dans la plage de faibles pressions, en dessous de la saturation de la monocouche, les isothermes simulées pour le n-pentanol présentent une forme similaire aux isothermes expérimentales, si l'on considère un décalage de température qui n'excède pas 8–10K.

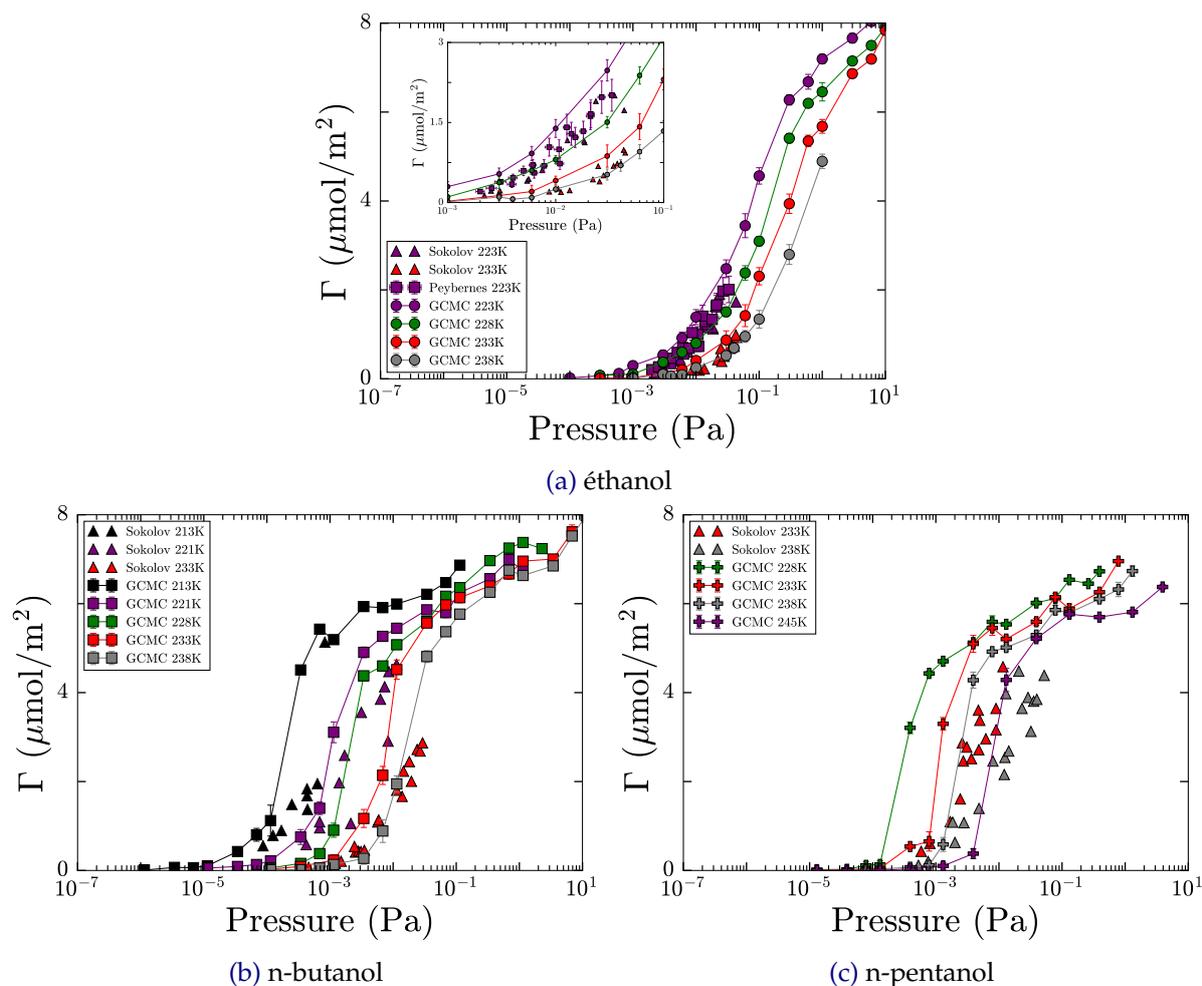


FIGURE 4.22 – Taux de couverture en molécules d'alcool de la surface de glace Γ en fonction de la pression du gaz appliquée. Les triangles non reliés représentent les données expérimentales de Sokolov *et al.* [19] et les carrés violets non reliés représentent les données expérimentales de Peybernes *et al.* [194]. Les autres symboles reliés représentent les données issues des simulations GCMC à différentes températures (voir légendes). (a) Taux de couverture de l'éthanol. En encart est présenté un zoom de la Figure. Taux de couverture (b) du n-butanol et (c) du n-pentanol.

Conclusions

Dans cette section, l'adsorption de quatre molécules d'alcool linéaires sur la glace cristalline a été caractérisée à l'aide de simulations GCMC, réalisées en utilisant le modèle de potentiel d'interaction AUA4, à différentes températures. L'objectif était de les comparer aux données

expérimentales disponibles dans la littérature. Les résultats des simulations montrent un excellent accord avec les principales caractéristiques fournies par les mesures expérimentales, en particulier à faible taux de couverture de la surface de glace. Cela se produit lorsque les interactions latérales au sein de la couche adsorbée ne jouent pas de rôle significatif, et que le processus d'adsorption est principalement gouverné par l'interaction avec le substrat de glace. Toutefois, il existe probablement un léger décalage en termes de température entre les résultats des simulations et les données expérimentales.

Dans cette situation, la tête polaire des molécules adsorbées tend à optimiser ses liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de la glace, tandis que les chaînes aliphatiques sont adsorbées plus ou moins parallèlement à la surface de glace. Avec l'augmentation du nombre de molécules adsorbées, jusqu'à la saturation, les interactions entre molécules d'alcool prennent plus d'importance, conduisant à un changement de l'orientation préférentielle des molécules adsorbées qui passe ainsi de parallèle à perpendiculaire à la surface de glace, le groupe méthyle aliphatique pointant vers la phase gazeuse. Dans cette situation, la tête polaire des molécules d'alcool reste cependant toujours dirigée vers la glace, indépendamment de la pression, jusqu'à la condensation tridimensionnelle de l'adsorbat.

Dans la plage des pressions inférieures à celle nécessaire pour saturer une couche adsorbée sur la surface, les isothermes d'adsorption simulées et mesurées montrent un accord remarquablement bon, en prenant en compte un possible décalage de température de quelques Kelvins entre les résultats expérimentaux et simulés. Cependant, cet accord est un peu moins satisfaisant aux pressions plus élevées et pour les plus grandes molécules telles que le n-butanol et le n-pentanol. Cette caractéristique suggère que le modèle d'interaction AUA4 pourrait être moins bien adapté à décrire avec précision les longues chaînes aliphatiques plutôt que le groupe fonctionnel de ces molécules d'alcool.

Néanmoins, l'accord global observé entre les résultats des simulations et les données expérimentales donne une grande crédibilité à l'approche qui a été mise en oeuvre ici. Par ailleurs, les énergies d'adsorption simulées, la compétition croissante entre U_{ads-w} et $U_{ads-ads}$ lorsque le taux de couverture de la surface de glace augmente, les orientations des molécules adsorbées ainsi que la capacité des molécules d'éthanol à former plusieurs couches adsorbées avant que la condensation ne se produise, sont en accord avec les résultats très récents obtenus par des calculs quantiques de haut niveau [284].

Compte tenu que le modèle AUA4 a été paramétré pour représenter un grand nombre de molécules d'alcool différentes, et des conclusions encourageantes du test que nous avons réalisé avec ce modèle dans quatre cas, il est possible de conclure que l'approche GCMC utilisée

ici peut être utilisée avec fiabilité pour analyser en détail les propriétés de nombreuses molécules d'alcool adsorbées sur la glace et compléter utilement les informations issues des mesures/observations. Enfin, il convient de noter que la précision du modèle AUA4, en particulier dans la plage de faible pression, comme testée dans la présente étude dans des conditions troposphériques, ouvre également la voie à son utilisation dans des études de modélisation pertinentes dans un contexte astrophysique où les concentrations moléculaires sont généralement faibles et pour lesquelles les mesures expérimentales font actuellement défaut.

4.3 Comparaison des propriétés d'adsorption sur la glace des deux isomères du propanol

ETTE section s'inscrit dans la suite directe des simulations précédentes (section 4.2) en s'intéressant à l'adsorption sur la glace des deux isomères de la molécule de propanol : le n-propanol (ou 1-propanol) et le 2-propanol. Ces deux isomères se distinguent par la position du groupe hydroxyle (OH), qui est lié soit à un atome de carbone terminal pour le n-propanol, soit à l'atome de carbone central de la chaîne aliphatique dans le cas du 2-propanol. Cette étude est motivée par l'envie de quantifier pour la première fois dans les simulations GCMC, une éventuelle influence de l'isomérisation de l'adsorbat sur les propriétés d'interaction gaz/glace, et de le faire dans le cas précis du propanol pour lequel des données expérimentales sont disponibles dans la littérature, bien que provenant de méthodes différentes pour les deux isomères [19, 20].

Les résultats expérimentaux ont en effet suggéré, en comparant les constantes de Langmuir (rapport de la constante de vitesse d'adsorption sur la constante de vitesse de désorption), que le piégeage du 2-propanol sur la surface de glace pourrait être légèrement plus efficace que celui du n-propanol. Toutefois, cette différence a priori liée à l'emplacement du groupe hydroxyle dans les molécules d'alcool pourrait également provenir d'une difficulté à interpréter comparativement des résultats issus de deux techniques expérimentales possédant des sensibilités très différentes aux détails du processus d'adsorption sur la glace [20]. L'avantage d'utiliser la simulation numérique à l'échelle moléculaire dans un tel cas paraît alors évident, puisque l'étude comparative du processus d'adsorption sur la glace peut être conduite en ne changeant que l'isomérisation de la molécule adsorbée, toutes choses étant égales par ailleurs.

On notera, de plus, que les deux isomères du propanol ont récemment été détectés dans le milieu interstellaire [285], peu de temps après que la présence du propanol ait été soupçonnée dans la comète 67P/Churyumov-Gerasimenko [286], ainsi qu'à la surface d'Encelade [7]. Étant donné que les modèles de chimie indiquent par ailleurs que les deux isomères du propanol pourraient être, très probablement, produits dans les manteaux glacés qui recouvrent les grains de poussière [285], il y a un réel intérêt à mieux comprendre le comportement des molécules de n-propanol et de 2-propanol sur la glace, via des études par simulations à l'échelle moléculaire.

Bien évidemment, pour être fiables, les résultats de telles simulations doivent être obtenus en utilisant des champs de force suffisamment précis, ce qui semble le cas pour ces molécules de propanol, compte-tenu des conclusions de la section précédente (voir section 4.2).

Cette section a fait l'objet d'un article dans la revue *ACS Earth and Space Chemistry* [202].

4.3.1 Quelques précisions sur les simulations

Lors des simulations GCMC du processus d'adsorption sur la glace, les interactions intermoléculaires entre les molécules de propanol et d'eau ont été décrites à l'aide des champs de force empiriques TIP4P/Ice pour H_2O (modèle rigide) [237, 238] et AUA4 pour $\text{C}_3\text{H}_8\text{O}$ (modèle flexible) [256].

À des fins de comparaison, j'ai également utilisé le modèle plus ancien OPLS-UA [287] pour représenter les molécules de propanol. On notera que ces deux modèles (AUA4 et OPLS-UA) sont basés sur une description *United Atoms* (voir 3.4.1), où les groupes CH_x sont traités comme des sites d'interaction uniques (c'est-à-dire qu'ils sont considérés comme des pseudo-atomes localisés à la place, ou dans le voisinage, des atomes de carbone), tandis que tous les autres atomes (par exemple, les atomes d'oxygène et d'hydrogène du groupe hydroxyle) sont explicitement modélisés. Ce choix de modèles UA est basé sur le fait que l'utilisation d'un potentiel d'interaction *All Atoms* n'a pas montré, malgré le coût numérique supplémentaire, une meilleure précision pour décrire les propriétés globales des mélanges aqueux de molécules de propanol et d'eau, dans des simulations récentes de dynamique moléculaire [288].

4.3.2 Résultats et discussion

Des données expérimentales sur l'adsorption de molécules de n-propanol à la surface de la glace I_h sont disponibles à 228 K [19], tandis que les expériences ont été réalisées à 227 K pour le 2-propanol [20]. Ici, les simulations GCMC ont été effectuées à 227 K pour les deux isomères du propanol, sachant que les résultats correspondants à 228 K pour le n-propanol sont disponibles en section 4.2.

La Figure 4.23 donne les isothermes d'adsorption *i.e.* le nombre moyen $\langle N \rangle$ de molécules d'alcool dans la boîte de simulation en fonction de la fugacité, pour les deux isomères du propanol, issues des calculs GCMC conduits avec les champs de force AUA et OPLS-UA. On notera que, comme dans la section précédente, toutes les molécules créées dans la boîte par la procédure GCMC le sont au voisinage de la surface de la glace, ce qui justifie l'utilisation de l'expression "isotherme d'adsorption".

Toutes les isothermes simulées (Figure 4.23) montrent une augmentation rapide de $\langle N \rangle$ aux faibles valeurs de la fugacité, correspondant à la constitution de la couche d'adsorption. Puis, dans une large plage de valeurs, le changement de fugacité ne provoque qu'une petite variation de $\langle N \rangle$, ce qui est une indication forte de la formation d'une monocouche stable à la surface de la glace pour chacun des deux isomères du propanol. Enfin, la condensation tridimensionnelle des molécules d'alcool à la surface de la glace est mise en évidence par la brusque marche qui apparaît dans les isothermes à la valeur seuil f_0 de la fugacité. On peut également constater, sur la Figure 4.23a, que les isothermes d'adsorption simulées à 227 et 228 K pour le n-propanol [201] (ou section 4.2) sont presque superposées, ce qui montre le peu d'effets d'un

4.3. Comparaison des propriétés d'adsorption sur la glace des deux isomères du propanol¹¹⁵

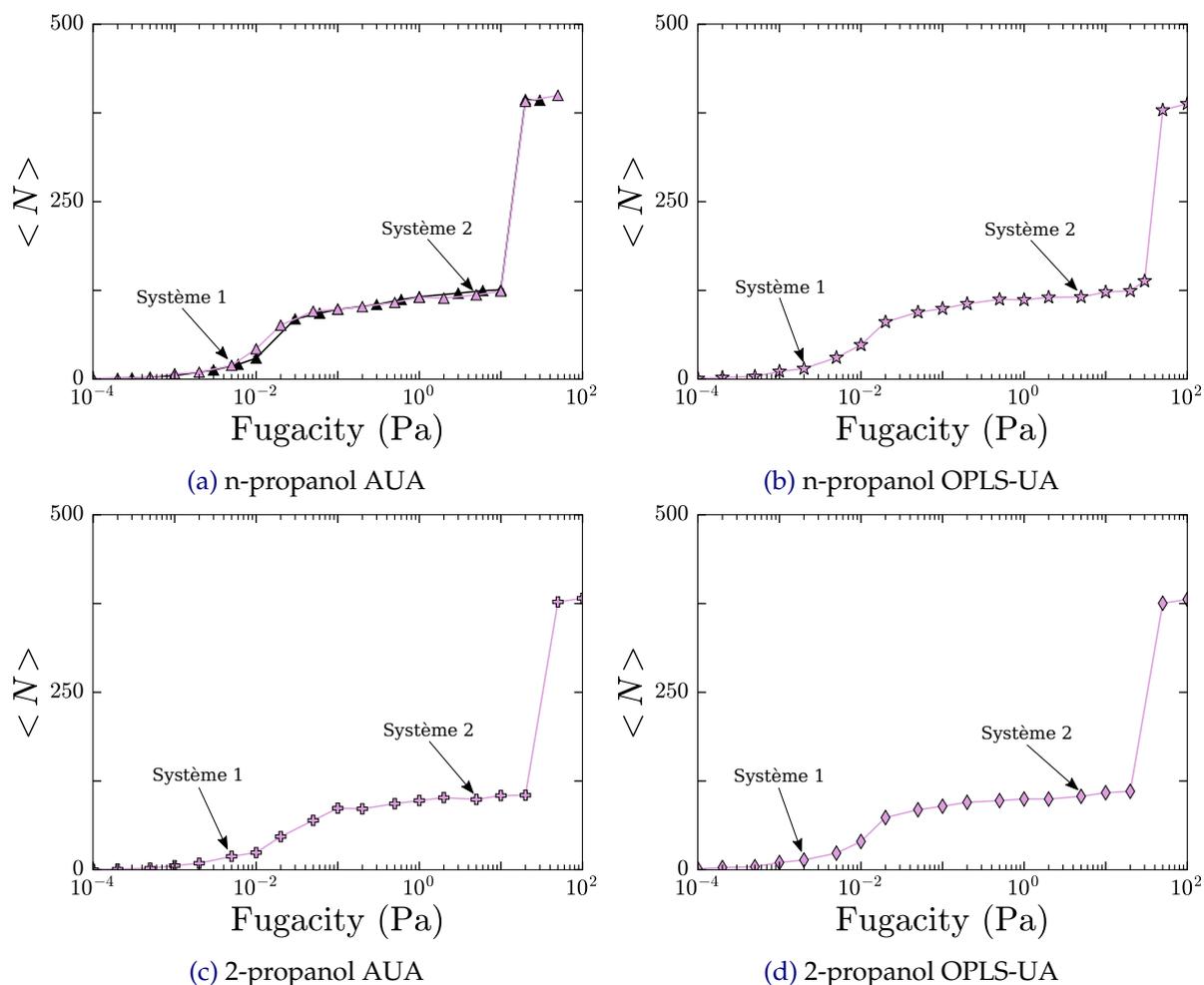


FIGURE 4.23 – Isothermes d'adsorption des deux isomères du propanol pour deux modèles différents en fonction de la fugacité à 227 K (symboles roses). Les Systèmes étudiés pour les analyses statistiques sont désignés par les flèches dans chaque Figure. Isotherme d'adsorption (a) du n-propanol AUA, les triangles noirs représentent l'isotherme à 228 K, (b) du n-propanol OPLS-UA, (c) du 2-propanol AUA et (d) du 2-propanol OPLS-UA.

si faible écart de température sur les résultats GCMC.

Afin d'étudier plus en détail le comportement d'adsorption des molécules de propanol à la surface de la glace, deux valeurs de la fugacité ont été sélectionnées, illustrant deux situations typiques différentes (voir Figure 4.23). À la faible valeur de fugacité définissant le Système 1, très peu de molécules sont adsorbées à la surface, tandis qu'à la valeur de fugacité plus élevée correspondant au Système 2 (choisie pour être juste sous la valeur du point de condensation), les molécules de propanol forment une couche presque saturée sur la glace. Pour chaque situation, les configurations ont été enregistrées tous les 2×10^4 pas MC pendant la phase de production des simulations GCMC, fournissant ainsi un ensemble compris entre $5 -$ et 7.5×10^3 configurations (pour les Systèmes 2 et 1, respectivement) utilisées pour une analyse statistique détaillée de la phase adsorbée. On peut noter qu'un plus grand nombre de configurations a été choisi pour l'analyse à faible taux de couverture, afin de disposer d'une meilleure statistique en raison du faible nombre de molécules adsorbées dans le Système 1.

Les profils de densité calculés à 227 K le long de l'axe z de la boîte de simulation pour les deux isomères du propanol et les deux champs de force considérés (AUA4 et OPLS-UA) sont montrés en Figure 4.24, ainsi que la partie supérieure du profil de densité pour les molécules d'eau de la phase de glace, à titre de repère. Pour le calcul de ces profils, la position de chaque molécule a été représentée par celle de son centre de masse. De plus, pour les molécules de propanol, les profils présentés sont le résultat d'une moyenne sur les deux interfaces présentes dans la boîte, afin d'améliorer la statistique.

En premier lieu, il apparaît clairement que les deux modèles de potentiels d'interaction utilisés pour décrire les molécules de propanol donnent des résultats similaires. Ainsi, comme on peut le voir sur la Figure 4.24, le profil de densité $\rho_{CM}(z)$ calculé pour le Système 1 présente un seul petit pic, situé près de la surface de la glace, pour toutes les situations considérées ici. Cela montre qu'à cette valeur de la fugacité, il y a peu de molécules piégées à la surface de la glace. On remarquera que les pics correspondant aux deux isomères du propanol sont légèrement décalés l'un par rapport à l'autre (d'environ 0.5 \AA), indiquant que les centres de masse des molécules de *n*-propanol sont, en moyenne, situés légèrement plus loin de la surface de glace que ceux des molécules de *2*-propanol. Cela peut être dû non seulement à la géométrie interne différente des deux molécules, mais également à leurs différentes orientations possibles dans leurs sites d'adsorption. Pour le Système 2, un comportement similaire est obtenu, mais avec une intensité beaucoup plus importante du seul pic observé dans $\rho_{CM}(z)$, correspondant à un plus grand nombre de molécules adsorbées à la surface de la glace dans cette situation. Cette caractéristique, combinée à une analyse des configurations (comme indiqué dans les encarts de la Figure 4.24), indique que les molécules de propanol forment une monocouche à la surface, à cette valeur de la fugacité choisie juste avant que la condensation tridimensionnelle ne se produise. De plus, les analyses de la phase condensée à des valeurs plus élevées de la fugacité

4.3. Comparaison des propriétés d'adsorption sur la glace des deux isomères du propanol¹¹⁷

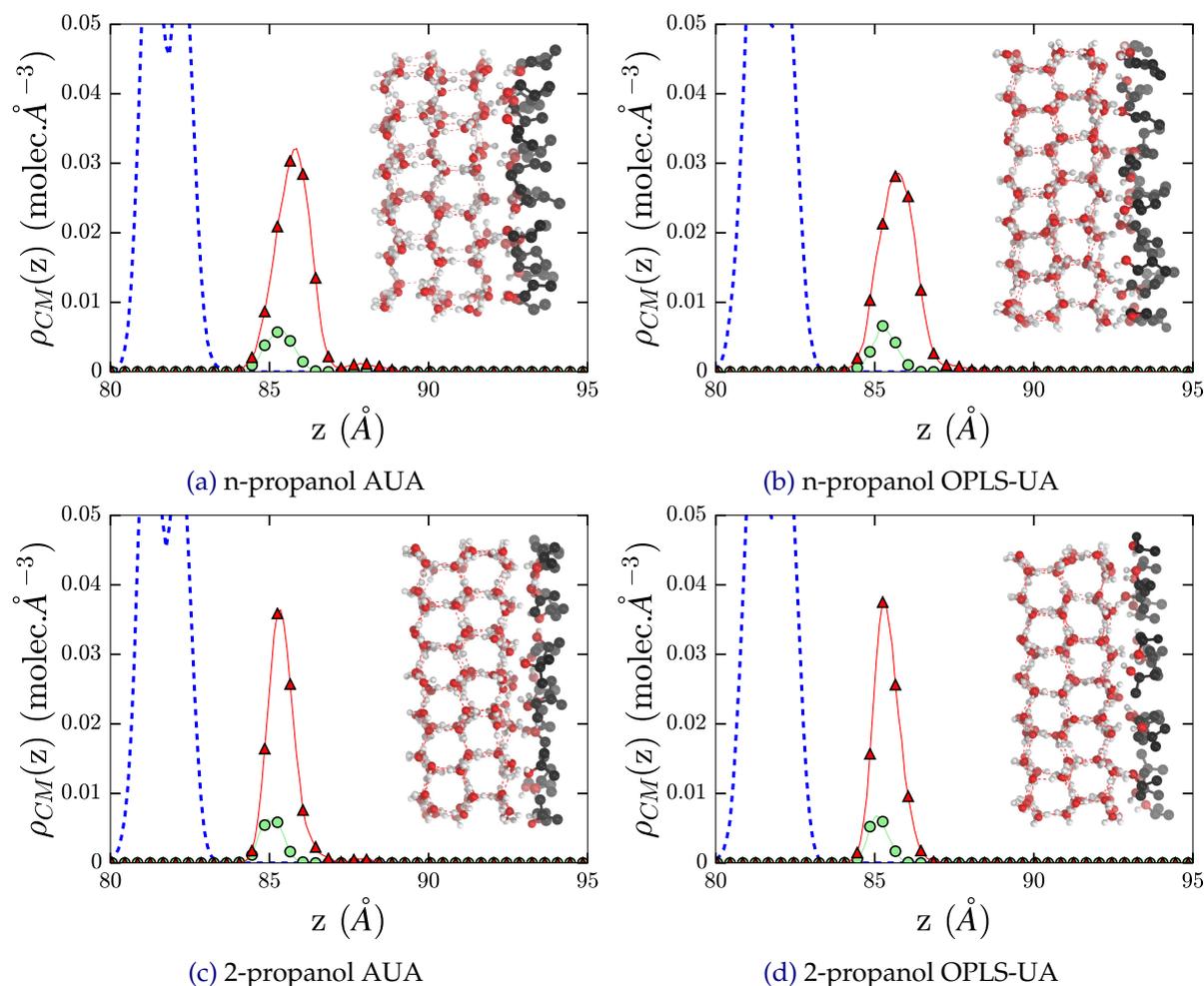


FIGURE 4.24 – Profils de densité $\rho_{CM}(z)$ du propanol en fonction de la distance le long de l'axe z . Les cercles verts sont les profils issus de l'analyse des Systèmes 1 et les triangles rouges correspondent à ceux des Systèmes 2. Les encarts sont des clichés issus de simulations. Profils de densité (a) du n-propanol AUA, (b) du n-propanol OPLS-UA, (c) du 2-propanol AUA et (d) du 2-propanol OPLS-UA.

(non montrées pour la lisibilité) confirment que cette monocouche est presque saturée, comme déjà montré pour l'adsorption du n-propanol sur la glace à 228 K [201] (Figure 4.16). On notera que le pic de $\rho_{CM}(z)$ se décale légèrement vers des valeurs plus grandes de z lorsque la fugacité augmente, suggérant une modification des orientations des molécules de propanol avec l'augmentation du taux de couverture.

L'analyse des orientations moléculaires à la surface de la glace a également été réalisée, à partir de la définition de trois angles. Le premier, θ_1 , repère l'orientation de l'axe moléculaire par rapport au vecteur z normal à l'interface gaz/glace, pointant de la glace vers la phase gazeuse. L'axe moléculaire pointe de l'atome de carbone du groupe aliphatique terminal (CH_3) à l'atome de carbone qui porte la fonction alcool dans le cas de la molécule de n-propanol, tandis qu'il pointe d'un carbone méthylique (CH_3) à l'autre, pour l'isomère 2-propanol. Ainsi, tandis qu'une valeur de $\theta_1 = 0$ correspond à une orientation de l'axe moléculaire perpendiculaire à la surface de la glace pour les deux isomères, dans cette situation la liaison C-O pointe vers la phase gaz dans le cas du n-propanol, tandis qu'elle est orientée parallèlement à la surface de la glace dans le cas du 2-propanol.

Les deux autres angles, θ_2 et θ_3 , permettent, quant à eux, de définir, pour le premier, l'orientation par rapport à z , du vecteur $\overrightarrow{\text{CO}}$, pointant de l'atome de carbone de la fonction alcool à l'atome O (θ_2) et, pour le second, du vecteur $\overrightarrow{\text{OH}}$, pointant de l'atome O à l'atome H du groupe hydroxyle (θ_3). Les valeurs $\theta_2 = 0$ et $\theta_3 = 0$ correspondent donc à des configurations où les vecteurs $\overrightarrow{\text{CO}}$ et $\overrightarrow{\text{OH}}$ sont orientés perpendiculairement à la surface de la glace.

Les distributions des orientations sont présentées dans les Figures 4.25 et 4.26, pour les deux isomères du propanol, et pour les deux modèles de potentiel d'interaction considérés. Dans ces Figures, la géométrie des deux isomères du propanol ainsi que la définition des trois angles sont données en encarts, pour plus de clarté.

Dans l'ensemble et malgré quelques nuances peu significatives, le choix du modèle de potentiel n'influence pas les résultats obtenus, indiquant que les orientations des molécules de propanol sur la glace sont indépendantes du modèle utilisé dans les simulations.

En ce qui concerne l'angle θ_1 , les différences de géométrie interne entre les deux isomères du propanol conduisent à des comportements différents. Ainsi, pour le n-propanol (Figure 4.25), la distribution obtenue à faible taux de couverture correspondant au Système 1 est caractérisée par un seul pic, assez large, dont le maximum se situe autour de la valeur $\cos \theta_1$ égale à -0.5 . Compte tenu de l'importante largeur totale à mi-hauteur de ce pic, on peut conclure que les orientations des molécules de n-propanol correspondent à des valeurs de l'angle θ_1 dans l'intervalle $[105 - 135]^\circ$, par conséquent indicatives d'orientations inclinées de l'axe $\overrightarrow{\text{C-C}}$, le groupe

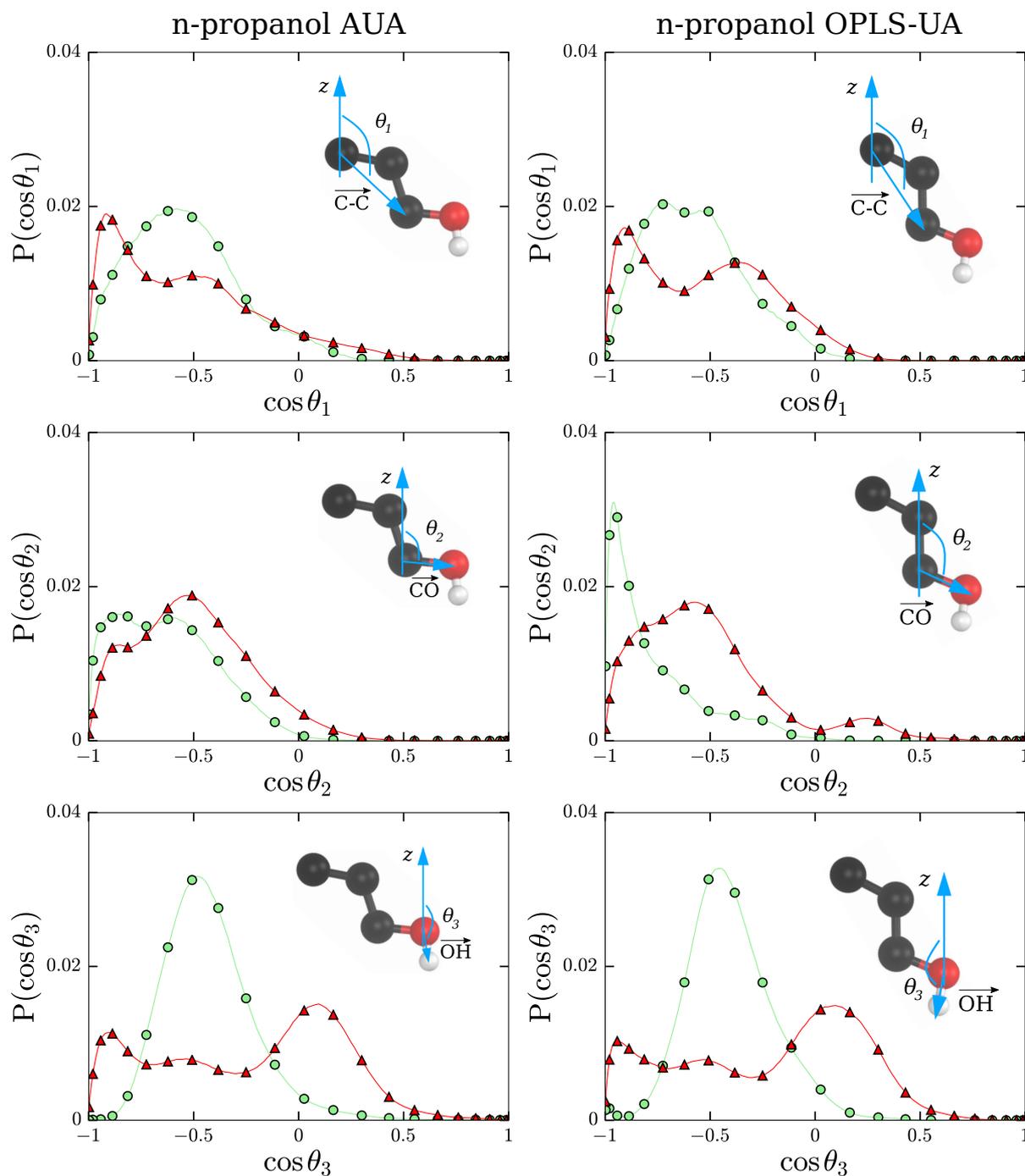


FIGURE 4.25 – Distributions orientationnelles des deux modèles du n-propanol à la surface de la glace. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1 et les triangles rouges le Système 2. Figures à gauche : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de n-propanol AUA ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). Figures à droite : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de n-propanol OPLS-UA ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). En encarts sont représentés les différents angles θ_i .

méthyle étant situé plus loin de la surface de la glace que le groupe OH.

Dans le cas du 2-propanol (Figure 4.26) et pour le Système 1, la distribution $P(\cos \theta_1)$ présente également un seul pic, assez large, dont le maximum est situé autour de la valeur $\cos \theta_1$ égale à 0, avec une largeur totale à mi-hauteur d'environ 0.5. Cela indique que les orientations de l'axe $\overrightarrow{C-C}$ se situent entre 75° et 105° , valeurs qui correspondent à des orientations inclinées de la molécule, dans lesquelles le groupe OH pointe vers le bas par rapport à la surface de la glace.

Lorsque le taux de couverture de la glace augmente jusqu'à la complétion de la monocouche (Système 2), les deux isomères du propanol se réorientent clairement à la surface de la glace, comme le montre l'apparition de deux pics dans les distributions $P(\cos \theta_1)$ (Figures 4.25 et 4.26).

Pour les molécules de n-propanol, le pic principal de cette distribution correspond à une rotation de l'axe moléculaire jusqu'à une valeur d'angle d'environ $\theta_1 = 155^\circ$, telle que la tête polaire de la molécule pointe toujours plus vers la surface de la glace. Toutefois, la présence d'un deuxième pic, de plus faible intensité et de grande largeur (jusqu'à des valeurs positives) indique que d'autres orientations moléculaires sont également autorisées, notamment celles où l'axe moléculaire est plus ou moins situé dans un plan parallèle à la surface de la glace ($\cos \theta_1 = 0$).

Dans le cas des molécules de 2-propanol, les deux pics assez larges obtenus dans la distribution $P(\cos \theta_1)$ correspondent à des valeurs angulaires d'environ $\theta_1 = 55^\circ$ et $\theta_1 = 125^\circ$, qui indiquent toutes deux des configurations dans lesquelles les liaisons C-O pointent vers la surface de la glace. On notera que dans les situations mentionnées ci-dessus, l'orientation exacte de la tête polaire de la molécule d'alcool, en particulier l'orientation du vecteur \overrightarrow{OH} , ne peut pas être déterminée de manière univoque sans une analyse soignée et combinée des deux autres distributions angulaires.

Contrairement à $P(\cos \theta_1)$, les distributions angulaires correspondant aux angles $\cos \theta_2$ et $\cos \theta_3$ présentent un même comportement pour les deux isomères du propanol, ce qui indique des orientations similaires de leurs têtes polaires à la surface de la glace. Ainsi, pour les deux isomères, la distribution $P(\cos \theta_2)$ est caractérisée par un seul pic autour de la valeur -0.8 pour le Système 1, correspondant à une orientation du vecteur \overrightarrow{CO} dirigée plutôt vers les molécules d'eau lorsque les molécules adsorbées sont presque isolées à la surface de la glace. Ce pic se déplace vers une valeur de $\cos \theta_2$ d'environ -0.5 lorsqu'on passe du Système 1 au Système 2, une caractéristique qui indique une réorientation du vecteur \overrightarrow{CO} , lequel tend à se coucher

4.3. Comparaison des propriétés d'adsorption sur la glace des deux isomères du propanol121

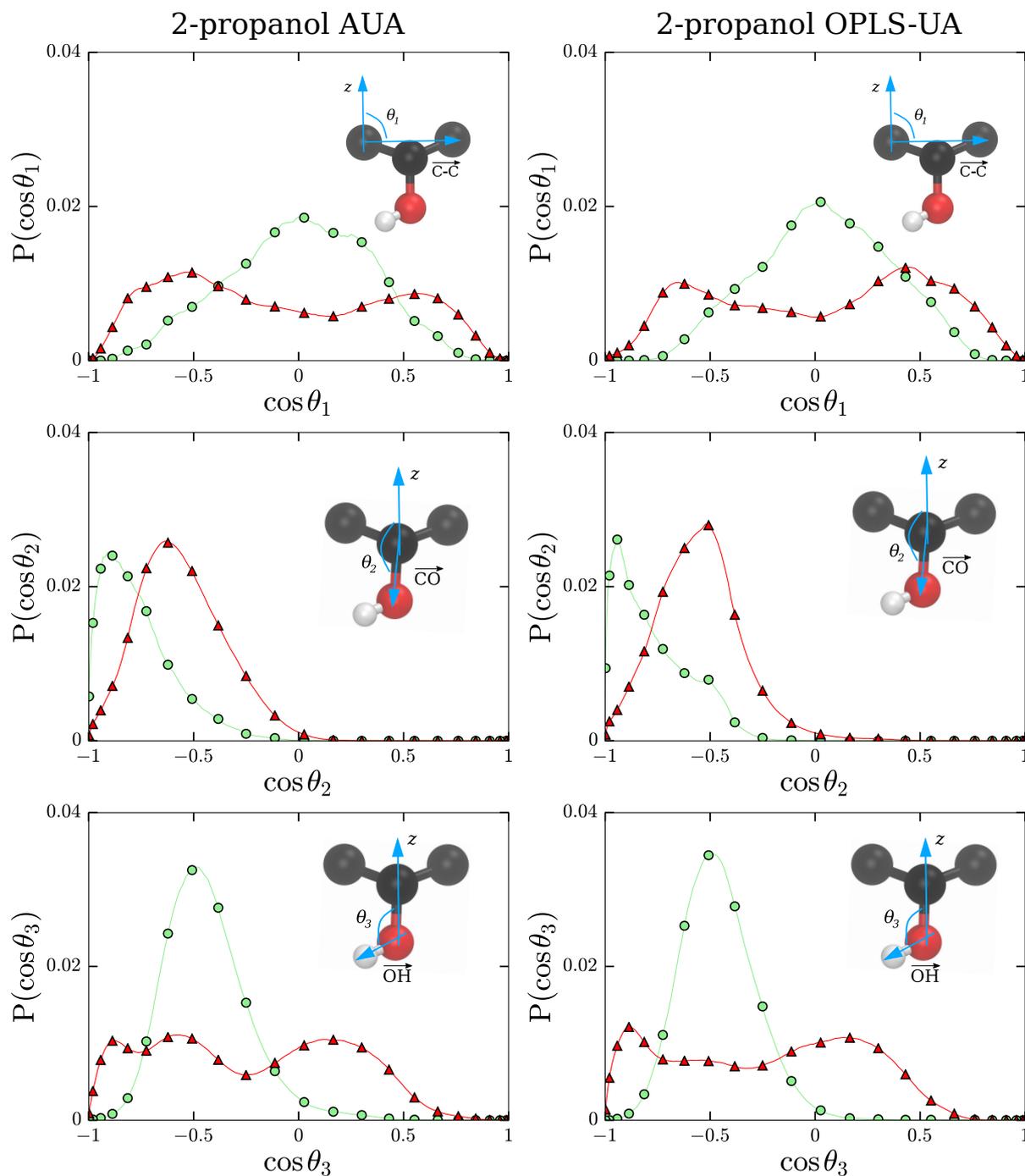


FIGURE 4.26 – Distributions orientationnelles des deux modèles du 2-propanol à la surface de la glace. Les couleurs représentent les Systèmes étudiés : les cercles verts le Système 1, les triangles rouges le Système 2. Figures à gauche : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de 2-propanol AUA ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). Figures à droite : Distributions de différents cosinus d'angles internes aux molécules de 2-propanol OPLS-UA ($P(\cos \theta_i)$) par rapport à la surface en fonction du cosinus de l'angle ($\cos \theta_i$). En encarts sont représentés les différents angles θ_i .

parallèlement à la surface de la glace pour un taux de couverture correspondant à la complétion d'une monocouche. Parallèlement, la forme de la distribution $P(\cos \theta_3)$, pour ce taux de couverture élevé, montre que cette réorientation du vecteur \vec{CO} s'accompagne également d'un changement de l'orientation du vecteur \vec{OH} , avec trois valeurs préférées pour l'angle θ_3 correspondant à environ 75, 125 et 155°. Compte tenu de la flexibilité des molécules de propanol dans les simulations GCMC, toutes les caractéristiques mentionnées ci-dessus peuvent être reliées à la formation de liaisons hydrogène donneuses et acceptrices de protons entre les molécules d'alcool et les molécules d'eau de la surface de glace et, à mesure que le taux de couverture augmente, également entre les molécules d'alcool voisines. Ce comportement a déjà été observé pour les autres molécules d'alcool étudiées dans la section précédente [201] (section 4.2).

La conformation interne des molécules d'alcool adsorbées a par ailleurs été caractérisée en analysant les distributions des angles de torsion impliquant le groupe OH. Les résultats correspondants (Figures 4.27 et 4.28) sont très similaires pour les deux modèles de potentiels d'interaction utilisés dans les simulations. Ces angles de torsion ont été déterminés en calculant l'angle formé par les deux plans issus de leurs quatre sites. Par exemple, soit la torsion formée par les sites $x_1 - x_2 - x_3 - x_4$, l'angle ϕ de cette torsion sera celui formé par les plans : (x_1, x_2, x_3) et (x_2, x_3, x_4) .

En considérant la première torsion $tors_i$ en Figures 4.27a et 4.27b, on observe dans chaque cas les deux mêmes angles possibles. Le premier, lorsque $\cos(tors_1) = 1$, indique un angle de torsion de 0° et correspond à une conformation linéaire non déformée de $CH_2 - CH_2 - O - H$. Le second angle apparaît aux alentours de $\cos(tors_1) \approx -0.37$ (maximum du pic), correspondant ainsi à un angle d'environ 112°, suggérant donc une déformation conséquente de la chaîne de sites $CH_2 - CH_2 - O - H$.

Les Figures 4.27b et 4.27c, représentant les distributions des angles de torsion de $CH_3 - CH_2 - CH_2 - O$ montrent que les sites sont en grande majorité dans le même plan, sauf pour quelques exceptions dans le modèle AUA (en Système 2) qui autorise des angles de l'ordre de 112°.

Les Figures 4.28a et 4.28b présentent les mêmes caractéristiques. On observe un pic principal, avec un maximum vers $\cos(tors_1) = 0.5$ (60°) et une seconde conformation aux alentours de $\cos(tors_1) = -1$. Ces courbes indiquent que les sites $CH_3 - CH - O - H$ ne sont que très rarement dans le même plan ($\cos(tors_1) = -1$), mais présentent majoritairement un angle d'environ 60°.

Enfin, le processus d'adsorption a été caractérisé du point de vue énergétique, en calculant

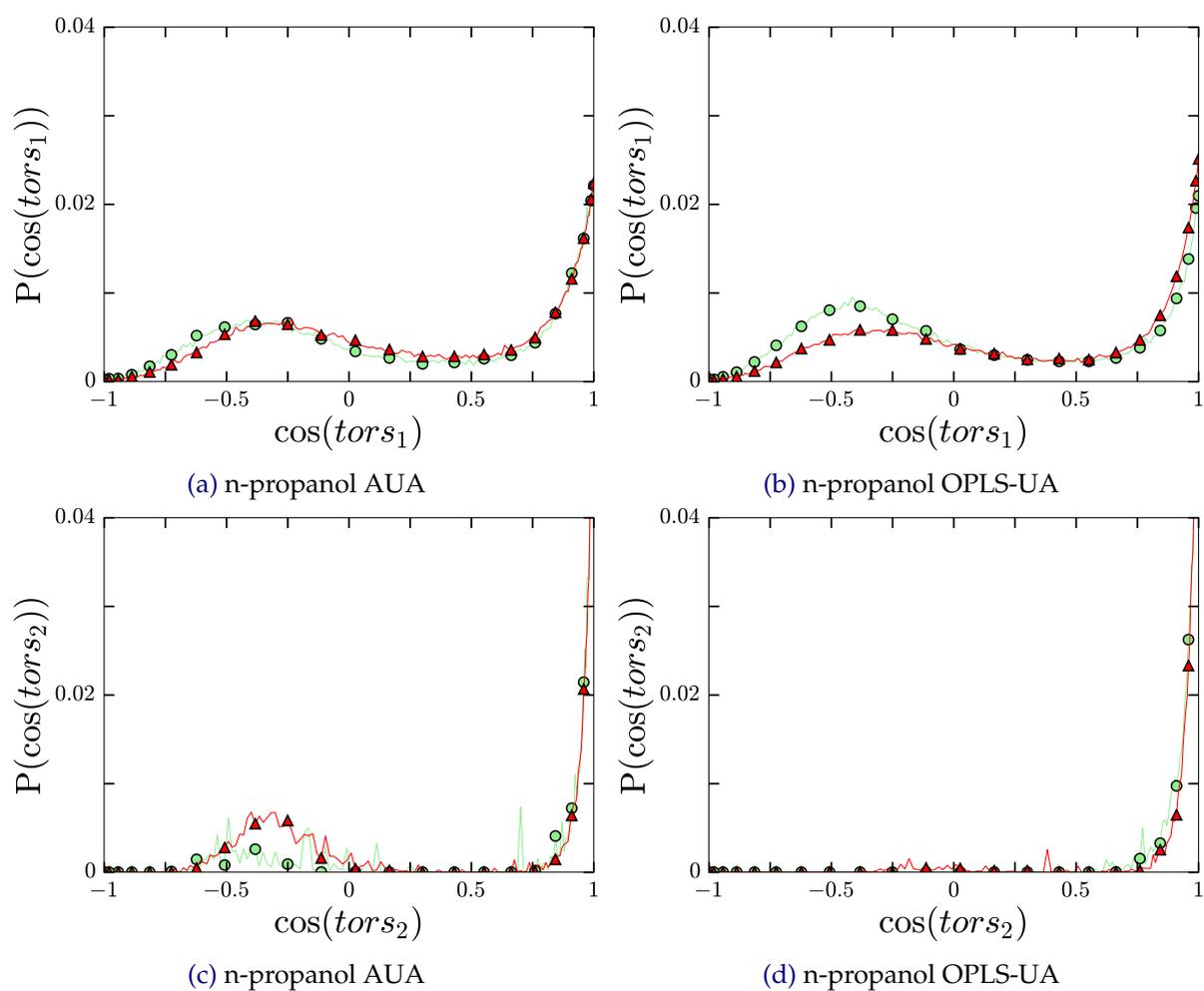


FIGURE 4.27 – Distributions des cosinus des torsions $P(\cos(\text{tors}_i))$ du n-propanol en fonction des valeurs de $\cos(\text{tors}_i)$. Deux Systèmes ont été étudiés : les cercles verts représentent les valeurs du Système 1 et les triangles rouges celles du Système 2. Distributions des cosinus des angles de (a) la torsion $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$ du modèle AUA, (b) la torsion $\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$ du modèle OPLS-UA, (c) la torsion $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$ du modèle AUA et (d) la torsion $\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$ du modèle OPLS-UA.

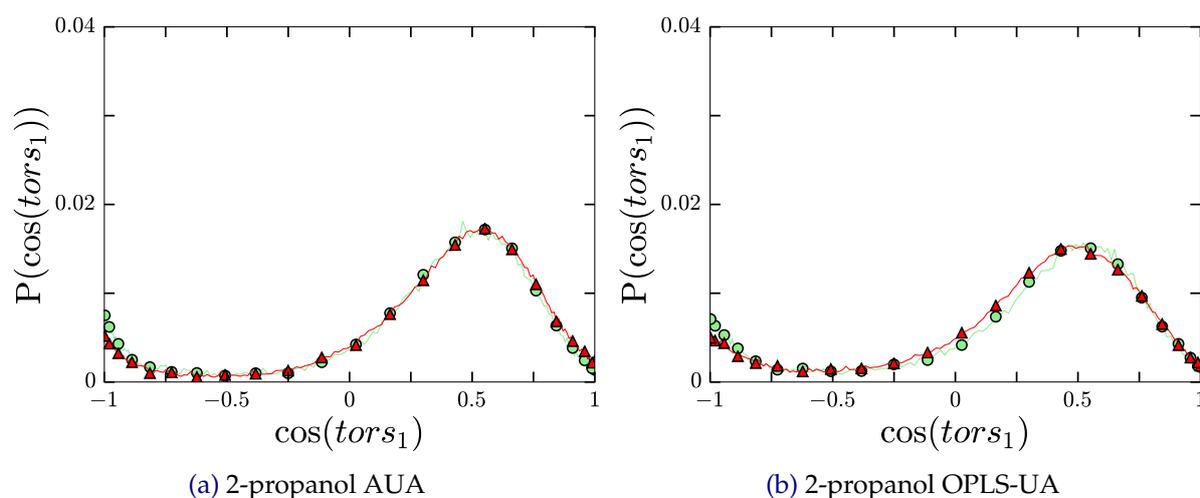


FIGURE 4.28 – Distributions des cosinus des torsions $P(\cos(tors_i))$ du 2-propanol en fonction des valeurs de $\cos(tors_i)$. Deux Systèmes ont été étudiés : les cercles verts représentent les valeurs du Système 1 et les triangles rouges celles du Système 2. Distributions des cosinus des angles de (a) la torsion $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{O} - \text{H}$ du modèle AUA et (b) la torsion $\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{O} - \text{H}$ du modèle OPLS-UA.

séparément les distributions de l'énergie entre une molécule de propanol adsorbée et les molécules d'eau de la surface de glace (U_{ads-w}), et entre cette molécule d'alcool et les autres molécules de propanol adsorbées ($U_{ads-ads}$), pour les deux valeurs de la fugacité correspondant aux Systèmes 1 et 2.

Comme on peut le constater sur les Figures 4.29 et 4.30, le comportement global de ces distributions d'énergie est similaire pour les deux isomères du propanol, en particulier lorsqu'on considère le Système 1, et ceci indépendamment du modèle de potentiel d'interaction utilisé. Ainsi, pour ce Système, la distribution $P(U_{ads-w})$ présente un seul pic, plutôt large, correspondant à une valeur moyenne de (U_{ads-w}) égale à $-67.3 \pm 10.1 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le n-propanol, et à $-69.2 \pm 10.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$ pour le 2-propanol, en utilisant le modèles AUA. Ces valeurs sont respectivement égales à $-72.7 \pm 12.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $-73.7 \pm 10.2 \text{ kJ.mol}^{-1}$ avec le modèle OPLS-UA. Elles indiquent que les deux isomères du propanol forment typiquement trois liaisons hydrogène avec les molécules d'eau de la surface, et que l'un des isomères (le 2-propanol) est possiblement un peu mieux piégé sur la glace que l'autre.

En augmentant le taux de couverture à la valeur correspondant au Système 2, le pic de la distribution $P(U_{ads-w})$ se décale vers de plus hautes valeurs d'énergie, pour chacun des isomères du propanol, contrairement au pic de la distribution $P(U_{ads-ads})$ qui se décale, lui, vers les plus basses valeurs d'énergie par rapport au Système 1. Ces deux comportements indiquent clairement que le gain en énergie d'interaction lié à l'augmentation des interactions latérales dans une couche (quasi) pleine se fait au détriment des interactions avec les molécules d'eau de la surface. On peut de plus remarquer l'apparition d'un deuxième pic dans la distribution

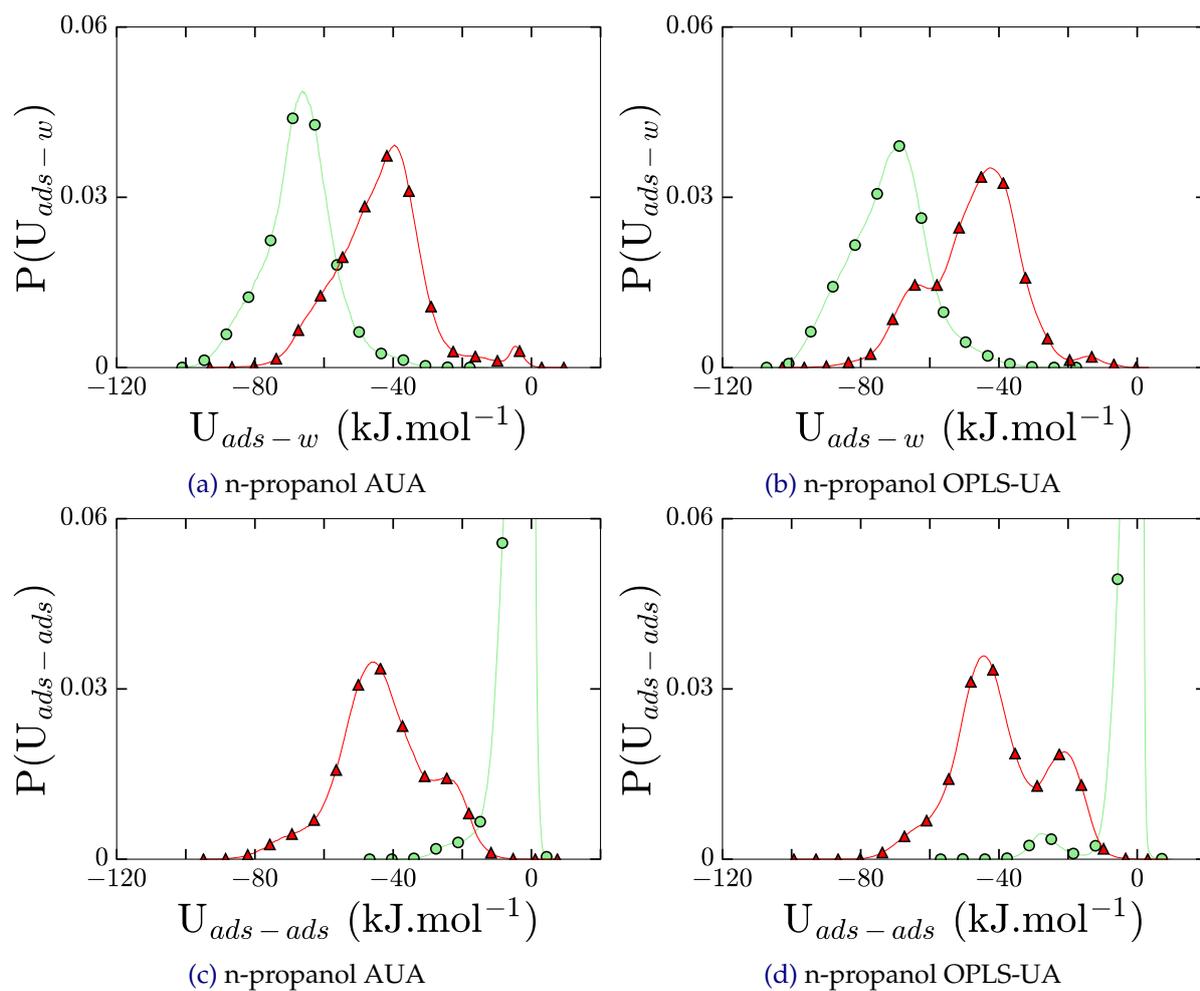


FIGURE 4.29 – Distributions énergétiques du n-propanol en fonction de l'énergie à 227 K. Les cercles verts représentent les résultats des Systèmes 1 et les triangles rouges représentent ceux obtenus pour les Systèmes 2. Les Figures de gauche sont celles obtenues avec le modèle AUA. Les Figures de droite sont celles obtenues avec le modèle OPLS-UA.

$P(U_{ads-ads})$ pour chacun des deux isomères. Les deux pics dans cette distribution des énergies d'interaction latérale évoque la présence de plusieurs types de configurations, dans lesquelles le nombre de liaisons hydrogène formées entre molécules voisines est différent.

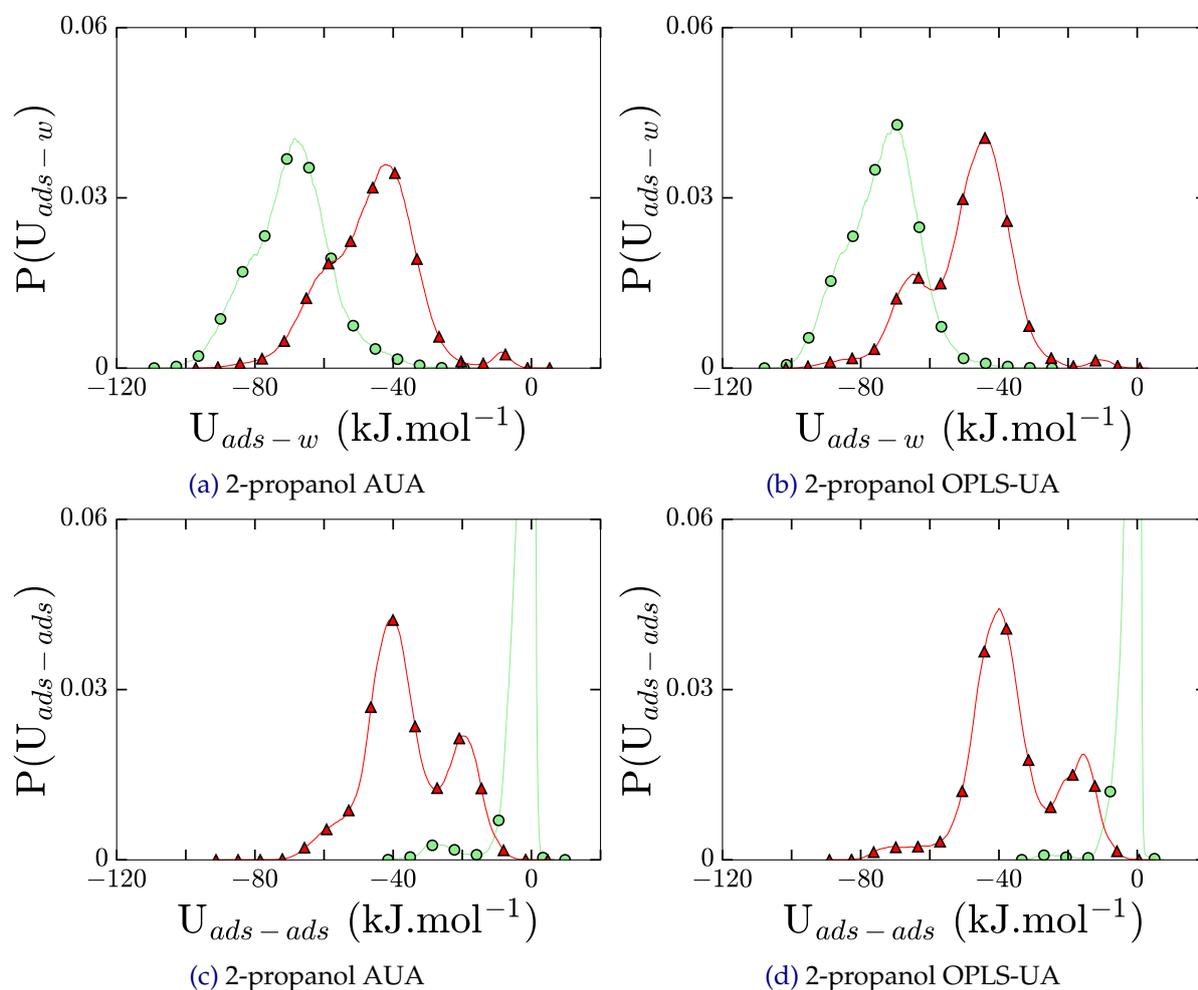


FIGURE 4.30 – Distributions énergétiques du 2-propanol en fonction de l'énergie à 227 K. Les cercles verts représentent les résultats des Systèmes 1 et les triangles rouges représentent ceux obtenus pour les Systèmes 2. Les Figures de gauche sont celles obtenues avec le modèle AUA. Les Figures de droite sont celles obtenues avec le modèle OPLS-UA.

L'ensemble de ces résultats de simulation est cohérent avec les études précédents concernant l'adsorption d'autres alcools sur la glace.

Comparaison aux données expérimentales

Les mesures expérimentales des isothermes d'adsorption du n-propanol sur la glace ont été obtenues au moyen d'expériences d'adsorption dans des tubes à écoulement, effectuées à 228 K [19]. Les isothermes expérimentales sont comparées en Figure 4.32a à celles obtenus dans les simulations GCMC effectuées à 227 K, en utilisant les modèles d'interactions AUA et OPLS-UA. Dans cette figure, les isothermes d'adsorption sont présentées sous la forme de la quantité de n-propanol adsorbé (Γ) exprimée en $\mu\text{mol}/\text{m}^2$, en fonction de la pression (en Pa). Comme

4.3. Comparaison des propriétés d'adsorption sur la glace des deux isomères du propanol 127

observé précédemment [201], les courbes de la Figure 4.32a montrent un léger décalage de température entre les isothermes simulées et mesurées. Les résultats de simulations supplémentaires, obtenus à une température légèrement plus élevée (233 K, courbes bleues), montrent par contre un excellent accord avec les données expérimentales, sur une large plage de pressions et pour les deux modèles de potentiel d'interaction utilisés. On notera toutefois qu'à des pressions plus élevées, l'accord est un peu moins satisfaisant.

Dans le cas du 2-propanol, les données expérimentales ont été obtenues à 227 K au moyen de spectroscopie photoélectronique à rayons X et converties en isothermes sous forme de taux de couverture exprimé en fraction de monocouche (ML) en fonction de la pression de l'alcool [20]. Dans cette étude expérimentale, le taux de couverture de la surface de glace a été défini comme le rapport entre le nombre estimé de molécules adsorbées (proportionnel à l'intensité des pics de spectroscopie) et le taux de couverture à saturation de la surface σ_{sat} , ce dernier étant extrapolé à partir d'une analyse de Langmuir des données expérimentales mesurées à basse pression. On notera qu'à des fins de comparaison entre les deux isomères du propanol, Newberg et Bluhm [20] ont également converti de la même manière (c'est-à-dire taux de couverture (ML) en fonction de la pression de l'alcool) les résultats expérimentaux obtenus pour le n-propanol par Sokolov et Abbatt [19].

Ainsi, pour comparer les isothermes simulées avec celles obtenues expérimentalement pour les deux isomères du propanol [20], il a été nécessaire d'effectuer une analyse de Langmuir (voir équation 4.2) des résultats des simulations, puis de calculer les valeurs simulées correspondantes de $\sigma_{\text{sat}}^{\text{sim}}$ pour les deux isomères du propanol. Celles-ci ont ensuite été utilisées pour définir les valeurs des taux de couverture issus des simulations. Cette analyse de Langmuir a été réalisée à partir des résultats obtenus avec les modèles de potentiel AUA et OPLS-UA, comme décrit précédemment [201], Figure 4.15. Cependant, il est important de noter qu'en réalité, les simulations atomistiques montrent clairement que le comportement des deux isomères du propanol sur la glace ne peut être bien représenté par l'isotherme de Langmuir (voir Figure 4.31) que dans une plage de pressions pour laquelle les interactions latérales entre les molécules adsorbées restent faibles. Par conséquent, les valeurs estimées de $\sigma_{\text{sat}}^{\text{sim}}$ sont légèrement inférieures aux taux de couverture réellement simulés à la pression de saturation, lesquels peuvent être directement tirés du nombre N_{max} de molécules d'alcool adsorbées dans le Système 2, comme le montre la Figure 4.23 (voir le Tableau 4.1 pour ces valeurs). Cependant, étant donné que les expériences ont été réalisées à faibles pressions et leurs résultats extrapolés à partir d'une analyse de Langmuir, il semble plus approprié d'utiliser $\sigma_{\text{sat}}^{\text{sim}}$ plutôt que N_{max} pour calculer les valeurs des taux de couverture simulés, lorsqu'on veut comparer, de manière cohérente, résultats théoriques et expérimentaux.

Les valeurs expérimentales et simulées du taux de couverture de la surface en fonction de la pression sont présentées dans les Figures 4.32b et 4.32c, pour le n-propanol et le 2-propanol,

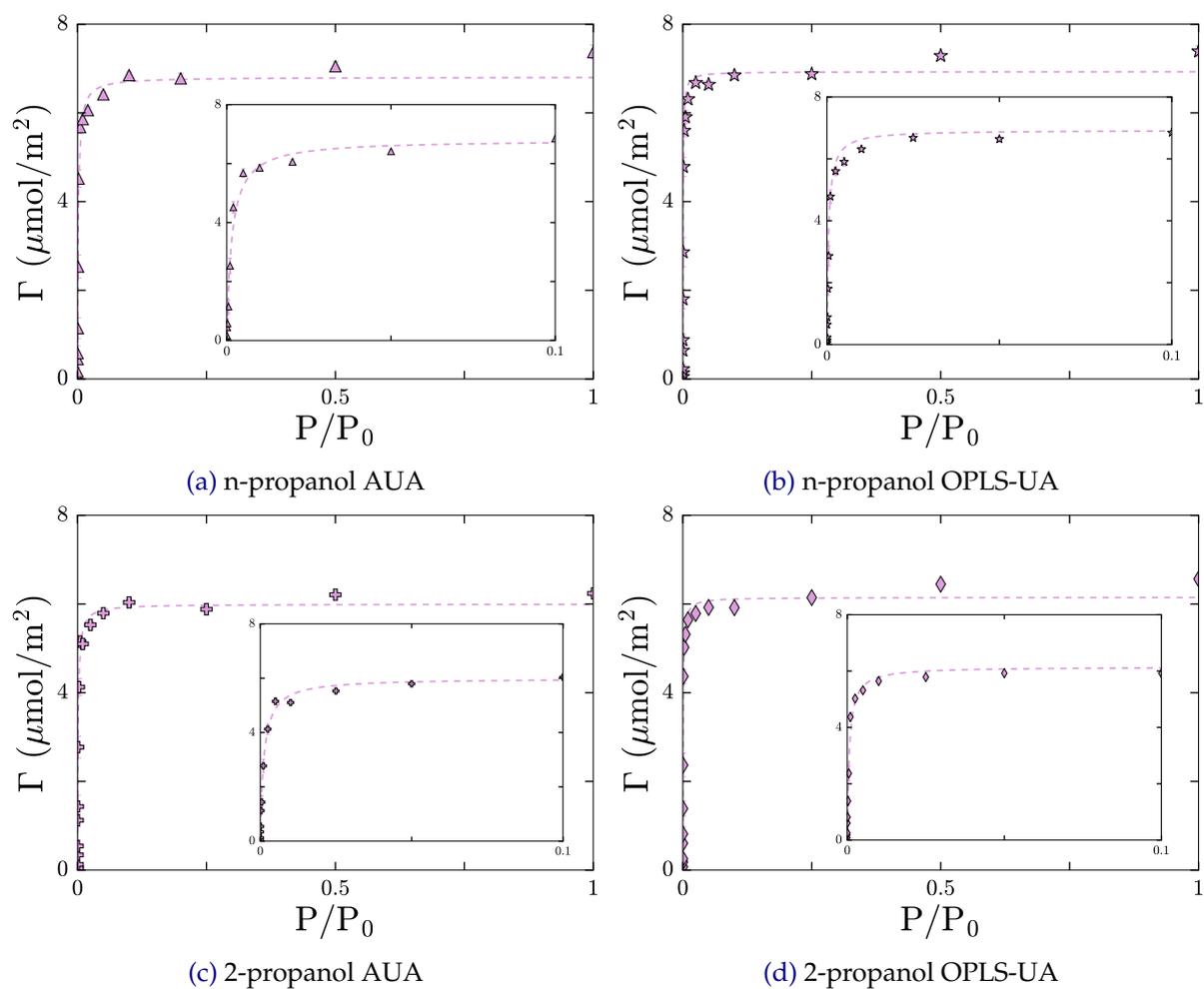


FIGURE 4.31 – Isothermes d’adsorption converties en taux de couverture Γ du propanol en fonction de la pression relative P/P_0 . En encarts sont représentés des zooms des isothermes pour des valeurs de P/P_0 allant de 0 à 0.1. Γ du n-propanol représenté par (a) le modèle AUA et (b) le modèle OPLS-UA. Γ du 2-propanol représenté par (c) le modèle AUA et (d) le modèle OPLS-UA.

4.3. Comparaison des propriétés d'adsorption sur la glace des deux isomères du propanol 129

Température	Modèle	Molécule	$\sigma_{\text{sat}}^{\text{sim}} (N_{\text{max}})$	K
			$[10^{14} \text{ molecule.cm}^{-2}]$	$[10^3 \text{ Torr}^{-1}]$
227 K	AUA	n-propanol	4.1 (4.3)	8.6
		2-propanol	3.6 (3.7)	5.7
	OPLS-UA	n-propanol	4.2 (4.5)	9.7
		2-propanol	3.7 (3.9)	10.4
233 K	AUA	n-propanol	4.2 (4.6)	3.1
		2-propanol	3.5 (3.8)	2.1
	OPLS-UA	n-propanol	4.2 (4.3)	4.1
		2-propanol	3.7 (3.9)	5.1
Exp. 228 K [19]		n-propanol	3.1	3.5
Exp. 227 K [20]		2-propanol	-	6.3

TABLEAU 4.1 – Paramètres du meilleur ajustement de Langmuir pour chaque isotherme simulée, pour les deux isomères du propanol considérés, à 227 K et 233 K. La couverture simulée N_{max} à la pression de saturation est également donnée entre parenthèses à titre informatif. Les valeurs expérimentales disponibles pour le n-propanol à 228 K [19] et pour le 2-propanol à 227 K [20], sont également rapportées.

respectivement. Les résultats expérimentaux ont été extraits des publications originales à l'aide de WebPlotDigitizer [283]. Sur ces figures, les résultats des simulations sont donnés pour les deux isomères du propanol, à 227 K et 233 K. Dans l'ensemble, toutes les isothermes données en Figure 4.32 présentent une forme similaire, même si quelques différences subtiles peuvent être observées. En effet, tandis que l'isotherme expérimentale (cercles vides) pour le n-propanol est parfaitement reproduite par les résultats des simulations effectuées à 233 K (courbes bleues), indépendamment du modèle de potentiel utilisé (Figure 4.32b), il apparaît que, pour le 2-propanol (Figure 4.32c), le meilleur accord avec les expériences est obtenu lorsqu'on considère les résultats simulés à 227 K avec le modèle de potentiel AUA (croix roses), et ceux obtenus à 233 K lorsque les calculs sont effectués avec le modèle OPLS-UA (diamants bleus). Ces conclusions sont également reflétées par les résultats des ajustements de Langmuir, donnés dans le Tableau 4.1. En effet, les valeurs expérimentales des paramètres de Langmuir (σ_{sat} et K) sont bien reproduites par les deux potentiels d'interaction à 233 K pour le n-propanol, tandis que pour le 2-propanol, le modèle AUA semble donner un meilleur accord à 227 K, et le modèle OPLS-UA à 233 K.

Compte tenu de ces résultats et de la précision attendue des champs de force classiques paramétrés, il est prudent de conclure que les deux modèles de potentiel utilisés lors des simulations sont suffisamment précis pour donner une caractérisation correcte de l'adsorption

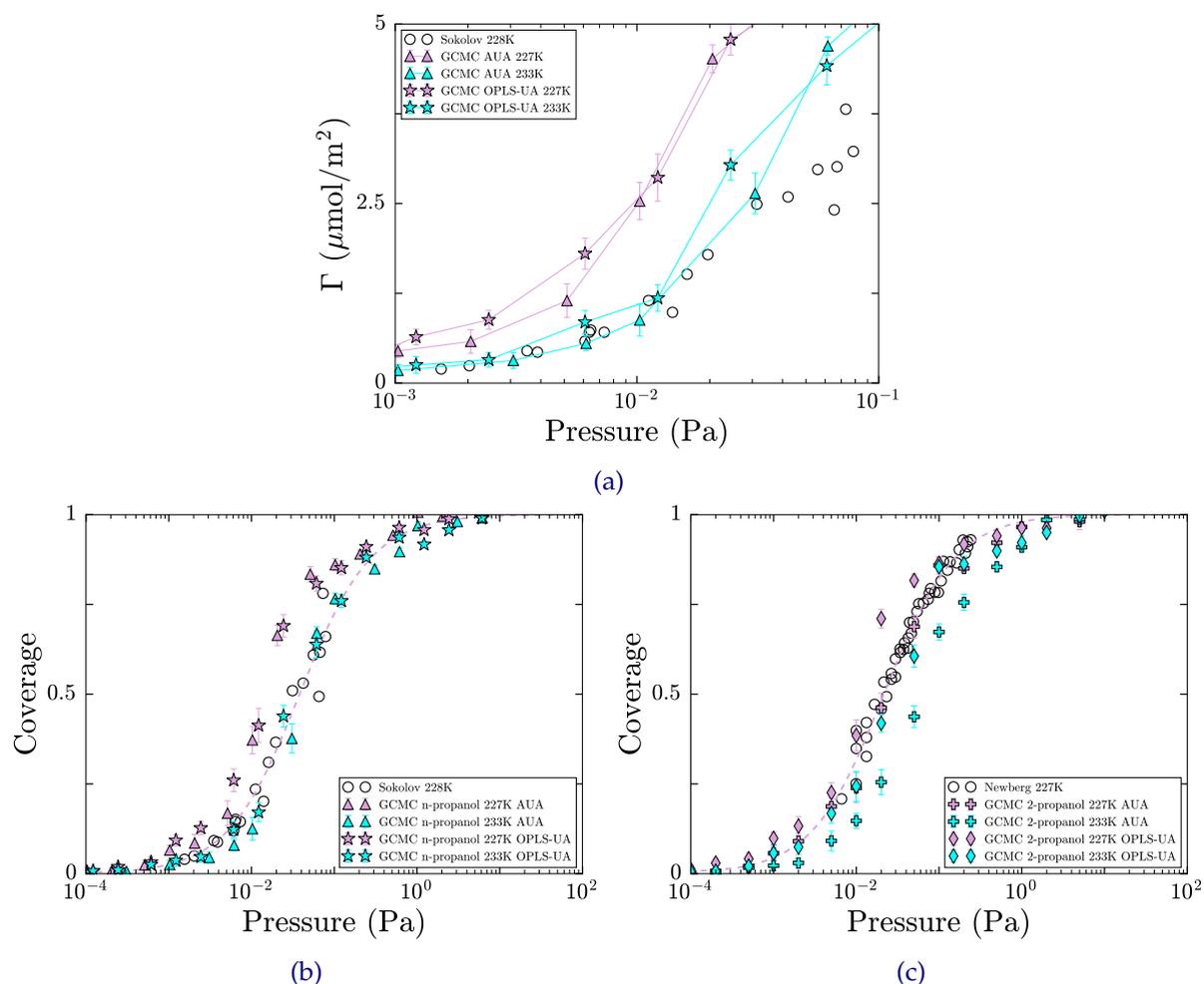


FIGURE 4.32 – (a) Isothermes d’adsorption des molécules de n-propanol à la surface de la glace en fonction de la pression, obtenues avec les modèles AUA et OPLS-UA à 227 K et 233 K. Les isothermes théoriques sont comparées à l’isotherme expérimentale (cercles vide) de Sokolov et Abbatt [19]. (b) Taux de couverture de la surface de glace en molécules de n-propanol en fonction de la pression. Les points de simulations sont comparés aux points expérimentaux (cercles vides) issus du travail de Sokolov et Abbatt [19]. La courbe pointillée rose représente l’ajustement des points expérimentaux par un modèle de Langmuir. (c) Taux de couverture de la surface de glace en molécules de 2-propanol en fonction de la pression. Les points de simulations sont comparés aux points expérimentaux (cercles vides) issus du travail de Newberg et Bluhm [20]. La courbe pointillée rose représente l’ajustement des points expérimentaux par un modèle de Langmuir.

4.3. Comparaison des propriétés d'adsorption sur la glace des deux isomères du propanol 131

des deux isomères du propanol sur la glace, avec éventuellement un décalage de température inférieur à 5 K par rapport aux résultats expérimentaux.

Dans l'analyse de leurs résultats expérimentaux, Newberg et Bluhm [20] ont, de plus, suggéré que la répartition du 2-propanol sur la glace pourrait être plus importante que celle de n-propanol, car l'isotherme pour la première molécule est caractérisée par des valeurs de taux de couverture de la glace légèrement plus élevées que pour la seconde, sur toute la plage de pressions considérée dans les expériences. En conséquence, il a également été affirmé que la molécule de 2-propanol se liait plus fortement à la glace que la molécule de n-propanol [20]. Cependant, ces conclusions ont été formulées avec la prudence requise, car les expériences pour les deux isomères ont été réalisées à l'aide de techniques très différentes.

Pour faire une comparaison similaire du point de vue des simulations, les isothermes issues des calculs GCMC pour les deux isomères du propanol adsorbés sur la glace sont données, à la même température (227 ou 233 K) et pour les deux modèles de potentiel d'interaction utilisés (AUA et OPLS-UA) en Figure 4.33. Comme on peut le voir sur cette Figure, à 227 K avec le modèle AUA, les valeurs du taux de couverture calculées pour le 2-propanol sont légèrement plus élevées que celles obtenues pour le n-propanol, dans la gamme des pressions typiquement inférieures à 10^{-2} Pa. La situation s'inverse à des pressions plus élevées, jusqu'à la saturation d'une monocouche adsorbée à la surface de la glace. En revanche, lorsque le modèle OPLS-UA est utilisé à la température de 227 K, les valeurs du taux de couverture pour le 2-propanol sont toujours supérieures à celles du n-propanol, pour toutes les pressions jusqu'à la saturation. Des comportements similaires sont obtenus à 233 K, suggérant que, dans la gamme des pressions considérées dans les expériences, le 2-propanol est effectivement adsorbé sur la glace en quantités légèrement supérieures au n-propanol. Cette conclusion des simulations reste valable à des pressions plus élevées, mais uniquement lorsque le modèle de potentiel OPLS-UA est utilisé dans les simulations.

On notera que, dans la détection récente des isomères du propanol dans le milieu interstellaire, le 2-propanol est apparu légèrement moins abondant que le n-propanol, avec un rapport d'abondance de 0.6 [285] entre les deux molécules, alors que les calculs quantiques indiquent que, d'un strict point de vue énergétique, le 2-propanol devrait avoir une plus grande abondance que le n-propanol, car il est plus stable d'environ 17 kJ.mol^{-1} [289]. Les résultats de nos simulations, en accord avec les tendances déduites des expériences, et suggèrent qu'une telle discordance pourrait n'être qu'apparente, liée (du moins en partie) à l'adsorption préférentielle de la molécule de 2-propanol sur la glace. En effet, cette légère sélectivité de l'adsorption sur la glace pourrait entraîner une diminution partielle des concentrations de 2-propanol dans une phase gazeuse interagissant avec les surfaces de glace ou, inversement, une libération préférentielle du n-propanol par rapport au 2-propanol lorsque ces deux molécules sont formées dans les couches de glace des grains de poussière. Bien entendu, cette conclusion devrait

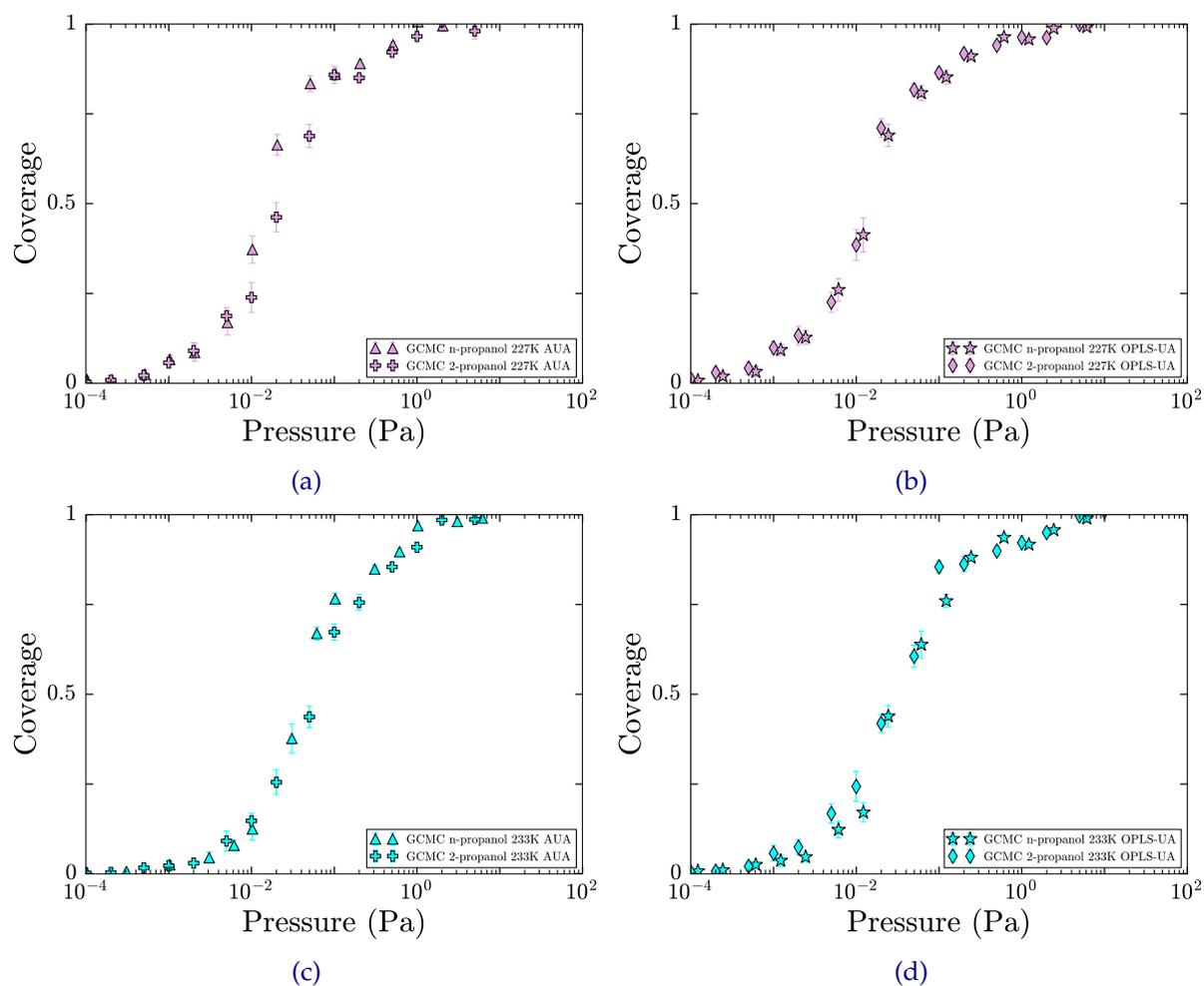


FIGURE 4.33 – Comparaison des taux de couverture (simulés) de la surface de glace des deux isomères du propanol à la même température, en fonction de la pression. Comparaison du taux de couverture à (a) 227 K entre le n-propanol et le 2-propanol, tous deux représentés avec le modèle AUA, (b) 227 K entre le n-propanol et le 2-propanol, tous deux représentés avec le modèle OPLS-UA, (c) 233 K entre le n-propanol et le 2-propanol, tous deux représentés avec le modèle AUA et (d) 233 K entre le n-propanol et le 2-propanol, tous deux représentés avec le modèle OPLS-UA.

4.3. Comparaison des propriétés d'adsorption sur la glace des deux isomères du propanol¹³³

être étayée par des calculs et des expériences supplémentaires, en tenant également compte d'autres formes solides de l'eau telles que les glaces amorphes, dans des gammes de températures typiques des environnements interstellaires. Précisément, la très bonne aptitude des modèles AUA et OPLS-UA à reproduire des résultats expérimentaux, telle que testée ici dans des conditions troposphériques sur une large gamme de pression, ouvre la voie à leur utilisation dans des études de modélisation adaptée au contexte astrophysique, où les concentrations moléculaires sont généralement faibles, et pour lesquelles les mesures expérimentales sont actuellement très rares.

4.4 Adsorption compétitive entre $C_4H_{10}O$ et $C_2H_4O_2$ à la surface de la glace

LES études expérimentales sur les processus d'adsorption sur la glace dans un contexte atmosphérique ont le plus souvent été réalisées en ne considérant qu'une seule espèce dans la phase gaz et il en a été de même dans toutes les approches de modélisation. Cependant, compte tenu de la grande variété d'espèces organiques émises dans l'atmosphère, il est nécessaire de caractériser ce processus d'adsorption sur la glace lorsque différentes espèces présentes simultanément dans la phase gaz entrent en compétition pour occuper des sites d'adsorption similaires [21]. Pourtant, malgré l'importance de tels processus de co-adsorption et/ou d'adsorption compétitive, il n'existe, à ma connaissance, que deux études expérimentales, d'ailleurs relativement anciennes, qui ont directement mesuré ce phénomène [17, 21]. S'il est toujours envisageable d'expliquer ce nombre très limité d'études par de fortes contraintes expérimentales, force est de constater que la situation est encore pire du côté théorique, car aucune étude n'a, jusqu'à présent, conduit à une compréhension détaillée, au niveau moléculaire, de l'adsorption simultanée de plusieurs composés sur la glace.



FIGURE 4.34 – Représentation schématique du piégeage à la surface de la glace du n-butanol et de l'acide acétique.

Une nouvelle fois, la méthode GCMC m'est apparue être un outil idéal pour relever un tel défi, en considérant qu'elle a été, à maintes reprises, utilisée pour décrire, avec succès, le piégeage sélectif de petites espèces volatiles dans les clathrates hydrates mixtes, dans divers contextes pertinents pour les situations astrophysiques [135, 181, 183, 203]. Ainsi, dans la présente application de la méthode GCMC, j'ai caractérisé le comportement d'un mélange gazeux en contact avec la surface de glace, en choisissant d'étudier le cas de mélanges de molécules de n-butanol et d'acide acétique, deux petites espèces organiques polaires oxygénées abondantes dans l'atmosphère [290-292] et pour lesquelles des données expérimentales étaient disponibles, issues d'expériences de tubes à écoulement [21]. Cette section a fait l'objet d'un article dans *The Journal of Physical Chemistry A* [293].

4.4.1 Quelques précisions sur les simulations

Les molécules d'eau ont été décrites avec le modèle TIP4P/Ice [237, 238], tandis que les molécules de n-butanol et d'acide acétique ont été modélisées avec le potentiel flexible AUA4 [256, 294].

Tout comme les études précédentes (sections 4.1, 4.2 et 4.3), les interactions hétéronucléaires ont été calculées en utilisant les paramètres LJ croisés déterminés selon les règles de combinaison standard de Lorentz-Berthelot [206]. Les corrections à longue portée [207] ont été appliquées aux contributions LJ au potentiel d'interaction, tandis que l'interaction électrostatique a été traitée à l'aide de la sommation d'Ewald [206]. La glace cristalline composée de 2880 molécules d'eau a été placée dans une boîte de simulation de dimensions $L_x = 35.926 \text{ \AA} \times L_y = 38.891 \text{ \AA} \times L_z = 100 \text{ \AA}$.

Afin d'effectuer les comparaisons avec les données expérimentales, il a d'abord été obligatoire de déterminer les fugacités d'entrées pour chaque composé, correspondant à chacune des pressions totales considérées dans les simulations GCMC, et ce pour chaque mélange moléculaire étudié. Pour cela, une première vague de simulations Monte Carlo dans l'ensemble (N, P, T) a donc été réalisée, basée sur la méthode des tests d'insertion de Widom (voir 3.2.4 et [183, 200, 201]).

Ainsi, les simulations en conditions (N, P, T) ont été équilibrées sur un total de 10^8 pas Monte Carlo, en considérant un ensemble de 300 molécules (avec des proportions variables de chaque espèce en fonction du mélange simulé en phase gazeuse) placées dans une boîte de simulation initiale de dimensions $3.10^4 \text{ \AA} \times 3.10^4 \text{ \AA} \times 3.10^4 \text{ \AA}$. Pendant ces simulations, les molécules ont été soumises non seulement à des mouvements Monte Carlo de translation (avec une probabilité de 24%) et de rotation (24%), mais aussi à des changements de configuration interne (24%) et d'échange d'identité (c'est-à-dire que deux molécules échangent leurs positions, 24%). Étant donné que la simulation a été réalisée dans l'ensemble (N, P, T) , le mouvement MC de changement de volume de la boîte a été paramétré à 4%. En outre, comme dans les études précédentes, la phase de tests d'insertion de Widom (section 3.2.4) s'est déroulée sur 10^8 pas Monte Carlo supplémentaires, avec des probabilités de mouvements Monte Carlo au cours de cette phase fixées à 15% pour la translation et la rotation, 15% pour le changement de configuration interne, 15% pour le changement d'identité, 1% pour le changement de volume et 39% pour les tests d'insertion.

Les simulations GCMC ont, quant à elles, débuté par une période d'équilibration de typiquement $2 - 4 \times 10^8$ pas de Monte Carlo. Une fois que l'énergie du système et le nombre de molécules dans la boîte ont commencé à fluctuer autour de leurs valeurs d'équilibre, une phase de production de 2×10^8 pas Monte Carlo a été effectuée. Les molécules de n-butanol et

d'acide acétique ont été représentées de façon flexible, tandis que les molécules d'eau ont été conservées rigides, en conformité avec les modèles de potentiels d'interaction utilisés. Ainsi, lors des simulations, les molécules d'eau n'ont été soumises qu'à des mouvements de translation et de rotation, effectués avec des probabilités égales, tandis que pour les molécules de n-butanol et d'acide acétique, des mouvements d'insertion (20%), de suppression (20%), de translation (15%), de rotation (15%), de changement de la configuration moléculaire interne (15%) ont été pris en compte, ainsi que des tests d'échange d'identité (15%).

4.4.2 Résultats et discussion

Les simulations GCMC ont été effectuées non seulement à la température expérimentale (228 K), mais également à 233 K, compte-tenu des conclusions des études précédentes concernant la simulation des processus d'adsorption des alcools sur la glace [148, 201] montrant un petit écart de températures entre simulations et expériences (voir sections 4.2 et 4.3). C'est encore le cas dans la présente étude où un meilleur accord avec les données expérimentales a été constaté à 233 K. C'est pourquoi, je présenterai principalement les résultats obtenus à cette température.

Les isothermes d'adsorption simulées à 233 K sont montrées en Figure 4.35 pour quatre compositions différentes du mélange gazeux, correspondant à des rapports molaires n-butanol :acide acétique dans la phase gazeuse égaux à 100 : 0, 25 : 75, 62 : 38 et 0 : 100. Ces compositions ont été choisies en accord avec les conditions expérimentales qui ont considéré les deux espèces séparément, ainsi que deux mélanges caractérisés par un rapport de pression partielle de $P_{\text{acide acétique}} = 3.1 \times P_{\text{n-butanol}}$ et $P_{\text{n-butanol}} = (1.65 \pm 0.15) \times P_{\text{acide acétique}}$ [21]. Les données expérimentales à 228 K [21], extraites de la publication d'origine à l'aide du logiciel WebPlot-Digitizer [283], sont également rapportées sur la Figure 4.35.

Tout d'abord, comme on peut le voir en Figures 4.35a et 4.35b, le comportement des isothermes d'adsorption des deux molécules considérées séparément est assez similaire dans la plage des faibles pressions, où une augmentation rapide de leur concentration en surface, Γ , correspondant à la formation d'une couche d'adsorption à la surface, est observée. Cependant, le processus d'adsorption commence pour l'acide acétique à des pressions beaucoup plus basses que pour le n-butanol et, par conséquent, dans la plage des faibles pressions, jusqu'à environ 5×10^{-3} Pa, la quantité de molécules d'acide acétique piégées à la surface de la glace est considérablement plus grande que celle des molécules d'alcool. L'augmentation de la pression au-dessus de 2×10^{-2} Pa conduit seulement à une petite variation de Γ pour le n-butanol, ce qui est une forte indication de la formation d'une monocouche stable [201], comme obtenu dans notre étude précédente (voir section 4.2). En revanche, cette augmentation de la pression conduit à une augmentation continue de Γ pour l'acide acétique, ce qui traduit l'adsorption d'une quantité croissante de molécules à la surface de la glace jusqu'à ce que la condensation se produise (cette condensation est indiquée par le saut vertical soudain de l'isotherme). En

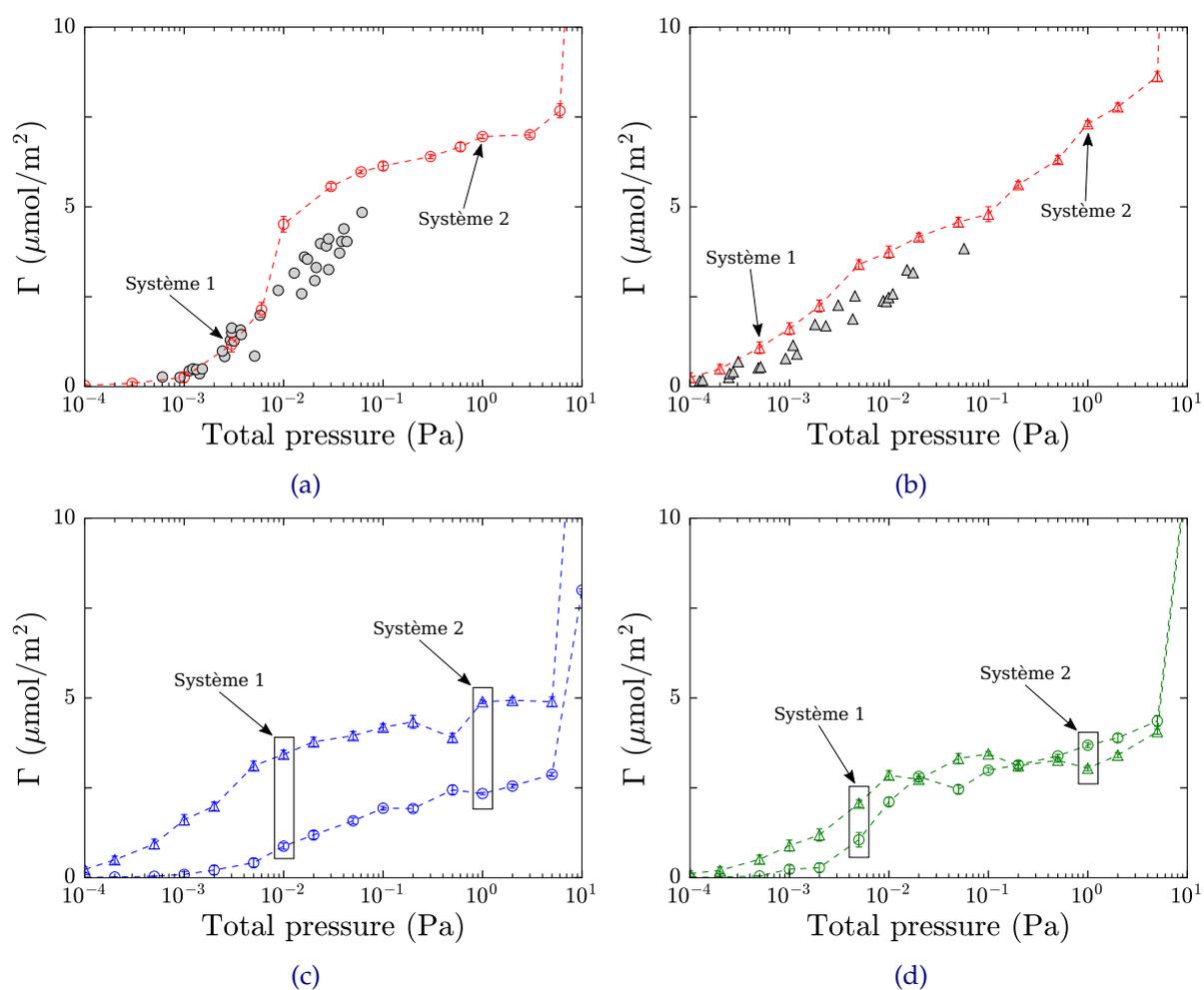


FIGURE 4.35 – Isothermes d’adsorption du n-butanol et de l’acide acétique à la surface de la glace, ainsi que leurs deux mélanges considérés, en fonction de la pression totale à une température de 233 K. Les points expérimentaux sont aussi reportés pour les cas purs de la phase gazeuse (symboles gris) [21]. Isothermes d’adsorption (a) du n-butanol (cercles rouges), (b) de l’acide acétique (triangles rouges), (c) du n-butanol (cercles bleus) et de l’acide acétique (triangles bleus) pour un mélange 25 : 75 en phase gaz et (d) du n-butanol (cercles verts) et de l’acide acétique (triangles verts) pour un mélange 62 : 38 en phase gaz.

outre, dans la plage de pression intermédiaire, entre (environ) $10^{-2} - 1$ Pa, le nombre de molécules d'alcool adsorbées est toujours plus grand que celui d'acide acétique. Comme le montre la comparaison avec les points expérimentaux, les isothermes simulées à 233 K reproduisent remarquablement bien le comportement des isothermes mesurées à 228 K [19], en particulier dans la plage des faibles pressions, même si les simulations montrent une légère surestimation de la quantité de molécules d'acide acétique adsorbées (voir Figures 4.35a et 4.35b).

Propriétés des molécules adsorbées

L'analyse des résultats en termes d'orientation des molécules adsorbées (voir Figure 4.42), de profil de densité (Figure 4.36) et d'énergie d'adsorption (Figures 4.37, 4.38, 4.39 et 4.40), permet de tirer les conclusions suivantes sur l'adsorption des deux espèces, tout d'abord considérées séparément.

À faible taux de couverture de la surface de glace, les molécules de n-butanol sont adsorbées avec leur axe moléculaire $\overrightarrow{C-C}$ légèrement incliné (d'environ 25 degrés) par rapport à la surface de la glace, le groupe OH étant plus proche des molécules d'eau que le groupe méthyle (ce qui définit l'orientation que je nommerai Alc_A par la suite). La distribution de l'énergie d'interaction entre une molécule de n-butanol adsorbée et la surface de glace, U_{ads-w} , présente un seul pic large, dont le maximum correspond à environ -67 kJ.mol^{-1} , en très bon accord avec la valeur expérimentale de l'énergie d'adsorption de $-67.8 \pm 3.8 \text{ kJ.mol}^{-1}$, mesurée à très faible taux de couverture [19]. La distribution de l'énergie d'interaction d'une molécule de n-butanol adsorbée avec l'ensemble des molécules de n-butanol voisines, $U_{ads-ads}$, présente également un seul pic, dont le maximum correspond à une petite valeur de -4 kJ.mol^{-1} , indiquant que l'interaction latérale entre les molécules d'alcool adsorbées est très faible aux très basses pressions. En revanche, à des pressions correspondant à une couverture beaucoup plus importante de la surface de glace (juste avant la condensation), la plupart des molécules de n-butanol adsorbées tendent à s'orienter perpendiculairement à la surface de la glace, tout en maintenant leur tête polaire dirigée vers la glace (orientation Alc_B). Dans cette nouvelle orientation, les distributions des énergies d'interaction U_{ads-w} et $U_{ads-ads}$ présentent leurs maxima autour de -44 kJ.mol^{-1} et -57 kJ.mol^{-1} , respectivement, indiquant une forte augmentation des interactions latérales entre les molécules de n-butanol adsorbées, au détriment de leur interaction avec la glace.

Dans le cas des molécules d'acide acétique, l'analyse des résultats des simulations, dans la plage des basses pressions pour lesquelles quelques molécules seulement sont adsorbées à la surface de la glace, indique que toutes ces molécules adoptent presque la même orientation (orientation Ac _{α}), dans laquelle l'axe $\overrightarrow{C-C}$ est incliné d'environ 30 degrés par rapport à la normale de la surface (le groupe carboxyle pointant vers les molécules d'eau). La distribution correspondante de l'énergie d'interaction entre une molécule d'acide acétique adsorbée et la phase de glace, U_{ads-w} , est caractérisée par un seul pic, situé autour de -73 kJ.mol^{-1} . Dans

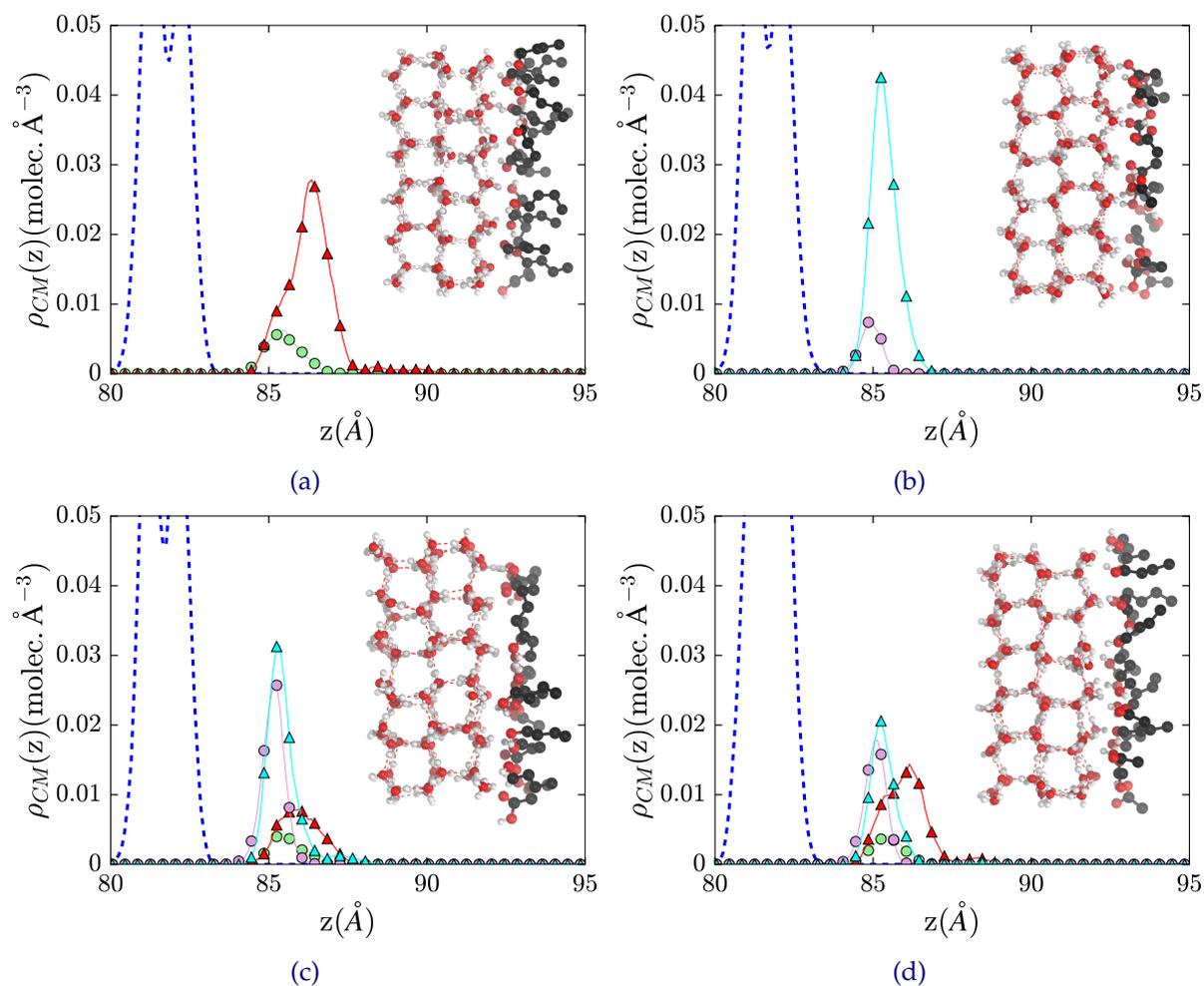


FIGURE 4.36 – Profils de densité $\rho_{CM}(z)$ du centre de masse des molécules le long de l'axe z de la boîte de simulation à 233 K. En encarts sont présentés des clichés issus de simulations. Les premières couches de molécules d'eau en surface de la glace sont présentées en pointillés bleus. Les résultats des Systèmes 1 et Systèmes 2 du n-butanol sont représentés par les cercles verts et les triangles rouges, respectivement. Ceux de l'acide acétique sont représentés par les cercles violets et les triangles bleus, respectivement. Profils de densité le long de l'axe z (a) du n-butanol, (b) de l'acide acétique, (c) du n-butanol et de l'acide acétique pour un mélange 25:75 et (d) du n-butanol et de l'acide acétique pour un mélange 62:38.

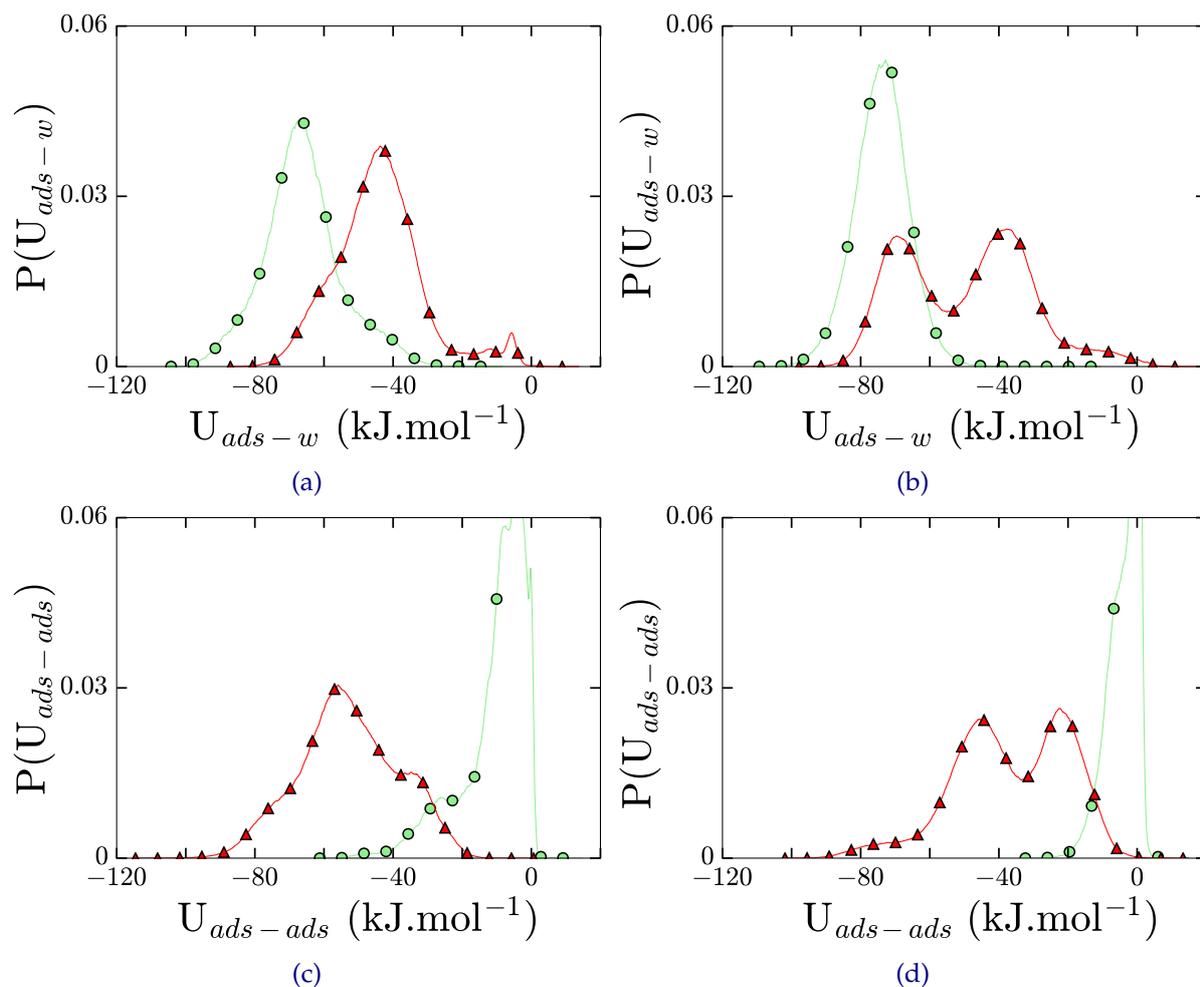


FIGURE 4.37 – Distributions énergétiques en fonction de l'énergie pour le n-butanol et l'acide acétique en corps purs à 233 K. Les résultats en Systèmes 1 sont représentés par les cercles verts et ceux en Systèmes 2 par les triangles rouges. Distributions d'énergies (a) entre molécules de n-butanol et d'eau, (b) entre molécules d'acide acétique et d'eau, (c) entre molécules de n-butanol et (d) entre molécules d'acide acétique.

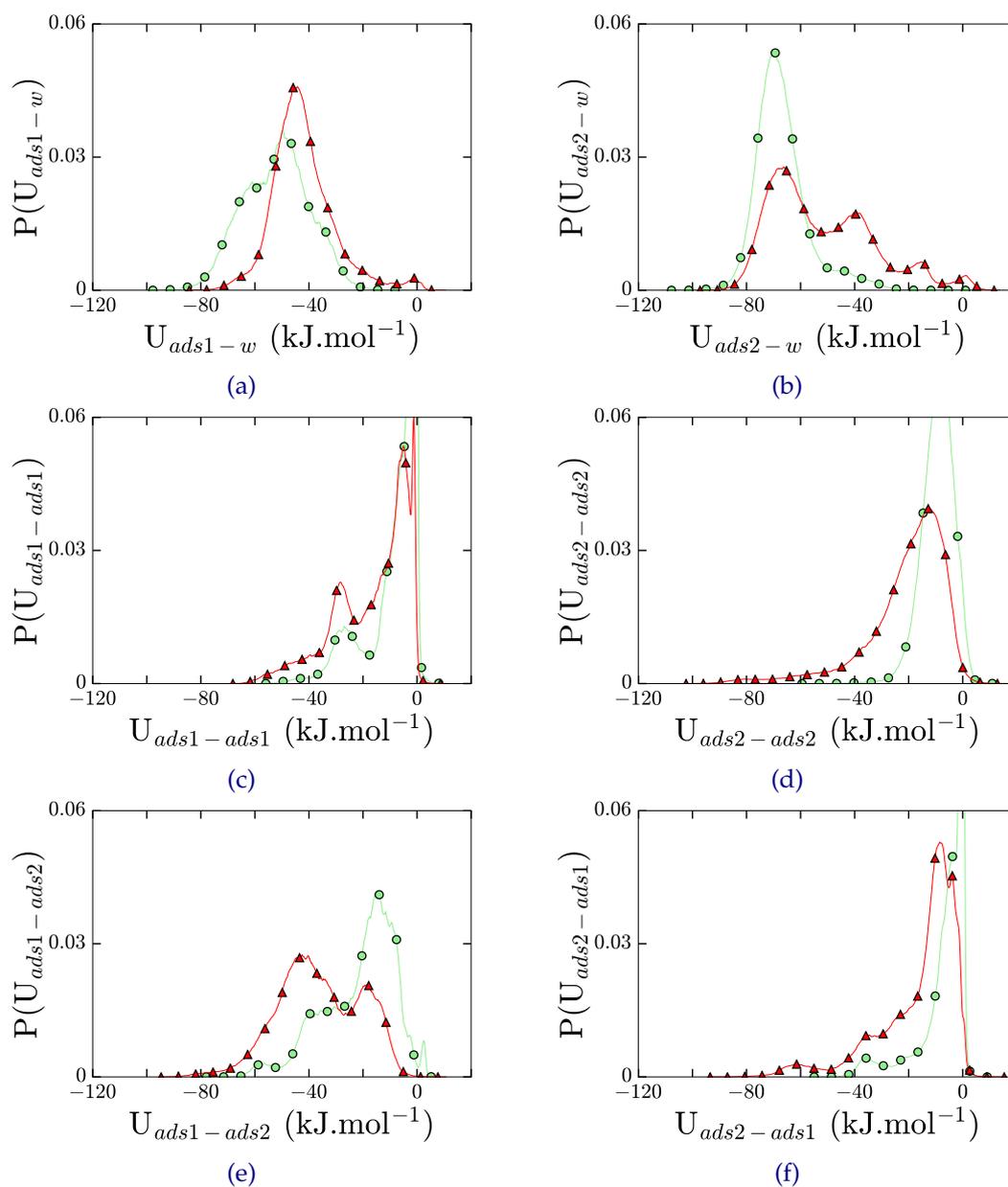


FIGURE 4.38 – Distributions énergétiques en fonction de l'énergie pour le n-butanol et l'acide acétique lors d'un mélange 25 : 75 en phase gaz à 233 K. *ads1* désigne les molécules de n-butanol et *ads2* désigne les molécules d'acide acétique. Les résultats des Systèmes 1 sont représentés par les cercles verts et ceux des Systèmes 2 par les triangles rouges. Distributions des énergies (a) entre molécules de n-butanol et molécules d'eau, (b) entre molécules d'acide acétique et molécules d'eau, (c) entre molécules de n-butanol, (d) entre molécules d'acide acétique, (e) entre une molécule de n-butanol et les molécules d'acide acétique et (f) entre une molécule d'acide acétique et les molécules de n-butanol.

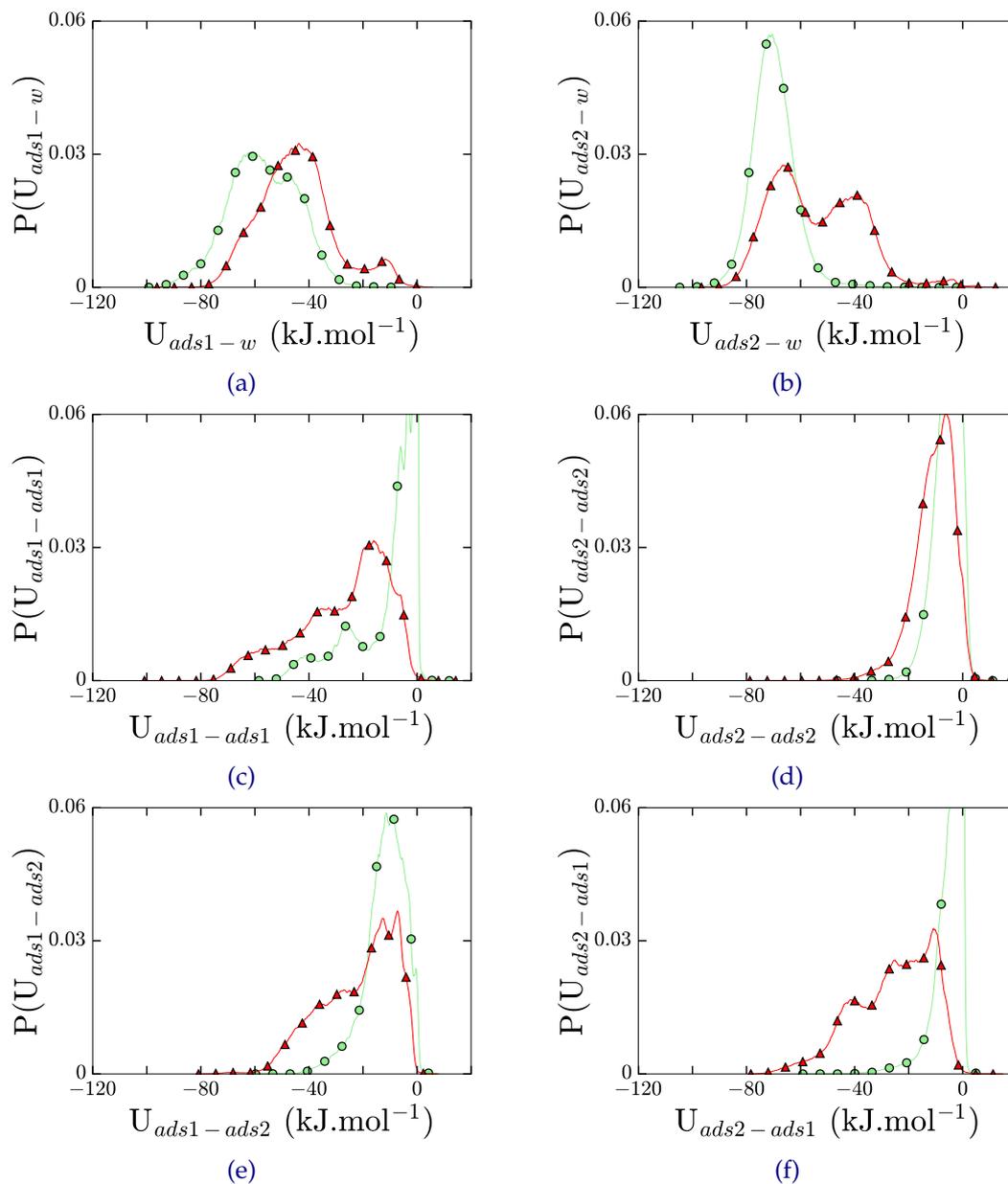


FIGURE 4.39 – Distributions énergétiques en fonction de l'énergie pour le n-butanol et l'acide acétique lors d'un mélange 62 : 38 en phase gaz à 233 K. *ads1* désigne les molécules de n-butanol et *ads2* désigne les molécules d'acide acétique. Les résultats des Systèmes 1 sont représentés par les cercles verts et ceux des Systèmes 2 par les triangles rouges. Distributions des énergies (a) entre molécules de n-butanol et molécules d'eau, (b) entre molécules d'acide acétique et molécules d'eau, (c) entre molécules de n-butanol, (d) entre molécules d'acide acétique, (e) entre une molécule de n-butanol et les molécules d'acide acétique et (f) entre une molécule d'acide acétique et les molécules de n-butanol.

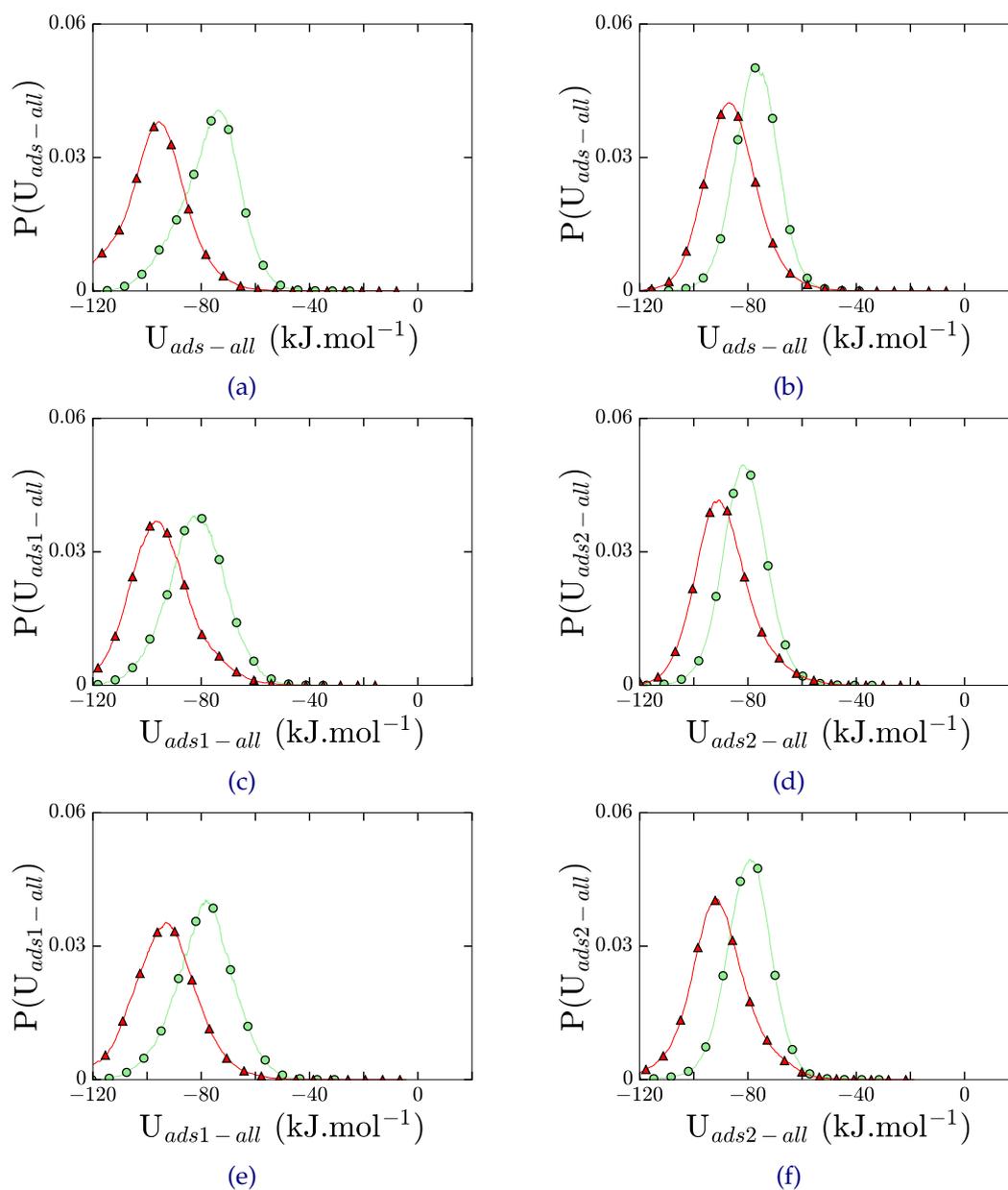


FIGURE 4.40 – Distributions énergétiques à 233 K (a) entre molécules de n-butanol et toutes les autres molécules avec 100% de n-butanol en phase gaz, (b) entre molécules d'acide acétique et toutes les autres molécules avec 100% d'acide acétique en phase gaz, (c) entre molécules de n-butanol et toutes les autres molécules lors d'un mélange 25 : 75, (d) entre molécules de acide acétique et toutes les autres molécules lors d'un mélange 25 : 75, (e) entre molécules de n-butanol et toutes les autres molécules lors d'un mélange 62 : 38 et (f) entre molécules d'acide acétique et toutes les autres molécules lors d'un mélange 62 : 38. Les Systèmes 1 sont représentés par les cercles verts et le Systèmes 2 par les triangles rouges.

cette situation, l'interaction latérale entre les molécules d'acide acétique adsorbées est négligeable, indiquant que les molécules adsorbées restent isolées sur la surface, loin les unes des autres. Notez que la valeur obtenue de U_{ac-w} concorde bien avec la valeur expérimentale de $-73.1 \pm 11.7 \text{ kJ.mol}^{-1}$ [19].

Au contraire, l'analyse des résultats obtenus à des pressions plus élevées, juste en dessous du point de condensation, indique une préférence pour deux configurations différentes sur la surface de glace. La première de ces orientations est en fait similaire à Ac_α , observée également à faible taux de couverture, tandis que dans la deuxième orientation (Ac_β), l'axe $\overline{C-C}$ moléculaire est orienté presque parallèlement à la surface de la glace. Cette nouvelle orientation, Ac_β , être associée à l'apparition d'un deuxième pic dans la distribution U_{ads-w} , observé à -38 kJ.mol^{-1} , tandis que le premier pic, situé à -68 kJ.mol^{-1} , peut toujours être associé à la configuration Ac_α . La distribution des interactions latérales, $U_{ads-ads}$, présente, quant à elle, ses maxima à -22 kJ.mol^{-1} (associé à l'orientation Ac_α) et à -45 kJ.mol^{-1} (orientation Ac_β), indiquant que ces deux orientations diffèrent non seulement dans l'interaction entre molécules d'acide acétique et molécules d'eau, mais aussi dans celle entre molécules adsorbées.

Ces résultats peuvent donc être interprétés comme étant liés à l'existence de deux configurations d'adsorption différentes à la surface de la glace pour les molécules d'acide acétique, comme cela avait déjà été mis en évidence pour les molécules d'acide formique [269]. Les premières configurations, dans lesquelles les molécules d'acide acétique adoptent les orientations Ac_α , sont préférentiellement occupées à faible taux de couverture de la surface, tandis que les autres configurations sont progressivement occupées par les molécules d'acide acétique adoptant l'orientation Ac_β , au fur et à mesure que le nombre de molécules adsorbées augmente (ce qui se traduit par la pente croissante de l'isotherme d'adsorption).

La situation diffère lorsqu'il s'agit d'une phase gazeuse comprenant un mélange de n-butanol et d'acide acétique (courbes bleues et vertes sur la Figure 4.35). En effet, pour les deux compositions de mélange considérées dans les simulations, ces isothermes présentent toutes un plateau (plus ou moins large) au delà d'une certaine pression et jusqu'à la pression de condensation. Ceci indique clairement qu'une couche moléculaire adsorbée est stabilisée à la surface de la glace, sur une large plage de pressions [16].

L'analyse simultanée des isothermes du n-butanol et de l'acide acétique montre, de plus, que cette monocouche adsorbée contient les deux types de molécules, mais que le nombre de molécules adsorbées pour chacune des deux espèces est significativement plus faible que dans les cas non mélangés, à des pressions similaires. Les molécules de n-butanol et d'acide acétique rivalisent donc clairement pour l'occupation des sites d'adsorption à la surface de la glace.

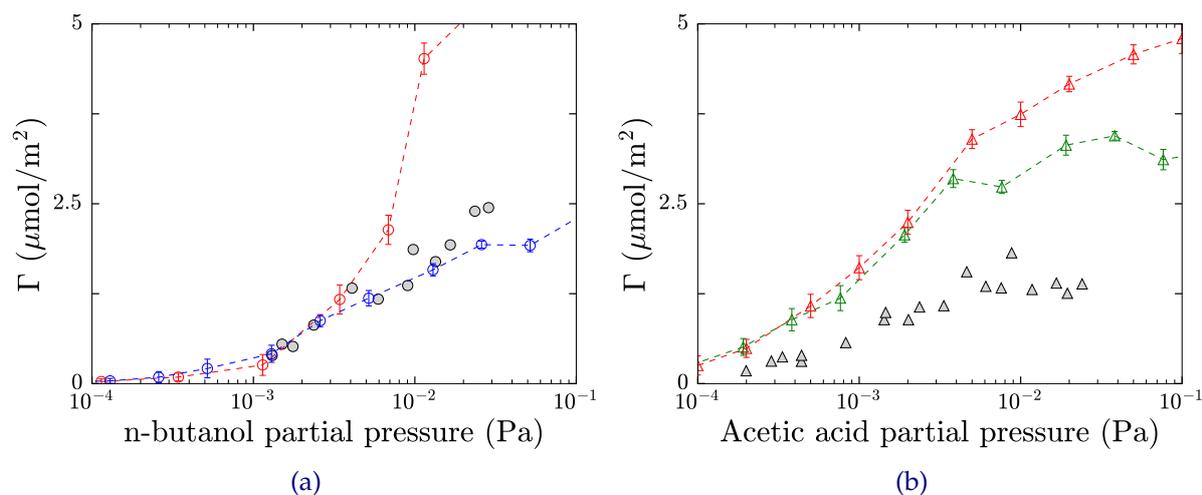


FIGURE 4.41 – Isothermes d’adsorption en fonction de la pression partielle de l’espèce en phase gaz. (a) Isothermes d’adsorption du n-butanol à la surface de la glace. Les cercles rouges représentent les résultats obtenus en corps pur. Les cercles bleus représentent les résultats obtenus pour un mélange 25 : 75. Les cercles gris représentent les données expérimentales de [21]. (b) Isothermes d’adsorption de l’acide acétique à la surface de la glace. Les triangles rouges représentent les résultats obtenus en corps pur. Les triangles verts représentent les résultats obtenus pour un mélange 62 : 38. Les triangles gris représentent les données expérimentales de [21].

On notera que les résultats des simulations pour les mélanges concordent bien avec les données expérimentales correspondantes (symboles gris en Figures 4.41a et 4.41b), l’accord étant même quantitatif lorsque la phase gazeuse contient 25% de n-butanol, comme le démontre la Figure 4.41a. Lorsque le mélange gazeux contient 38% d’acide acétique, les résultats des simulations surestiment toutefois la quantité de molécules d’acide acétique adsorbées, comme observé précédemment dans les situations non mélangées.

La compétition entre les deux espèces co-adsorbées a ensuite été explorée plus en détails, à haute pression (*i.e.* à haut taux de couverture de surface), juste avant la condensation. Pour ce faire, la distribution en surface des positions XY des atomes de carbone auxquels les groupes fonctionnels alcool ou acide sont attachés a été calculée pour les deux espèces, à partir de 10000 configurations d’équilibre, et superposée dans un même graphique, illustrée en Figures 4.42a et 4.42b, pour les deux mélanges gazeux étudiés. La répartition des points dans ces distributions spatiales montre que toute la surface de glace est couverte par les molécules adsorbées. De plus, il est évident que les molécules de n-butanol et d’acide acétique privilégient des sites d’adsorption distincts et bien définis, comme en témoigne la non-superposition des points correspondants aux deux espèces. Par ailleurs, les deux espèces ne se mélangent visiblement pas à la surface de la glace, mais tendent au contraire à former des agrégats distincts, composés de molécules de la même espèce.

Pour mieux appréhender la situation, les distributions des orientations moléculaires à la

surface de la glace (en se limitant à l'orientation de l'axe moléculaire, définie par l'angle θ_1) ont été analysées à taux de couverture élevé, pour les deux mélanges considérés. Les courbes correspondantes sont présentées au bas de la Figure 4.42 (courbes bleues et vertes pour les systèmes mélangés), avec un rappel des mêmes distributions pour les systèmes non mélangés (courbes rouges). Ces distributions mettent clairement en évidence que, dans la couche adsorbée mixte, la préférence pour l'orientation Ac_β diminue et, qu'en conséquence, les molécules d'acide acétique adoptent préférentiellement l'orientation Ac_α . Pour le n-butanol, la situation est légèrement plus équilibrée, car les deux orientations Alc_A et Alc_B sont encore présentes lorsque les molécules d'alcool sont co-adsorbées avec celle d'acide acétique. Toutefois, il est évident que plus la concentration de n-butanol à la surface de la glace est élevée, plus leur préférence pour l'orientation Alc_B est marquée.

En complément des analyses présentées ci-dessus, j'ai également appliqué la Théorie de la Solution Idéale Adsorbée (IAST) qui permet, sous certaines conditions, de prédire les isothermes de mélanges en se basant sur la connaissance des isothermes des corps purs correspondants [295-297]. On notera que cette méthode a été appliquée avec succès dans le cas du piégeage sélectif dans les clathrates hydrates mixtes, ce qui conduisait à envisager son utilisation *a priori* dans le cas du piégeage sélectif sur la glace.

Cette méthode IAST repose sur les hypothèses suivantes :

1. Les espèces adsorbées forment une solution idéale.
2. Chaque espèce a accès à la même surface de l'adsorbant (ici le substrat glace).
3. Les variations des propriétés thermodynamiques du substrat sont négligeables par rapport à celles de l'adsorbat (*i.e.* pas de changement de phase du substrat pendant le processus d'adsorption).

Pour appliquer l'IAST, j'ai utilisé la bibliothèque Python *pyIAST* [297]. Les isothermes des corps purs présentées en Figure 4.43b pour le n-butanol et l'acide acétique à 233 K ont été utilisées comme données d'entrée, de même que les isothermes simulées à 228 K (Figure 4.43a) pour générer des prédictions à cette température. Les résultats obtenus grâce à cette théorie sont exposés dans la Figure 4.44.

Comme le met en évidence la Figure 4.44 qui compare les résultats des simulations GCMC pour les mélanges et ceux issus de l'IAST, cette méthode prédit de manière qualitative le comportement de toutes les isothermes. Cependant, du point de vue quantitatif, les isothermes du n-butanol apparaissent moins bien représentées que celles de l'acide acétique, surtout dans le cas où l'alcool est minoritaire dans la phase gaz. Ces tendances sont quantifiées par les écarts relatifs moyens entre les simulations GCMC et les prédictions IAST, présentés dans le Tableau 4.2.

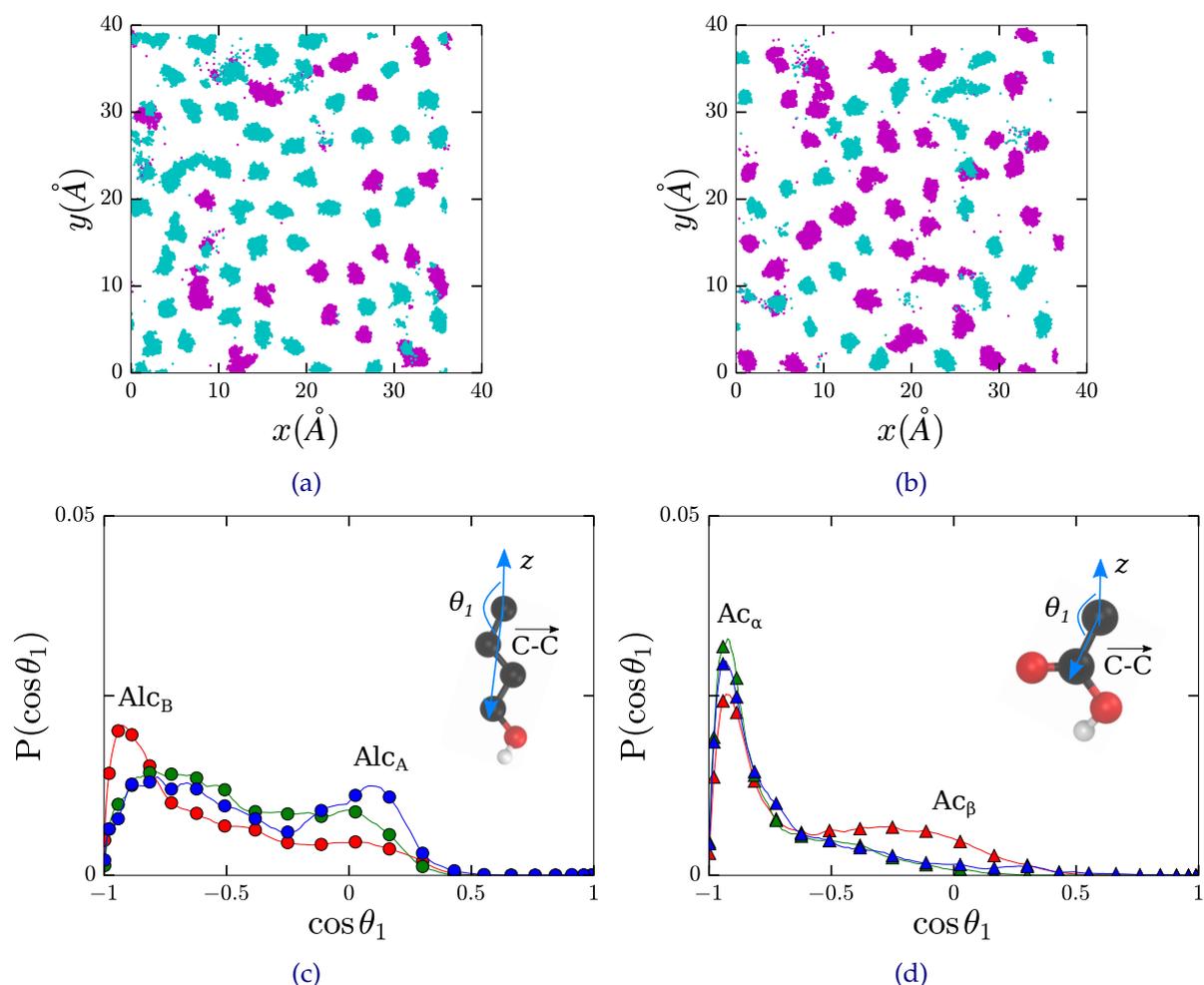


FIGURE 4.42 – Distributions spatiales des atomes de carbone auxquels les groupes fonctionnels alcool (points roses) ou acide (points bleus) sont attachés en fonction des axes x et y de la boîte de simulation (a) lors d'un mélange 25 : 75 et (b) lors d'un mélange 62 : 38. Distributions de $\cos \theta_1$ (c) pour les molécules de n-butanol et (d) pour les molécules d'acide acétique. Les cas purs sont représentés par les symboles rouges, le cas 25% n-butanol (cercles) : 75% acide acétique (triangles) est représenté par les symboles bleus et le cas 62% n-butanol (cercles) : 38% acide acétique (triangles) est représenté par les symboles verts. En encart est représenté l'angle θ_1 .

Température (K)	Composition	Moyenne de l'écart relatif (%)	
		n-butanol	acide acétique
228 K	25 : 75	36.55	18.03
233 K	25 : 75	43.81	19.40
228 K	62 : 38	22.32	28.16
233 K	62 : 38	16.85	19.53

TABLEAU 4.2 – Tableau regroupant les écarts relatifs moyens entre isothermes simulées et isothermes issues de l'IAST (Figure 4.44), pour plusieurs compositions et plusieurs températures.

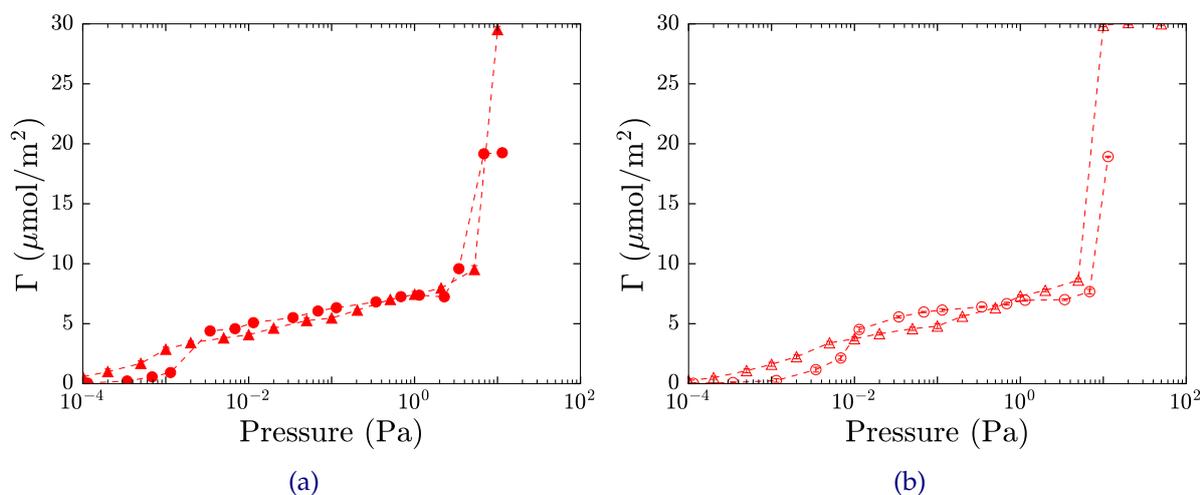


FIGURE 4.43 – Isothermes d’adsorption du n-butanol (cercles rouges) et de l’acide acétique (triangles rouges) en fonction de la pression à (a) 228 K et à (b) 233 K pour les corps purs.

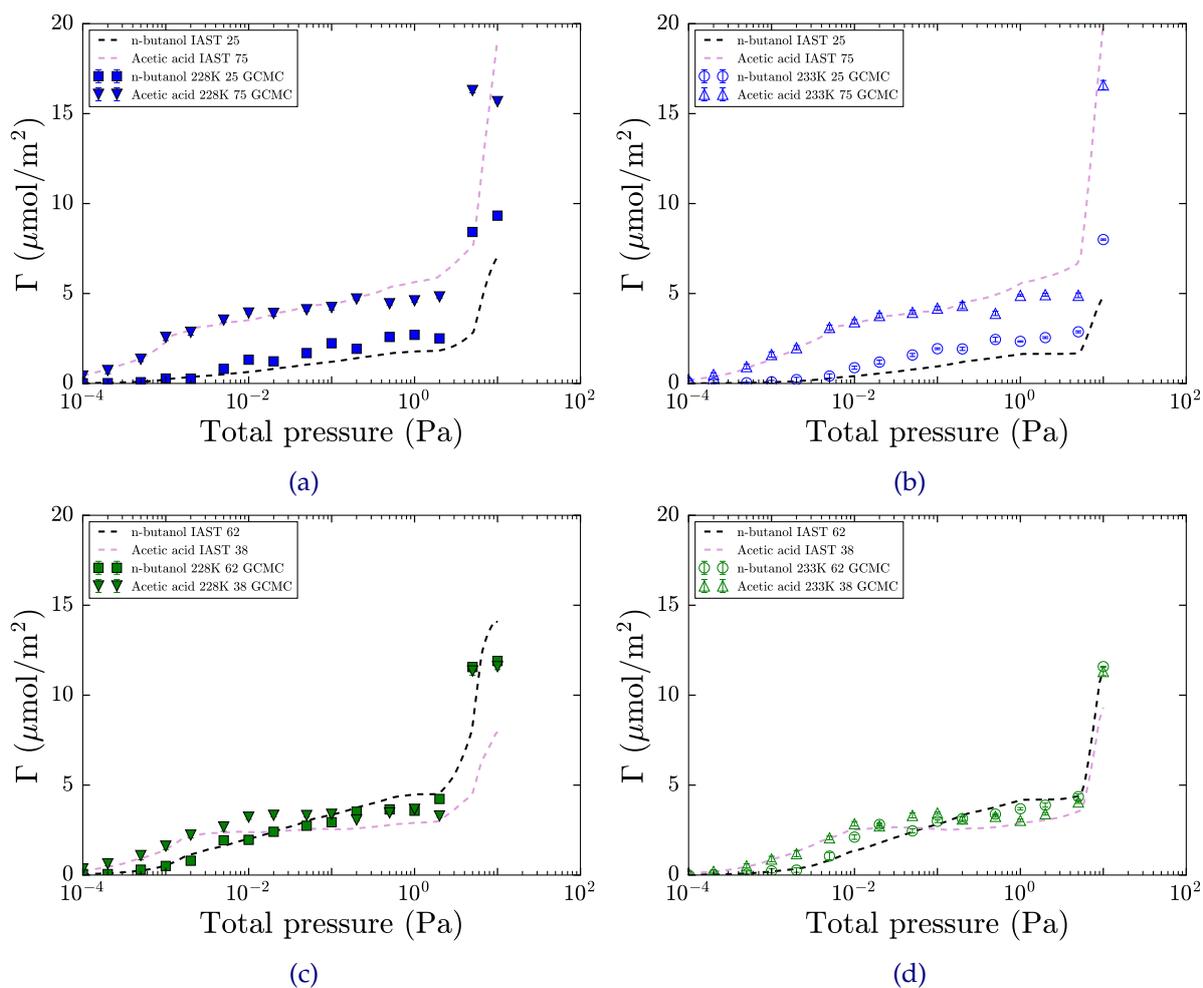


FIGURE 4.44 – Isothermes d’adsorption de mélanges de n-butanol et d’acide acétique en fonction de la pression totale à 228 K et 233 K. Comparées avec les isothermes générées par IAST. Mélange (a) 25:75 à 228 K, (b) 25:75 à 233 K, (c) 62:38 à 228 K et (d) 62:38 à 233 K.

Ces conclusions laissent néanmoins entendre que l'IAST pourrait être utilisée en première intention pour obtenir le comportement global du processus de co-adsorption d'un mélange de gaz sur la glace, préalablement à une étude plus détaillée par simulations GCMC. Ainsi, les simulations atomistiques des mélanges interagissant avec la glace pourraient n'être conduites que si l'IAST met en évidence des signes de réelle compétition entre les espèces considérées. Dans le cas contraire, si l'une ou l'autre des espèces dominait vraiment le processus d'adsorption, alors seule l'isotherme du corps pur correspondant présenterait un intérêt, sans qu'il ne soit nécessaire d'envisager le mélange.

Bien entendu, pour que l'approche IAST fonctionne correctement, il est essentiel de disposer d'isothermes de corps purs fiables, idéalement basées sur une comparaison entre résultats de simulations et données expérimentales.

Sélectivité du processus d'adsorption

Les distributions spatiales présentées en Figure 4.42 suggèrent que la composition de la couche adsorbée pourrait être différente de celle de la phase gazeuse, en raison de la compétition du processus d'adsorption entre les molécules de n-butanol et celles d'acide acétique. Cette différence a donc été caractérisée de manière plus quantitative en calculant la sélectivité de la surface de glace pour le n-butanol par rapport à l'acide acétique, définie comme [80, 203, 298] :

$$\alpha_{C_4H_{10}O/C_2H_4O_2} = \frac{N_{C_4H_{10}O}/N_{C_2H_4O_2}}{y_{C_4H_{10}O}/y_{C_2H_4O_2}} \quad (4.3)$$

où N_j représente la fraction molaire de l'espèce j ($j = C_4H_{10}O$ ou $C_2H_4O_2$) à la surface, tandis que y_j est la fraction molaire correspondante dans la phase gaz. Ainsi, selon la définition donnée par l'équation (4.3), des valeurs de $\alpha_{C_4H_{10}O/C_2H_4O_2}$ supérieures à 1 indiquent que la proportion relative de n-butanol par rapport à celle d'acide acétique est plus élevée à la surface de glace qu'elle ne l'est dans la phase gaz, ce qui revient à constater que le processus d'adsorption favorise le n-butanol (autrement dit, ce processus est *sélectif* pour le n-butanol). *A contrario*, des valeurs de $\alpha_{C_4H_{10}O/C_2H_4O_2}$ inférieures à 1 indiquent que le processus d'adsorption est sélectif pour l'acide acétique.

Comme le montre la Figure 4.45, le processus d'adsorption reste toujours sélectif en faveur des molécules d'acide acétique (*i.e.* $\alpha_{C_4H_{10}O/C_2H_4O_2} < 1$) lorsque les molécules de n-butanol sont majoritaires (c'est-à-dire 62%) dans la phase gaz (symboles verts). Néanmoins, il convient de noter que la fraction de n-butanol à la surface augmente avec la pression jusqu'à la saturation, comme le montre l'augmentation de $\alpha_{C_4H_{10}O/C_2H_4O_2}$ jusqu'à une valeur plus ou moins constante, mais toujours inférieure à 1. Ce comportement est encore plus prononcé pour l'autre mélange considéré ici (25% de n-butanol) et, dans ce cas, la valeur de $\alpha_{C_4H_{10}O/C_2H_4O_2}$ ne reste inférieure à 1 que jusqu'à une pression seuil, au-dessus de laquelle le processus d'adsorption,

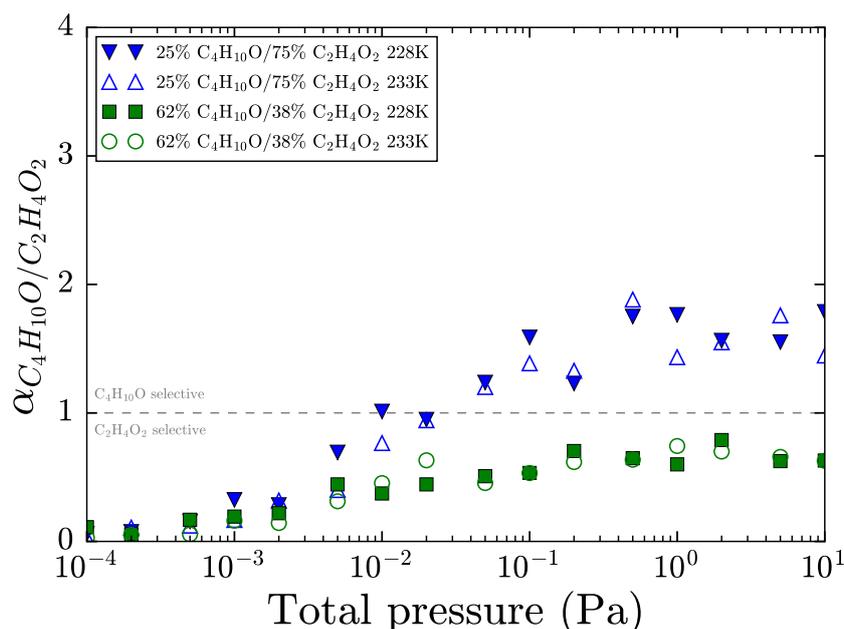


FIGURE 4.45 – Sélectivité $\alpha_{C_4H_{10}O/C_2H_4O_2}$ en fonction de la pression totale de gaz. Les symboles pleins représentent les sélectivités à 228 K et les symboles vides celles à 233 K.

initialement sélectif pour l'acide acétique, devient progressivement plus favorable aux molécules d'alcool (comme l'indiquent les valeurs de sélectivité supérieures à 1, à des pressions plus élevées). On remarquera que la pression seuil à laquelle la sélectivité devient supérieure à 1 correspond approximativement à la pression à laquelle les isothermes d'adsorption commencent à présenter un plateau (c'est-à-dire lorsqu'une monocouche mélangée plus ou moins saturée est formée à la surface). Ces conclusions ont été obtenues aux deux températures étudiées, à savoir 228 K et 233 K.

Cette étude de la sélectivité montre à quel point la surface de glace peut, par adsorption, modifier la composition d'un mélange de gaz, concentrant l'une ou l'autre des espèces présentes, en fonction de la composition de la phase gaz et de la pression. Étudier la sélectivité, dans des conditions déterminées, est donc un moyen puissant de prédire quelle molécule, en compétition avec une autre, sera la plus susceptible d'être retrouvée sur la glace plutôt qu'en phase gaz.

Conclusions

En résumé, ces premières simulations GCMC dédiées à la caractérisation d'un processus d'adsorption compétitif sur la glace démontrent de manière concluante que l'acide acétique est préférentiellement piégé à la surface de la glace par rapport au n-butanol, à basse pression, indépendamment de la composition de la phase gaz et en parfait accord avec les résultats expérimentaux antérieurs [21]. Cependant, à des pressions plus élevées, un plus grand nombre de molécules de n-butanol peuvent être adsorbées, au détriment de celles d'acide acétique et, en particulier, de celles dont la configuration adsorbée présente l'orientation Ac_β . Par ailleurs,

le processus d'adsorption entraîne une augmentation de la fraction molaire de n-butanol dans la couche adsorbée par rapport à celle de la phase gaz mixte, comme en témoigne l'augmentation de la sélectivité pour le n-butanol calculée sur la glace. D'une manière générale, ces résultats mettent en lumière l'importance des effets compétitifs dans les processus d'adsorption sur la glace et montrent donc la nécessité de prendre en compte la sélectivité de la surface de la glace dans les scénarios atmosphériques ou astrophysiques impliquant les interactions volatils/glace.

4.5 Sélectivité moléculaire dans les clathrates mixtes de $N_2 - CH_4$

LA dernière application de mon travail de thèse est consacrée à la simulation par méthode GCMC du piégeage des espèces N_2 et CH_4 par des clathrates hydrates mixtes, dans les conditions thermodynamiques spécifiques de Titan, le plus grand satellite de Saturne. En effet, comme rappelé en introduction de ce manuscrit, les clathrates hydrates sont des structures particulières d'eau solide qui ont la possibilité de se former dans notre système solaire, non seulement sur Terre, mais également sur d'autres planètes comme Mars et/ou sur des satellites tels qu'Europe [118], Encelade [121], Triton [299], et bien sûr, Titan [129, 300]. Ce satellite de Saturne apparaît même comme l'un des endroits réunissant le plus de conditions favorables à la formation de clathrates hydrates, bien qu'aucune preuve formelle de leur existence n'ait encore été apportée. L'atmosphère de Titan est composée d'une grande variété de molécules, incluant N_2 , CH_4 , C_2H_6 ainsi que d'autres hydrocarbures et les conditions de pression et de température sont particulièrement propices à la formation des clathrates correspondants (notamment des clathrates mixtes), en surface comme en profondeur [8]. Les clathrates hydrates sur Titan sont susceptibles de jouer un rôle important dans le cycle d'hydrocarbures de cet objet du système solaire [116].

C'est pourquoi, dans une étude récente, Nna-Mvondo *et al.* [18] ont mené, pour la première fois, une caractérisation expérimentale du clathrate mixte de $N_2 - CH_4$, en mettant en oeuvre plusieurs méthodes (chromatographie en phase gazeuse, spectroscopie Raman) dans des conditions thermodynamiques favorables à leur formation. Les résultats de ces investigations ont spécifiquement mis en évidence que les fractions molaires de méthane et d'azote dans le clathrate, non seulement ne correspondaient pas à la composition du mélange de gaz initial, mais également variaient en fonction des concentrations de ces deux composés.

La méthode GCMC est un outil idéal pour compléter cette étude expérimentale, dans la mesure où, comme nous l'avons vu au travers des résultats de la section précédente, elle est parfaitement adaptée à décrire, de manière réaliste, les processus de piégeage sélectif. Cette capacité à quantifier la sélectivité du piégeage d'un mélange de gaz a, par ailleurs, été déjà éprouvée via quelques études récentes menées à Besançon et dédiées au piégeage des mélanges $N_2 - CO$ et $C_2H_6 - CH_4$ dans des clathrates mixtes, dans divers contextes pertinents pour les situations astrophysiques [135, 181, 203], notamment Titan [183].

4.5.1 Quelques précisions sur les simulations

Dans les simulations GCMC de cette application au cas du clathrate mixte $N_2 - CH_4$, les molécules d'eau ont été caractérisées à l'aide du modèle TIP4P/Ice [237, 238], qui s'est avéré être l'un des champs de force les plus performants en termes de prédiction des données expérimentales pour le clathrate de méthane, comme démontré par Conde *et al.* [301, 302].

En ce qui concerne N_2 , deux champs de force distincts ont été utilisés : un modèle usuel,

TraPPE [303], et le champ de force ajusté par Vincent Ballenegger, à Besançon en 2019 [304], qui a grandement amélioré la description du clathrate pur de N_2 dans les simulations GCMC, par comparaison avec les données expérimentales disponibles. Toutefois, pour ce champ de force, j'ai également testé une toute récente (légère) reparamétrisation, effectuée par Antoine Patt, ancien post-doctorant à l'institut UTINAM [305], dans le cadre d'une étude par GCMC du clathrate mixte $N_2 - CO_2$ et dont les résultats seront bientôt soumis pour publication. Pour des questions de commodité, ce modèle sera par la suite dénommé simplement "modèle B-P"

Pour la molécule de CH_4 , divers champs de force ont également été explorés, mais tous ont convergé vers des résultats très voisins. Par conséquent, seules les résultats des simulations effectuées avec le modèle TraPPE-UA [229] seront présentés pour CH_4 . À titre d'information, les deux autres modèles testés étaient le champ de force de Möller *et al.* [306] et le modèle OPLS-UA, initialement paramétré par Jorgensen *et al.* [228], et modifié par Guillot *et al.* [307] (et utilisé lors de simulations d'hydrates de méthane [301]).

Les isothermes de piégeage dans le clathrate ont été simulées à 256 K en utilisant les structures moléculaires fournies par Takeuchi *et al.* [244], *i.e.*, les positions relatives des molécules d'eau dans un clathrate de structure I (avec dans nos calculs, une boîte de simulation correspondant à $3 \times 3 \times 3$ fois la cellule primitive donnée par Takeuchi *et al.*) ou de structure II (dans ce cas, la boîte de simulation est une répétition de $2 \times 2 \times 2$ de la cellule primitive de Takeuchi *et al.*). On notera que la température de 256 K a été sélectionnée étant donné que, dans les études expérimentales, les clathrates formés atteignent l'équilibre thermodynamique à cette température [18].

Toutefois, au cours de mes investigations, j'ai également effectué des simulations à d'autres températures (94 K, 150 K et 200 K) afin de voir l'influence de ce paramètre sur les isothermes d'adsorption des clathrates mixtes. Les résultats correspondants ne seront que brièvement commentés ici, dans la mesure où il n'existe pas, à ma connaissance, d'étude expérimentale avec laquelle une comparaison serait possible. Ces isothermes sont présentés en Figures 4.54 et 4.55.

Préciser, à cette fin de comparaison simulation / expériences, la sélectivité des clathrates mixtes $N_2 - CH_4$ a particulièrement été scrutée à 256 K et sous une pression totale de 1.8×10^7 Pa, correspondant à une pression caractéristique de Titan et employée pour la formation des clathrates expérimentaux [18].

En amont des calculs GCMC, j'ai effectué une série de simulations NPT en adoptant une approche semblable à celle décrite dans la section précédente, afin de déterminer les fugacités initiales correspondant aux compositions souhaitées dans la phase gaz. On notera que

cette démarche est analogue à celle employée par Papadimitriou *et al.* [179, 180] pour la caractérisation de clathrates de méthane et qu'elle a, de plus, démontré son efficacité dans le contexte de simulations GCMC relatives aux clathrates mixtes de $\text{CH}_4\text{-C}_2\text{H}_6$ dans le contexte de Titan [183]. Chaque simulation NPT a été exécutée dans un volume initial de simulation de $3.10^4 \text{ \AA} \times 3.10^4 \text{ \AA} \times 3.10^4 \text{ \AA}$, contenant 1000 molécules (parmi lesquelles se trouvait une proportion variable de N_2 et de CH_4 selon le mélange gazeux considéré). Ces simulations ont été menées avec un nombre total de 5×10^7 pas Monte Carlo pour la phase d'équilibration, en utilisant les probabilités de mouvement suivantes : 32 % pour les translations, les rotations et les échanges d'identité (*i.e.* échanges de positions entre deux molécules), et enfin les 4 % restants pour les changements de volume de la boîte de simulation. L'équilibre thermodynamique étant atteint, les simulations ont été poursuivies pour effectuer les tests d'insertion de Widom (voir 3.2.4). Ainsi, les simulations de production ont été conduites sur 2×10^8 pas Monte Carlo, et les résultats concernant les potentiels chimiques ont été moyennés en utilisant une approche de *block average* tous les 10^6 pas Monte Carlo. Les mouvements appliqués aux molécules durant cette phase ont été : la translation (20 %), la rotation (20 %), l'échange d'identité (20 %), le changement de volume (1 %) et les tests de Widom (39 %).

Ces calculs préliminaires étant terminés, les simulations Monte Carlo dans l'ensemble grand canonique ont été conduites en utilisant les fugacités correspondant aux mélanges précédemment simulés. Pendant la période d'équilibration de 5×10^7 pas Monte Carlo, les mouvements Monte Carlo suivants ont été tentés : translation (avec une probabilité de 20 %), rotation (20 %), *swap* (*i.e.* remplacement d'une molécule de N_2 par une molécule de CH_4 , au même endroit, et vice versa) (20 %), insertion/suppression (40 %). Durant la phase de production, un total de 5×10^7 pas Monte Carlo a été employé, en appliquant les mêmes probabilités de mouvements.

On notera qu'une autre possibilité aurait été d'utiliser la méthode de Monte Carlo dans l'ensemble de Gibbs isotherme-isobare (GEMC), où la phase gaz est simulée dans une seconde boîte de simulation distincte de celle qui contient le clathrate. Cette approche, déjà mise en œuvre pour des hydrates simples, présente des perspectives prometteuses [184-186] et je l'ai d'ailleurs testée sur quelques points de référence. L'approche GEMC présente l'avantage, par rapport à la méthode GCMC, de pouvoir faire varier la taille des deux boîtes de simulation au cours des calculs, mais au prix d'un coût numérique nettement plus élevé, qui est lié à l'augmentation du nombre de mouvements MC possibles. De plus, la seconde boîte (gaz) doit contenir suffisamment de molécules pour que chaque composant du mélange puisse occuper intégralement la structure du clathrate tout en maintenant la pression souhaitée. Il est donc nécessaire de trouver un compromis initial entre dimension du clathrate simulé (pas trop grande) et dimension de la phase gaz (pas trop petite), de façon à ce que les volumes des boîtes s'ajustent le plus rapidement possible lors de la phase d'équilibration et que les autres paramètres (énergie, densité...) atteignent rapidement leur valeur d'équilibre (*i.e.*, en un nombre le plus petit possible de pas MC).

4.5.2 Résultats et discussion

Les simulations ont été menées pour différentes concentrations en phase gaz. Dans ce qui suit, par convention, les fractions molaires de N_2 et de CH_4 dans la phase gaz seront notées « $y_{N_2} : y_{CH_4}$ ». Ainsi, par exemple, 0:1 équivaut au cas de CH_4 seul, alors que 1:9, correspond à une phase gaz composée de 10% de N_2 et 90% de CH_4 .

Isothermes des hydrates mixtes

La Figure 4.46 présente différentes isothermes simulées pour les structures sI (Figures 4.46a et 4.46c) et sII (Figures 4.46b et 4.46d). Cette figure est divisée en deux parties distinctes. Les Figures 4.46a et 4.46b ont été obtenues en utilisant les modèles de potentiels d'interaction TraPPE-UA pour CH_4 et TraPPE pour N_2 , respectivement, alors que les Figures 4.46c et 4.46d ont été obtenues à partir de simulations basées sur les modèles TraPPE-UA pour CH_4 et B-P pour N_2 .

On notera que ces isothermes ont été représentées sous la forme d'un taux d'occupation du clathrate en fonction de la pression totale, défini comme :

$$\theta_{occ} = \frac{N_i}{N_{cages}} \quad (4.4)$$

où N_i est le nombre de molécules de l'espèce i présentes dans le clathrate et N_{cages} le nombre total de cages de la structure considérée.

Dans le cas des deux clathrates purs (0:1 ou 1:0, triangles et cercles bleus), les isothermes ne montrent pas de différence notable de comportement entre les structures sI et sII. En revanche, quelques nuances sont visibles lorsque des modèles différents sont utilisés pour décrire les molécules piégées. Si dans tous les cas, les isothermes des corps purs ne comportent pas de palier intermédiaire et ont une forme sigmoïdale correspondant à un remplissage continu des clathrates avec l'augmentation de la pression, les Figures 4.46a et 4.46b indiquent que CH_4 commence à remplir les clathrates à partir de pressions plus basses que ne le fait N_2 . Le remplissage par CH_4 s'observe ainsi de 2×10^3 Pa à 10^7 Pa (pression à partir de laquelle le clathrate pur de méthane apparaît totalement saturé, comme l'indique le plateau des isothermes), alors que cette plage de pressions de remplissage s'étend entre 2×10^4 Pa et 5×10^7 Pa pour N_2 .

Dans l'analyse des Figures 4.46c et 4.46d, les remarques précédentes restent vraies pour CH_4 (puisque le même champ de force a été utilisé) mais diffèrent légèrement pour N_2 . En effet, les isothermes simulées avec le modèle B-P montrent que le clathrate de N_2 commence à se remplir à des pressions plus faibles que celles correspondant à l'utilisation du modèle TraPPE, c'est-à-dire environ 10^4 Pa. De plus, pour une même pression, le remplissage est plus élevé avec le modèle B-P qu'avec le modèle TraPPE. Ceci indique clairement que le piégeage de N_2

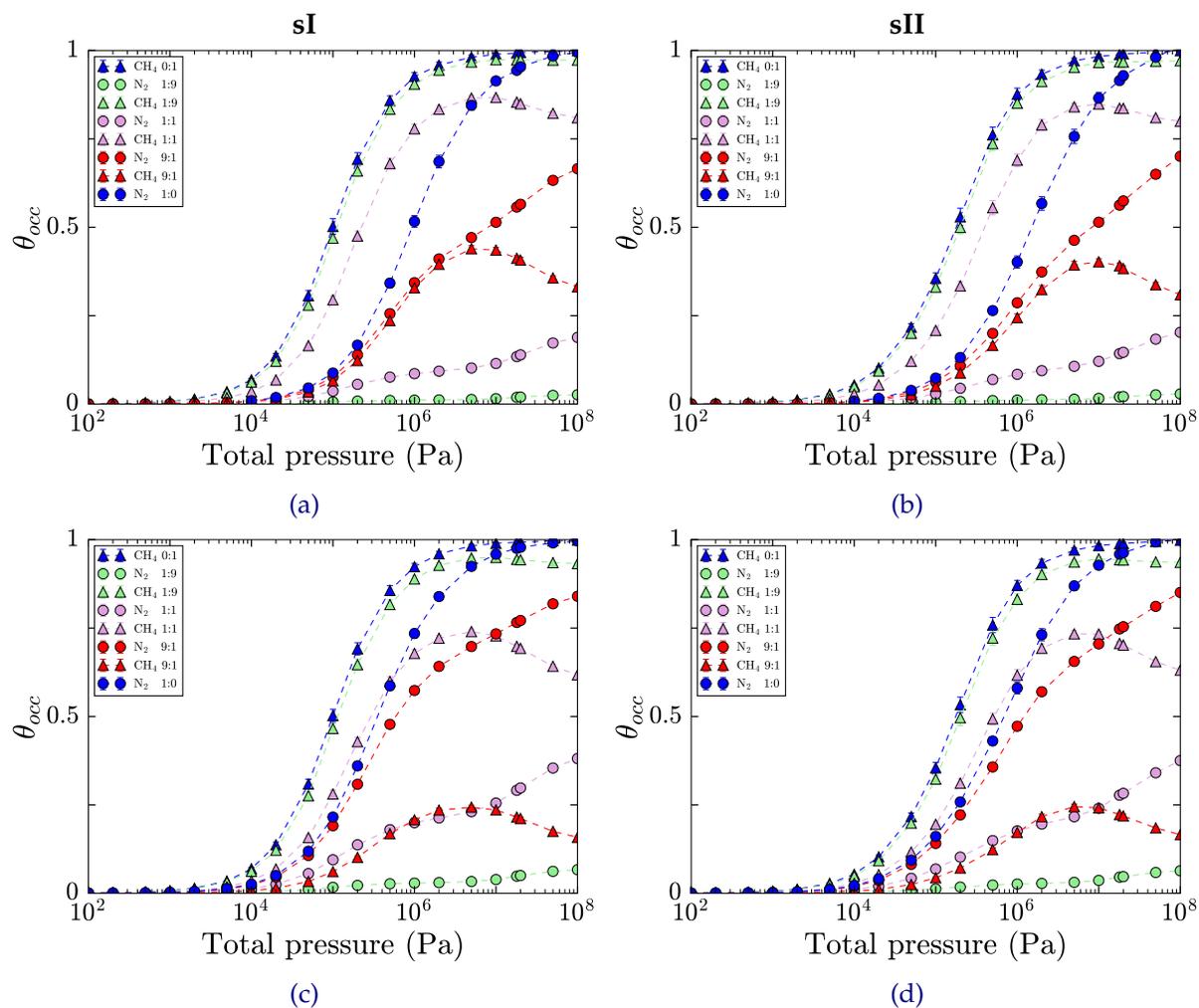


FIGURE 4.46 – Taux d’occupation des structures clathrates en fonction de la pression totale appliquée en phase gaz. (a) θ_{occ} pour la structure sI en contact avec différents mélanges en phase gaz, à 256 K et avec les potentiels TraPPE-UA et TraPPE pour CH₄ et N₂. (b) θ_{occ} pour la structure sII en contact avec différents mélanges en phase gaz, à 256 K et avec les potentiels TraPPE-UA et TraPPE pour CH₄ et N₂. (c) θ_{occ} pour la structure sI en contact avec différents mélanges en phase gaz, à 256 K et avec les potentiels TraPPE-UA et B-P pour CH₄ et N₂. (d) θ_{occ} pour la structure sII en contact avec différents mélanges en phase gaz, à 256 K et avec les potentiels TraPPE-UA et B-P pour CH₄ et N₂.

dans les clathrates est davantage favorisé par le modèle de potentiel d'interaction B-P que par le champ de force TraPPE.

Il est important de noter que dans notre approche inhérente à la méthode GCMC, le cristal de clathrate est pré-formé avant le début des simulations et que, par conséquent, il doit être vu comme un milieu poreux dans lequel sont piégés ou non les gaz étudiés, en fonction de la pression. Les résultats présentés en Figure 4.46 ne donnent donc pas d'information directe sur le processus de formation du clathrate à partir d'un mélange d'eau et de gaz mais indiquent, plus simplement, qu'à une pression donnée, la clathrate doit contenir la quantité N de molécules piégées pour être stable. On remarquera que les résultats obtenus dans nos simulations sont cohérents avec le diagramme de stabilité des hydrates purs de N_2 et CH_4 présenté en Figure 12.3 de la référence [129].

Il est aisé de constater que les isothermes simulées dans le cas des mélanges diffèrent notablement de celles obtenues pour les corps purs correspondants. Les différences observées dépendent cependant de la composition du mélange et du gaz dont l'isotherme est analysée. Ainsi, indépendamment de la structure du clathrate, dans le cas du mélange 1:9 (cercles et triangles verts), l'isotherme simulée pour CH_4 est quasi-superposable à celle obtenue pour CH_4 pur (cas 0:1), sauf à haute pression où le plateau de cette isotherme n'atteint pas la valeur $\theta_{occ} = 1$, signe que toutes les cages n'ont pas été remplies par la molécules CH_4 . En effet, dans ce cas, l'isotherme de N_2 quitte la valeur nulle aux hautes pression, indiquant que, bien que fortement minoritaire en phase gazeuse, cette molécule peut néanmoins occuper quelques cages des clathrates. Ce phénomène est particulièrement observé en utilisant le modèle B-P, dont nous avons déjà signalé qu'il favorisait le piégeage de N_2 dans le clathrate, comparativement au modèle TraPPE usuel.

Dans le cas du mélange équimolaire 1:1 (symboles roses), les isothermes simulées montrent une nette prépondérance de l'occupation des hydrates par CH_4 , *i.e.* $\theta_{occ}(CH_4) > \theta_{occ}(N_2)$. Toutefois, le décalage en pression observé entre l'isotherme simulée pour CH_4 dans ce mélange (triangles roses) et celle obtenue pour le clathrate de CH_4 pur (triangles bleus), indique que le piégeage de CH_4 est fortement perturbé par la présence de N_2 , cette molécule ayant en effet tendance à occuper quelques cages du clathrate, concomitamment à CH_4 , dès les pressions intermédiaires (voir l'isotherme de N_2 , représentée par des cercles roses). Cette concurrence pour l'occupation des cages est exacerbée à plus haute pression, typiquement au-delà de 3×10^6 Pa, conduisant même à un remplacement de quelques molécules de CH_4 par N_2 , comme l'indique la légère décroissance de l'isotherme de la première espèce. Ce processus "compétitif" est d'ailleurs légèrement plus prononcé lorsque N_2 est modélisé avec le modèle de potentiel B-P. Dans tous les cas, au-delà d'une pression seuil (typiquement de l'ordre de 3×10^6 Pa), le clathrate est pleinement occupé par un mélange de gaz, largement dominé par les molécules CH_4 .

Si l'on considère désormais le mélange gazeux de 9 : 1 (symboles rouges sur la Figure 4.46), les isothermes simulées pour les deux gaz ne montrent pas de différences significatives entre structure sI et structure sII, alors que l'utilisation de différents modèles de potentiel d'interaction change quantitativement les résultats obtenus (mais avec un comportement qui reste qualitativement similaire). Dans tous les cas, l'occupation du clathrate par N_2 est accompagnée par celle de CH_4 , les proportions respectives de ces deux gaz dépendant du modèle de potentiel pris en compte, le modèle B-P favorisant clairement un plus fort piégeage de N_2 que le modèle TraPPE. On remarquera également que le comportement de l'isotherme de CH_4 est tout d'abord croissant, avant de s'inverser au delà d'une pression seuil. Comme dans le cas précédent, cette inversion peut être reliée à une forte compétition entre CH_4 et N_2 pour occuper les cages du clathrate.

Chaleur isostérique de piégeage q_{st}

Afin d'interpréter les résultats précédents, les chaleurs isostériques de piégeage, notées q_{st} , ont été calculées pour les molécules N_2 et CH_4 dans les clathrates purs. Pour rappel, cette grandeur reflète l'énergie libérée lors du piégeage d'une quantité N de molécules dans le clathrate et équivaut à la différence entre les enthalpies moléculaires dans la phase gaz et dans la phase adsorbée.

La Figure 4.47 présente les résultats des calculs de q_{st} en fonction du taux d'occupation du clathrate. Les simulations ont été réalisées pour les structures sI et sII, en utilisant les mêmes modèles de potentiel d'interaction que dans le calcul des isothermes, et à une température de 256 K. Les larges barres d'erreur s'expliquent par les mouvements autorisés pour les molécules d'eau dans nos simulations de clathrates flexibles, qui créent des fluctuations significatives de l'énergie du système lors des estimations successives. Une réduction significative de ces barres d'erreur peut être obtenue en considérant les clathrates comme des corps rigides lors des simulations [181] mais au détriment de l'adaptation des cages aux molécules hôtes lors du processus d'encapsulation. Ceci étant, malgré ces larges barres d'erreur, les différences de chaleur isostérique de piégeage entre N_2 et CH_4 sont ici suffisamment visibles pour tirer toutes les informations attendues.

Examinons tout d'abord la Figure 4.47a relative à la structure sI, sur laquelle trois courbes sont distinctement analysables. Les triangles bleus représentent les valeurs de q_{st} pour CH_4 (obtenues avec le modèle TraPPE-UA), les cercles roses représentent celles calculées pour N_2 en utilisant le modèle TraPPE, tandis que les cercles bleus indiquent les valeurs pour N_2 , associées au champ de force B-P. On constate immédiatement que les valeurs de q_{st} pour CH_4 sont toujours les plus élevées et montrent une tendance quasi-constante sur toute la plage des valeurs de taux d'occupation du clathrate. En moyenne, la chaleur isostérique pour CH_4 dans la structure sI est estimée égale à $22.24 \text{ kJ.mol}^{-1}$.

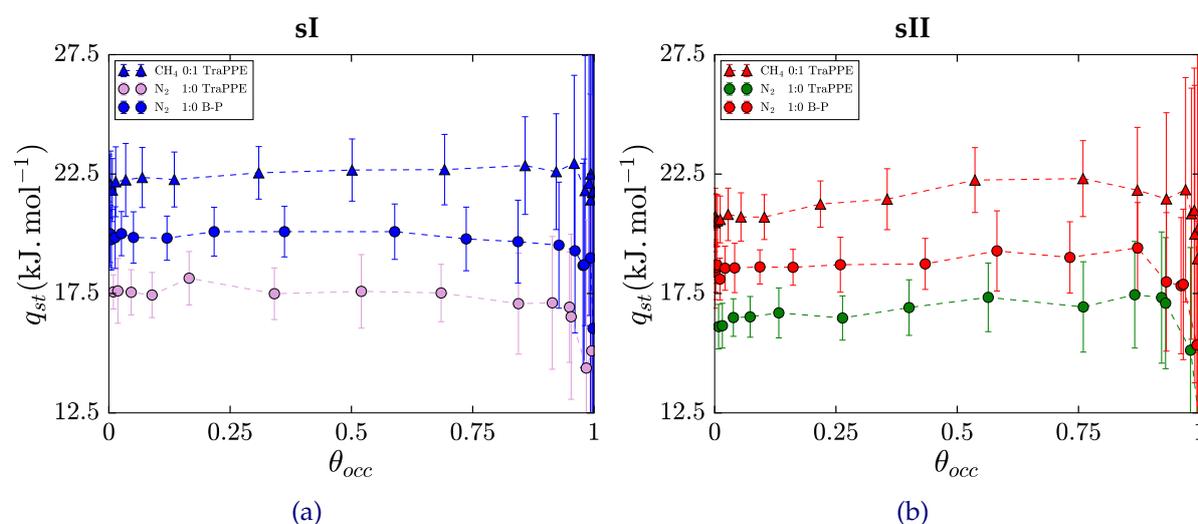


FIGURE 4.47 – Chaleur isostérique de piégeage q_{st} en fonction de la fraction d’occupation du clathrate θ_{occ} . (a) q_{st} pour la sI, pour les clathrates de CH_4 (triangles bleus), N_2 TraPPE (cercles roses) et N_2 B-P (cercles bleus). (b) q_{st} pour la sII, pour les clathrates de CH_4 (triangles rouges), N_2 TraPPE (cercles verts) et N_2 B-P (cercles rouges).

Les valeurs de q_{st} pour N_2 montrent, au contraire, une diminution significative lorsque le taux d’occupation du clathrate approche sa valeur maximum. Cette baisse pourrait être liée à une double occupation des grandes cages du clathrate par N_2 à haute pression, moins favorable du point de vue énergétique [80]. En moyenne, la valeur de q_{st} pour le N_2 est de $17.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, avec le modèle TraPPE et de $19.48 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ avec le modèle B-P, confirmant ainsi que ce dernier modèle est plus favorable au piégeage de N_2 que le premier. Ces valeurs restent cependant inférieures à celle calculée pour CH_4 , ce qui permet de comprendre pourquoi le piégeage de cette molécule est favorisé par rapport au piégeage de N_2 dans les conditions thermodynamiques considérées ici. Ceci permet également d’expliquer pourquoi le piégeage de CH_4 est observé à des pressions plus basses que celui de N_2 dans les simulations des corps purs.

L’examen des données de q_{st} pour la structure sII (Figure 4.47b) donne des informations similaires à celles obtenues pour la structure sI. Ainsi la chaleur isostérique de piégeage de CH_4 (triangles rouges, valeur moyenne égale à $20.93 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) est toujours supérieure à celle calculée pour N_2 , quel que soit le modèle utilisé pour décrire cette dernière molécule, les moyennes de q_{st} pour N_2 étant égales à $16.18 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ et $18.03 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, respectivement pour les modèles TraPPE et B-P. On notera que, dans le cas du méthane, les valeurs de q_{st} calculées pour la structure sII sont clairement inférieures (de quelques $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) à celles obtenues pour la structure sI, quel que soit le taux d’occupation du clathrate, ce qui peut être relié au fait que les hydrates de méthane pur sont préférentiellement stabilisés en structure sI. Pour N_2 , les valeurs calculées pour les deux structures sont nettement plus proches les unes des autres, et compte-tenu des larges barres d’incertitudes (en particulier à très haut taux de remplissage), il est impossible d’en conclure quoi que ce soit quant à la stabilité de l’une ou l’autre des structures sI ou sII

(même si, dans la plupart des situations, le clathrate pur de N_2 se forme en structure II, cette dernière étant d'ailleurs probablement stabilisée par la double occupation des grandes cages [304]).

Fractions d'occupation par type de cage

Le piégeage de N_2 et CH_4 dans les clathrates peut être analysé de manière plus détaillée en calculant le taux d'occupation par type de cage, noté θ_{cages} , et défini comme suit :

$$\theta_{cages} = \frac{N_i^j}{N_{cages}^j} \quad (4.5)$$

avec N_i^j le nombre de molécules de type i ($i = \{CH_4, N_2\}$) présentes dans le type de cage j ($j = \{\text{petites cages, grandes cages}\}$) et N_{cages}^j le nombre de cages de type j .

Les résultats de ces analyses pour les mélanges gazeux considérés sont présentés dans les Figures 4.48, 4.49, 4.50 et 4.51, à la température de 256 K, en considérant les modèles TraPPE (CH_4) et B-P (N_2) et les deux types de structure possibles pour les clathrates (sI et sII). Ces résultats ont été obtenus en analysant 10^3 instantanés de simulation, séparés chacun de 10^4 pas Monte Carlo, et générés après la période d'équilibration du système.

Les taux d'occupation par type de cage θ_{cages} sont présentés dans la Figure 4.48 pour les mélanges 0:1 (Figures 4.48a et 4.48b) et 1:0 (Figures 4.48c et 4.48d), c'est-à-dire d'abord pour les corps purs. Dans tous les cas, le piégeage commence par l'occupation des grandes cages, à des pressions légèrement inférieures à celles qui permettent le piégeage dans les petites cages. Ensuite, le remplissage des deux types de cages se produit simultanément, avec cependant une préférence marquée pour les grandes cages (le taux d'occupation θ_{cages} des grandes cages est supérieur à celui des petites cages sur toute la plage de pression avant la saturation des cages). Ainsi, les deux types de molécules ont tendance à privilégier l'occupation des grandes cages, tout en occupant également les petites cages avant le remplissage complet du clathrate correspondant. On remarquera par ailleurs que pour la structure sII, le taux d'occupation des grandes cages par N_2 dépasse légèrement la valeur 1 au delà de 2×10^7 Pa, signe d'une double occupation de ce type de cage lorsque le clathrate est pleinement rempli. Cette double occupation des grandes cages par N_2 dans la structure sII a été démontrée expérimentalement [85] et, comme mentionnée plus haut, participe à la stabilisation de la structure sII pour le clathrate de N_2 .

Les résultats correspondants aux cas des mélanges de gaz sont présentés dans les Figures 4.49, 4.50 et 4.51, en faisant une analyse séparée par type de cage et par type de molécule.

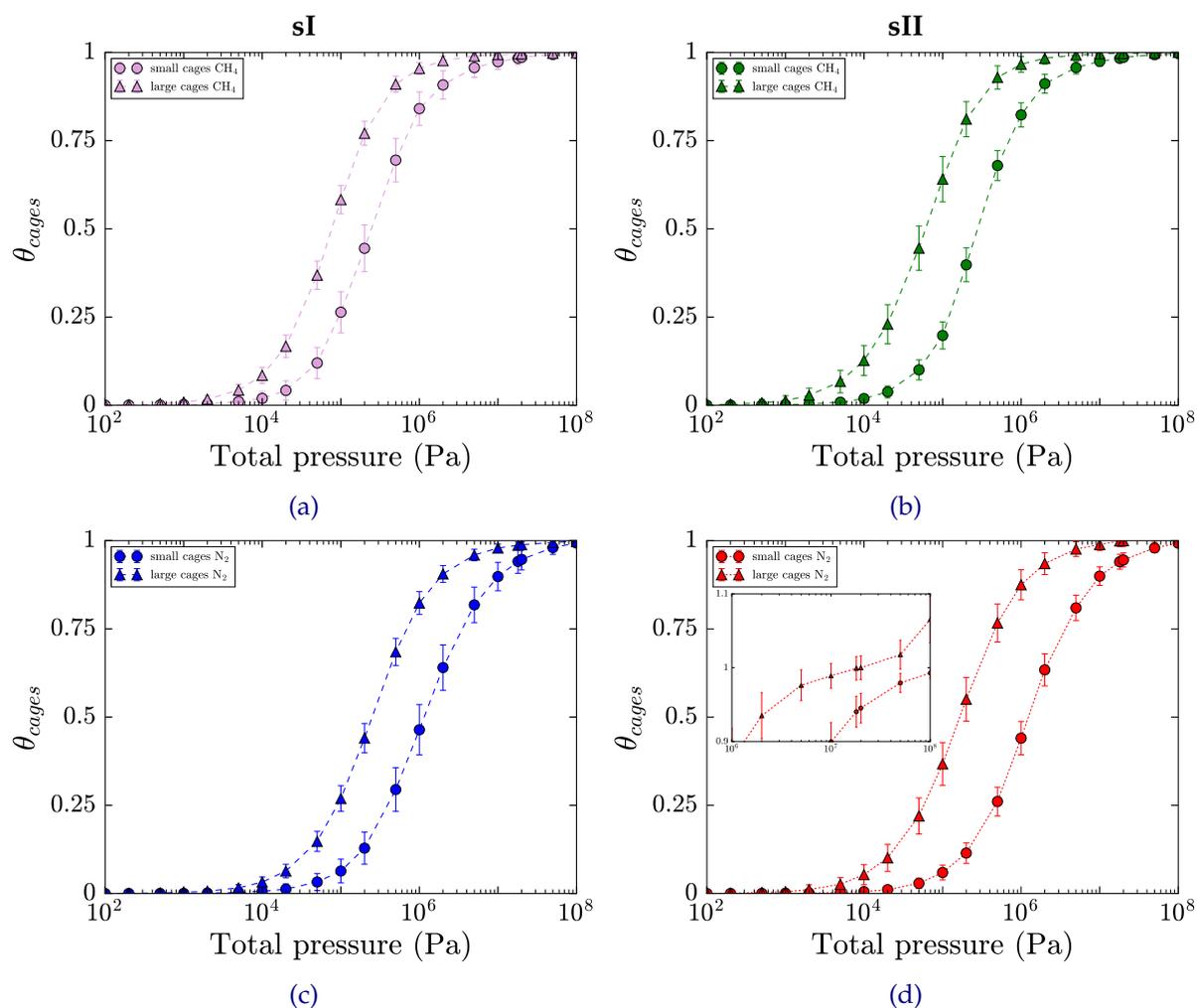


FIGURE 4.48 – Fraction d'occupation des cages en fonction de la pression totale pour les modèles TraPPE (CH_4) et B-P (N_2). Les triangles représentent l'occupation des grandes cages et les cercles celle des petites cages. Taux d'occupation θ_{cages} des petites et grandes cages (a) dans une structure sI pour un mélange 0:1 à 256 K, (b) dans une structure sII pour un mélange 0:1 à 256 K, (c) dans une structure sI pour un mélange 1:0 à 256 K et (d) dans une structure sII pour un mélange 1:0 à 256 K.

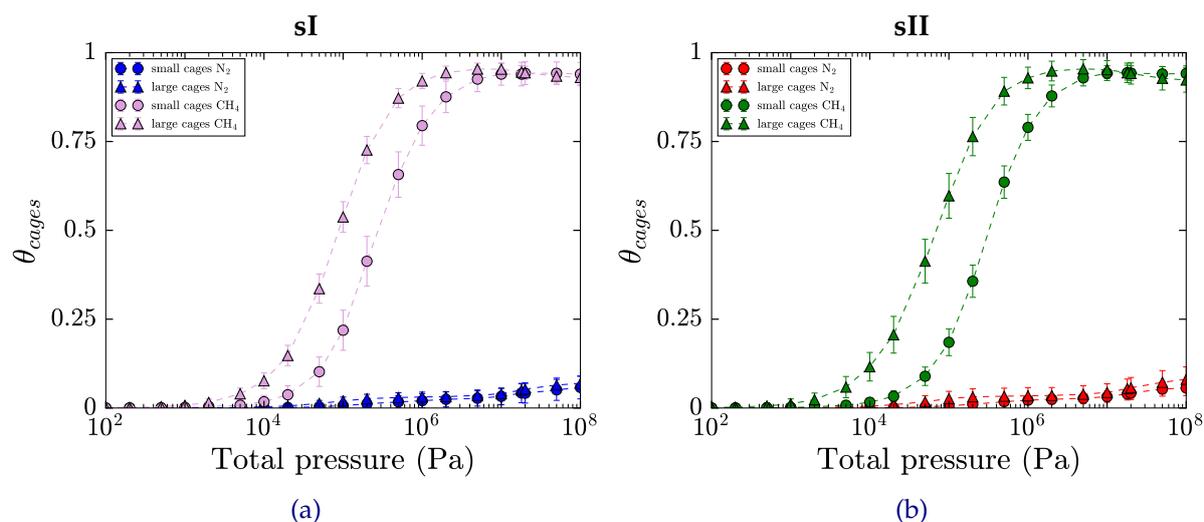


FIGURE 4.49 – Fraction d’occupation des cages en fonction de la pression totale pour les modèles TraPPE (CH_4) et B-P (N_2) pour un mélange 1 : 9 à 256 K. Les triangles représentent l’occupation des grandes cages et les cercles celle des petites cages. (a) Taux d’occupation en structure I. (b) Taux d’occupation en structure II.

En examinant le mélange moléculaire de composition 1 : 9 en phase gaz (Figure 4.49), on retrouve non seulement la nette préférence pour une occupation du clathrate par les molécules CH_4 (courbes roses très au-dessus des courbes bleues), mais on constate également que l’occupation des grandes cages par CH_4 est nettement favorisée par rapport à celle des petites cages (symboles roses et verts, respectivement pour les structures sI et sII). Ainsi, les grandes cages commencent à se remplir à des pressions plus basses et ont un taux de remplissage supérieur à celui des petites cages, sur toute la plage de pression étudiée. En revanche, il n’y a pas de préférence nette d’occupation d’un type de cage pour N_2 .

Le mélange 1 : 1 (Figures 4.50a et 4.50b) présente un comportement différent du mélange précédent. En effet, dans ce cas, on constate une occupation préférentielle des grandes cages, simultanément par N_2 et CH_4 , dès les basses pressions. Toutefois, vers 5×10^6 Pa, le taux d’occupation calculé pour CH_4 décroît au profit de celui des molécules de N_2 . L’inversion des courbes entre occupation des grandes cages et occupation des petites pour CH_4 permet, de plus, de conclure que ce sont préférentiellement les grandes cages qui permettent le piégeage accru de N_2 au delà d’une pression seuil. Cette observation est révélatrice d’une forme de *compétition* intermoléculaire pour occuper, en particulier, les grandes cages des clathrates.

Enfin, en considérant un mélange 9 : 1 (Figures 4.51a et 4.51b), si on retrouve bien entendu le piégeage préférentiel de N_2 par rapport à CH_4 comme observé précédemment, on constate clairement que les molécules de N_2 occupent majoritairement les grandes cages, en particulier pour la structure sII où l’écart entre les courbes rouges (sII) est plus important que celui observé entre les courbes bleues (sI). Ces grandes cages commencent, par ailleurs, à se remplir à

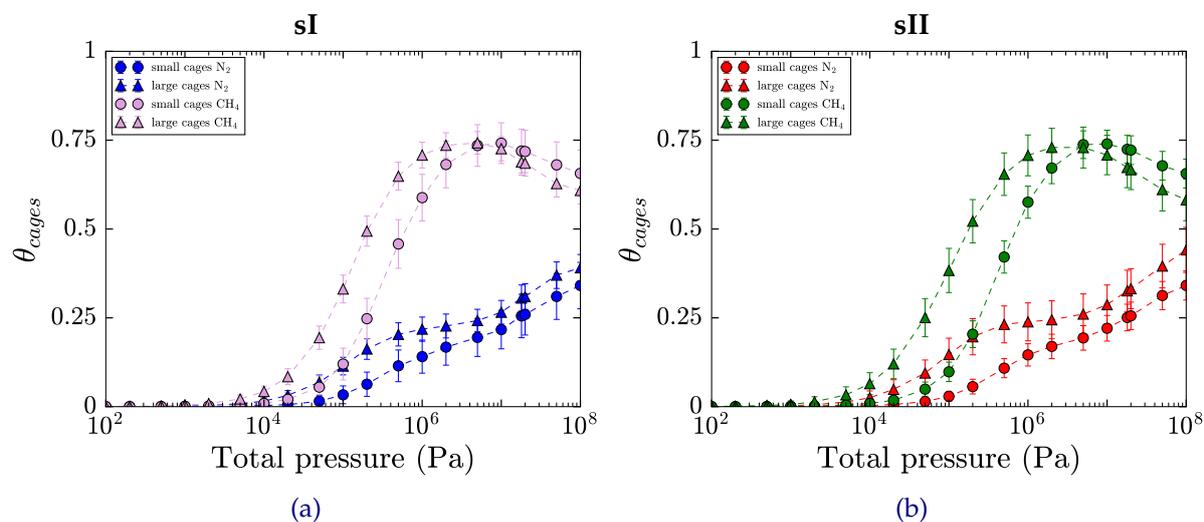


FIGURE 4.50 – Fraction d’occupation des cages en fonction de la pression totale pour les modèles TraPPE (CH_4) et B-P (N_2) pour un mélange 1 : 1 à 256 K. Les triangles représentent l’occupation des grandes cages et les cercles celle des petites cages. (a) Taux d’occupation en structure I. (b) Taux d’occupation en structure II.

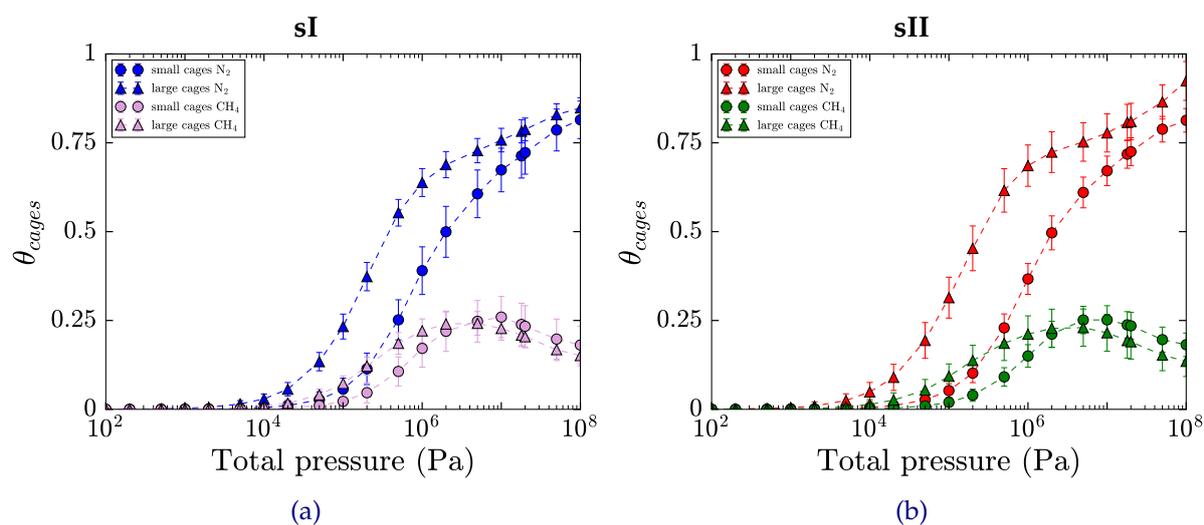


FIGURE 4.51 – Fraction d’occupation des cages en fonction de la pression totale pour les modèles TraPPE (CH_4) et B-P (N_2) pour un mélange 9 : 1 à 256 K. Les triangles représentent l’occupation des grandes cages et les cercles celle des petites cages. (a) Taux d’occupation en structure I. (b) Taux d’occupation en structure II.

des pressions plus basses que les petites cages. Le même constat peut être fait pour CH_4 dont on remarquera que, malgré une proportion de seulement 10 % en phase gaz, cette molécule peut occuper jusqu'à 25 % du clathrate! Ainsi, la saturation des clathrates (taux d'occupation total égal à 1) est obtenue un peu en-dessous de 5×10^6 Pa, avec un remplissage aux 3/4 par N_2 et 1/4 par CH_4 . Au delà de cette pression seuil, il est encore possible d'insérer davantage de molécules N_2 dans le clathrate, mais cela ne peut se faire qu'au détriment des molécules CH_4 , en particulier de celles qui sont piégées dans les grandes cages, comme l'indique le comportement décroissant des courbes roses et vertes sur les Figures 4.51a et 4.51b et le croisement entre les courbes avec symboles "ronds" et celles avec symboles "triangles". Cette compétition entre N_2 et CH_4 pour occuper les grandes cages se traduit par une rupture de pente très nette dans les courbes représentant les taux d'occupation par N_2 , qui croissent ainsi moins vite au delà de cette pression seuil.

Pour résumer, l'étude détaillée des taux d'occupation par types de cage a permis de mettre en évidence les résultats suivants : i) les grandes cages sont préférentiellement occupées par rapport aux petites cages, quelle que soit la structure et la molécule considérée ; ii) les grandes cages peuvent être doublement occupées par les molécules N_2 , à des pressions très élevées ; iii) de plus, pour les trois mélanges gazeux étudiés, il existe une réelle compétition entre N_2 et CH_4 pour l'occupation de ces grandes cages, au delà d'une certaine pression. Cette compétition est plus ou moins marquée selon la concentration des deux espèces dans la phase gaz, et peut même conduire à ce que CH_4 cède sa place à N_2 au sein des grandes cages, lorsque la pression est élevée ; iv) ceci étant, le piégeage de CH_4 apparaît plus favorable que celui de N_2 , en proportion relative par rapport à la composition de la phase gaz. Ainsi, même lorsque la fraction molaire de CH_4 en phase gazeuse est très faible, celui-ci peut occuper jusqu'à 1/4 des cages dans le clathrate. Dans la situation inverse, lorsque N_2 est en faible proportion dans la phase gaz (Figure 4.49), cette molécule n'occupera guère plus que 5% des cages dans le clathrate.

Afin de quantifier cette question des proportions relatives dans le clathrate par rapport à celles dans la phase gaz, j'ai ensuite explicitement calculé la sélectivité moléculaire des clathrates mixtes $\text{N}_2 - \text{CH}_4$, pour différentes compositions en phase gaz. Les résultats sont présentés dans le paragraphe suivant.

Fractions molaires dans les clathrates et sélectivités

L'occupation au sein des clathrates peut être caractérisée par le calcul des fractions molaires χ_i de chacun des gaz considérés, définies par :

$$\chi_i = \frac{N_i}{N_{tot}} \quad (4.6)$$

avec N_i le nombre de molécules de type i ($i = \{N_2, CH_4\}$) dans le clathrate et N_{tot} le nombre de molécules total piégées dans le clathrate.

Les résultats des simulations sont montrés sur la Figure 4.52, pour les clathrates de structure I (Figure 4.52a) et de structure II (Figure 4.52b), en fonction de la composition en CH_4 de la phase gaz. Sur ces graphes sont également reportés les résultats issus des expériences, repris de la Figure 5 de la référence [18], ainsi que les résultats de calculs thermodynamiques obtenus à l'aide du modèle de van der Waals and Plateeuw, donnés par la Figure 10 de cette même référence [18]. Ces données ont été extraites à l'aide du logiciel WebPlotDigitizer [283]. On notera que les simulations ont été menées à 256 K et à 1.8×10^7 Pa, conditions identiques à celles de l'étude expérimentale. Les résultats obtenus avec les deux modèles TraPPE et B-P utilisés pour décrire les molécules N_2 sont présentés sur les figures, alors que seuls les résultats obtenus en utilisant le modèle TraPPE-UA pour CH_4 sont donnés, dans la mesure où des résultats similaires ont été obtenus avec le modèle de Möller [306] et le modèle OPLS-UA [307].

Tout d'abord, les figures montrent que, pour les deux structures de clathrate, la fraction molaire de méthane piégé, déjà significative pour les basses valeurs de fraction molaire de méthane en phase gaz, augmente considérablement avec l'augmentation de y_{CH_4} . Dans le même temps, la fraction molaire de N_2 dans le clathrate diminue d'autant (la somme des fractions molaires étant égale à 1, par définition). Toutefois, en accord avec les résultats soulignés dans les paragraphes précédents, la fraction molaire de N_2 piégé dans le clathrate est plus importante lorsque le modèle B-P est utilisé dans les calculs que celle obtenue avec le modèle TraPPE. Globalement, les résultats des simulations GCMC sont en bon accord avec ceux obtenus via l'utilisation du modèle thermodynamique, en particulier en ce qui concerne la forme incurvée des courbes représentées. La comparaison avec les résultats expérimentaux est cependant plus intrigante. En effet, si les tendances générales sont très bien représentées par les calculs (modèle thermodynamique et simulations GCMC), les résultats expérimentaux mettent en évidence un comportement parfaitement linéaire de la croissance (pour CH_4) ou de la décroissance (pour N_2) des fractions molaires qui n'est pas retrouvé dans les calculs. A ce stade, nous n'avons pas d'explication pour cette différence de comportement, qui mériterait donc d'être discutée avec les auteurs de la publication expérimentale. On notera toutefois que les points de croisement des courbes de fractions molaires (*i.e.*, $\chi_{CH_4} = \chi_{N_2} = 0.5$) obtenus expérimentalement pour les valeurs $y_{CH_4} = 0.3$ (pour sI comme pour sII) sont parfaitement retrouvés avec les simulations utilisant le modèle B-P (courbes bleues et rouges), alors qu'il y a un léger décalage vers les plus faibles valeurs de y_{CH_4} en utilisant le modèle TraPPE pour décrire les molécules N_2 , comme avec le modèle thermodynamique.

Ces résultats indiquent donc que le modèle B-P, en association avec les modèles TraPPE-UA pour CH_4 et TIP4P/Ice pour H_2O , apparaît très bien adapté pour représenter au mieux les observations expérimentales.

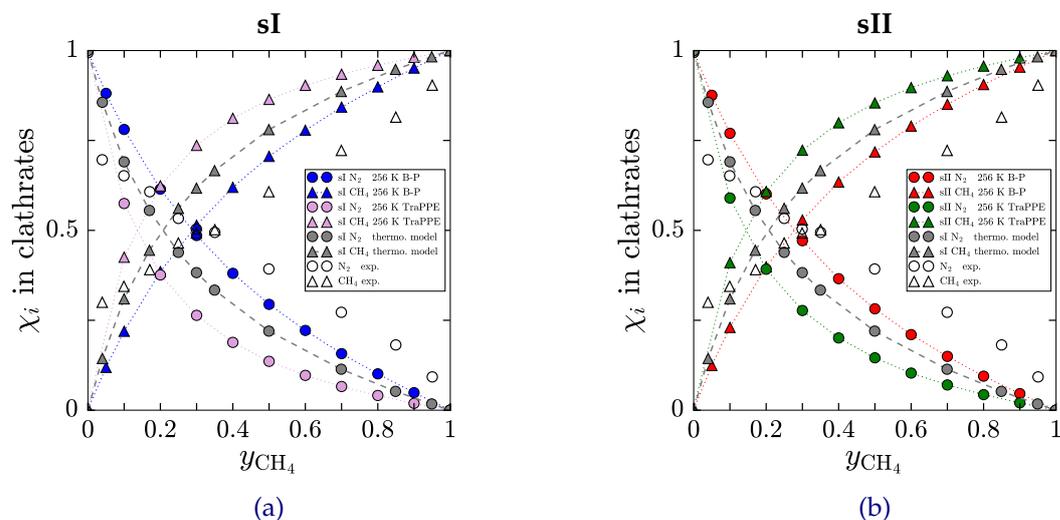


FIGURE 4.52 – Fractions molaires dans les phases clathrates χ_i de N_2 et CH_4 en fonction de la fraction molaire de CH_4 en phase gaz y_{CH_4} . (a) χ_i en structure I. (b) χ_i en structure II. Les données expérimentales ainsi que les calculs thermodynamiques sont tirés de [18].

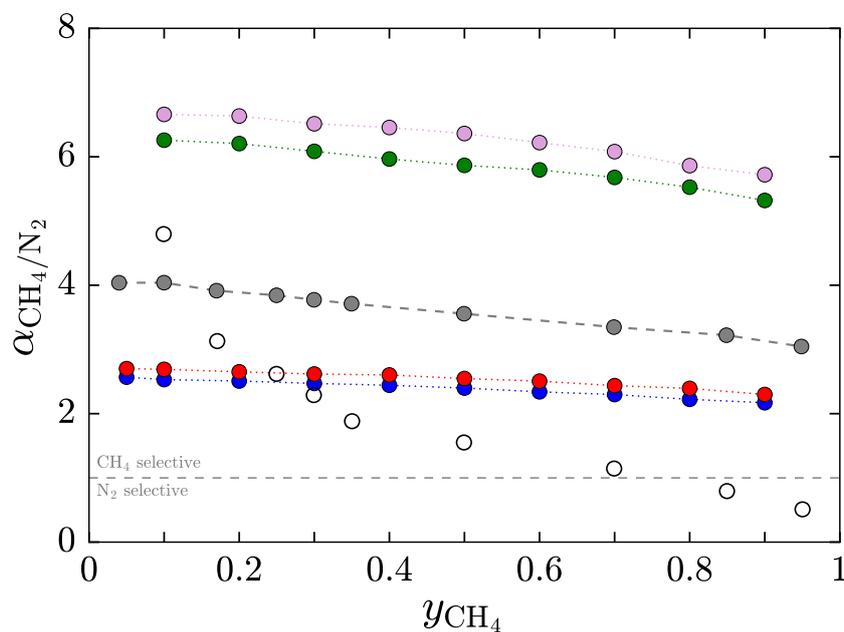


FIGURE 4.53 – Sélectivité α_{CH_4/N_2} en fonction de la fraction molaire de CH_4 (y_{CH_4}) en phase gaz. Les cercles roses représentent la sélectivité en sI avec les modèles TraPPE-UA (CH_4) et TraPPE (N_2). Les cercles verts représentent la sélectivité en sII avec les modèles TraPPE-UA (CH_4) et TraPPE (N_2). Les cercles bleus représentent la sélectivité en sI avec les modèles TraPPE-UA (CH_4) et B-P (N_2). Les cercles rouges représentent la sélectivité en sII avec les modèles TraPPE-UA (CH_4) et B-P (N_2). Les cercles gris représentent la sélectivité des données thermodynamiques [18]. Les cercles vides représentent la sélectivité expérimentale [18].

Toutes les analyses ci-dessus ont suggéré que les molécules CH_4 étaient davantage piégées dans les clathrates mixtes que les molécules N_2 , tout en mettant en évidence une réelle compétition entre le piégeage de l'une par rapport à l'autre de ces deux espèces, dans certaines conditions de pression et de composition de la phase gaz. Afin de quantifier cette sélectivité du piégeage dans les clathrates mixtes, la sélectivité moléculaire α_{CH_4/N_2} a été calculée pour les différents modèles de potentiel d'interaction testés, en utilisant la définition suivante :

$$\alpha_{CH_4/N_2} = \frac{\chi_{CH_4}/\chi_{N_2}}{y_{CH_4}/y_{N_2}} \quad (4.7)$$

où χ_i est la fraction molaire de la molécule de type i ($i = CH_4$ ou N_2) dans le clathrate, et y_i la fraction molaire de cette même molécule i dans la phase gaz. Si $\alpha_{CH_4/N_2} > 1$, le clathrate est sélectif en CH_4 (ce qui veut dire qu'en proportion, il y a plus de méthane dans la phase clathrate que dans la phase gaz), tandis que si $\alpha_{CH_4/N_2} < 1$, le clathrate est sélectif en N_2 .

Les valeurs de sélectivité calculées pour les deux structures de clathrates et pour les deux modèles de potentiel d'interaction représentant N_2 sont présentées dans la Figure 4.53, en fonction de la composition en méthane de la phase gaz. Ces résultats des simulations GCMC sont accompagnées des données expérimentales et de celles issues de l'utilisation du modèle thermodynamique [18].

D'une manière générale, toutes les courbes présentées montrent une décroissance quasi-linéaire de la sélectivité α_{CH_4/N_2} lorsque y_{CH_4} augmente, avec des valeurs de sélectivité qui restent toujours supérieures à 1 dans les calculs (simulations et modèle thermodynamique). On notera qu'il y a cependant quelques nuances dans les résultats des simulations GCMC, en fonction du modèle utilisé pour décrire les molécules N_2 (TraPPE ou B-P). Ainsi, les valeurs de α_{CH_4/N_2} calculées avec le modèle TraPPE (symboles roses pour sI et verts pour sII) sont très supérieures à celles obtenues lorsque le modèle B-P est utilisé (cercles bleus et rouges), ce qui confirme que ce dernier modèle favorise beaucoup plus le piégeage des molécules N_2 que le modèle TraPPE.

Comme déjà noté dans le cas du calcul des fractions moléculaires, quelques divergences sont à remarquer entre résultats des calculs et ceux des expériences. En effet, les données expérimentales (cercles vides) ne montrent pas une décroissance linéaire de la sélectivité avec y_{CH_4} , mais plutôt un comportement exponentiel décroissant. De plus, pour les très fortes concentrations de méthane en phase gaz ($y_{CH_4} > 0.8$), α_{CH_4/N_2} devient inférieure à l'unité, ce qui signifie que le clathrate devient alors sélectif en N_2 . Là encore, nous n'avons pas trouvé d'explication à donner pour cette différence entre résultats des expériences et résultats des approches de modélisation mises en oeuvre.

Quoi qu'il en soit, sur une très large gamme de concentration de méthane en phase gaz, les calculs et les mesures de sélectivité montrent clairement que CH_4 est préférentiellement piégé dans les clathrates par rapport à N_2 , ces structures agissant ainsi comme des "concentrateurs" de méthane par rapport à la phase gaz. Cette conclusion est d'ailleurs confortée par les résultats d'autres calculs de sélectivité pour le mélange N_2/CH_4 , effectués dans des conditions thermodynamiques différentes, ainsi qu'avec d'autres champs de force pour représenter les molécules piégées [308].

Isothermes d'adsorption à d'autres températures

Les isothermes d'adsorption de N_2 et de CH_4 à différentes températures, en dehors de celle étudiée lors de l'expérience, pour les modèles TraPPE de N_2 et de CH_4 sont présentées en Figures 4.54 et 4.55. Ces courbes illustrent l'impact de la température de simulation sur la capacité des clathrates à modifier leurs taux de piégeage pour un mélange moléculaire donné.

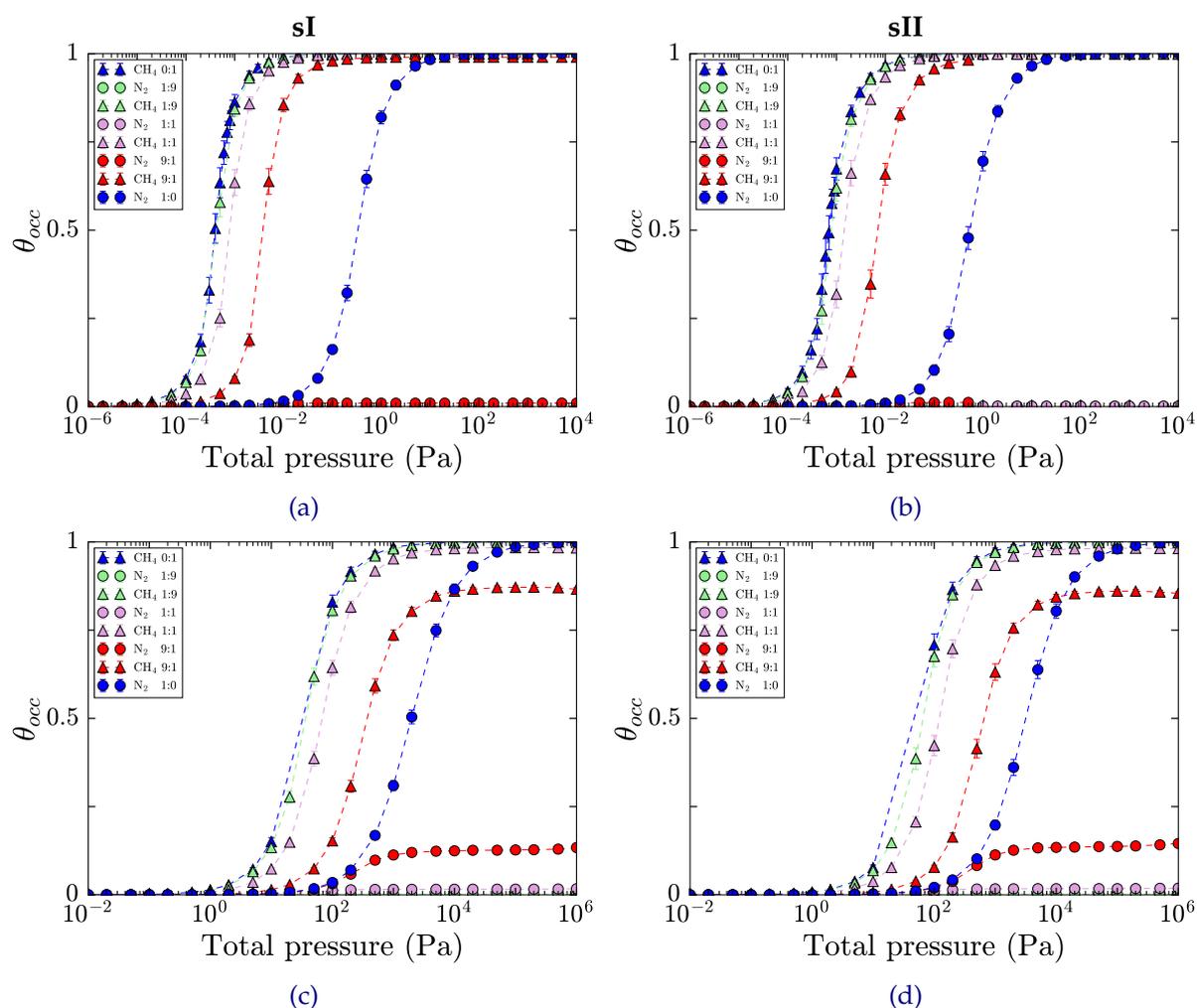


FIGURE 4.54 – Taux d'occupation à (a) 94 K en structure I, (b) 94 K en structure II, (c) 150 K en structure I et (d) 150 K en structure II.

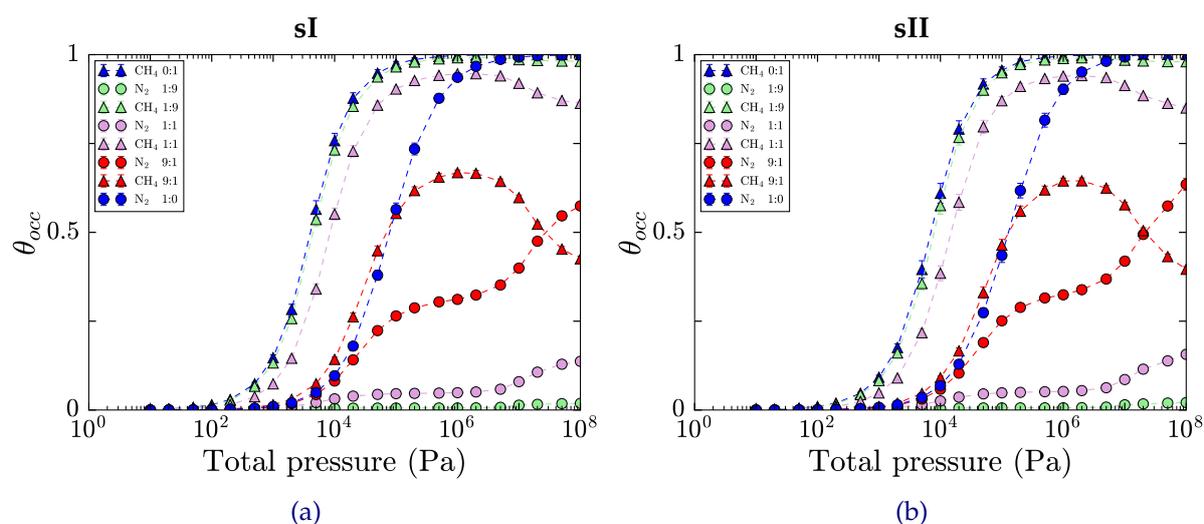


FIGURE 4.55 – Taux d'occupation à (a) 200 K en structure I et (b) 200 K en structure II.

4.5.3 Conclusion

En conclusion, cette étude des clathrates (structures I et II) en contact avec un mélange gazeux composé de N_2 et de CH_4 dans les conditions thermodynamiques de Titan a démontré que, d'un point de vue énergétique, non seulement les molécules CH_4 sont plus aptes à stabiliser des clathrates purs que les molécules N_2 mais que, de plus, elles sont préférentiellement piégées dans le cas des mélanges de gaz. L'analyse détaillée des processus de piégeage a montré le rôle clé joué par l'occupation des grandes cages dans la compétition qui se joue entre N_2 et CH_4 pour former les clathrates mixtes, en particulier aux pressions élevées. Enfin, si les résultats obtenus ne dépendent pas qualitativement des modèles utilisés dans les simulations pour décrire les interactions entre espèces moléculaires concernées, quelques différences quantitatives ont cependant été mises en évidence, qui conduisent à conclure que le modèle B-P est celui qui permet d'obtenir la meilleure concordance avec les données expérimentales disponibles. D'une manière générale, cette application aux clathrates mixtes $N_2 - CH_4$ dans le contexte de Titan confirme tout l'intérêt de la méthode GCMC pour étudier le détail des mécanismes de piégeage sélectif par les glaces d'eau du Système Solaire.

Chapitre 5

Conclusions et Perspectives

DANS ce manuscrit de thèse, j'ai présenté mes travaux sur la modélisation à l'échelle moléculaire du piégeage de petites molécules à la surface de la glace cristalline hexagonale I_h et dans les clathrates hydrates de structures I et II.

Les objectifs de cette thèse étaient multiples :

- Tout d'abord, démontrer que les simulations à l'échelle moléculaire peuvent contribuer efficacement à la création d'une base de données dédiée aux énergies d'adsorption des molécules d'intérêt astrophysique, permettant ainsi aux communautés scientifiques de les intégrer dans leurs modèles.
- Ensuite, caractériser les détails du processus d'adsorption sur la glace de molécules détectées dans les atmosphères planétaires et/ou dans le milieu interstellaire en simulant leurs isothermes d'adsorption et leurs configurations de piégeage, en bénéficiant de la comparaison avec les données expérimentales disponibles dans la littérature pour tester la validité des champs de forces utilisés.
- Enfin, étudier le piégeage sélectif de mélanges moléculaires à la surface de la glace ou dans le volume des clathrates hydrates, en quantifiant précisément la sélectivité du substrat en fonction des conditions thermodynamiques et de la composition de la phase fluide en contact avec l'eau solide. Là encore, la possibilité de comparaison avec les résultats expérimentaux a guidé le choix des systèmes considérés dans les simulations.

Résultats obtenus

Dans chacune des applications de mon travail de thèse, la méthode GCMC a été utilisée pour simuler le piégeage de petites molécules à la surface de la glace cristalline hexagonale ou dans les cages des clathrates hydrates. Le choix de cette méthode de simulation a été basé sur son adéquation aux problèmes d'adsorption, en particulier pour calculer les isothermes d'adsorption/piégeage, étant donné que le nombre de molécules n'est pas fixé au début des simulations mais fluctue en fonction du potentiel chimique (ou de la fugacité) imposé au système.

La première application concernait l'adsorption de l'éthylène (C_2H_4), du n-propanol (C_3H_8O) et de l'hexanal ($C_6H_{12}O$) sur la glace dans des conditions applicables à Encelade ($T = 236$ K).

Les résultats des simulations montrent que l'éthylène a une faible affinité avec la glace, empêchant la stabilisation d'une couche adsorbée. En revanche, le n-propanol et l'hexanal sont fortement liés aux molécules d'eau à la surface de la glace, conduisant à la formation d'une monocouche d'adsorption particulièrement stable. Les énergies d'adsorption calculées pour ces molécules sont en très bon accord avec les mesures expérimentales ($E_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{GCMC}} \approx -9.00 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à $E_{\text{C}_2\text{H}_4}^{\text{exp}} \approx -10.61 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [253], $E_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}}^{\text{GCMC}} \approx -70 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à $E_{\text{C}_3\text{H}_8\text{O}}^{\text{exp}} \approx -68 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [19, 187], et $E_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}}^{\text{GCMC}} \approx -59.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ par rapport à $E_{\text{C}_6\text{H}_{12}\text{O}}^{\text{exp}} = -64.8 \pm 5.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [19]). Ainsi, ils confirment la validité des données utilisées dans le modèle de Bouquet *et al.* [7] appliqué au piégeage des gaz par les glaces d'Encelade. Par conséquent, l'éthylène, avec une énergie inférieure à $-48.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (environ -0.5 eV), est peu susceptible d'être trouvé sur les grains glacés éjectés d'Encelade. En revanche, l'hexanal et le n-propanol seront fortement piégés car ils possèdent des énergies d'adsorption inférieures à $-48.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, le n-propanol étant probablement favorisé par rapport à l'hexanal grâce à une énergie d'adsorption plus faible ($-67.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (environ -0.7 eV)).

La deuxième application s'est concentrée sur l'adsorption d'une série de molécules d'alcool linéaires ou ramifiées sur la glace. Les résultats des simulations indiquent que toutes ces molécules présentent un comportement similaire sur la glace. Ainsi, à faible taux de recouvrement, les molécules d'alcool ont tendance à orienter leur axe moléculaire parallèlement à la surface de la glace pour maximiser leur interaction avec les molécules d'eau de surface. À des taux de recouvrement plus élevés, l'augmentation significative du nombre de molécules adsorbées conduit à une optimisation stérique avec des axes moléculaires principalement perpendiculaires à la surface de la glace, les têtes polaires restant attachées aux molécules d'eau. Dans cette configuration, l'interaction entre les molécules d'alcool et les molécules d'eau diminue au profit des interactions latérales entre les molécules d'alcool. Il convient de noter que plus la chaîne aliphatique est longue, plus le rôle de ces interactions latérales dans l'énergie d'adsorption est important, ce qui se traduit par des coefficients de fugacité plus bas (indiquant un fluide composé de molécules ayant tendance à s'attirer). La comparaison entre les isothermes simulées et celles obtenues expérimentalement [19, 194] met en évidence un léger décalage en température entre les courbes calculées et mesurées, qui augmente cependant avec la taille de la molécule considérée. Par conséquent, les champs de forces utilisés dans les simulations semblent décrire de manière très précise les interactions entre les têtes polaires des molécules d'alcool et les molécules d'eau, mais sont probablement moins bien paramétrés pour les chaînes aliphatiques.

En ce qui concerne plus spécifiquement le cas du propanol, l'adsorption des deux isomères sur la glace a été simulée pour étudier l'effet éventuel de la position du groupe OH sur les caractéristiques de l'adsorption, comme l'avait suggéré l'analyse des résultats expérimentaux [20]. Les isothermes d'adsorption simulées pour les deux isomères montrent un très bon accord avec les données expérimentales et confirment que le 2-propanol est préférentiellement piégé par rapport au n-propanol, du moins dans le domaine des basses pressions où il y a assez

peu de molécules adsorbées. La position du groupement fonctionnel semble donc influencer (légèrement) les caractéristiques de l'adsorption, ce qui implique par conséquent qu'il est nécessaire de prendre en compte l'ensemble des isomères d'une espèce donnée lorsqu'on étudie son piégeage sur la glace. En astrophysique, une des conséquences pourrait être de modifier les abondances relatives observables pour différents isomères lorsque des surfaces glacées sont présentes. Ainsi, la légère surabondance relative du n-propanol (60 %) par rapport à celle du 2-propanol dans certaines régions du milieu interstellaire, en apparence contradiction avec la stabilité respective de ces deux molécules, pourrait s'expliquer par ce piégeage différencié sur la glace qui conduit à diminuer la quantité de 2-propanol dans la phase fluide.

Enfin, le dernier volet de mon travail a été dédié au problème de la sélectivité du processus de piégeage, dans le volume ou à la surface des glaces d'eau. L'étude de deux systèmes a été conduite en parallèle : le piégeage d'un mélange $N_2 - CH_4$ dans des clathrates hydrates de structures I et II, dans le contexte de Titan, et l'adsorption compétitive du mélange n-butanol/acide acétique à la surface de la glace cristalline, à des températures troposphériques. Ces deux applications de la méthode GCMC ont été guidées par la disponibilité de résultats expérimentaux [18, 21] et par le fait qu'aucun de ces systèmes n'avait fait précédemment l'objet d'une étude détaillée à l'échelle moléculaire. En particulier, j'ai mené la première simulation de l'adsorption d'un mélange de gaz sur une surface de glace.

Les résultats des simulations montrent comment la compétition entre l'acide acétique et le n-butanol modifie les configurations d'adsorption accessibles pour les molécules adsorbées, conduisant ainsi à une sélectivité spécifique de la surface de glace, en fonction de la pression et de la composition du mélange gazeux initial. Lorsque celui-ci contient 62 % d'alcool, la surface de glace est sélective pour l'acide acétique, c'est-à-dire qu'elle concentre cette espèce par rapport à la phase gazeuse. Lorsque le mélange ne contient plus que 25 % de n-butanol, la sélectivité montre une dépendance en pression, avec un changement qui intervient aux environs de 2×10^{-2} Pa. En effet, au-delà de cette valeur, le processus d'adsorption à la surface de la glace favorise la concentration du n-butanol par rapport à celle de l'acide acétique. Ces résultats sont en accord très satisfaisant avec les observations expérimentales auxquelles ils fournissent d'ailleurs quelques éléments d'interprétation.

De même, le piégeage dans des clathrates hydrates modifie la composition de la phase gazeuse, en favorisant très nettement l'encapsulation du CH_4 par rapport au N_2 , dans des conditions typiques de Titan. Cette conclusion est reliée aux valeurs calculées des chaleurs isothermiques d'adsorption qui indiquent que le méthane induit une plus grande stabilisation du clathrate que l'azote. Par exemple, dans un clathrate de structure sI, et en utilisant les modèles TraPPE (CH_4) et B-P (N_2) dans les simulations, les valeurs moyennes obtenues sont les suivantes : $q_{st}^{CH_4} \approx 22.24 \text{ kJ.mol}^{-1}$ et $q_{st}^{N_2} \approx 19.48 \text{ kJ.mol}^{-1}$. Cette tendance à un appauvrissement de la phase gazeuse en méthane en présence de clathrates doit certainement être prise en

compte dans les modèles d'évolution de l'atmosphère de Titan.

D'une manière générale, ces deux dernières études soulignent la nécessité, en situation réelle, d'intégrer la compétitivité des processus de piégeage sur/dans les glaces dans les modèles astrophysiques, car elle peut modifier de manière significative la composition de la phase fluide environnante.

Perspectives

Les résultats obtenus dans mon travail de thèse montrent que les simulations menées avec la méthode GCMC permettent une étude quantitative des processus de piégeage de petites molécules par l'eau solide, y compris lorsque la phase gazeuse contient plusieurs espèces susceptibles d'être retenues de manière différentielle par le substrat, à condition que les champs de forces utilisés dans les calculs soient correctement paramétrés.

Fort de cette conclusion, mes travaux, s'inscrivant dans la continuité de ceux menés précédemment à l'institut UTINAM (en particulier dans le cadre d'une collaboration avec l'ICB), ouvrent plusieurs perspectives intéressantes reposant en partie sur une étude systématique des paramètres pouvant influencer la sélectivité du piégeage sur les glaces d'intérêt astrophysique.

Ainsi, il serait utile de considérer les différentes faces (basale et prismatiques) de la glace cristalline possiblement exposées au gaz, ainsi que la glace amorphe [309], comme "substrat-piège" pour des phases gazeuses contenant un mélange de deux espèces en différentes proportions. Les molécules considérées dans les simulations pourraient posséder des caractéristiques différentes : une longueur de chaîne carbonée variable pour un même type de fonction organique (par exemple, un mélange acide formique/acide acétique) ou une taille similaire mais des fonctions organiques différentes (alcool/cétone, alcool/acide...). L'objectif serait ainsi de mieux quantifier l'influence des propriétés physico-chimiques de l'adsorbat et du substrat sur le processus de sélectivité. À plus long terme, il faudrait envisager la simulation de l'adsorption de phases mixtes contenant plus de trois espèces différentes.

Un deuxième ensemble de travaux pourrait se concentrer plus spécifiquement sur le cas des clathrates hydrates, pour lesquels il reste des systèmes simples à étudier avant d'envisager les phases mixtes. Ainsi, un accent particulier devrait être mis sur les espèces soufrées (H_2S , OCS) dont les clathrates purs sont encore relativement méconnus et dont les clathrates mixtes n'ont jamais été étudiés théoriquement, malgré quelques études expérimentales publiées [310, 311]. Une connaissance approfondie de ces clathrates semble indispensable pour mieux estimer la présence de soufre dans les environnements astrophysiques. Il est à noter que la molécule H_2S est considérée comme un promoteur de la formation de clathrates dans le Système Solaire [312]. Les résultats expérimentaux pourraient être utilisés pour (re)paramétrer les modèles

d'interaction intermoléculaires nécessaires dans les simulations, en particulier pour la molécule OCS (oxysulfure de carbone) pour laquelle la fiabilité des quelques modèles disponibles dans la littérature n'est pas garantie. Parallèlement à cette comparaison avec les résultats des études expérimentales, des calculs de chimie quantique pourraient être mis en œuvre pour valider le paramétrage de ces interactions.

Enfin, les résultats des simulations pourraient servir de base à l'élaboration de modèles thermodynamiques d'adsorption, tels que ceux développés à Dijon depuis de nombreuses années [313]. Idéalement, de tels modèles pourraient être proposés à la communauté astrophysique pour mener les études d'adsorption nécessaires à leurs scénarios de formation et d'évolution, sans avoir à recourir à des méthodes expérimentales ou numériques plus lourdes.

Annexe A

Paramètres utilisés

Lors des travaux menés dans ce manuscrit de thèse, tous les calculs de simulations moléculaires ont été effectués à l'aide de modèles de champs de forces paramétrés. Les paramètres de chaque molécule ou famille de molécules sont présentés dans les tableaux ci-dessous et sont associés aux publications desquelles ils ont été tirés.

Dans ce qui suit, les interactions de dispersion-répulsion ont été modélisées avec le modèle de Lennard-Jones et de Buckingham.

Le modèle de Lennard-Jones est décrit par l'équation suivante :

$$\mathcal{U}_{\text{LJ}}(r_{ij}) = 4\epsilon_{ij} \left[\left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^{12} - \left(\frac{\sigma_{ij}}{r_{ij}} \right)^6 \right] \quad (\text{A.1})$$

Pour le modèle de Buckingham, l'énergie potentielle est donnée par l'équation :

$$\mathcal{U}_{\text{Buck}}(r) = a \exp(-br) - \frac{c}{r^6} \quad (\text{A.2})$$

Les interactions Coulombiennes ont été déterminées en utilisant la sommation d'Ewald (voir 3.74). Dans tous les modèles considérés, les liaisons liant deux atomes sont considérées comme fixes.

Pour le modèle AUA4, l'équation A.3 est utilisée pour déterminer la contribution énergétique des angles formés par trois atomes :

$$\frac{\mathcal{U}_{\text{bend}}(\theta)}{k_B} = \frac{1}{2} k_{\text{bend}} (\cos \theta - \cos \theta_0)^2 \quad (\text{A.3})$$

De plus, pour le modèle AUA4, l'équation A.4 est utilisée pour déterminer la contribution énergétique des angles de torsion :

$$\frac{\mathcal{U}_{\text{tors}}(\phi)}{k_B} = \sum_{n=0}^8 a_n (\cos \phi)^n \quad (\text{A.4})$$

Lors de l'utilisation du modèle OPLS-UA, les angles θ sont considérés comme fixes, et l'équation de Fourier A.5 est utilisée pour déterminer la contribution énergétique des angles de torsion ϕ :

$$\frac{\mathcal{U}_{\text{tors}}(\phi)}{k_B} = a_0 + \frac{a_1}{2} (1 + \cos \phi) + \frac{a_2}{2} (1 - \cos 2\phi) + \frac{a_3}{2} (1 + \cos 3\phi) \quad (\text{A.5})$$

A.1 Ethylène

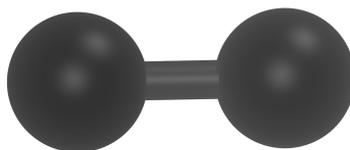


FIGURE A.1 – Représentation d'une molécule d'éthylène UA.

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)	d (Å)
CH ₂	0	3.48	111.10	0.295	1.331

TABLEAU A.1 – Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle AUA4 [255].

A.2 Hexanal

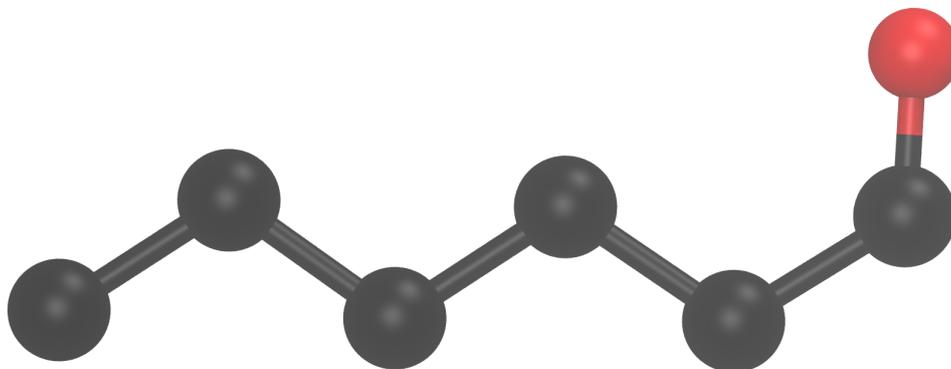


FIGURE A.2 – Représentation d’une molécule d’hexanal UA.

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)
CH ₃	0	3.607	120.15	0.216
CH ₂	0	3.461	86.29	0.384
CH	0.46	3.320	90.60	0.414
O	-0.46	2.981	96.51	0.000

TABLEAU A.2 – Paramètres Lennard-Jones et charges AUA4 [257].

Liaison	d (Å)	Angle	θ (deg.)	k_{bend} (K)
CH _x – CH _y	1.535	CH _x – CH ₂ – CH _x	114.0	74900
CH _x – CH	1.522	CH _x – CH = O	120.4	105822
CH = O	1.229			

TABLEAU A.3 – Paramètres de liaisons et d’angles du potentiel AUA4 [257].

Torsion	a_i (K)
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_y$	$a_0 = 1001.35, a_1 = 2129.52, a_2 = -303.06$ $a_3 = -3612.27, a_4 = 2226.71, a_5 = 1965.93$ $a_6 = -4489.34, a_7 = -1736.22, a_8 = 2817.37$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{O}$	$a_0 = 778.21, a_1 = 2072.60, a_2 = 548.20$ $a_3 = -3387.20, a_{4-8} = 0$

TABLEAU A.4 – Paramètres de torsions du modèle AUA4 [257].

A.3 Alcools

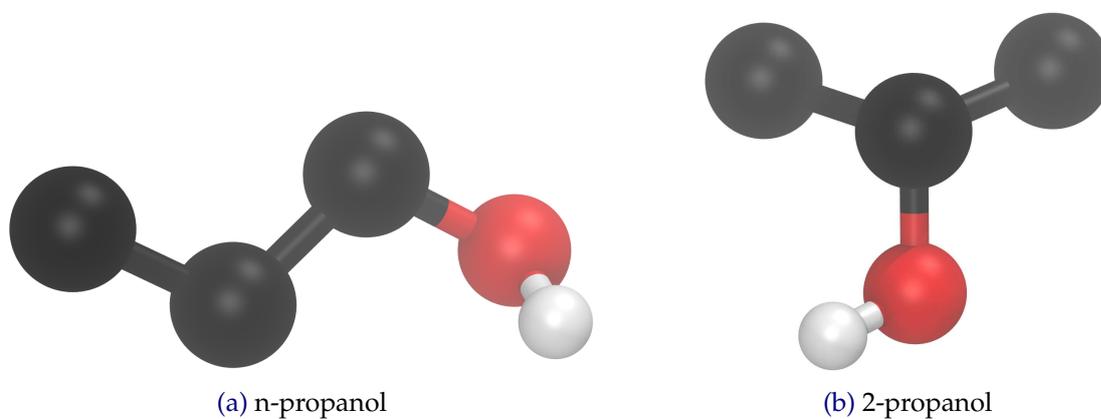


FIGURE A.3 – Représentation de molécules de n-propanol et de 2-propanol UA.

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)
CH ₃	0	3.607	120.15	0.216
CH ₂	0	3.461	86.29	0.384
CH ₂ (-O)	0.265	3.461	86.29	0.384
CH(-O)	0.265	3.363	50.98	0.646
O	-0.700	3.081	125.01	0.010
H	0.435	0	0	0

TABLEAU A.5 – Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle AUA4 [256].

Liaison	d (Å)	Angle	θ (deg.)	k_{bend} (K)
CH _x - CH _y	1.535	CH _x - CH ₂ - CH _x	114.00	74900
CH _x - O	1.430	CH _x - CH _y - O	109.47	59800
O - H	0.945	CH _x - O - H	108.50	61000
		CH _x - CH - CH _x	112.00	72700

TABLEAU A.6 – Paramètres de liaisons et d'angles du potentiel AUA4 [256].

Torsion	a_i (K)
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_y$	$a_0 = 1001.35, a_1 = 2129.52, a_2 = -303.06$ $a_3 = -3612.27, a_4 = 2226.71, a_5 = 1965.93$ $a_6 = -4489.34, a_7 = -1736.22, a_8 = 2817.37$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$	$a_0 = 839.87, a_1 = 2133.17, a_2 = 106.68, a_3 = -3079.72$
$\text{CH}_x - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$	$a_0 = 339.41, a_1 = 353.97, a_2 = 58.34, a_3 = -751.72$
$\text{CH}_x - \text{CH} - \text{O} - \text{H}$	$a_0 = 302.29, a_1 = -719.09, a_2 = -62.92, a_3 = 695.68$

TABLEAU A.7 – Paramètres de torsions du modèle AUA4 [256].

A.4 Propanol OPLS-UA

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)
CH ₃	0	3.905	88.063	0
CH ₂	0	3.905	59.380	0
CH ₂ (-O)	0.265	3.905	59.380	0
O	-0.700	3.070	85.547	0
H	0.435	0	0	0
CH ₃ - H	0	2.600	4.026	0

TABLEAU A.8 – Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle OPLS-UA pour le n-propanol [287].

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)
CH ₃	0	3.91	80.52	0
CH(-O)	0.265	3.85	40.26	0
O	-0.700	3.07	85.55	0
H	0.435	0	0	0

TABLEAU A.9 – Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle OPLS-UA pour le 2-propanol [287].

Liaison	d (Å)	Angle	θ (deg.)	k_{bend} (K)
CH _x - CH _y	1.530	CH ₃ - CH ₂ - CH ₂	112.00	0
CH _x - O	1.430	CH _x - CH _y - O	108.00	0
O - H	0.945	CH _x - O - H	108.50	0
		CH ₃ - CH - CH ₃	112.00	0

TABLEAU A.10 – Paramètres de liaisons et d'angles du modèle OPLS-UA pour le n-propanol et le 2-propanol [287].

Torsion	a_i (K)
$\text{CH}_3 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O}$	$a_0 = 0, a_1 = 353.262, a_2 = -106.683, a_3 = 1539.86$
$\text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{O} - \text{H}$	$a_0 = 0, a_1 = 419.688, a_2 = -58.374, a_3 = 375.907$
$\text{CH}_3 - \text{CH} - \text{O} - \text{H}$	$a_0 = 215.883, a_1 = 394.527, a_2 = 62.903, a_3 = -347.727$

TABLEAU A.11 – Paramètres de torsions du modèle OPLS-UA pour le n-propanol et le 2-propanol [287].

A.5 Acide acétique

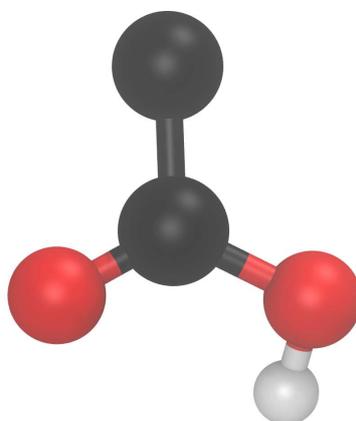


FIGURE A.4 – Représentation d’une molécule d’acide acétique UA.

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)
CH ₃ (- C)	-0.120	3.607	120.15	0.216
C(= O)	0.658	3.020	61.90	0
O(= C)	-0.506	2.981	96.51	0
O(- H)	-0.437	3.081	125.01	0.010
H(- O)	0.405	0	0	0

TABLEAU A.12 – Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle AUA4 [294].

Liaison	d (Å)	Angle	θ (deg.)	k_{bend} (K)
CH _x - C(= O)	1.522	CH _x - C(= O) = O	120.40	105822
C = O	1.229	CH _x - C(= O) - O	119.20	105822
C - O	1.425	O(= C) = C - O	120.40	105822
O - H	0.945	C(= O) - O - H	108.50	61000

TABLEAU A.13 – Paramètres de liaisons et d’angles du potentiel AUA4 [294].

Torsion	a_i (K)
$\text{CH}_x - \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{H}$	$a_0 = 2192.40, a_1 = -630.00, a_2 = -1562.40, a_{3-8} = 0$
$\text{O} = \text{C}(=\text{O}) - \text{O} - \text{H}$	$a_0 = 2192.40, a_1 = 630.00, a_2 = -1562.40, a_{3-8} = 0$

TABLEAU A.14 – Paramètres de torsions du modèle AUA4 [294].

A.6 Azote

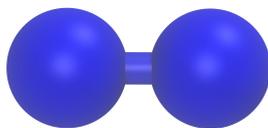


FIGURE A.5 – Représentation d’une molécule d’azote UA.

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)
N	-0.482	3.310	36.0	0
M	0.964	0	0	0

TABLEAU A.15 – Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle TraPPE [303].

Liaison	d (Å)	Angle	θ (deg.)	k_{bend} (K)
N \equiv N	1.10	N – M – N	180.00	0
N – M	0.55			

TABLEAU A.16 – Paramètres de liaisons et d’angles du modèle TraPPE [303].

Atome ou groupe	a (K)	b (Å ⁻¹)	c (K.Å ⁶)
N – Ow	19430069.645	3.408	336082.118

TABLEAU A.17 – Paramètres Buckingham du modèle B-P [305].

A.7 Méthane



FIGURE A.6 – Représentation d’une molécule de méthane UA.

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)
CH ₄	0	3.73	148.00	0

TABLEAU A.18 – Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle TraPPE-UA [229].

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)
CH ₄	0	3.7327	149.92	0

TABLEAU A.19 – Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle de Möller *et al.* [306].

Atome ou groupe	q (e)	σ (Å)	ϵ/k_B (K)	δ (Å)
CH ₄	0	3.73	147.50	0

TABLEAU A.20 – Paramètres Lennard-Jones et charges du modèle de Guillot *et al.* [307].

Bibliographie

- [1] Arnold HANSLMEIER. *Water in the Universe*. T. 368. Springer Science & Business Media, 2010.
- [2] Thérèse ENCRENAZ. *Searching for Water in the Universe*. Springer-Verlag New York, 2007. ISBN : 978-0-387-34174-3.
- [3] Eric HERBST et Ewine F VAN DISHOECK. « Complex organic interstellar molecules ». In : *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 47 (2009), p. 427-480.
- [4] Tetsuya HAMA et Naoki WATANABE. « Surface processes on interstellar amorphous solid water : Adsorption, diffusion, tunneling reactions, and nuclear-spin conversion ». In : *Chemical reviews* 113.12 (2013), p. 8783-8839.
- [5] Jose LF ABASCAL et al. « Fluids meet solids ». In : *The Journal of Chemical Physics* 158.22 (2023).
- [6] Jerome LASNE et al. « Heterogeneous processes on dust and ice surfaces in planetary atmospheres : Mars, Venus, Titan, and perspectives for exoplanets ». In : *Frontiers in Astronomy and Space Sciences* 9 (2023), p. 1106484.
- [7] Alexis BOUQUET, Christopher R GLEIN et J Hunter WAITE. « How adsorption affects the gas-ice partitioning of organics erupted from Enceladus ». In : *The Astrophysical Journal* 873.1 (2019), p. 28.
- [8] Gabriel TOBIE et al. « Evolution of Titan and implications for its hydrocarbon cycle ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society A : Mathematical, Physical and Engineering Sciences* 367.1889 (2009), p. 617-631.
- [9] Susan SOLOMON. « Stratospheric ozone depletion : A review of concepts and history ». In : *Reviews of Geophysics* 37.3 (1999), p. 275-316.
- [10] J.P.D. ABBATT. « Interactions of Atmospheric Trace Gases with Ice Surfaces : Adsorption and Reaction. » In : *Chem. Rev.* 103 (2003), p. 4783-4800.
- [11] Thomas HUTHWELKER, Markus AMMANN et Thomas PETER. « The uptake of acidic gases on ice ». In : *Chemical reviews* 106.4 (2006), p. 1375-1444.
- [12] JPD ABBATT et al. « Halogen activation via interactions with environmental ice and snow in the polar lower troposphere and other regions ». In : *Atmospheric Chemistry and Physics* 12.14 (2012), p. 6237-6271.
- [13] T. BARTELS-RAUSCH et al. « A review of air-ice chemical and physical interactions (AICI) : liquids, quasi-liquids, and solids in snow ». In : *Atmospheric Chemistry and Physics* 14.3 (2014), p. 1587-1633.
- [14] Ralf KOPPMANN. *Atmospheric Research From Different Perspectives : Bridging the Gap Between Natural and Social Sciences*. T. 1. Springer, 2014.

- [15] Clare PATON-WALSH et al. « Key challenges for tropospheric chemistry in the Southern Hemisphere ». In : *Elem Sci Anth* 10.1 (2022), p. 00050.
- [16] S. PICAUD et P. JEDLOVSZKY. « Molecular-Scale Simulations of Organic Compounds on Ice : Application to Atmospheric and Interstellar Sciences. » In : *Molecular Simulation* 45 (2019), p. 403-416.
- [17] P. VON HESSBERG et al. « Interaction of Formic and Acetic Acid with Ice Surfaces Between 187 and 227 K. Investigation of Single Species-and Competitive Adsorption ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 10.17 (2008), p. 2345-2355.
- [18] Delphine NNA-MVONDO et al. « Quantitative study of methane-nitrogen mixed clathrates using gas chromatography and Raman spectroscopy for their detection in icy surfaces of the outer solar system ». In : *Icarus* 358 (2021), p. 114182.
- [19] O. SOKOLOV et J. P. D. ABBATT. « Adsorption to Ice of n-Alcohols (Ethanol to 1-Hexanol), Acetic Acid, and Hexanal ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 106.5 (2002), p. 775-782.
- [20] J.T. NEWBERG et H. BLUHM. « Adsorption of 2-Propanol on Ice Probed by Ambient Pressure X-Ray Photoelectron Spectroscopy. » In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 17 (2015), p. 23554-23558.
- [21] O SOKOLOV et JPD ABBATT. « Competitive adsorption of atmospheric trace gases onto ice at 228 K : HNO₃/HCl, 1-Butanol/Acetic acid and 1-Butanol/HCl ». In : *Geophysical research letters* 29.17 (2002), p. 32-1.
- [22] Thérèse ENCRENAZ. « Water in the solar system ». In : *Annu. Rev. Astron. Astrophys.* 46 (2008), p. 57-87.
- [23] José Luis APARICIO et María P ELIZALDE. « From Water to H₂O : Using the Human Dimension of Science To Teach the Nature of Science ». In : *Journal of Chemical Education* 95.10 (2018), p. 1763-1770.
- [24] Henry CAVENDISH. « XIX. Three papers, containing experiments on factitious air ». In : *Philosophical Transactions of the Royal Society of London* 56 (1766), p. 141-184.
- [25] Amedeo AVOGADRO. « Essay on a manner of determining the relative masses of the elementary molecules of bodies, and the proportions in which they enter into these compounds ». In : *Journal de physique* 73 (1811), p. 58-76.
- [26] AM GAUDIN. « Nouvelle manière d'envisager les corps gazeux ». In : *Annales de Chimie et de Physique*. T. 2. 52. 1833, p. 113-133.
- [27] A. DUMON. « Evolution historique des idées sur l'eau ». In : *Chimie Nouvelle* 138 (2021), p. 13-23.
- [28] Anna V GUBSKAYA et Peter G KUSALIK. « The total molecular dipole moment for liquid water ». In : *The Journal of chemical physics* 117.11 (2002), p. 5290-5302.
- [29] Enrique R BATISTA, Sotiris S XANTHEAS et Hannes JÓNSSON. « Molecular multipole moments of water molecules in ice Ih ». In : *The Journal of chemical physics* 109.11 (1998), p. 4546-4551.
- [30] SJ SURESH et VM NAIK. « Hydrogen bond thermodynamic properties of water from dielectric constant data ». In : *The Journal of Chemical Physics* 113.21 (2000), p. 9727-9732.

- [31] David EISENBERG et Walter KAUFMANN. *The structure and properties of water*. OUP Oxford, 2005.
- [32] Alexei A KANANENKA et JL SKINNER. « Unusually strong hydrogen bond cooperativity in particular (H₂O)₂₀ clusters ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 22.32 (2020), p. 18124-18131.
- [33] Philip BALL. « Water—an enduring mystery ». In : *Nature* 452.7185 (2008), p. 291-292.
- [34] Ivan BROVCHENKO et Alla OLEINIKOVA. « Multiple phases of liquid water ». In : *ChemPhysChem* 9.18 (2008), p. 2660-2675.
- [35] LN BATUROV et IN GOVOR. « Anomalies of the natural convection of water near 3.98 C ». In : *Technical Physics* 61 (2016), p. 171-174.
- [36] Wikimedia COMMONS. File :Phase diagram of water simplified.svg — Wikimedia Commons, the free media repository. [Online; accessed 18-August-2023]. 2023. URL : https://commons.wikimedia.org/w/index.php?title=File:Phase_diagram_of_water_simplified.svg&oldid=730345093.
- [37] Ewine F VAN DISHOECK, Eric HERBST et David A NEUFELD. « Interstellar water chemistry : From laboratory to observations ». In : *Chemical Reviews* 113.12 (2013), p. 9043-9085.
- [38] P. de MARCELLUS et al. « Non-racemic amino acid production by ultraviolet irradiation of achiral interstellar ice analogs with circularly polarized light ». In : *The Astrophysical Journal Letters* 727 (2011), p. L27.
- [39] Christoph G SALZMANN. « Advances in the experimental exploration of water's phase diagram ». In : *The Journal of chemical physics* 150.6 (2019).
- [40] Thomas C HANSEN. « The everlasting hunt for new ice phases ». In : *Nature Communications* 12.1 (2021), p. 3161.
- [41] Thomas LOERTING et al. « How many amorphous ices are there? » In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.19 (2011), p. 8783-8794.
- [42] John D BERNAL et Ralph H FOWLER. « A theory of water and ionic solution, with particular reference to hydrogen and hydroxyl ions ». In : *The Journal of Chemical Physics* 1.8 (1933), p. 515-548.
- [43] John L FINNEY. *Water : A very short introduction*. T. 440. Oxford University Press, USA, 2015.
- [44] Daniel MARIEDAHL et al. « X-ray scattering and O–O pair-distribution functions of amorphous ices ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 122.30 (2018), p. 7616-7624.
- [45] Alexander ROSU-FINSEN et al. « Medium-density amorphous ice ». In : *Science* 379.6631 (2023), p. 474-478.
- [46] Chongqin ZHU et al. « Computational prediction of novel ice phases : A perspective ». In : *The journal of physical chemistry letters* 11.17 (2020), p. 7449-7461.
- [47] Benjamin J MURRAY, Daniel A KNOPF et Allan K BERTRAM. « The formation of cubic ice under conditions relevant to Earth's atmosphere ». In : *Nature* 434.7030 (2005), p. 202-205.

- [48] Christoph G SALZMANN et Benjamin J MURRAY. « Ice goes fully cubic ». In : *Nature Materials* 19.6 (2020), p. 586-587.
- [49] Kazuki KOMATSU et al. « Ice Ic without stacking disorder by evacuating hydrogen from hydrogen hydrate ». In : *Nature communications* 11.1 (2020), p. 464.
- [50] Tamsin L MALKIN et al. « Stacking disorder in ice I ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.1 (2015), p. 60-76.
- [51] Alex S GARDNER et Martin J SHARP. « A review of snow and ice albedo and the development of a new physically based broadband albedo parameterization ». In : *Journal of Geophysical Research : Earth Surface* 115.F1 (2010).
- [52] MR FARADAY. « On certain conditions of freezing water ». In : *Journal of the Franklin Institute, of the State of Pennsylvania, for the Promotion of the Mechanic Arts; Devoted to Mechanical and Physical Science, Civil Engineering, the Arts and Manufactures, and the Recording of American and Other Patent Inventions (1828-1851)* 20.4 (1850), p. 283.
- [53] TF KAHAN, JP REID et DJ DONALDSON. « Spectroscopic probes of the quasi-liquid layer on ice ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 111.43 (2007), p. 11006-11012.
- [54] Ben SLATER et Angelos MICHAELIDES. « Surface premelting of water ice ». In : *Nature Reviews Chemistry* 3.3 (2019), p. 172-188.
- [55] Jihong SHI et al. « Investigating the quasi-liquid layer on ice surfaces : a comparison of order parameters ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 24.20 (2022), p. 12476-12487.
- [56] Florent DOMINÉ et Paul B SHEPSON. « Air-snow interactions and atmospheric chemistry ». In : *Science* 297.5586 (2002), p. 1506-1510.
- [57] John N CROWLEY et al. « Evaluated kinetic and photochemical data for atmospheric chemistry : Volume V–heterogeneous reactions on solid substrates ». In : *Atmospheric Chemistry and Physics* 10.18 (2010), p. 9059-9223.
- [58] Ari LAAKSONEN et Jussi MALILA. *Nucleation of Water : From Fundamental Science to Atmospheric and Additional Applications*. Elsevier, 2021.
- [59] Nobuo MAEDA. « Brief overview of ice nucleation ». In : *Molecules* 26.2 (2021), p. 392.
- [60] Susannah M BURROWS et al. « Ice-nucleating particles that impact clouds and climate : Observational and modeling research needs ». In : *Reviews of Geophysics* 60.2 (2022), e2021RG000745.
- [61] JA WHITEWAY et al. « Mars water-ice clouds and precipitation ». In : *science* 325.5936 (2009), p. 68-70.
- [62] Colin M DUNDAS et al. « Exposed subsurface ice sheets in the Martian mid-latitudes ». In : *Science* 359.6372 (2018), p. 199-201.
- [63] MJ STYCZINSKI, SD VANCE et M MELWANI DASWANI. « PlanetProfile : Self-Consistent Interior Structure Modeling for Ocean Worlds and Rocky Dwarf Planets in Python ». In : *Earth and Space Science* 10.8 (2023), e2022EA002748.
- [64] Christophe SOTIN, Klára KALOUSOVÁ et Gabriel TOBIE. « Titan's interior structure and dynamics after the Cassini-Huygens mission ». In : *Annual Review of Earth and Planetary Sciences* 49 (2021), p. 579-607.

- [65] Marie BĚHOUNKOVÁ et al. « Tidally induced magmatic pulses on the oceanic floor of Jupiter's moon Europa ». In : *Geophysical Research Letters* 48.3 (2021), e2020GL090077.
- [66] G TOBIE et al. « The origin and evolution of Titan ». In : *Titan : Interior, Surface, Atmosphere, and Space Environment* (2014), p. 29-62.
- [67] Morgan L CABLE et al. « The science case for a return to Enceladus ». In : *The planetary science journal* 2.4 (2021), p. 132.
- [68] Carolyn C PORCO et al. « Cassini observes the active south pole of Enceladus ». In : *science* 311.5766 (2006), p. 1393-1401.
- [69] Charles S COCKELL et al. « Habitability : a review ». In : *Astrobiology* 16.1 (2016), p. 89-117.
- [70] BA MAGEE et JH WAITE. « Neutral Gas Composition of Enceladus' Plume-Model Parameter Insights From Cassini-INMS ». In : *Lunar and planetary science conference*. 1964. 2017, p. 2974.
- [71] Frank POSTBERG et al. « Detection of phosphates originating from Enceladus's ocean ». In : *Nature* 618.7965 (2023), p. 489-493.
- [72] Mathieu CHOUKROUN et al. « Dust-to-gas and refractory-to-ice mass ratios of comet 67P/Churyumov-Gerasimenko from Rosetta observations ». In : *Space science reviews* 216 (2020), p. 1-38.
- [73] Martin RUBIN et al. « On the origin and evolution of the material in 67P/Churyumov-Gerasimenko ». In : *Space science reviews* 216.5 (2020), p. 102.
- [74] BT DRAINE et al. « Dust masses, PAH abundances, and starlight intensities in the SINGS galaxy sample ». In : *The Astrophysical Journal* 663.2 (2007), p. 866.
- [75] Valentine WAKELAM et al. « H₂ formation on interstellar dust grains : The viewpoints of theory, experiments, models and observations ». In : *Molecular Astrophysics* 9 (2017), p. 1-36.
- [76] CLÉMENT, A. et al. « Astrochemical models of interstellar ices : History matters ». In : *A&A* 675 (2023), A165.
- [77] Bruce T DRAINE. « Interstellar dust grains ». In : *Annual Review of Astronomy and Astrophysics* 41.1 (2003), p. 241-289.
- [78] Alexey POTAPOV, Cornelia JÄGER et Thomas HENNING. « Ice coverage of dust grains in cold astrophysical environments ». In : *Physical Review Letters* 124.22 (2020), p. 221103.
- [79] E Dendy SLOAN JR et Carolyn A KOH. *Clathrate hydrates of natural gases*. CRC press, 2007.
- [80] Antoine PATT. « Simulation moléculaire d'hydrates de gaz mixtes en conditions astrophysiques ». Thèse de doct. Thèse, Université Bourgogne Franche-Comté, 2020.
- [81] George A JEFFREY. « Hydrate inclusion compounds ». In : *Journal of inclusion phenomena* 1 (1984), p. 211-222.
- [82] DW DAVIDSON et al. « The ability of small molecules to form clathrate hydrates of structure II ». In : *Nature* 311.5982 (1984), p. 142-143.
- [83] DW DAVIDSON et al. « Crystallographic studies of clathrate hydrates. Part I ». In : *Molecular Crystals and Liquid Crystals* 141.1-2 (1986), p. 141-149.

- [84] Yu A DYADIN et al. « Clathrate formation in water-noble gas (hydrogen) systems at high pressures ». In : *Journal of Structural Chemistry* 40 (1999), p. 790-795.
- [85] WF KUHS et al. « Cage occupancy and compressibility of deuterated N₂-clathrate hydrate by neutron diffraction ». In : *Journal of inclusion phenomena and molecular recognition in chemistry* 29 (1997), p. 65-77.
- [86] Bertrand CHAZALLON et Werner F KUHS. « In situ structural properties of N₂, O₂, and air-clathrates by neutron diffraction ». In : *The Journal of chemical physics* 117.1 (2002), p. 308-320.
- [87] Jinlong ZHU et al. « Encapsulation kinetics and dynamics of carbon monoxide in clathrate hydrate ». In : *Nature communications* 5.1 (2014), p. 4128.
- [88] Claire PETUYA et al. « Guest partitioning in carbon monoxide hydrate by Raman spectroscopy ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 121.25 (2017), p. 13798-13802.
- [89] Wendy L MAO et al. « Hydrogen clusters in clathrate hydrate ». In : *Science* 297.5590 (2002), p. 2247-2249.
- [90] EG HAMMERSCHMIDT. « Formation of gas hydrates in natural gas transmission lines ». In : *Industrial & Engineering Chemistry* 26.8 (1934), p. 851-855.
- [91] Zachary M AMAN et Carolyn A KOH. « Interfacial phenomena in gas hydrate systems ». In : *Chemical Society Reviews* 45.6 (2016), p. 1678-1690.
- [92] Christopher I RATCLIFFE. « The Development of Clathrate Hydrate Science ». In : *Energy & Fuels* 36.18 (2022), p. 10412-10429.
- [93] Carolyn D RUPPEL et John D KESSLER. « The interaction of climate change and methane hydrates ». In : *Reviews of Geophysics* 55.1 (2017), p. 126-168.
- [94] Hari Prakash VELUSWAMY et al. « A review of solidified natural gas (SNG) technology for gas storage via clathrate hydrates ». In : *Applied Energy* 216 (2018), p. 262-285.
- [95] Keith A KVENVOLDEN et Thomas D LORENSON. « The global occurrence of natural gas hydrate ». In : *Washington DC American Geophysical Union Geophysical Monograph Series* 124 (2001), p. 3-18.
- [96] AA TROFIMUK, NV CHERSKIY et VP TSAREV. « Accumulation of natural gases in zones of hydrate formation in the hydrosphere ». In : *Doklady Akademii Nauk SSSR* 212.4 (1973), p. 931-934.
- [97] Ray BOSWELL et Timothy S COLLETT. « Current perspectives on gas hydrate resources ». In : *Energy & environmental science* 4.4 (2011), p. 1206-1215.
- [98] Xiong-Qi PANG et al. « Evaluation and re-understanding of the global natural gas hydrate resources ». In : *Petroleum Science* 18.2 (2021), p. 323-338.
- [99] ZOU CAINENG et al. « Formation, distribution, potential and prediction of global conventional and unconventional hydrocarbon resources ». In : *Petroleum Exploration and Development* 42.1 (2015), p. 14-28.
- [100] Junjie ZHENG et al. « Carbon dioxide sequestration via gas hydrates : a potential pathway toward decarbonization ». In : *Energy & Fuels* 34.9 (2020), p. 10529-10546.

- [101] Grant Charles MWAKIPUNDA et al. « Critical Review on Carbon Dioxide Sequestration Potentiality in Methane Hydrate Reservoirs via CO₂-CH₄ Exchange : Experiments, Simulations, and Pilot Test Applications ». In : *Energy & Fuels* (2023).
- [102] Hari Prakash VELUSWAMY, Rajnish KUMAR et Praveen LINGA. « Hydrogen storage in clathrate hydrates : Current state of the art and future directions ». In : *Applied Energy* 122 (2014), p. 112-132.
- [103] Aliakbar HASSANPOURYOUBAND et al. « Gas hydrates in sustainable chemistry ». In : *Chemical society reviews* 49.15 (2020), p. 5225-5309.
- [104] Zhenyuan YIN et al. « Hydrates for cold energy storage and transport : A review ». In : *Advances in Applied Energy* 2 (2021), p. 100022.
- [105] A PARKER. « Potable water from sea-water ». In : *Nature* 149.3772 (1942), p. 184-186.
- [106] Ponnivalavan BABU et al. « Hydrate-based desalination (HyDesal) process employing a novel prototype design ». In : *Chemical Engineering Science* 218 (2020), p. 115563.
- [107] Ponnivalavan BABU, Chandradeep BOLLINENI et Nagu DARABOINA. « Energy analysis of methane-hydrate-based produced water desalination ». In : *Energy & Fuels* 35.3 (2021), p. 2514-2519.
- [108] Jonathan I LUNINE et David J STEVENSON. « Thermodynamics of clathrate hydrate at low and high pressures with application to the outer solar system ». In : *Astrophysical Journal Supplement Series* 58.3 (1985), p. 493-531.
- [109] Jeffrey S KARGEL et Jonathan I LUNINE. « Clathrate hydrates on Earth and in the solar system ». In : *Solar System Ices : Based on Reviews Presented at the International Symposium "Solar System Ices" held in Toulouse, France, on March 27-30, 1995*. Springer. 1998, p. 97-117.
- [110] Olivier MOUSIS et al. « Clathration of volatiles in the solar nebula and implications for the origin of Titan's atmosphere ». In : *The Astrophysical Journal* 691.2 (2009), p. 1780.
- [111] Stanley L MILLER. « The occurrence of gas hydrates in the solar system ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 47.11 (1961), p. 1798-1808.
- [112] O MOUSIS et al. « Noble gas abundance ratios indicate the agglomeration of 67P/Churyumov-Gerasimenko from warmed-up ice ». In : *The Astrophysical journal letters* 865.1 (2018), p. L11.
- [113] RW CARLSON et al. « Distribution of hydrate on Europa : Further evidence for sulfuric acid hydrate ». In : *Icarus* 177.2 (2005), p. 461-471.
- [114] AH DELSEMME et A WENGER. « Physico-chemical phenomena in comets—I : Experimental study of snows in a cometary environment ». In : *Planetary and Space Science* 18.5 (1970), p. 709-715.
- [115] AH DELSEMME et DC MILLER. « Physico-chemical phenomena in comets—II : Gas adsorption in the snows of the nucleus ». In : *Planetary and Space Science* 18.5 (1970), p. 717-730.
- [116] Mathieu CHOUKROUN et Christophe SOTIN. « Is Titan's shape caused by its meteorology and carbon cycle? » In : *Geophysical Research Letters* 39.4 (2012).

- [117] Olga PRIETO-BALLESTEROS et al. « Evaluation of the possible presence of clathrate hydrates in Europa's icy shell or seafloor ». In : *Icarus* 177.2 (2005), p. 491-505.
- [118] Alexis BOUQUET et al. « The role of clathrate formation in Europa's ocean composition ». In : *The Astrophysical Journal* 885.1 (2019), p. 14.
- [119] Mohit MELWANI DASWANI et al. « A metamorphic origin for Europa's ocean ». In : *Geophysical Research Letters* 48.18 (2021), e2021GL094143.
- [120] Kevin P HAND et al. « Clathrate hydrates of oxidants in the ice shell of Europa ». In : *Astrobiology* 6.3 (2006), p. 463-482.
- [121] Alexis BOUQUET et al. « Possible evidence for a methane source in Enceladus' ocean ». In : *Geophysical Research Letters* 42.5 (2015), p. 1334-1339.
- [122] Giuseppe MITRI et al. « Exploration of Enceladus and Titan : investigating ocean worlds' evolution and habitability in the Saturn system ». In : *Experimental astronomy* (2021), p. 1-34.
- [123] Kyuchul SHIN et al. « Ammonia clathrate hydrates as new solid phases for Titan, Enceladus, and other planetary systems ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 109.37 (2012), p. 14785-14790.
- [124] Stanley L MILLER et William D SMYTHE. « Carbon dioxide clathrate in the Martian ice cap ». In : *Science* 170.3957 (1970), p. 531-533.
- [125] Michael D MAX et Stephen M CLIFFORD. « The state, potential distribution, and biological implications of methane in the Martian crust ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 105.E2 (2000), p. 4165-4171.
- [126] Olga PRIETO-BALLESTEROS et al. « Interglacial clathrate destabilization on Mars : Possible contributing source of its atmospheric methane ». In : *Geology* 34.3 (2006), p. 149-152.
- [127] Caroline THOMAS et al. « Variability of the methane trapping in martian subsurface clathrate hydrates ». In : *Planetary and Space Science* 57.1 (2009), p. 42-47.
- [128] Olivier MOUSIS et al. « Volatile trapping in Martian clathrates ». In : *Space Science Reviews* 174 (2013), p. 213-250.
- [129] Mathieu CHOUKROUN et al. « Clathrate hydrates : Implications for exchange processes in the outer solar system ». In : *The Science of Solar System Ices* (2013), p. 409-454.
- [130] Julie C CASTILLO-ROGEZ et al. « Ceres : Astrobiological target and possible ocean world ». In : *Astrobiology* 20.2 (2020), p. 269-291.
- [131] U MARBOEUF et al. « On the stability of clathrate hydrates in comets 67P/Churyumov-Gerasimenko and 46P/Wirtanen ». In : *Astronomy & Astrophysics* 525 (2011), A144.
- [132] Adrienn LUSPAY-KUTI et al. « The presence of clathrates in comet 67P/Churyumov-Gerasimenko ». In : *Science advances* 2.4 (2016), e1501781.
- [133] Ulysse MARBOEUF et al. « Clathrate hydrates formation in short-period comets ». In : *The Astrophysical Journal* 708.1 (2009), p. 812.
- [134] U MARBOEUF et al. « A cometary nucleus model taking into account all phase changes of water ice : amorphous, crystalline, and clathrate ». In : *Astronomy & Astrophysics* 542 (2012), A82.

- [135] S LECTEZ et al. « A 32–70 K Formation Temperature Range for the Ice Grains Agglomerated by Comet 67 P/Churyumov–Gerasimenko ». In : *The Astrophysical Journal Letters* 805.1 (2015), p. L1.
- [136] GJ FLYNN et al. « In-situ chemical analysis of extraterrestrial material captured in aerogel ». In : *Lunar and Planetary Science, volume 27, page 369*. T. 27. 1996.
- [137] M FRIES et al. « A cometary origin for Martian atmospheric methane ». In : *Geochemical Perspectives Letters* 2.1 (2016), p. 10-23.
- [138] Mathieu CHOUKROUN, Tuan H VU et Edith C FAYOLLE. « No compelling evidence for clathrate hydrate formation under interstellar medium conditions over laboratory time scales ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116.29 (2019), p. 14407-14408.
- [139] JS LOVEDAY et al. « Stable methane hydrate above 2 GPa and the source of Titan’s atmospheric methane ». In : *Nature* 410.6829 (2001), p. 661-663.
- [140] JS LOVEDAY et RJ NELMES. « High-pressure gas hydrates ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 10.7 (2008), p. 937-950.
- [141] Jinfu SHU et al. « Structural stability of methane hydrate at high pressures ». In : *Geoscience Frontiers* 2.1 (2011), p. 93-100.
- [142] Masakazu MATSUMOTO, Shinji SAITO et Iwao OHMINE. « Molecular dynamics simulation of the ice nucleation and growth process leading to water freezing ». In : *Nature* 416.6879 (2002), p. 409-413.
- [143] Eduardo SANZ et al. « Homogeneous ice nucleation at moderate supercooling from molecular simulation ». In : *Journal of the American Chemical Society* 135.40 (2013), p. 15008-15017.
- [144] Xiaofei MA et al. « Molecular dynamic simulation of dicarboxylic acid coated aqueous aerosol : structure and processing of water vapor ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 13.20 (2011), p. 9374-9384.
- [145] JR ESPINOSA et al. « On the time required to freeze water ». In : *The Journal of chemical physics* 145.21 (2016).
- [146] Sean M MARKS et al. « Characterizing Surface Ice-Philicity Using Molecular Simulations and Enhanced Sampling ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 127.27 (2023), p. 6125-6135.
- [147] Thilanga P LIYANA-ARACHCHI, Kalliat T VALSARAJ et Francisco R HUNG. « Molecular simulation study of the adsorption of naphthalene and ozone on atmospheric air/ice interfaces ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 115.33 (2011), p. 9226-9236.
- [148] P. JEDLOVSZKY et al. « Determination of the Adsorption Isotherm of Methanol on the Surface of Ice. An Experimental and Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *Journal of the American Chemical Society* 128.47 (2006), p. 15300-15309.
- [149] S PICAUD et al. « Molecular dynamics and Monte Carlo simulations of organic compounds adsorbed on ice surfaces ». In : *AIP Conference Proceedings*. T. 963. 1. American Institute of Physics. 2007, p. 296-307.
- [150] Eric MICHOUPLIER et al. « Adsorption of PAHs on interstellar ice viewed by classical molecular dynamics ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 20.13 (2018), p. 8753-8764.

- [151] Steven W RICK et ADJ HAYMET. « Dielectric constant and proton order and disorder in ice Ih : Monte Carlo computer simulations ». In : *The Journal of chemical physics* 118.20 (2003), p. 9291-9296.
- [152] Keshav Kumar SINGH et al. « Formation of aminomethanol in ammonia-water interstellar ice ». In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 506.2 (2021), p. 2059-2065.
- [153] Lorenzo ZAMIRRI et al. « Quantum mechanical investigations on the formation of complex organic molecules on interstellar ice mantles. Review and perspectives ». In : *ACS Earth and Space Chemistry* 3.8 (2019), p. 1499-1523.
- [154] Stefano FERRERO et al. « Binding energies of interstellar molecules on crystalline and amorphous models of water ice by ab initio calculations ». In : *The Astrophysical Journal* 904.1 (2020), p. 11.
- [155] Jessica PERRERO et al. « Binding energies of interstellar relevant S-bearing species on water ice mantles : a quantum mechanical investigation ». In : *The Astrophysical Journal* 938.2 (2022), p. 158.
- [156] Pablo M PIAGGI et al. « Phase equilibrium of water with hexagonal and cubic ice using the scan functional ». In : *Journal of Chemical Theory and Computation* 17.5 (2021), p. 3065-3077.
- [157] Pablo MONTERO DE HIJES et al. « The kinetics of the ice–water interface from ab initio machine learning simulations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 158.20 (2023).
- [158] Bingqing CHENG et al. « Ab initio thermodynamics of liquid and solid water ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 116.4 (2019), p. 1110-1115.
- [159] JH VAN DER WAALS. « Clathrate solutions ». In : *Adv. Chem. Phys.* 2 (1959), p. 1-57.
- [160] Fernando De Azevedo MEDEIROS et al. « Sixty years of the van der Waals and Platteeuw model for clathrate hydrates—A critical review from its statistical thermodynamic basis to its extensions and applications ». In : *Chemical reviews* 120.24 (2020), p. 13349-13381.
- [161] EP VAN KLAVEREN et al. « Stability of doubly occupied N₂ clathrate hydrates investigated by molecular dynamics simulations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 114.13 (2001), p. 5745-5754.
- [162] EP VAN KLAVEREN et al. « Molecular dynamics simulation study of the properties of doubly occupied N₂ clathrate hydrates ». In : *The Journal of Chemical Physics* 115.22 (2001), p. 10500-10508.
- [163] EP VAN KLAVEREN et al. « Computer simulations of the dynamics of doubly occupied N₂ clathrate hydrates ». In : *The Journal of chemical physics* 117.14 (2002), p. 6637-6645.
- [164] Hidenosuke ITOH, John S TSE et Katsuyuki KAWAMURA. « The structure and dynamics of doubly occupied Ar hydrate ». In : *The Journal of Chemical Physics* 115.20 (2001), p. 9414-9420.
- [165] Saeid SINEHBAGHIZADEH et al. « A comprehensive review on molecular dynamics simulation studies of phenomena and characteristics associated with clathrate hydrates ». In : *Fuel* 338 (2023), p. 127201.

- [166] Niall J ENGLISH et Conor J WALDRON. « Perspectives on external electric fields in molecular simulation : progress, prospects and challenges ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 17.19 (2015), p. 12407-12440.
- [167] Mohammad Reza GHAANI et Niall J ENGLISH. « Molecular dynamics study of propane hydrate dissociation : nonequilibrium analysis in externally applied electric fields ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 122.13 (2018), p. 7504-7515.
- [168] C MÉTAIS et al. « Nitrogen Hydrate Cage Occupancy and Bulk Modulus Inferred from Density Functional Theory-Derived Cell Parameters ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 125.11 (2021), p. 6433-6441.
- [169] Saman ALAVI et John A RIPMEESTER. « Hydrogen-gas migration through clathrate hydrate cages ». In : *Angewandte Chemie* 119.32 (2007), p. 6214-6217.
- [170] Ahmed OMRAN, Nikolai NESTERENKO et Valentin VALTCHEV. « Ab initio mechanistic insights into the stability, diffusion and storage capacity of sI clathrate hydrate containing hydrogen ». In : *International Journal of Hydrogen Energy* 47.13 (2022), p. 8419-8433.
- [171] KR RAMYA et Arun VENKATNATHAN. « Stability and reactivity of methane clathrate hydrates : insights from density functional theory ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 116.29 (2012), p. 7742-7745.
- [172] Ioannis N TSIMPANOIANNIS et Ioannis G ECONOMOU. « Monte Carlo simulation studies of clathrate hydrates : A review ». In : *The Journal of Supercritical Fluids* 134 (2018), p. 51-60.
- [173] Saman ALAVI et John A RIPMEESTER. « Molecular Simulations of Clathrate Hydrates ». In : *Clathrate Hydrates : Molecular Science and Characterization 2* (2022), p. 283-367.
- [174] Magnus H WAAGE, Thijs JH VLUGT et Signe KJELSTRUP. « Phase diagram of methane and carbon dioxide hydrates computed by Monte Carlo simulations ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 121.30 (2017), p. 7336-7350.
- [175] Dongliang JIN et Benoit COASNE. « Molecular simulation of the phase diagram of methane hydrate : Free energy calculations, direct coexistence method, and hyperparallel tempering ». In : *Langmuir* 33.42 (2017), p. 11217-11230.
- [176] Hideki TANAKA, Takeharu NAKATSUKA et Kenichiro KOGA. « On the thermodynamic stability of clathrate hydrates IV : double occupancy of cages ». In : *The Journal of chemical physics* 121.11 (2004), p. 5488-5493.
- [177] Nikolaos I PAPADIMITRIOU et al. « Monte Carlo study of sII and sH argon hydrates with multiple occupancy of cages ». In : *Molecular Simulation* 34.10-15 (2008), p. 1311-1320.
- [178] Keisuke KATSUMASA, Kenichiro KOGA et Hideki TANAKA. « On the thermodynamic stability of hydrogen clathrate hydrates ». In : *The Journal of chemical physics* 127.4 (2007).
- [179] Nikolaos I PAPADIMITRIOU et al. « Storage of methane in clathrate hydrates : Monte Carlo simulations of sI hydrates and comparison with experimental measurements ». In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 61.8 (2016), p. 2886-2896.
- [180] Nikolaos I PAPADIMITRIOU et al. « Identification of conditions for increased methane storage capacity in sII and sH clathrate hydrates from Monte Carlo simulations ». In : *The Journal of Chemical Thermodynamics* 117 (2018), p. 128-137.

- [181] Antoine PATT et al. « A grand canonical monte carlo study of the N₂, CO, and mixed N₂-CO clathrate hydrates ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 122.32 (2018), p. 18432-18444.
- [182] Antoine PATT et al. « Adsorption of CO and N₂ molecules at the surface of solid water. A grand canonical Monte Carlo study ». In : *The Journal of Chemical Physics* 153.20 (2020), p. 204502.
- [183] A PATT et S PICAUD. « Molecular Selectivity of CH₄-C₂H₆ Mixed Hydrates : A GCMC Study ». In : *ACS Earth and Space Chemistry* 5.7 (2021), p. 1782-1791.
- [184] Heath HENLEY et Angelo LUCIA. « Constant pressure Gibbs ensemble Monte Carlo simulations for the prediction of structure I gas hydrate occupancy ». In : *Journal of Natural Gas Science and Engineering* 26 (2015), p. 446-452.
- [185] Paul E BRUMBY et al. « Cage occupancy of methane hydrates from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations ». In : *Fluid Phase Equilibria* 413 (2016), p. 242-248.
- [186] Paul E BRUMBY et al. « Cage occupancies, lattice constants, and guest chemical potentials for structure II hydrogen clathrate hydrate from Gibbs ensemble Monte Carlo simulations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 150.13 (2019).
- [187] D. J. DONALDSON et Darren ANDERSON. « Adsorption of Atmospheric Gases at the Air-Water Interface. 2. C1-C4 Alcohols, Acids, and Acetone ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 103.7 (1999), p. 871-876.
- [188] C.E. KOLB et al. « An Overview of Current Issues in the Uptake of Atmospheric Trace Gases by Aerosols and Clouds. » In : *Atmos. Chem. Phys.* 10 (2010), p. 10561-10605.
- [189] A. SYMINGTON, R.A. COX et M.A. FERNANDEZ. « Uptake of Organic Acids on Ice Surfaces : Evidence for Surface Modification and Hydrate Formation. » In : *Z. Phys. Chem.* 224 (2010), p. 1219-1245.
- [190] A. ALLOUCHE. « Quantum studies of acetylene adsorption on ice surface. » In : *J. Phys. Chem. A* 103 (1999), p. 9150-9153.
- [191] F. MARINNELLI et A. ALLOUCHE. « An ab initio study of acetone and formaldehyde monolayers adsorbed on ice. » In : *Chem. Phys.* 272 (2001), p. 137-147.
- [192] S. HAMMER et al. « Simulation of adsorption sites of acetone at ice : (0001) surface, bulk, and small-angle grain boundaries. » In : *Cryst. Eng; Comm.* 11 (2009), p. 1291-1302.
- [193] S. PICAUD et P.N.M. HOANG. « Adsorption of acetone molecules on proton ordered ice. A molecular dynamics study. » In : *The Journal of chemical physics* 112 (2000), p. 9898-9908.
- [194] N. PEYBERNES et al. « Experimental and Theoretical Adsorption Study of Ethanol on Ice Surfaces ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 108.45 (2004), p. 17425-17432.
- [195] G Hantal P Jedlovszky LB PARTAY et S Picaud PNM HOANG. « Molecular-scale modeling of the adsorption of partially oxidized organic compounds on ice. » In : *Trends in Physical Chemistry* 13 (2008), p. 1-19.
- [196] R.A. HORVÁTH et al. « Adsorption of Methylamine on Amorphous Ice Under Interstellar Conditions. A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 122.13 (2018), p. 3398-3412.

- [197] B. KISS et al. « Adsorption of Formamide at the Surface of Amorphous and Crystalline Ices Under Interstellar and Tropospheric Conditions. A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 123.13 (2019), p. 2935-2948.
- [198] B. KISS, M. SZÖRI et P. JEDLOVSZKY. « Adsorption of Propylene Oxide on Amorphous Ice Under Interstellar Conditions. A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.30 (2020), p. 16402-16414.
- [199] P. JEDLOVSZKY, R.A. HORVÁTH et M. SZÖRI. « Computer Simulation Investigation of the Adsorption of Cyanamide on Amorphous Ice at Low Temperatures ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.19 (2020), p. 10615-10626.
- [200] J. JOLIAT et al. « Adsorption of Organic Compounds at the Surface of Enceladus' Ice Grains. A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *Molecular Simulation* 48 (2022), p. 19-30.
- [201] J. JOLIAT et al. « Adsorption of C2-C5 Alcohols on Ice. A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *The Journal of Chemical Physics* 156 (2022), p. 224702.
- [202] Julien JOLIAT, Théo LENOIR et Sylvain PICAUD. « Comparative Study of the Adsorption of 1-and 2-Propanol on Ice by Means of Grand Canonical Monte Carlo Simulations ». In : *ACS Earth and Space Chemistry* 7.4 (2023), p. 850-862.
- [203] C PETUYA et al. « Molecular Selectivity of CO-N₂ Mixed Hydrates : Raman Spectroscopy and GCMC Studies ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 124.22 (2020), p. 11886-11891.
- [204] Adri CT VAN DUIN et al. « ReaxFF : a reactive force field for hydrocarbons ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 105.41 (2001), p. 9396-9409.
- [205] Steven J STUART, Alan B TUTEIN et Judith A HARRISON. « A reactive potential for hydrocarbons with intermolecular interactions ». In : *The Journal of chemical physics* 112.14 (2000), p. 6472-6486.
- [206] Daan FRENKEL et Berend SMIT. *Understanding Molecular Simulation : from Algorithms to Applications*. T. 1. Elsevier, 2001.
- [207] Michael P ALLEN et Dominic J TILDESLEY. *Computer simulation of liquids*. Oxford university press, 2017.
- [208] Philippe UNGERER, Bernard TAVITIAN et Anne BOUTIN. *Applications of Molecular Simulation in the Oil and Gas Industry : Monte Carlo Methods*. Editions Technip, 2005.
- [209] Saman ALAVI. *Molecular simulations : fundamentals and practice*. John Wiley & Sons, 2020.
- [210] Andrew R LEACH. *Molecular modelling : principles and applications*. Pearson education, 2001.
- [211] Bernard DIU et al. *Éléments de physique statistique*. 1st. France : Hermann, 1996. ISBN : 2-7056-6065-8.
- [212] Nicholas METROPOLIS et al. « Equation of state calculations by fast computing machines ». In : *The journal of chemical physics* 21.6 (1953), p. 1087-1092.
- [213] Mihaly MEZEI. « A cavity-biased (T, V, μ) Monte Carlo method for the computer simulation of fluids ». In : *Molecular Physics* 40.4 (1980), p. 901-906.

- [214] Jonathan HARRIS et Stuart A RICE. « A lattice model of a supported monolayer of amphiphile molecules : Monte Carlo simulations ». In : *The Journal of chemical physics* 88.2 (1988), p. 1298-1306.
- [215] Berend SMIT, Sami KARABORNI et J Ilja SIEPMANN. « Computer simulations of vapor-liquid phase equilibria of n-alkanes ». In : *The Journal of chemical physics* 102.5 (1995), p. 2126-2140.
- [216] David NICHOLSON et Neville George PARSONAGE. *Computer simulation and the statistical mechanics of adsorption*. Academic Press, 1982.
- [217] Alexander NUHNEN et Christoph JANIAK. « A practical guide to calculate the isosteric heat/enthalpy of adsorption via adsorption isotherms in metal-organic frameworks, MOFs ». In : *Dalton Transactions* 49.30 (2020), p. 10295-10307.
- [218] Ben WIDOM. « Some Topics in the Theory of Fluids ». In : *The Journal of Chemical Physics* 39.11 (1963), p. 2808-2812.
- [219] B SMIT et D FRENKEL. « An explicit expression for finite-size corrections to the chemical potential ». In : *Journal of Physics : Condensed Matter* 1.44 (1989), p. 8659.
- [220] David A KOFKE et Peter T CUMMINGS. « Quantitative comparison and optimization of methods for evaluating the chemical potential by molecular simulation ». In : *Molecular Physics* 92.6 (1997), p. 973-996.
- [221] KS SHING et ST CHUNG. « Computer simulation methods for the calculation of solubility in supercritical extraction systems ». In : *Journal of Physical Chemistry* 91.6 (1987), p. 1674-1681.
- [222] P SINDZINGRE et al. « Partial enthalpies and related quantities in mixtures from computer simulation ». In : *Chemical physics letters* 136.1 (1987), p. 35-41.
- [223] Ding-Yu PENG et Donald B ROBINSON. « A new two-constant equation of state ». In : *Industrial & Engineering Chemistry Fundamentals* 15.1 (1976), p. 59-64.
- [224] P. P. EWALD. « Die Berechnung optischer und elektrostatischer Gitterpotentiale ». In : *Annalen der Physik* 369.3 (1921), p. 253-287.
- [225] William L. JORGENSEN, David S. MAXWELL et Julian TIRADO-RIVES. « Development and Testing of the OPLS All-Atom Force Field on Conformational Energetics and Properties of Organic Liquids ». In : *Journal of the American Chemical Society* 118.45 (1996), p. 11225-11236.
- [226] Alex D MACKERELL JR et al. « All-atom empirical potential for molecular modeling and dynamics studies of proteins ». In : *The journal of physical chemistry B* 102.18 (1998), p. 3586-3616.
- [227] Junmei WANG et al. « Development and testing of a general amber force field ». In : *Journal of computational chemistry* 25.9 (2004), p. 1157-1174.
- [228] William L JORGENSEN, Jeffrey D MADURA et Carol J SWENSON. « Optimized intermolecular potential functions for liquid hydrocarbons ». In : *Journal of the American Chemical Society* 106.22 (1984), p. 6638-6646.

- [229] Marcus G MARTIN et J Ilja SIEPMANN. « Transferable potentials for phase equilibria. 1. United-atom description of n-alkanes ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 102.14 (1998), p. 2569-2577.
- [230] Søren TOXVAERD. « Molecular dynamics calculation of the equation of state of alkanes ». In : *The Journal of chemical physics* 93.6 (1990), p. 4290-4295.
- [231] Søren TOXVAERD. « Equation of state of alkanes II ». In : *The Journal of chemical physics* 107.13 (1997), p. 5197-5204.
- [232] William L JORGENSEN et Julian TIRADO-RIVES. « Potential energy functions for atomic-level simulations of water and organic and biomolecular systems ». In : *Proceedings of the National Academy of Sciences* 102.19 (2005), p. 6665-6670.
- [233] John F OUYANG et Ryan PA BETTENS. « Modelling water : A lifetime enigma ». In : *Chimia* 69.3 (2015), p. 104-104.
- [234] Fausto MARTELLI. « Topology and complexity of the hydrogen bond network in classical models of water ». In : *Journal of Molecular Liquids* 329 (2021), p. 115530.
- [235] Carlos VEGA et al. « What ice can teach us about water interactions : a critical comparison of the performance of different water models ». In : *Faraday discussions* 141 (2009), p. 251-276.
- [236] Hong-fei YE et al. « Machine learning for reparameterization of four-site water models : TIP4P-BG and TIP4P-BGT ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 23.17 (2021), p. 10164-10173.
- [237] J.L.F. ABASCAL et al. « A potential model for the study of ices and amorphous water : TIP4P/Ice ». In : *The Journal of chemical physics* 122 (2005), p. 234511.
- [238] M.M. CONDE, M. ROVERE et P. GALLO. « High Precision Determination of the Melting Points of Water TIP4P/2005 and Water TIP4P/Ice Models by the Direct Coexistence Technique ». In : *The Journal of chemical physics* 147.24 (2017), p. 244506.
- [239] Thorsten BARTELS-RAUSCH et al. « Ice structures, patterns, and processes : A view across the icefields ». In : *Reviews of Modern Physics* 84.2 (2012), p. 885.
- [240] V FUENTES-LANDETE et al. « Crystalline and amorphous ices ». In : *Proceedings of the International School of Physics "Enrico Fermi"*. T. 187. 2015, p. 173-208.
- [241] Masakazu MATSUMOTO, Takuma YAGASAKI et Hideki TANAKA. « GenIce : Hydrogen-Disordered Ice Generator ». In : *Journal of Computational Chemistry* 39 (2017), p. 61-64.
- [242] Masakazu MATSUMOTO, Takuma YAGASAKI et Hideki TANAKA. « Novel Algorithm to Generate Hydrogen-Disordered Ice Structures ». In : *Journal of Chemical Information and Modeling* 61 (2021), p. 2542-2546.
- [243] V BUCH, P SANDLER et J SADLEJ. *Simulations of H₂O Solid, Liquid, and Clusters, with an Emphasis on Ferroelectric Ordering Transition in Hexagonal Ice*. 1998.
- [244] Fumihito TAKEUCHI et al. « Water proton configurations in structures I, II, and H clathrate hydrate unit cells ». In : *The Journal of chemical physics* 138.12 (2013).
- [245] J Hunter WAITE et al. « Cassini ion and neutral mass spectrometer : Enceladus plume composition and structure ». In : *science* 311.5766 (2006), p. 1419-1422.

- [246] Candice J HANSEN et al. « Enceladus' water vapor plume ». In : *Science* 311.5766 (2006), p. 1422-1425.
- [247] Sascha KEMPF, Uwe BECKMANN et Jürgen SCHMIDT. « How the Enceladus dust plume feeds Saturn's E ring ». In : *Icarus* 206.2 (2010), p. 446-457.
- [248] J Hunter WAITE et al. « Cassini finds molecular hydrogen in the Enceladus plume : evidence for hydrothermal processes ». In : *Science* 356.6334 (2017), p. 155-159.
- [249] Shannon M MACKENZIE et al. « Science objectives for flagship-class mission concepts for the search for evidence of life at enceladus ». In : *Astrobiology* 22.6 (2022), p. 685-712.
- [250] N. KHAWAJA et al. « Low-Mass Nitrogen-, Oxygen-Bearing, and Aromatic Compounds in Enceladean Ice Grains. » In : *MNRAS* 489 (2019), p. 5231-5243.
- [251] M. AMMANN et al. « Organics in Environmental Ices : Sources, Chemistry and Impact. » In : *Atmos. Chem. Phys.* 12 (2012), p. 9653-9678.
- [252] WA SCHUTTE. « Laboratory simulation of physical and chemical processes in interstellar ices ». In : *Symposium-International Astronomical Union*. T. 178. Cambridge University Press. 1997, p. 331-340.
- [253] S. C. SILVA et J. Paul DEVLIN. « Interaction of Acetylene, Ethylene, and Benzene with Ice Surfaces ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 98.42 (1994), p. 10847-10852.
- [254] Philippe UNGERER et al. « Optimization of the anisotropic united atoms intermolecular potential for n-alkanes ». In : *The Journal of Chemical Physics* 112.12 (2000), p. 5499-5510.
- [255] Emeric BOURASSEAU et al. « New optimization method for intermolecular potentials : Optimization of a new anisotropic united atoms potential for olefins : Prediction of equilibrium properties ». In : *The Journal of Chemical Physics* 118 (fév. 2003), p. 3020-3034.
- [256] Nicolas FERRANDO et al. « Transferable Force Field for Alcohols and Polyalcohols ». In : *The journal of physical chemistry. B* 113 (mai 2009), p. 5985-95.
- [257] Nicolas FERRANDO, Véronique LACHET et Anne BOUTIN. « Monte Carlo Simulations of Mixtures Involving Ketones and Aldehydes by a Direct Bubble Pressure Calculation ». In : *The journal of physical chemistry. B* 114 (juill. 2010), p. 8680-8.
- [258] Richard J GOWERS et al. « Automated analysis and benchmarking of GCMC simulation programs in application to gas adsorption ». In : *Molecular Simulation* 44.4 (2018), p. 309-321.
- [259] P.J. LINSTROM et W.G. Eds. MALLARD. *NIST Chemistry WebBook, NIST Standard Reference Database Number 69*. National Institute of Standards et Technology, Gaithersburg MD, 20899.
- [260] G. HANTAL et al. « Calculation of the Adsorption Isotherm of Formaldehyde on Ice by Grand Canonical Monte Carlo Simulation ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 111.38 (2007), p. 14170-14178.
- [261] M. PETITJEAN et al. « Adsorption of Benzaldehyde at the Surface of Ice, Studied by Experimental Method and Computer Simulation ». In : *Langmuir* 26.12 (2010), p. 9596-9606.
- [262] M. DARVAS et al. « Adsorption of Acetaldehyde on Ice as Seen From Computer Simulation and Infrared Spectroscopy Measurements ». In : *Langmuir* 28.9 (2012), p. 4198-4207.

- [263] Elangannan ARUNAN et al. « Definition of the hydrogen bond (IUPAC Recommendations 2011) ». In : *Pure and applied chemistry* 83.8 (2011), p. 1637-1641.
- [264] P. JEDLOVSZKY, A. VINCZE et G. HORVAI. « New Insight into the Orientational Order of Water Molecules at the Water/1,2-Dichloroethane Interface : a Monte Carlo Simulation Study. » In : *The Journal of Chemical Physics* 117 (2002), p. 2271-2280.
- [265] Kitti KORCSOK et al. « Multiscale Modeling of Interfacial Oxidation Mechanism at Air/Organic Interface : Reactions of CH₂=CH-Terminated Self-Assembled Monolayer with OH, O₃, and HO₂ ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 122.18 (2018), p. 9886-9898.
- [266] C. CZECH et al. « Adsorption Sites, Adsorption Enthalpies and Potential Removal of Terpenoids by Atmospheric Ice. » In : *Atmospheric Environment* 45 (2011), p. 687-693.
- [267] DJ ADAMS. « Grand Canonical Ensemble Monte Carlo for a Lennard-Jones Fluid ». In : *Molecular Physics* 29.1 (1975), p. 307-311.
- [268] G. HANTAL et al. « Investigation of the Adsorption Behaviour of Acetone at the Surface of Ice. A grand canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *Physical Chemistry Chemical Physics* 10.42 (2008), p. 6369-6380.
- [269] Pál JEDLOVSZKY et al. « Adsorption isotherm of formic acid on the surface of ice, as seen from experiments and grand canonical Monte Carlo simulation ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 112.24 (2008), p. 8976-8987.
- [270] Z.E. MESZAR et al. « Adsorption of Aromatic Hydrocarbon Molecules at the Surface of Ice, as Seen by Grand Canonical Monte Carlo Simulation ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 117.13 (2013), p. 6719-6729.
- [271] M. SZORI et P. JEDLOVSZKY. « Adsorption of HCN at the Surface of Ice : A grand canonical Monte Carlo simulation study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 118.7 (2014), p. 3599-3609.
- [272] S. PICAUD et P. JEDLOVSZKY. « Adsorption of H₂O₂ at the Surface of Ih Ice, as Seen From Grand Canonical Monte Carlo Simulations ». In : *Chemical Physics Letters* 600 (2014), p. 73-78.
- [273] I. SUMI, S. PICAUD et P. JEDLOVSZKY. « Adsorption of Methylene Fluoride and Methylene Chloride at the Surface of Ice Under Tropospheric Conditions : A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 119.30 (2015), p. 17243-17252.
- [274] V. SZENTIRMAI et al. « Adsorption of Methylamine at the Surface of Ice. A grand canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 120.41 (2016), p. 23480-23489.
- [275] I. SUMI et al. « Adsorption of Fluorinated Methane Derivatives at the Surface of Ice Under Tropospheric Conditions, as Seen From Grand Canonical Monte Carlo Simulations ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 120.31 (2016), p. 17386-17399.
- [276] I. SUMI, S. PICAUD et P. JEDLOVSZKY. « Adsorption of Chlorinated Methane Derivatives at the Ice Surface : A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 121.14 (2017), p. 7782-7793.

- [277] Zihao FU et al. « Adsorption of Nitrobenzene on the Surface of Ice : a Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 121.29 (2017), p. 15746-15755.
- [278] Zihao FU et al. « Grand Canonical Monte Carlo Simulation on Adsorption of Aniline on the Ice Surface ». In : *Journal of Molecular Liquids* 290 (2019), p. 111221.
- [279] Barbara HONTI, Milán SZÓRI et Pál JEDLOVSZKY. « Description of the Interfacial Behavior of Benzonitrile at Icy Surfaces by Grand Canonical Monte Carlo Simulations ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 126.7 (2022), p. 1221-1232.
- [280] Mirjam BALBISI et al. « Computer simulation investigation of the adsorption of acetamide on low density amorphous ice. An astrochemical perspective ». In : *The Journal of Chemical Physics* 156.18 (2022).
- [281] A. MELLOUKI, T. WALLINGTON et J. CHEN. « Atmospheric Chemistry of Oxygenated Volatile Organic Compounds (OVOCs) : Impacts on Air Quality and Climate ». In : *Chemical Reviews* 115 (2015), p. 3984-4014.
- [282] C.L. YAWS. *The Yaws Handbook of Vapor Pressure : Antoine Coefficients*. Gulf Professional Publishing, Oxford, 2015.
- [283] Ankit ROHATGI. *Webplotdigitizer : Version 4.5*. <https://automeris.io/WebPlotDigitizer>. 2021.
- [284] Taiji NAKAMURA, Tomoko YOKAICHIYA et Dmitri G FEDOROV. « Analysis of guest adsorption on crystal surfaces based on the fragment molecular orbital method ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 126.6 (2022), p. 957-969.
- [285] A. BELLOCHE et al. « Interstellar Detection and Chemical Modeling of Iso-Propanol and its Normal Isomer ». In : *Astron. Astrophys.* 662 (2022), A110.
- [286] K. ALTWEGG et al. « Organics in comet 67P—a first comparative analysis of mass spectra from ROSINA–DFMS, COSAC and Ptolemy ». In : *Monthly Notices of the Royal Astronomical Society* 469.Suppl_2 (2017), S130-S141.
- [287] William L. JORGENSEN. « Optimized intermolecular potential functions for liquid alcohols ». In : *The Journal of Physical Chemistry* 90.7 (1986), p. 1276-1284.
- [288] José G MÉNDEZ-BERMÚDEZ et al. « On the Structure Factor of Aqueous Mixtures of 1-Propanol and 2-Propanol : X-Ray Diffraction Experiments and Molecular Dynamics Simulations ». In : *Physica Status Solidi (B)* 255.11 (2018), p. 1800215.
- [289] A. KARTON et D. TALBI. « Pinning the Most Stable HxCyOz Isomers in Space by Means of High-Level Theoretical Procedures ». In : *Chem. Phys.* 436-437 (2014), p. 22-28.
- [290] F. CAVALLI et al. « FTIR Kinetic, Product, and Modeling Study of the OH-Initiated Oxidation of 1-Butanol in Air ». In : *Environmental science & technology* 36.6 (2002), p. 1263-1270.
- [291] V.F. ANDERSEN, T.J. WALLINGTON et O.J. NIELSEN. « Atmospheric Chemistry of i-Butanol ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* 114.47 (2010), p. 12462-12469.
- [292] M.A.H KHAN et al. « Investigating the Tropospheric Chemistry of Acetic Acid Using the Global 3-D Chemistry Transport Model, STOCHEM-CRI ». In : *Journal of Geophysical Research : Atmospheres* 123.11 (2018), p. 6267-6281.

- [293] Julien JOLIAT, Sylvain PICAUD et Pál JEDLOVSZKY. « Competitive Adsorption of Trace Gases on Ice at Tropospheric Temperatures : A Grand Canonical Monte Carlo Simulation Study ». In : *The Journal of Physical Chemistry A* (2023).
- [294] Nicolas FERRANDO et al. « Prediction of Phase Equilibrium and Hydration Free Energy of Carboxylic Acids by Monte Carlo Simulations ». In : *The Journal of Physical Chemistry B* 117.23 (2013), p. 7123-7132.
- [295] Alan L MYERS et John M PRAUSNITZ. « Thermodynamics of mixed-gas adsorption ». In : *AIChE journal* 11.1 (1965), p. 121-127.
- [296] Abhijit TARAFDER et Marco MAZZOTTI. « A method for deriving explicit binary isotherms obeying the ideal adsorbed solution theory ». In : *Chemical engineering & technology* 35.1 (2012), p. 102-108.
- [297] Cory M SIMON, Berend SMIT et Maciej HARANCZYK. « pyIAST : Ideal adsorbed solution theory (IAST) Python package ». In : *Computer Physics Communications* 200 (2016), p. 364-380.
- [298] Y. GUO et al. « Competitive Adsorption of Methanol–Acetone on Surface Functionalization (- COOH,- OH,- NH₂, and- SO₃H) : Grand Canonical Monte Carlo and Density Functional Theory Simulations ». In : *ACS applied materials & interfaces* 11.37 (2019), p. 34241-34250.
- [299] Olivier MOUSIS et al. « Methane clathrates in the solar system ». In : *Astrobiology* 15.4 (2015), p. 308-326.
- [300] John P OSEGOVIC et Michael D MAX. « Compound clathrate hydrate on Titan’s surface ». In : *Journal of Geophysical Research : Planets* 110.E8 (2005).
- [301] MM CONDE et C VEGA. « Determining the three-phase coexistence line in methane hydrates using computer simulations ». In : *The Journal of chemical physics* 133.6 (2010).
- [302] MM CONDE et C VEGA. « Note : A simple correlation to locate the three phase coexistence line in methane-hydrate simulations ». In : *The Journal of Chemical Physics* 138.5 (2013).
- [303] Jeffrey J POTOFF et J Ilja SIEPMANN. « Vapor–liquid equilibria of mixtures containing alkanes, carbon dioxide, and nitrogen ». In : *AIChE journal* 47.7 (2001), p. 1676-1682.
- [304] Vincent BALLENEGGER. « Cage occupancies in nitrogen clathrate hydrates from Monte Carlo simulations ». In : *The Journal of Physical Chemistry C* 123.27 (2019), p. 16757-16765.
- [305] Antoine PATT. Private Communication. 2023.
- [306] Dietmar MÖLLER et al. « Prediction of thermodynamic properties of fluid mixtures by molecular dynamics simulations : methane–ethane ». In : *Molecular Physics* 75.2 (1992), p. 363-378.
- [307] B GUILLOT et Y GUISSANI. « A computer simulation study of the temperature dependence of the hydrophobic hydration ». In : *The Journal of chemical physics* 99.10 (1993), p. 8075-8094.
- [308] AA SIZOVA et al. « Molecular Simulations of CO₂/CH₄, CO₂/N₂ and N₂/CH₄ Binary Mixed Hydrates ». In : *Colloid Journal* 83.3 (2021), p. 372-378.

-
- [309] Sarah DELAGE. « Morphologie des films de glace observés par microscopie électronique à balayage cryogénique ». Thèse de doct. Thèse, Université de Sherbrooke, 2018.
- [310] Amir H MOHAMMADI et Dominique RICHON. « Equilibrium data of carbonyl sulfide and hydrogen sulfide clathrate hydrates ». In : *Journal of Chemical & Engineering Data* 54.8 (2009), p. 2338-2340.
- [311] Amir H MOHAMMADI et Dominique RICHON. « Clathrate hydrate phase equilibria for carbonyl sulfide, hydrogen sulfide, ethylene, or propane+ water system below water freezing point ». In : *Chemical Engineering Communications* 200.12 (2013), p. 1635-1644.
- [312] E DARTOIS et al. « Hydrogen sulfide clathrate hydrate FTIR spectroscopy : A help gas for clathrate formation in the Solar System ? » In : *Icarus* 220.2 (2012), p. 427-434.
- [313] Signe KJELSTRUP et al. « Bridging scales with thermodynamics : from nano to macro ». In : *Advances in Natural Sciences : Nanoscience and Nanotechnology* 5.2 (2014), p. 023002.

Titre : Modélisation des processus de piégeage, par la glace d'eau et les clathrates hydrates, de petites molécules d'intérêt astrophysique

Mots-clés : Monte Carlo, Glace, Clathrates Hydrates, Piégeage, Sélectivité, Astrophysique.

Résumé : Dans ce travail de thèse, des simulations à l'échelle moléculaire ont permis de modéliser le piégeage, éventuellement sélectif, de molécules légères par des systèmes glacés (glace cristalline hexagonale et clathrates hydrates), à des températures et pressions typiques de certains corps du Système Solaire (tels qu'Encelade et Titan). L'objectif fondamental est de mieux comprendre comment, en favorisant le piégeage de certaines espèces par rapport à d'autres, la structure moléculaire de la glace peut influencer la composition de la phase fluide environnante. Des simulations Monte Carlo ont été effectuées dans l'ensemble grand canonique (GCMC). Ces simulations sont parfaitement adaptées au calcul des isothermes et des énergies d'adsorption, observables pouvant faire l'objet de comparaisons avec les résultats expérimentaux disponibles. En particulier, le piégeage de petites molécules d'alcool a été modélisé sur la glace hexagonale, ainsi que, pour la première fois, le piégeage d'un mélange n-butanol/acide acétique, en différentes proportions. La sélectivité du piégeage de mélanges $N_2 - CH_4$ dans les clathrates hydrates de Titan a également été étudiée en détail. Ces résultats, en très bon accord avec les données expérimentales, ouvrent la voie à des travaux de modélisation de la sélectivité du piégeage d'autres fluides mixtes, par d'autres formes d'eau solide, telle que la glace amorphe.

Title: Modeling the trapping processes of small molecules of astrophysical interest by water ice and clathrate hydrates

Keywords: Monte Carlo, Ice, Clathrate Hydrates, Trapping, Selectivity, Astrophysics.

Abstract : In this work, molecular-scale simulations have been used to model the trapping, possibly selective, of small molecules by icy systems (hexagonal crystalline ice and clathrate hydrates), at temperatures and pressures typical of certain bodies in the Solar System (such as Enceladus and Titan). The main objective is to gain a better understanding of how, by favoring the trapping of certain species over others, the molecular structure of ice can influence the composition of the surrounding fluid phase. Monte Carlo simulations have been carried out in the grand canonical ensemble (GCMC). These simulations are perfectly suited for calculating adsorption isotherms and adsorption energies, observables that can be compared with available experimental results. In particular, the trapping of small alcohol molecules has been modeled on hexagonal ice, as well as, for the first time, the trapping of a mixture of n-butanol/acetic acid in different proportions. The selectivity of trapping mixtures of $N_2 - CH_4$ in Titan's clathrate hydrates has also been characterized in detail. These results, in excellent agreement with experimental data, pave the way for modeling the selectivity of trapping other mixed fluids by other forms of solid water, such as amorphous ice.